Chapitre SA4 : Influence du pH sur les réaction d'oxydo-réduction : les diagrammes E-pH

Table des matières

I Retour sur le potentiel standard à pH nul 2
II Construction d'un diagramme E-pH 2
III Stabilité d'une espèce 3
IV Utilisation d'un diagramme E-pH 4
IV.1 Superposition de diagrammes 4
IV.2 Détermination de constantes de réaction 4

Savoirs-faire

- Tracer un diagramme E-pH pour une liste d'espèces chimiques associées à un élément
- Exploiter un diagramme pour prévoir une réaction ou une absence de réaction
- Exploiter un diagramme pour déterminer une grandeur thermodynamique

Introduction

Les réactions d'oxydo-réductions sont des réactions d'une importance capitale dans la nature et sont très souvent accompagnées d'autres réactions comme les réactions acide/base . Ces réactions modèrent alors les propriétés d'oxydo-réduction des espèces chimiques. Par exemple, le dichlore n'est pas stable dans l'eau en milieu basique alors qu'il est stable en milieu acide.

I Retour sur le potentiel standard à pH nul

Comment peut-on connaitre le potentiel d'une électrode ? On sait pourtant que l'on ne peut définir un potentiel qu'à une constante près. Donc qu'est ce que le potentiel d'une électrode ? En fait, on utilise l'idée de construire une pile constituée d'une part de l'électrode en question et d'autre part de l'ESH. On peut donc calculer la fem de la pile imaginée ainsi :

$$e = E - E_{ESH}$$

Or :

$$E_{ESH} = E^o_{H^+/H_2} + \frac{0.06}{2} log\left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}\right)$$

Par convention :

$$[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

On peut donc finalement identifier la fem de la pile au potentiel de l'électrode. Or cela suppose une concentration $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit pH = 0. A priori, tous les potentiels d'électrodes sont donc calculés à pH= 0.

II Construction d'un diagramme E-pH

Définition: Diagramme E-pH

Un diagramme E-pH est un diagramme associé à un élément chimique en deux dimension. Il permet de différencier les zones de stabilité des différents degrés d'oxydation de l'élément chimique étudié. L'abscisse est un axe gradué en pH et l'ordonnée est un axe gradué en potentiel.

Un diagramme E-pH est associé à une convention de tracé qui indique la concentration des espèces en solution ou la pression des gaz éventuellement.

Méthode: Construction d'un diagramme E-pH

Pour construire un digramme E-pH, on applique la méthode :

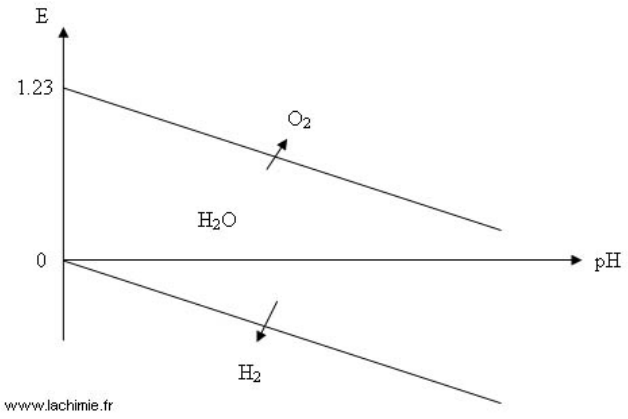
1. On recense les formes O/R mises en jeu de l'élément considéré et on étudie leur phase.
2. On déterminer les degré d'oxydation de ces formes.
3. On réalise un premier diagramme simplifié : do en ordonnée, pH en abcisse.
4. On en déduit les différentes frontières à calculer.
5. On traite les frontières correspondantes à des équilibres A/B en premier. Elles sont verticales. L'équation est donc :
$$pH = cste$$
6. On traite les frontières correspondantes aux demi-équations électroniques. L'équation est obtenue par application de la relation de Nernst et s'écrit sous la forme :
$$E = cste \pm a \times pH$$
7. On déterminer les coordonnées des points d'intersection.
8. On vérifie qu'il n'y a pas de domaine disjoints associés à la même entité.

Propriété

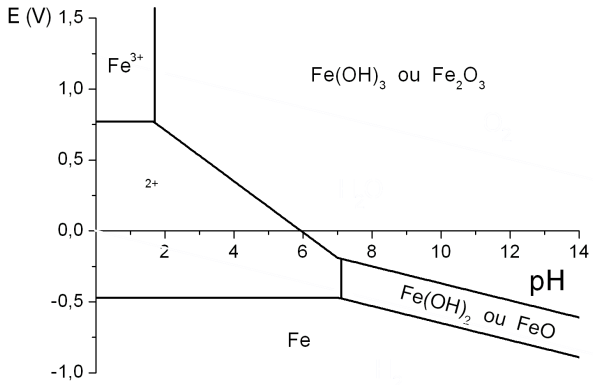
Il y a continuité du potentiel lors d'un changement de couple. Cela permet de calculer les potentiels standards de couples inconnus.

Exemple

Les deux diagrammes les plus connus sont celui de l'eau et celui du fer.



(a) Diagramme de l'eau



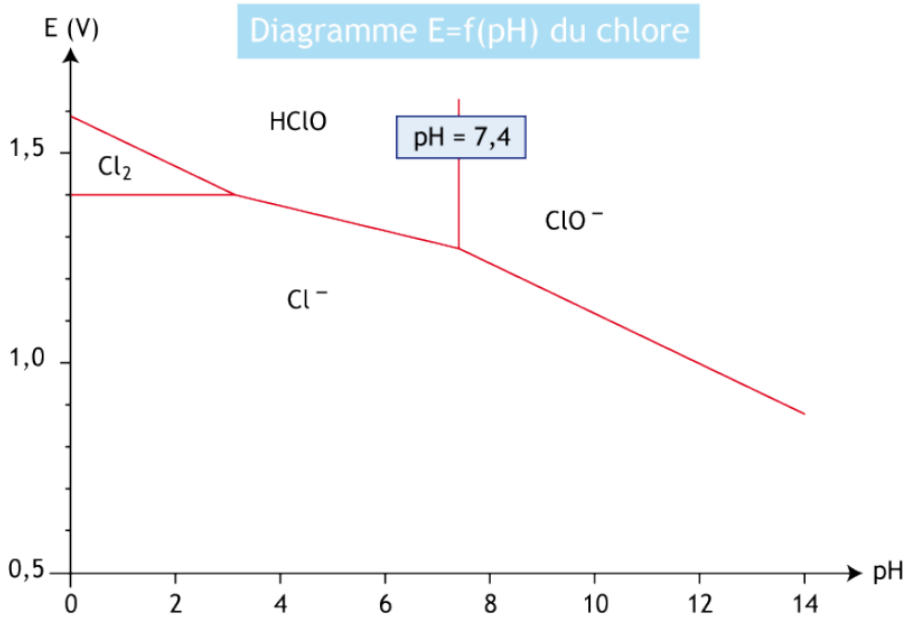
(b) Diagramme du fer

III Stabilité d'une espèce

Dans certains cas, une espèce n'est pas stable. On le reconnait car elle comporte deux domaines disjoints de prédominance/existence. Il faut donc reprendre le diagramme en l'enlevant sur la partie problématique. On observe alors une dismutation ou une médamutation.

Exemple

Considérons le cas du diagramme du dichlore. Le diagramme est donné ci-dessous :



On constate que le domaine de stabilité du dichlore est limité. En effet, il résulte de la non stabilité du dichlore pour pH $\approx>$ 2.

IV Utilisation d'un diagramme E-pH

IV.1 Superposition de diagrammes

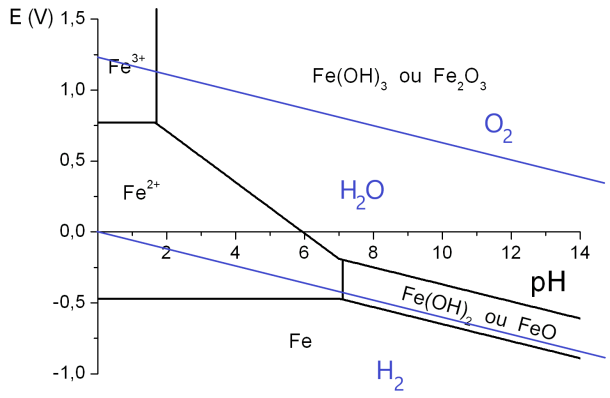
Il est possible de superposer des diagrammes E-pH. Ainsi, il sera possible de prévoir des réactions entre des couples différents.

Propriété

Deux espèces dans des domaines disjoints ne peuvent coexister.

Exemple

On peut étudier les espèces stables du fer dans l'eau. Pour cela, on superpose les deux diagrammes.



On voit alors que :

- Le fer solide et l'eau n'ont pas de domaine joint donc on peut dire que le fer n'est pas stable dans l'eau.
- Fe^{2+} et FeO ont tous les deux un domaine joint avec l'eau donc ils sont stables dans l'eau.
- Fe_2O_3 est stable en présence d'eau ou de dioxygène car il possède un domaine joint avec les deux.

IV.2 Détermination de constantes de réaction

Lorsqu'un diagramme est déjà donné, il est possible d'utiliser les points d'intersection afin de déterminer des potentiels standards, des constantes de complexation ou des produits de solubilité.

Exemple

Par exemple, on voit que la frontière entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ est à pH = 7. A la frontière, à la fois Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ sont présents. On considère donc l'équilibre :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)} = Fe(OH)_{2(s)}$$

On peut alors appliquer la loi d'action des masses et en déduire la valeur de l'une ou l'autre des constantes. On a :

$$K_s = \frac{[Fe^{2+}][HO^-]^2}{C^{o3}}$$

Or par convention : $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^-] = 10^{pH-pKe}$. On a donc :

$$K_s = 10^{-15}$$