

# Diagrammes potentiel-pH

## Sommaire

|                                                                  |          |
|------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>I Présentation</b>                                            | <b>2</b> |
| I/A Nécessité des diagrammes $E - \text{pH}$                     | 2        |
| I/B Analyse d'un diagramme $E - \text{pH}$                       | 2        |
| I/C Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau                           | 3        |
| <b>II Construction et lecture</b>                                | <b>3</b> |
| II/A Remplissage des espèces                                     | 3        |
| II/B Position des frontières                                     | 5        |
| <b>III Utilisation des diagrammes <math>E - \text{pH}</math></b> | <b>7</b> |
| III/A Sens spontané de réaction                                  | 7        |
| III/B Stabilité d'une espèce dans l'eau                          | 7        |
| III/C Cas particuliers des dismutations                          | 8        |

## Capacités exigibles

- ☐ Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données.
- ☐ Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
- ☐ Justifier la position d'une frontière verticale.
- ☐ Déterminer la valeur d'une constante ( $\text{p}K_A$ ,  $\text{p}K_s$  ou  $E^\circ$ ) à partir d'un diagramme fourni.

- ☐ Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
- ☐ Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau.
- ☐ Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.
- ☐ Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

## L'essentiel

### Définitions

- ☐ TM7.1 : Diagramme potentiel-pH . . . 2

### Propriétés

- ☐ TM7.1 : Stabilité dans l'eau . . . . . 7

### Applications

- ☐ TM7.1 : Tracé du diagramme de l'eau . 3
- ☐ TM7.2 : Placement des espèces du fer . 4
- ☐ TM7.3 : Placement des frontières du fer 5

### Remarques

- ☐ TM7.1 : Solides hydroxydes . . . . . 4

### Exemples

- ☐ TM7.1 : Diagramme  $E - \text{pH}$  de l'aluminium 2
- ☐ TM7.2 : Dis- et médiamutation de l'iode 8

### Points importants

- ☐ TM7.1 : Frontières d'un diagramme  $E - \text{pH}$  2
- ☐ TM7.2 : Placer les espèces . . . . . 3
- ☐ TM7.3 : Placer les frontières . . . . . 5
- ☐ TM7.4 : Sens spontané de réaction . . . 7

### Erreurs communes

- ☐ TM7.1 : Stabilité et cinétique . . . . . 7

# I Présentation

## I/A Nécessité des diagrammes $E - \text{pH}$

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les couples acido-basiques possédaient des domaines de prédominance (ou d'existence) en fonction du pH, et que les couples d'oxydoréduction possédaient des domaines de prédominance en fonction du potentiel. Ainsi, les couples rédox présentant des comportement acido-basiques possèdent des diagrammes de prédominance en fonction de ces deux paramètres.

### Définition TM7.1 : Diagramme potentiel-pH

Une espèce chimique conjuguée à d'autres espèces *via* plusieurs couples acido-basiques et rédox possède des domaines représentables en fonction du **potentiel** (en ordonnée) et du **pH** (en abscisse).

### Exemple TM7.1 : Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium

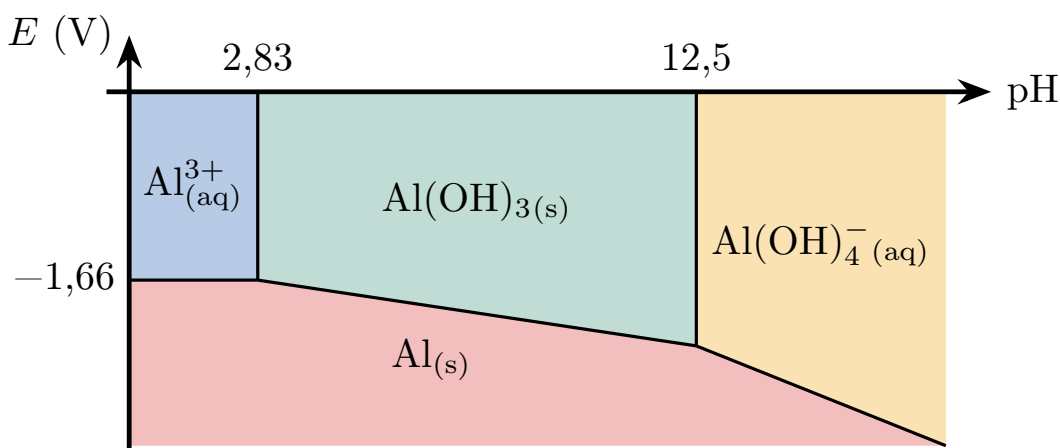


FIGURE TM7.1 – Diagramme  $E - \text{pH}$  de l'aluminium.

On note que l'on a bien besoin de la donnée combinée du pH **et** du potentiel pour déterminer quelle forme domine.

## I/B Analyse d'un diagramme $E - \text{pH}$

### Important TM7.1 : Frontières d'un diagramme $E - \text{pH}$

On distingue trois types de frontières sur l'exemple précédent :

- ◇ **Frontière horizontale** : sépare un couple purement rédox, donc de n.o. différents.
- ◇ **Frontière verticale** : sépare un couple purement acide-base, donc de même n.o..
- ◇ **Frontière inclinée** : sépare un couple à la fois rédox et AB.

Ainsi, on trouvera qualitativement les espèces en fonction du pH et du potentiel telles que :

- ◇ **Bas pH** = acide ; **haut pH** = base.
- ◇ **Bas E** = réducteur ; **haut E** = oxydant.

## I/C Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau

### ♥ Application TM7.1 : Tracé du diagramme de l'eau

Tracer le diagramme  $E - \text{pH}$  de l'eau.

On prendra comme convention de tracé  $p_t = p^\circ$ .

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}.$$

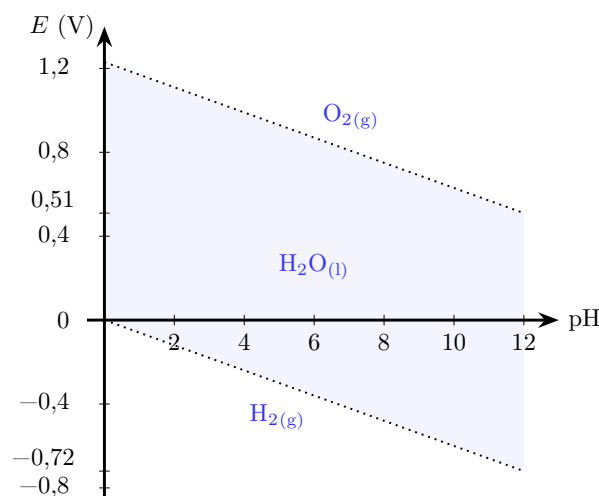


FIGURE TM7.2 –  $E - \text{pH}$  de l'eau.

◇  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  :

$$\begin{aligned} 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} &= \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{e}^- \\ \Rightarrow E_1 &= E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c^{\circ 4} p^\circ}\right) \\ \Leftrightarrow E_1 &= E_1^\circ - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right) \\ \Rightarrow E_{\text{front}} &= E_1^\circ - 0,06\text{pH} + \underbrace{\frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_t}{p^\circ}\right)}_{=0} \\ \Leftrightarrow \boxed{E_{\text{front}} &= 1,23 - 0,06\text{pH}} \end{aligned}$$

◇  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  :

$$\begin{aligned} \text{H}_{2(\text{g})} &= 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \\ \Rightarrow E_2 &= E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}}\right) \\ \Leftrightarrow E_2 &= E_2^\circ - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right) \\ \Rightarrow E_{\text{front}} &= E_2^\circ - 0,06\text{pH} + \underbrace{\frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p^\circ}{p_t}\right)}_{=0} \\ \Leftrightarrow \boxed{E_{\text{front}} &= -0,06\text{pH}} \end{aligned}$$

## II Construction et lecture

### II/A Remplissage des espèces

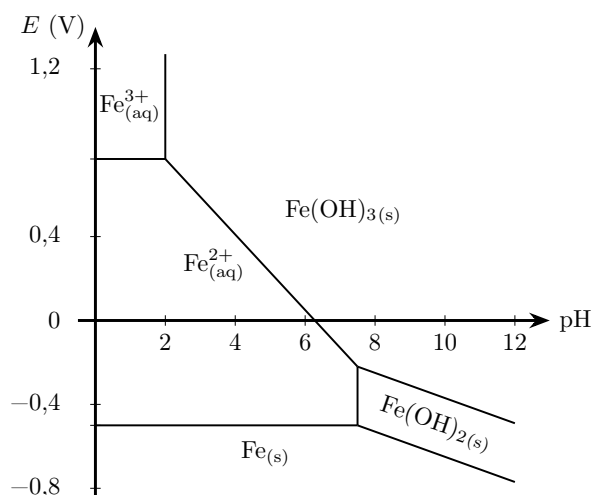
#### Important TM7.2 : Placer les espèces

- 1 Déterminer les **n.o. de l'élément** dans chacune des espèces données ;
- 2 Déterminer le caractère **acide ou basique** de chaque espèce de **même n.o.** ;
- 3 Tracer un diagramme simplifié sans frontière inclinée, aussi appelé **diagramme de situation** :
  - ▷ Le nombre d'oxydation augmente de bas en haut.
  - ▷ Les espèces acides sont à gauche, les espèces basiques à droite.

### Application TM7.2 : Placement des espèces du fer

On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre.

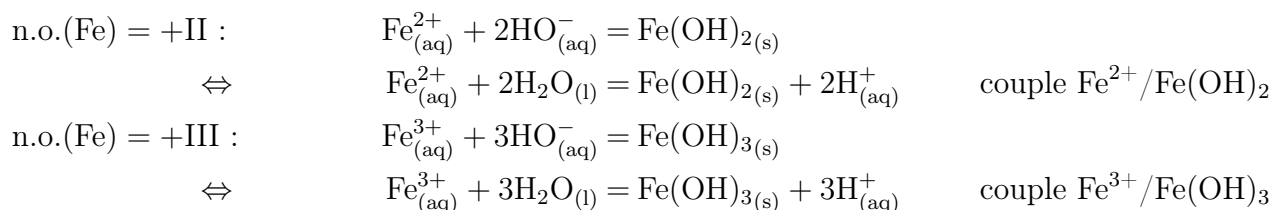
Les espèces à placer sont  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ .



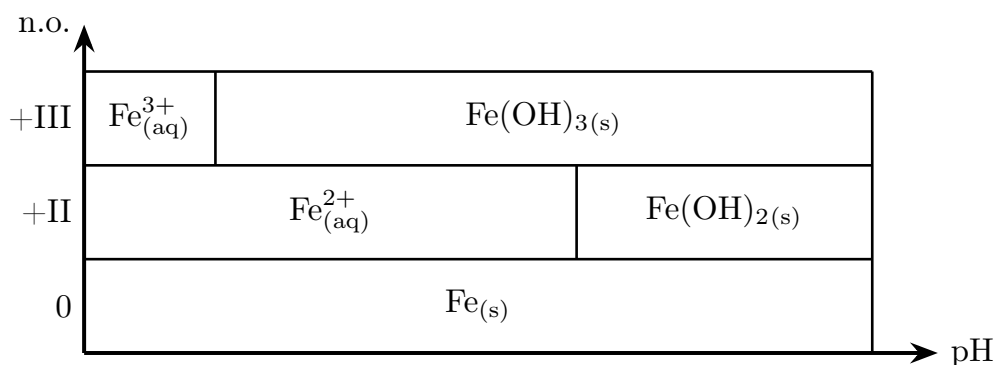
#### 1 Nombres d'oxydation :

| $\text{Fe}_{(s)}$ | $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ | $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0                 | +II                     | +III                    | +II                           | +III                          |

#### 2 Espèces basiques :



#### 3 Diagramme de situation :



### Remarque TM7.1 : Solides hydroxydes

Écrire les réactions acide-base permet de se convaincre définitivement de qui est l'acide et qui est la base, mais en réalité il est évident qu'un composé susceptible de **céder un ion  $\text{HO}^-$**  est une **espèce basique** ; grâce à l'autoprotolyse de l'eau, la définition du chapitre 4 s'inverse entre donneur et receveur quand on change le composé de transfert ( $\text{H}^+$  ou  $\text{HO}^-$ ).

## II/B Position des frontières

Une fois les espèces placées, on cherche les valeurs remarquables d'un diagramme : **position** d'une frontière verticale ou horizontale ou **pente** d'une frontière inclinée.

### Important TM7.3 : Placer les frontières

- 1 **Frontières horizontales** : comme elles séparent des couples rédox, on trouve la limite comme pour les diagrammes de prédominance rédox :

$$E_{\text{front}} = E_{\text{lim}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} [X_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \\ pX_{(\text{g}),\text{front}} = p_t \end{cases} \quad \text{convention de tracé à la frontière}$$

- 2 **Frontières verticales** : comme elles séparent des couples acide-base de même nombre d'oxydation, on trouve les limites des diagrammes de prédominance ou d'existence :

- ◇ Si espèces dissoutes,  $\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A$  ;
- ◇ Si précipité,  $\text{pH}_{\text{front}}$  dépend de  $\text{p}K_s$  et de  $c_t|p_t$ .

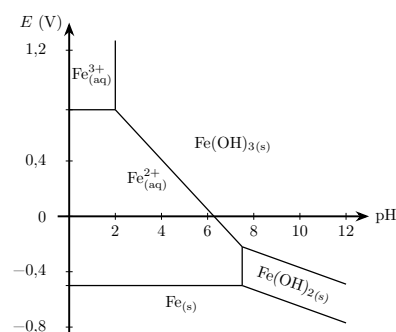
- 3 **Frontières inclinées** : on exprime  $E(\text{Ox/Red})$  en fonction du pH pour trouver la pente.

### Application TM7.3 : Placement des frontières du fer

On rappelle ci-contre le diagramme du fer. On donne de plus

- ◇  $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;
- ◇  $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$  et  $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$  ;
- ◇ Convention de tracé  $c_t = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Déterminer la position des frontières horizontales et verticales, puis les pentes des frontières inclinées.**

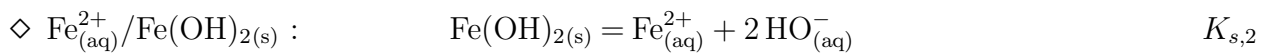


- 1 **Frontières horizontales** : ce sont celles des couples  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

$$\begin{aligned} \diamond \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})} : & \quad \text{Fe}_{(\text{s})} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \\ \Rightarrow & \quad E_1 = E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ} \\ [X_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow & \quad E_{1,\text{front}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{c_t}{c^\circ} \\ c_t = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow & \quad \underline{E_{1,\text{front}} = -0,5 \text{ V}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \diamond \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} : & \quad \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + e^- \\ \Rightarrow & \quad E_2 = E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ [X_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow & \quad \underline{E_{2,\text{front}} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}} \end{aligned}$$

- 2 **Frontières verticales** : Ce sont les frontières des couples acide-base déterminés plus tôt :

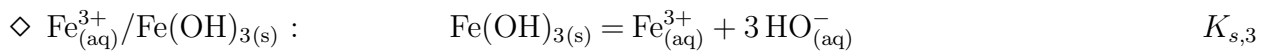


$$\text{Condition précipité :} \quad K_{s,2} = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{front}}^2 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{front}}}{c^{\circ 3}}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,2} = 2\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^{\circ}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} : \quad \Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_{s,2} - \frac{1}{2}\log c_t/c^{\circ}}$$

$$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 7,5}$$



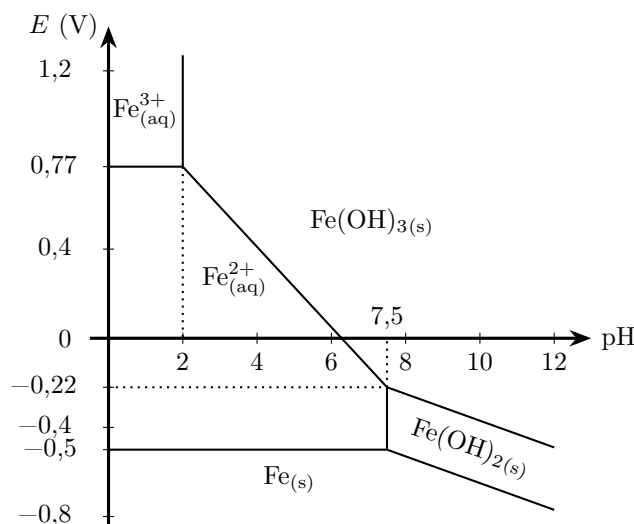
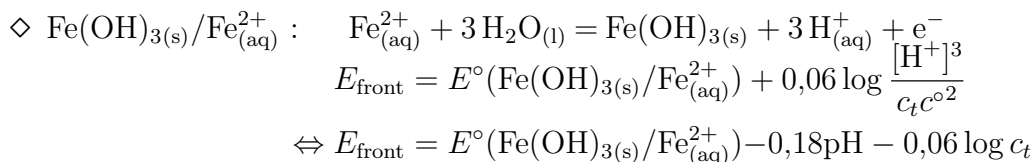
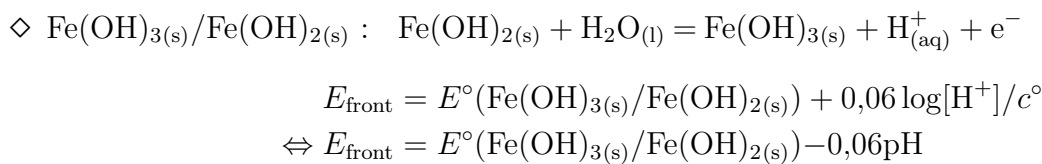
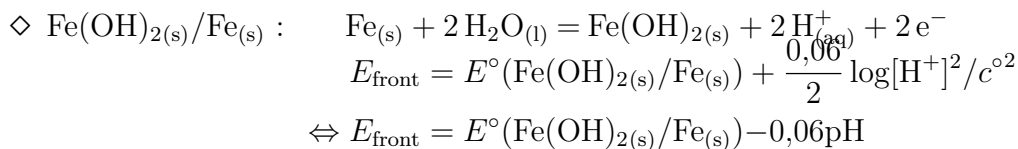
$$\text{Condition précipité :} \quad K_{s,3} = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{front}}^3 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{front}}}{c^{\circ 4}}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,3} = 3\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^{\circ}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} : \quad \Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_{s,3} - \frac{1}{3}\log c_t/c^{\circ}}$$

$$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 2,0}$$

**3 Frontières inclinées :** on étudie la **pente** des équilibres restants :



**FIGURE TM7.3** – Diagramme  $E - \text{pH}$  du fer complété.

### III Utilisation des diagrammes $E - \text{pH}$

#### III/A Sens spontané de réaction

##### Important TM7.4 : Sens spontané de réaction

Comme dans le chapitre précédent, l'oxydant le **plus fort** réagit avec le réducteur le **plus fort** ; cependant, la force ne dépend plus uniquement de  $E^\circ$  mais **dépend du potentiel total  $E$** .

On le repère sur un diagramme  $E - \text{pH}$  en regardant **quelles espèces ont des domaines disjoints**.

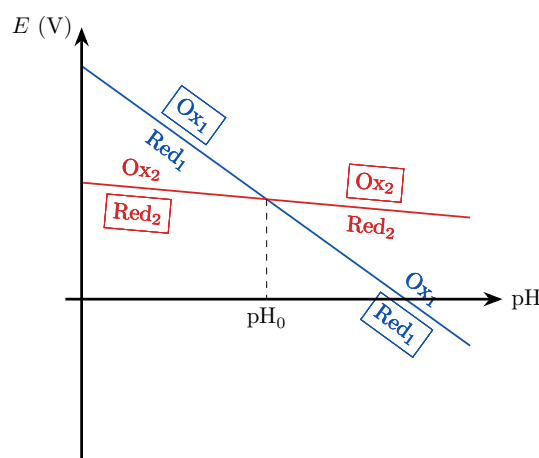


FIGURE TM7.4 – Sens spontané  $E - \text{pH}$

#### III/B Stabilité d'une espèce dans l'eau

Le plus souvent, on s'intéresse au sens spontané de réaction d'une **espèce en contact avec l'eau**, par exemple pour conclure quant à la possibilité de rouille. On utilise pour ça la **superposition des diagrammes** :

##### ♥ Propriété TM7.1 : Stabilité dans l'eau

À pH fixé, s'il existe un domaine de **potentiel commun** entre l'eau et l'espèce étudiée en superposant leurs diagrammes, alors l'espèce en question est **stable dans l'eau**.

Dans le cas du fer, seul le  $\text{Fe}_{(s)}$  n'est pas stable dans l'eau, et pourra d'une part se transformer en  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  puis ultimement de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  : c'est de la rouille !

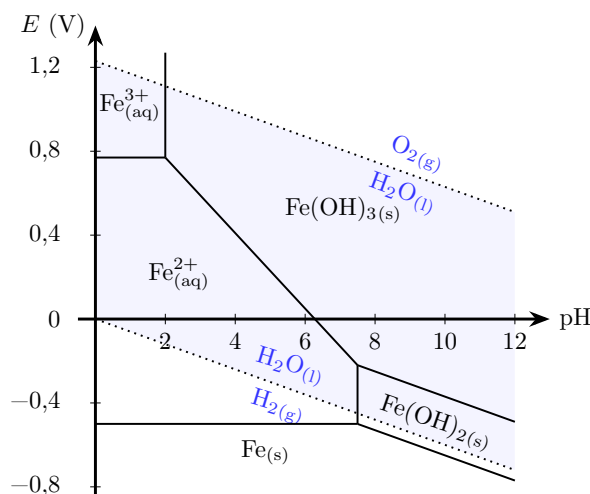


FIGURE TM7.5 – Stabilité du fer dans l'eau

##### Attention TM7.1 : Stabilité et cinétique

Tous les chapitres étudiés ne portent que sur les **équilibres** chimiques. Mis à part le chapitre traitant spécifiquement de cinétique, toutes nos conclusions de sont que pour  $t \rightarrow \infty$  !

Ainsi, une espèce peut très bien être instable dans l'eau et avoir une réaction totale avec elle tout en n'étant que **très lentement rongée** par elle. C'est notamment ce qu'on étudie dans la science de la corrosion.

### III/C Cas particuliers des dismutations

#### Exemple TM7.2 : Dis- et médiamutation de l'iode

Sans prendre en compte les réactions de dismutation et de médiamutation, le diagramme de l'iode a l'allure suivante :

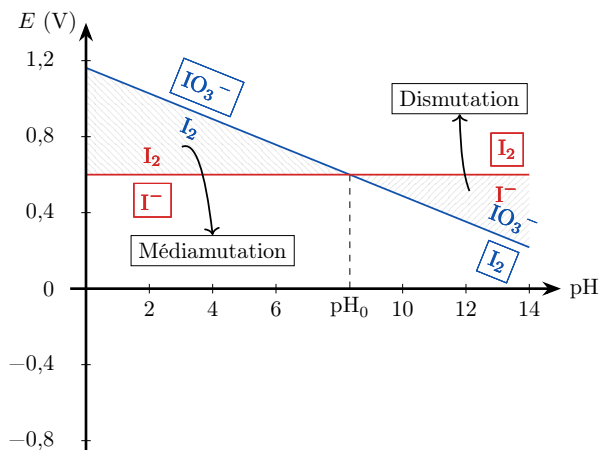


FIGURE TM7.6 – Iode sans dismutation.

Pour  $\text{pH} \gtrsim 8$ , le diiode réagit sur lui-même pour former  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  ; il reste le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  :

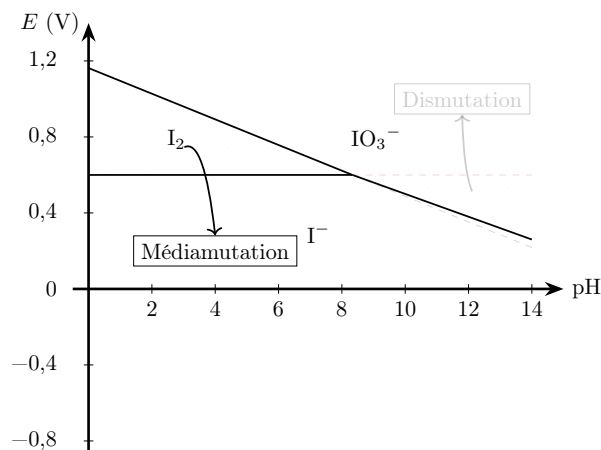


FIGURE TM7.7 – Iode avec dismutation.

#### Interprétation TM7.1 : Repérer une dismutation sur un diagramme

- ◇ Disparition d'une frontière  $\equiv$  dismutation ;
- ◇ Domaine en triangle  $\equiv$  médiamutation.