

Diagrammes Potentiel-pH

Révisions

Compétences du programme officiel

1. Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
2. Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
3. Justifier la position d'une frontière verticale.
4. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.
5. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
6. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation.
7. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

Compétence 1: Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.

Un diagramme potentiel-pH est relatif à **un élément chimique donné**, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques.

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce.

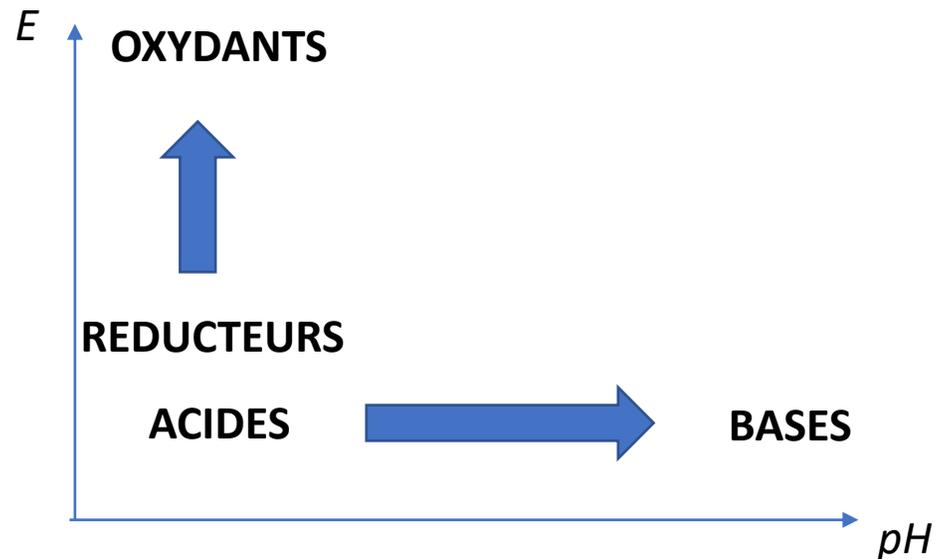
Rappel:

- on parle de domaine de **prédominance** pour les espèces en solution.
- on parle de domaine d'**existence** pour les espèces solides ou gazeuses.

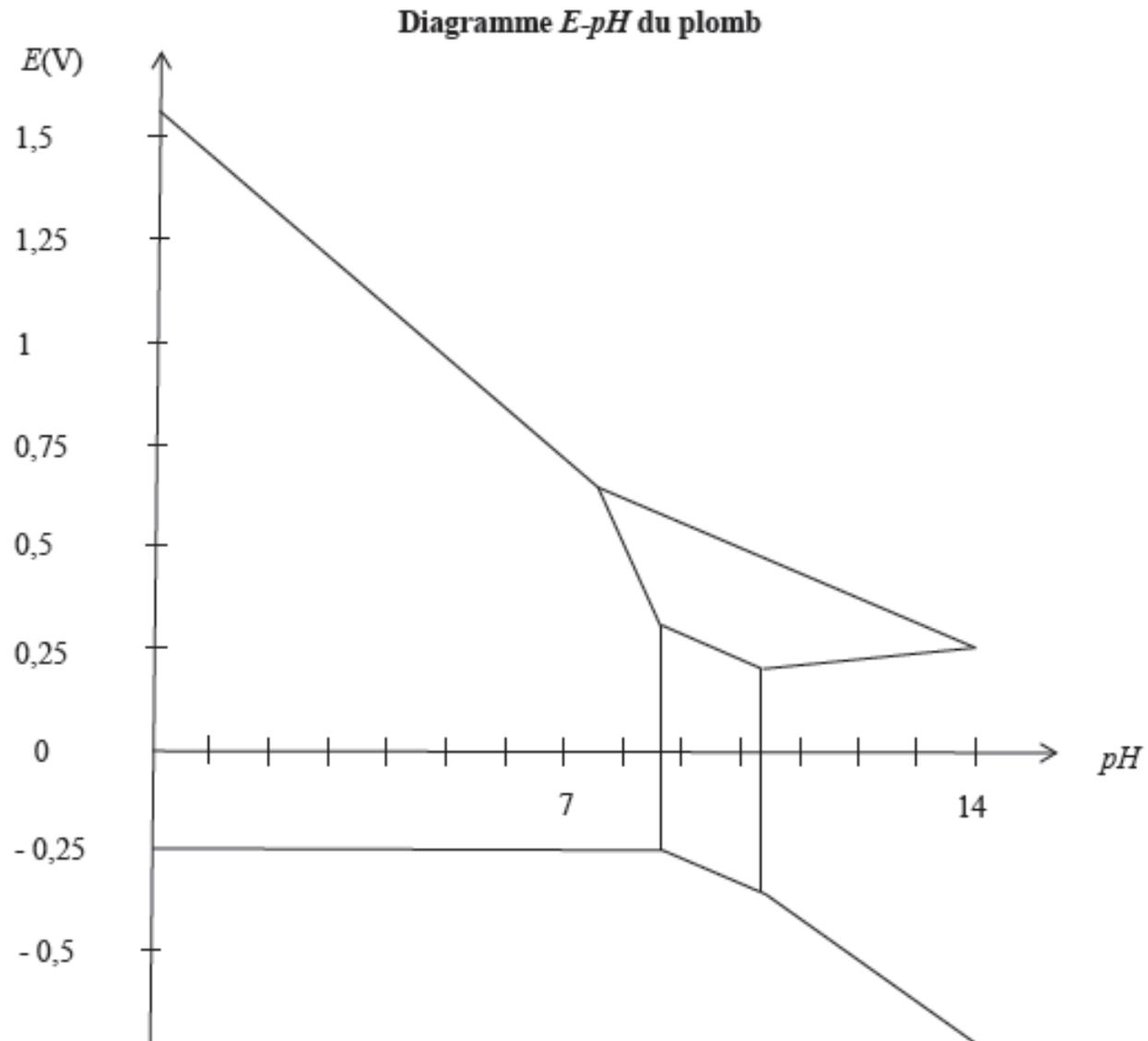


Dans le diagramme:

- plus on monte, plus le nombre d'oxydation est élevé (plus l'espèce est oxydante)
- Plus on va vers la gauche, plus l'espèce est acide



Exo I, Q8 (CCP 2019)



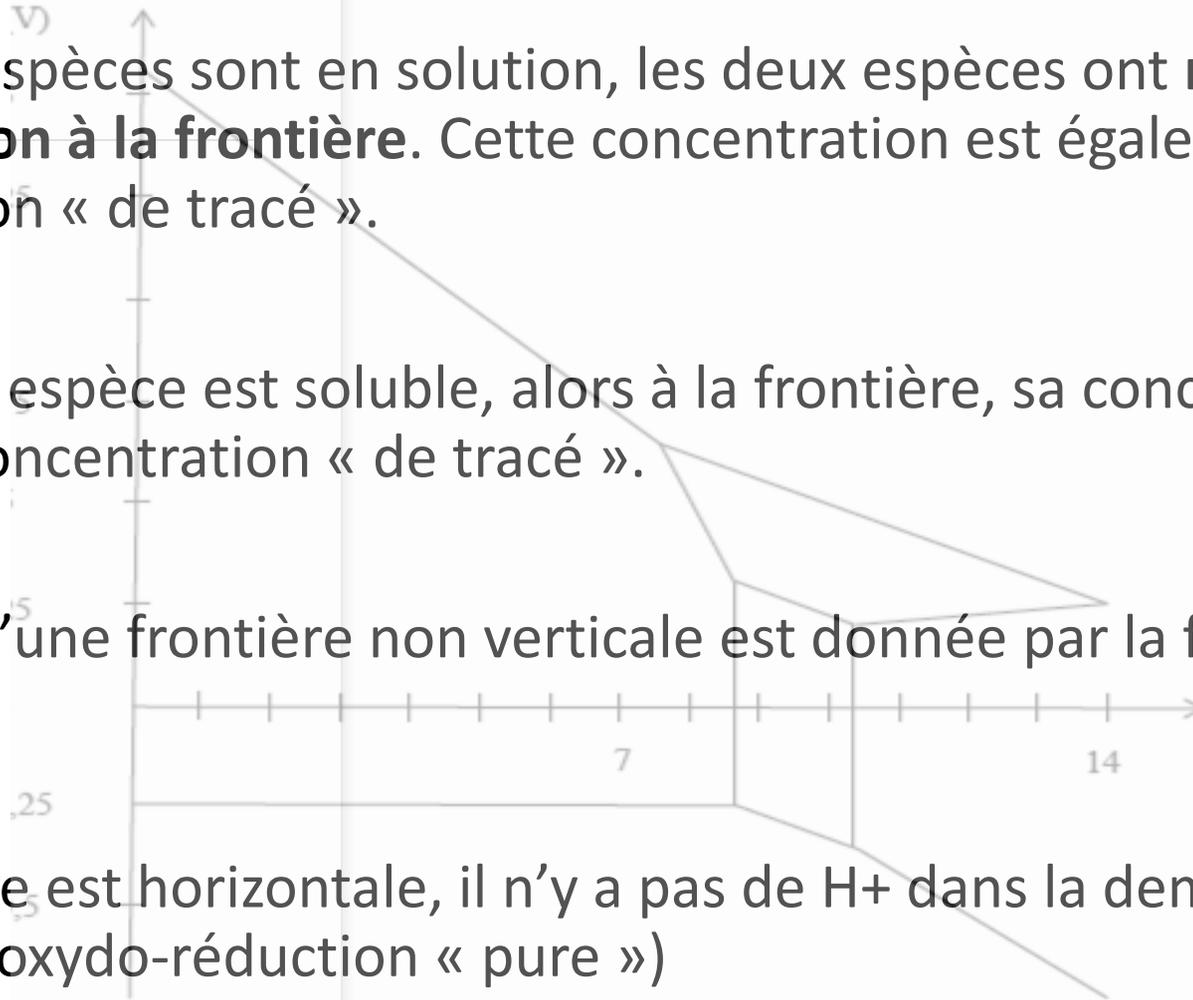
Compétence 2: Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.

Compétence 3: Justifier la position d'une frontière verticale.

- Au niveau de la frontière entre deux espèces, on a **coexistence** des deux espèces.

Diagramme $E-pH$ du plomb

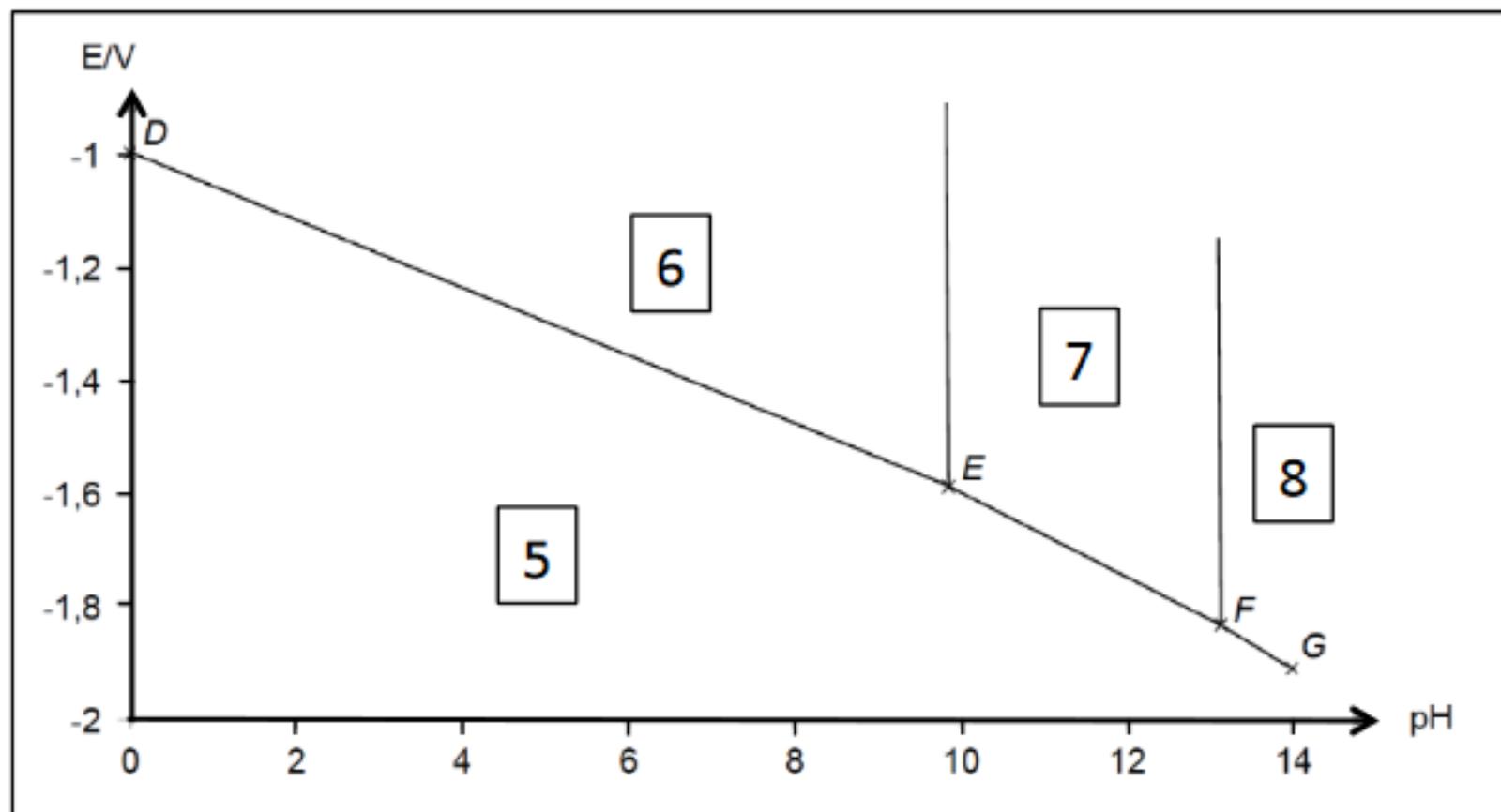
- Si les deux espèces sont en solution, les deux espèces ont **même concentration à la frontière**. Cette concentration est égale à la concentration « de tracé ».
- Si une seule espèce est soluble, alors à la frontière, sa concentration est égale à sa concentration « de tracé ».
- L'équation d'une frontière non verticale est donnée par la formule de Nernst.
- Si la frontière est horizontale, il n'y a pas de H^+ dans la demi-équation (équation d'oxydo-réduction « pure »)
- Si la frontière est verticale, les espèces ont même nombre d'oxydation.



Exo II, Questions 12, 13, 14 et 15

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont $\text{Si}(s)$, H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

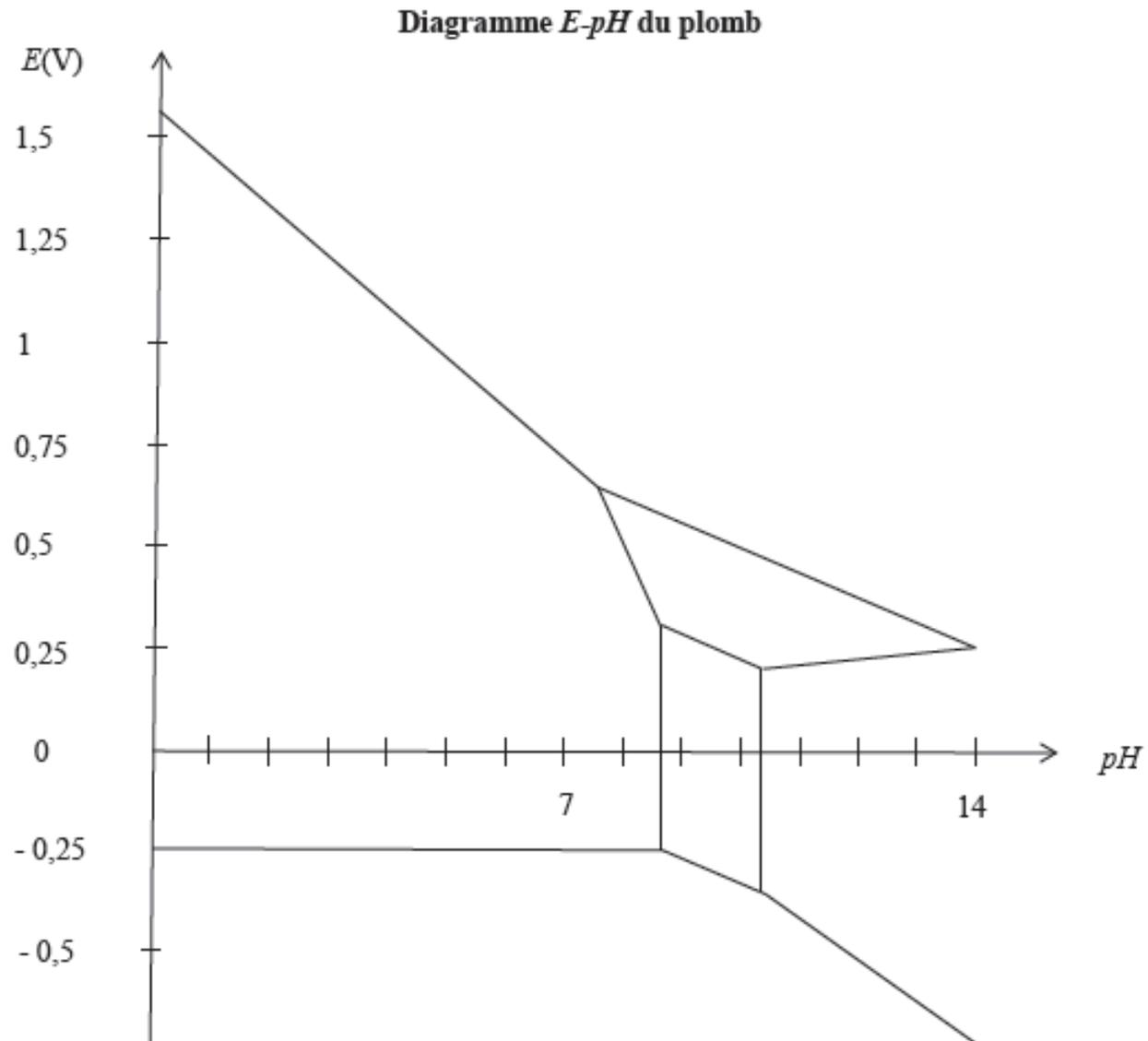
$D(0,0 ; -0,996 \text{ V})$; $E(9,8 ; -1,584 \text{ V})$; $F(13,1 ; -1,832 \text{ V})$ et $G(14,0 ; -1,913 \text{ V})$



Compétence 4: Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.

- L'eau intervient dans deux couples oxydants réducteurs:
 - En tant qu'**oxydant** dans le couple $H^+/H_2(g)$. *Remarque: On note H^+ mais il s'agit en fait de H_3O^+ . Attention! En milieu basique, on considèrera le couple $H_2O/H_2(g)$.*
 - En tant que réducteur dans le couple $O_2(g)/H_2O$.
- On trace toujours les domaines des espèces correspondantes avec: $P_{H_2} = P_{O_2} = 1 \text{ bar}$.
- Si une espèce a un domaine commun avec l'eau, elle est **stable** dans l'eau.
- Si une espèce n'a pas de domaine commun avec l'eau, elle réagit avec lui. Si l'espèce est un métal, on parle de **corrosion humide**.
- Parfois, on regarde aussi la réaction possible entre le métal et le dioxygène. Si les domaines sont disjoints, il y a réaction et il y a aussi corrosion.

Exo I, Q9 (CCP 2019)



Compétence 5: Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.

Compétence 6: Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation.

- Une réaction entre deux espèces est favorisée si les domaines des deux espèces sont disjoints.
- La constante de réaction se calcule à partir des potentiels standards selon la formule habituelle.
- Une réaction de **dismutation** est une réaction où une espèce chimique réagit avec elle-même pour donner deux autres espèces.
- L'inverse d'une **dismutation** est appelée **médiamutation**.

Exo IV (CCP 2020)

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement HClO , Cl^- , ClO^- , $\text{Cl}_{2\text{aq}}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}$, IO_3^- , I^- .

Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

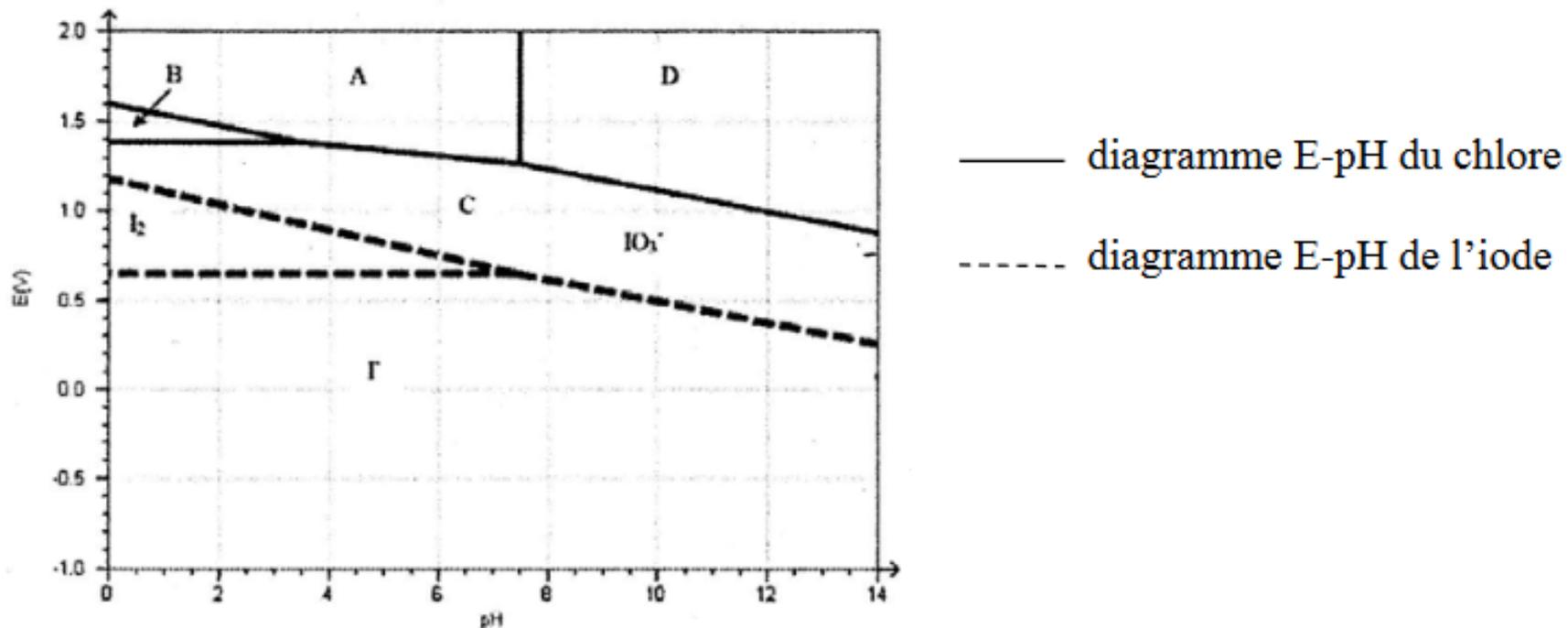


Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode