

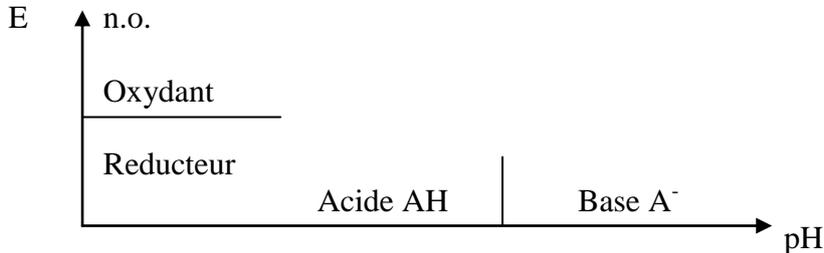
## Résumé de cours Transformation de la matière TM6 Diagrammes potentiel-pH

### I Principe

Le but est de trouver les domaines de prédominance ou d'existence d'un même élément en solution aqueuse. 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

$$a_{\text{solide}} = 1 \quad a_{\text{solvant}} = 1 \quad P_{\text{gaz}} = P^\circ = 1,00 \text{ bar } (= 10^5 \text{ Pa})$$

##### Convention aux frontières

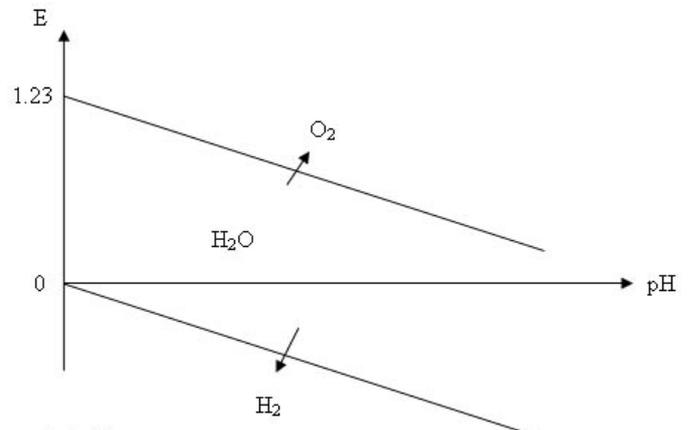
Entre une forme dissoute en solution et une forme solide, à la frontière correspondant à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute a pour concentration  $c_T$  fixée, dite "de tracé".

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

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

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

- 1)  $\text{H}_2\text{O}$  oxydant
- 2)  $\text{H}_2\text{O}$  réducteur
- 3) Diagramme potentiel-pH



### III Méthode

- Positionnement des espèces sur le diagramme :
  - A pH fixé, le n.o. de l'élément augmente quand E augmente.
  - A E fixé, les espèces sont de plus en plus basiques (riches en  $\text{OH}^-$ ) quand le pH augmente.

- Allure de la frontière :

Frontière	Réaction mise en jeu	Obtention de la position de la frontière
Verticale	Acido-basique, précipitation, complexation (entre des espèces de n.o. identiques)	Ecriture de l'équation de la réaction chimique, utilisation de la constante d'équilibre, puis de la convention de frontière
Horizontale ou oblique	Oxydoréduction (entre des espèces de n.o. différents)	Ecriture de la demi-équation redox, utilisation de la formule de Nernst puis de la convention de frontière.

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

On choisit une concentration de tracé

$$c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Données :

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

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

$$\text{pK}_{s1} (\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15$$

$$\text{pK}_{s2} (\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 37$$

- 1) Etude préliminaire
- 2) Mise en équation
- 3) Utilisation du diagramme

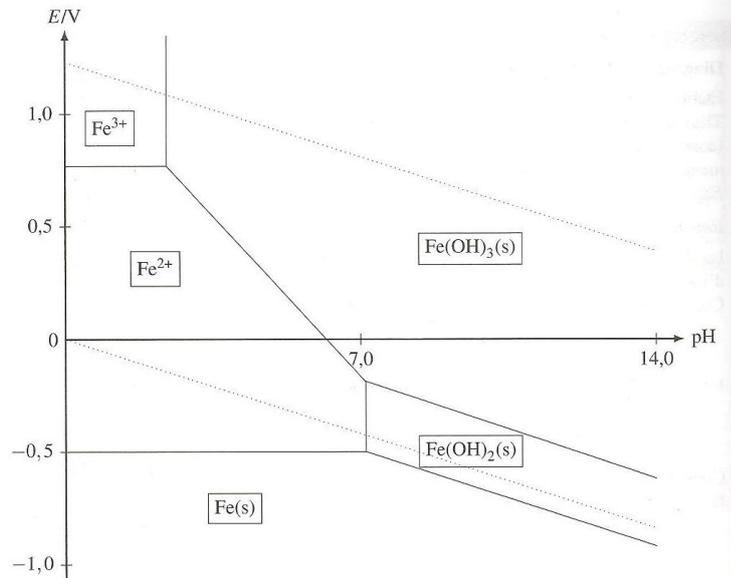


FIGURE 10.4 – Diagramme  $E$ -pH du fer

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

On choisit une concentration de tracé

$$c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les espèces étudiées sont  $\text{Zn}_{(s)}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

On doit déterminer :

- le potentiel standard  $E^\circ$  ( $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ )
- le  $\text{pK}_s$  de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ , de  $\text{pK}_s$  à trouver et
- la constante de formation  $\log \beta_4$  de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

- 1) Etude préliminaire
- 2) Détermination des constantes
- 3) Vérification des pentes
- 4) Utilisation du diagramme

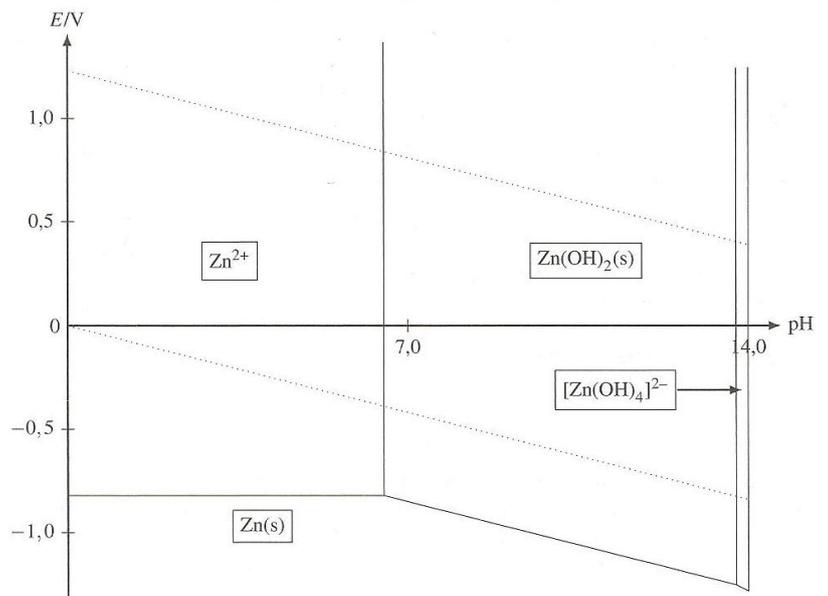


FIGURE 10.7 – Diagramme  $E$ -pH du zinc