

Diagrammes potentiel-pH

Sommaire

I Construction et lecture des diagrammes	2
I/A Présentation	2
I/B Remplissage des espèces	3
I/C Position des frontières	4
II Utilisation des diagrammes $E - pH$	5
II/A Sens spontané de réaction	5
II/B Stabilité d'une espèce dans l'eau	5
II/C Cas particuliers des dismutations	6

Capacités exigibles

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ 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 (pK_A, pK_s ou E°) à partir d'un diagramme fourni. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ 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 médimutation 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 6

Applications

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

Remarques

- ☐ TM7.1 : Solides hydroxydes 4

Exemples

- ☐ TM7.1 : Diagramme $E - pH$ de l'aluminium . . . 2
- ☐ TM7.2 : Dis- et médiutation de l'iode 6

Points importants

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

Erreurs communes

- ☐ TM7.1 : Stabilité et cinétique 6

I Construction et lecture des diagrammes

I/A Présentation

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

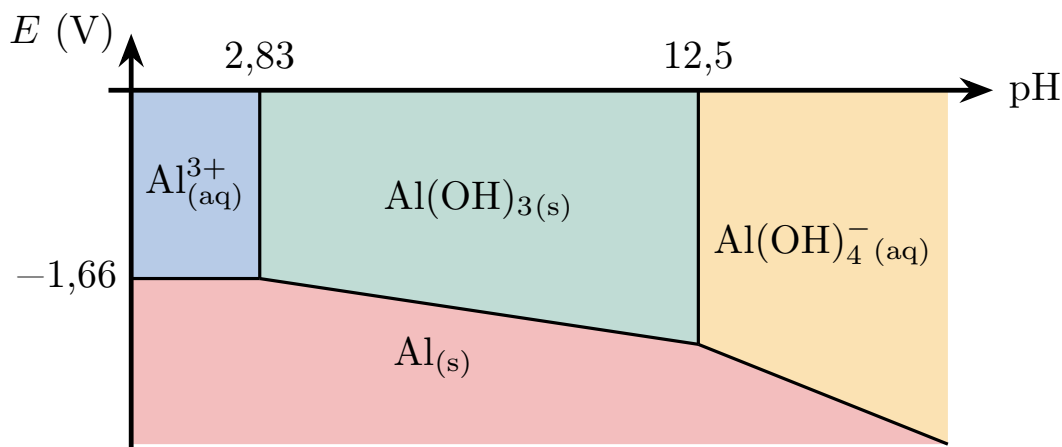


FIGURE TM7.1 – Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium.

On a bien besoin de la donnée combinée du pH et du potentiel pour déterminer quelle forme domine.

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

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

- ◇ **Frontière horizontale** : sépare un _____, donc _____.
- ◇ **Frontière verticale** : sépare un _____, donc _____.
- ◇ **Frontière inclinée** : sépare un couple _____.

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

- ◇ **Bas pH** = ____ ; **haut pH** = ____.
- ◇ **Bas E** = ____ ; **haut E** = ____.

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

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

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

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

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

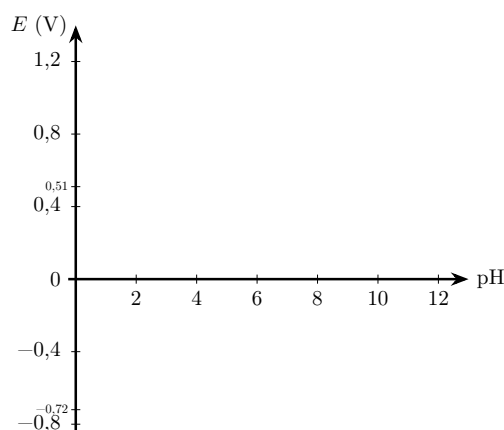


FIGURE TM7.2 – $E - \text{pH}$ de l'eau.

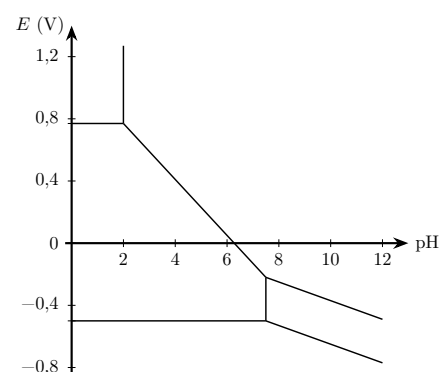
◇ $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$:◇ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_2(\text{g})$:**I/B Remplissage des espèces****Important TM7.2 : Placer les espèces**

- 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**, avec :
 - ▷ Le **n.o. en ordonnée** : on met les **réducteurs en bas**, les **oxydants en haut** ;
 - ▷ Le **pH en abscisse** : on met les **acides à gauche**, les **bases 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 $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.



1 **N.o. :**

$\text{Fe}_{(\text{s})}$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

2 **Espèces basiques :**

n.o.(Fe) = +II :

=

⇌

=

couple /

n.o.(Fe) = +III :

=

⇌

=

couple /

3 **Diagramme de situation :**

n.o.



pH

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 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 (H^+ ou HO^-).

I/C Position des frontières**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 :

avec

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, ; ◇ Si précipité, .

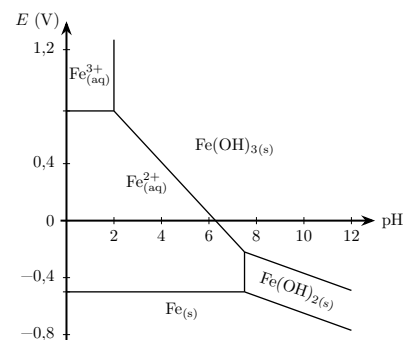
- 3 **Frontières inclinées** : on exprime $E(\text{Ox}/\text{Red})$ en fonction du pH pour trouver la pente.

Application TM7.3 : Placement des frontières du fer

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

- ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 ◇ $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ 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 $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

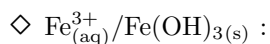
◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$:

◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$:

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

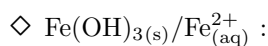
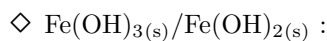
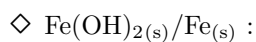
◇ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$:

$K_{s,2}$



$K_{s,3}$

3 **Frontières inclinées** : on étudie la **pen**te des équilibres restants :



II Utilisation des diagrammes $E - \text{pH}$

II/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° mais **dépend du potentiel total E** .

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

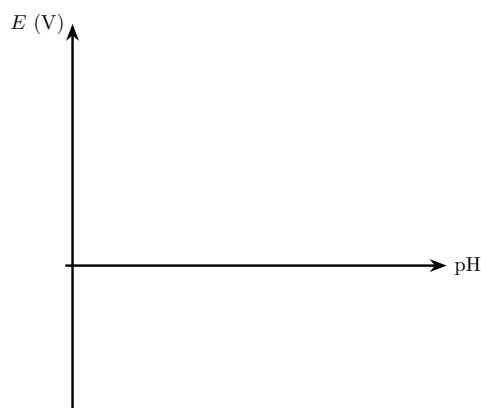


FIGURE TM7.3 – Sens spontané $E - \text{pH}$

II/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 !

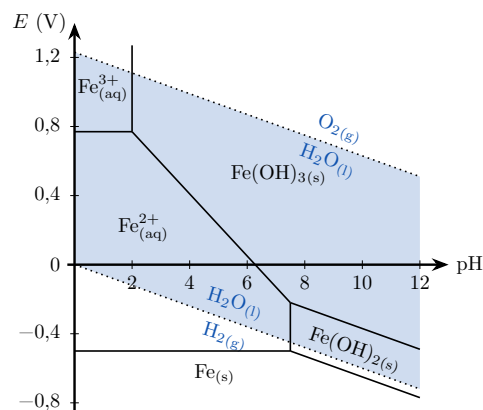


FIGURE TM7.4 – Stabilité du fer dans l'eau

! 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.

II/C Cas particuliers des dismutations

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

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

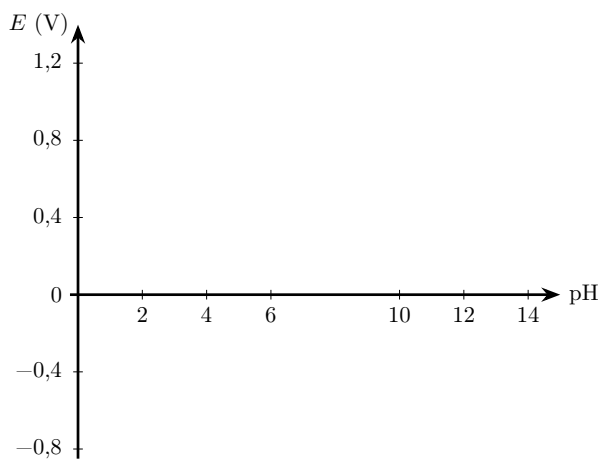


FIGURE TM7.5 – Iode sans dismutation.

On remarque ainsi qu'à partir de $\text{pH} \gtrsim 8$, le diiode réagit sur lui-même pour former I^- et IO_3^- .

Pour $\text{pH} \gtrsim 8$, le diiode réagit sur lui-même pour former I^- et IO_3^- ; il reste le couple IO_3^-/I^- :

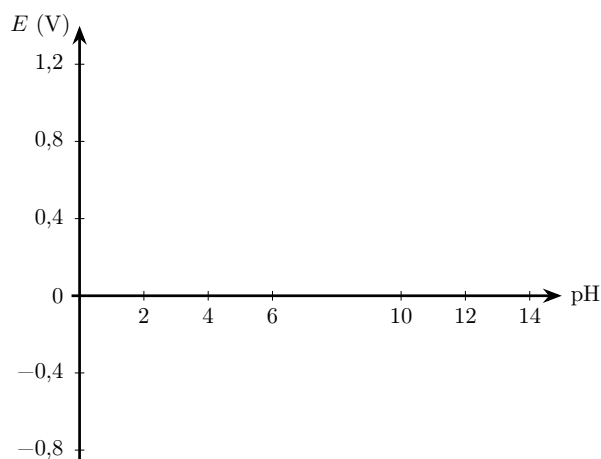


FIGURE TM7.6 – Iode avec dismutation.

Ainsi, les dismutation et médiamutation sont facilement remarquées sur des diagrammes $E - \text{pH}$.

Interprétation TM7.1 : Repérer une dismutation sur un diagramme

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