

## Transformation de la matière    TM6 Diagrammes potentiel-pH

I Principe.....	2
II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau.....	2
III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer.....	3
IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc.....	5



*La statue de la Liberté est un célèbre monument situé à New-York, aux Etats-Unis. Elle en impressionne plus d'un avec ses 46,50 mètres de haut, et son socle de 46,90 mètres. Elle a été inaugurée le 28 octobre 1886 et se trouve sur l'île Liberty Island. Elle est également verte. Ce qui n'était pas le cas à l'origine.*

*Cette célèbre statue représente une femme drapée. De sa main droite, elle brandit une torche, et tient une tablette de sa main gauche. Elle est située à l'entrée du port de New-York. Cela faisait d'elle la toute première image qu'avaient les migrants à leurs arrivées, en bateau. Elle est un symbole de liberté et de démocratie. Elle fut construite en France, et a été offerte à l'occasion du centenaire de la Déclaration d'indépendance américaine.*

*À l'origine, elle était de couleur cuivre. Ce qui n'est plus le cas aujourd'hui. Mais alors **pourquoi la statue de la Liberté est-elle verte** ? C'est tout simplement à cause de l'oxydation du cuivre. En effet, ce métal s'oxyde lorsqu'il est au contact de l'air. Ainsi, pendant les 30 premières années de son existence, elle fut d'un rouge-orangé, avant de progressivement perdre cette teinte. Ce phénomène peut s'observer sur de nombreux monuments, tels que des églises ou autres statues. Cette nuance verte est très spécifique, et qu'elle est nommée vert-de-gris.*

## I Principe

Le but est de trouver les domaines de prédominance ou d'existence d'un même élément en solution aqueuse. On trace le potentiel en ordonnée et le pH en abscisse. On se place à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 1.) Construction

- On étudie les couples redox séparément dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants.
- Pour chaque couple, on étudie les différentes formes acido-basiques selon les pH croissants.



Remarque : Si une même espèce a deux domaines de prédominance disjoints, il y aura dismutation. Il faut faire disparaître cette espèce et calculer la nouvelle frontière.

### 2.) Conventions

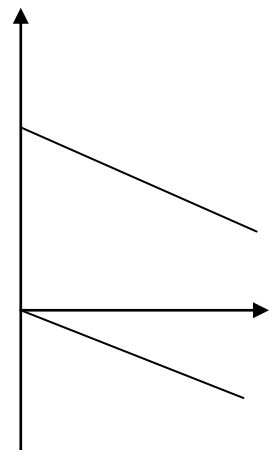
Conditions standard :  $a_{\text{solide}} = 1$      $a_{\text{solvant}} = 1$      $P_{\text{gaz}} = P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

Convention aux frontières : Entre une forme dissoute en solution et une forme solide, à la frontière correspondant à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute a pour concentration  $c_T$  fixée, dite "concentration de tracé".

On choisit une concentration de tracé  $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (ou toute autre valeur donnée dans l'énoncé).

## II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \qquad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$$



### III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Les espèces étudiées sont le fer métal  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ .

On choisit une concentration de tracé  $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

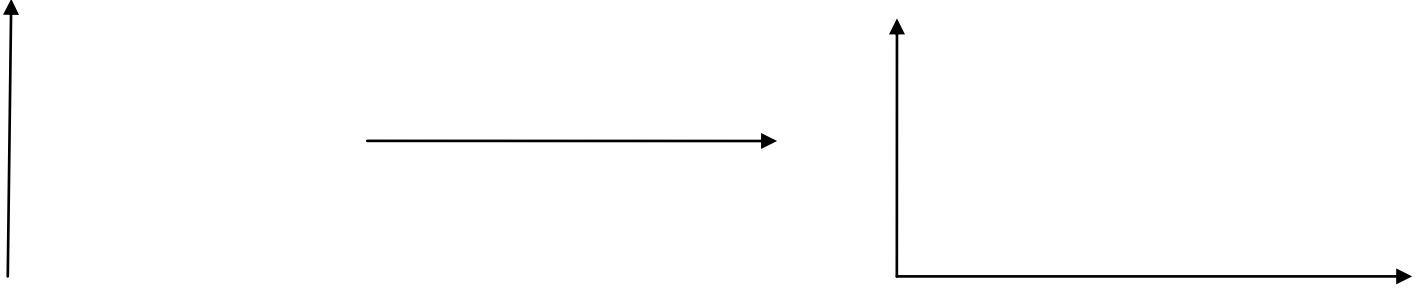
$$E^\circ_1 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) = - 0,44 \text{ V}$$

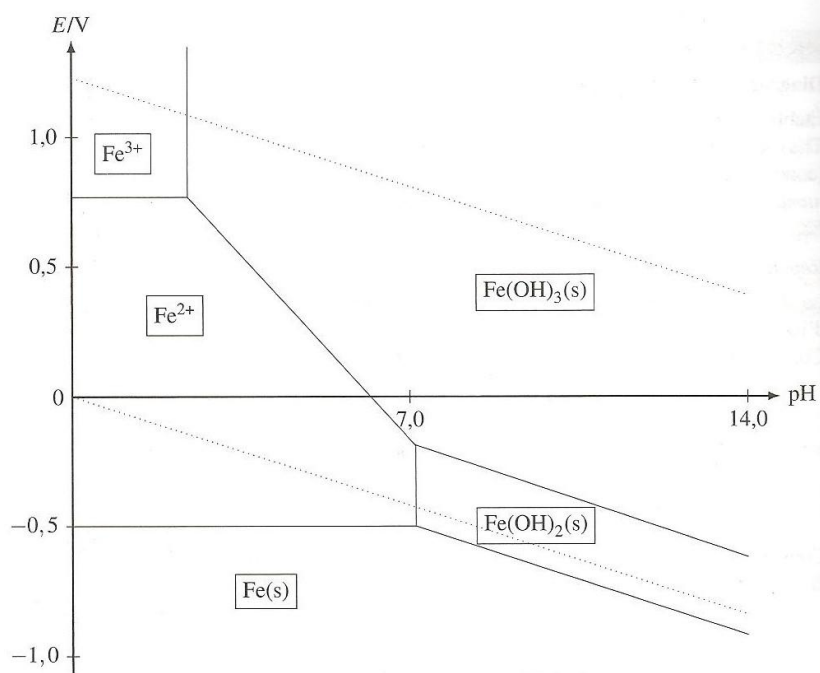
$$\text{pKs}_1 (\text{Fe}(\text{OH})_2(s)) = 15$$

$$\text{pKs}_2 (\text{Fe}(\text{OH})_3(s)) = 37$$

#### 1) Etude préliminaire





FIGURE 10.4 – Diagramme  $E$ - $pH$  du fer

#### IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc

Les espèces étudiées sont  $\text{Zn(s)}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  de potentiel standard  $E^\circ$  ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ ) à trouver,  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  de  $pK_S$  à trouver et  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  de constante de formation  $\log\beta_4$  à trouver.

On choisit une concentration de tracé  $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

##### 1) Etude préliminaire

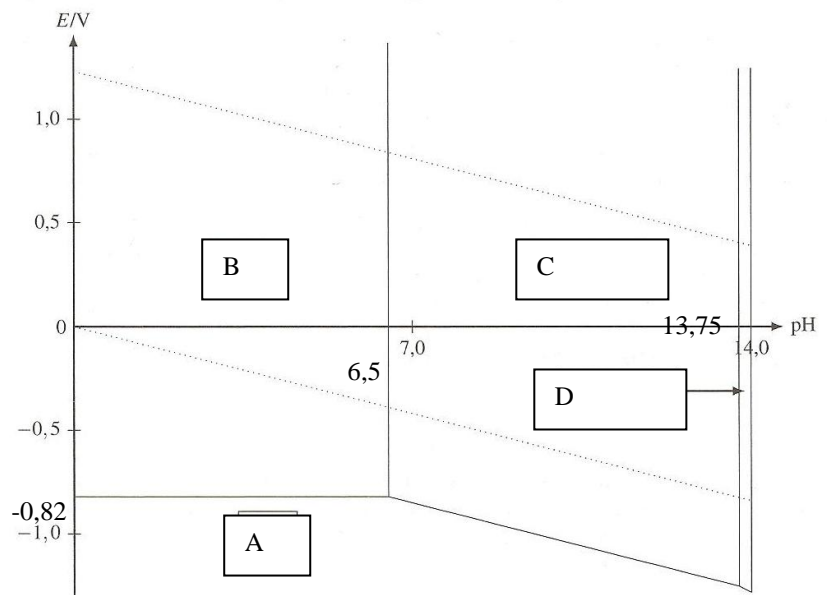


FIGURE 10.7 – Diagramme  $E$ -pH du zinc