

Diagrammes potentiel-pH

Important 7.1 : Sommaire

I Présentation	2
I/A Nécessité des diagrammes $E - \text{pH}$	2
I/B Analyse d'un diagramme $E - \text{pH}$	2
I/C Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau	2
II Construction et lecture	3
II/A Remplissage des espèces	3
II/B Position des frontières	4
III Utilisation des diagrammes $E - \text{pH}$	6
III/A Sens spontané de réaction	6
III/B Stabilité d'une espèce dans l'eau	6
III/C Cas particuliers des dismutations	6

Important 7.2 : Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. <input type="checkbox"/> Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. <input type="checkbox"/> Justifier la position d'une frontière verticale. <input type="checkbox"/> Déterminer la valeur d'une constante ($\text{p}K_A$, $\text{p}K_s$ ou E°) à partir d'un diagramme fourni. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. <input type="checkbox"/> Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. <input type="checkbox"/> Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. <input type="checkbox"/> Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. |
|---|---|

Important 7.3 : L'essentiel

Définition 7.1 : Définitions

- ☐ Diagramme potentiel-pH 2
- ☐ Couples rédox de l'eau 2

Propriété 7.1 : Propriétés

- ☐ Stabilité dans l'eau 6

Outils 7.1 : Outils

- ☐ Placer les espèces d'un diagramme 3
- ☐ Placer les frontières d'un diagramme 4

Application 7.1 : Applications

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

Important 7.4 : Points importants

- ☐ Frontières d'un diagramme $E - \text{pH}$ 2
- ☐ Sens spontané de réaction 6

Attention 7.1 : Erreurs communes

- ☐ Stabilité et cinétique 6

I Présentation

I/A Nécessité des diagrammes $E - \text{pH}$

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les couples acido-basiques possèdent des domaines de prédominance (ou d'existence) en fonction du pH, et que les couples d'oxydoréduction possédaient des domaines de prédominance en fonction du potentiel. Ainsi, les couples rédox présentant des comportements acido-basiques possèdent des diagrammes de prédominance en fonction de ces deux paramètres.

Définition 7.2 : 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 7.1 : Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium

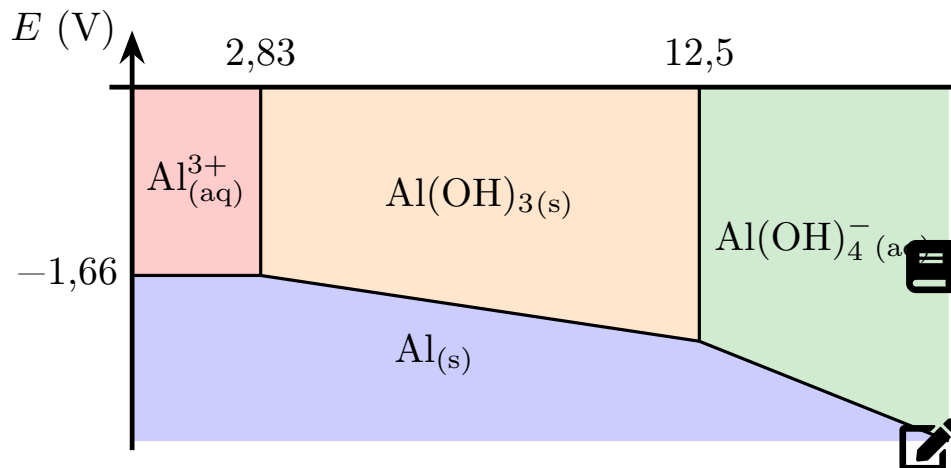


FIGURE 7.1 – Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium.

On note que l'on a bien besoin de la donnée combinée du pH et du potentiel pour déterminer quelle forme domine.

I/B Analyse d'un diagramme $E - \text{pH}$

Important 7.5 : Frontières d'un diagramme $E - \text{pH}$

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

- ◇ **Frontière horizontale** : sépare un couple purement rédox, donc de n.o. différents.
- ◇ **Frontière verticale** : sépare un couple purement acide-base, donc de même n.o.
- ◇ **Frontière inclinée** : sépare un couple à la fois rédox et AB.

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

- ◇ Bas pH = acide ; haut pH = base.
- ◇ Bas E = réducteur ; haut E = oxydant.

I/C Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau

La connaissance du diagramme de l'eau s'avèrera primordiale pour l'étude des réactions aqueuses (voir III– Utilisation des diagrammes $E - \text{pH}$).

Définition 7.3 : Couples rédox de l'eau

L'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ intervient dans deux couples rédox :

- ◇ $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
- ◇ $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$.

Application 7.2 : Tracé du diagramme de l'eau

Tracer le diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau. On prendra comme convention de tracé $p_t = p^\circ$. On donne $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$.

On écrit les demi-équations associées puis les potentiels :

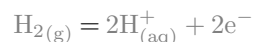
- ◇ $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4e^-$
 $\Rightarrow E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c^{\circ 4} p^\circ} \right)$

$$\Leftrightarrow E_1 = E_1^\circ - 0,06\text{pH} + 0,06 \log\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)$$

$$\text{Or, O}_{2(\text{g})} \text{ prédomine} \Leftrightarrow p_{\text{O}_2} > p_t = p^\circ \Rightarrow \log\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right) > \log\left(\frac{p_t}{p^\circ}\right) = 0$$

$$\text{d'où} \quad E_1 > E_1^\circ - 0,06\text{pH} \Leftrightarrow E_{\text{front}} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

◇ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$:



$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}}\right)$$

$$\Leftrightarrow E_2 = E_2^\circ - 0,06\text{pH} + 0,06 \log\left(\frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right)$$

$$\text{Or, H}_{2(\text{g})} \text{ prédomine} \Leftrightarrow p_{\text{H}_2} > p_t = p^\circ \Rightarrow \log\left(\frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right) < \log\left(\frac{p^\circ}{p_t}\right) = 1$$

$$\text{d'où} \quad E_2 < -0,06\text{pH} \Leftrightarrow E_{\text{front}} = -0,06\text{pH}$$

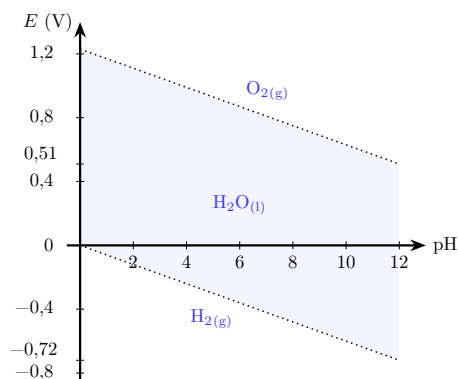


FIGURE 7.2 – Diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau.

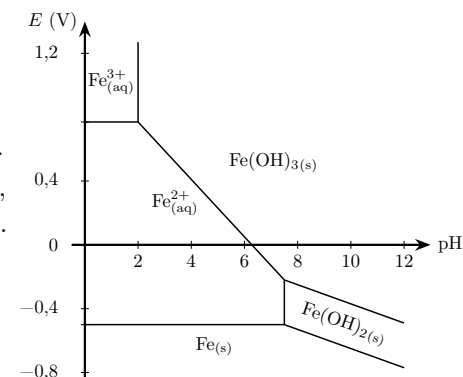
II/A Remplissage des espèces

Outils 7.2 : Placer les espèces d'un diagramme

- 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** :
 - ▷ Le nombre d'oxydation augmente de bas en haut.
 - ▷ Les espèces acides sont à gauche, les espèces basiques à droite.

Application 7.3 : Placement des espèces du fer

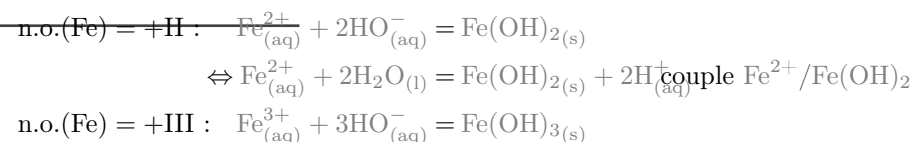
On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre. Les espèces à placer sont $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.



1 Nombres d'oxydation :

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

2 Espèces basiques :

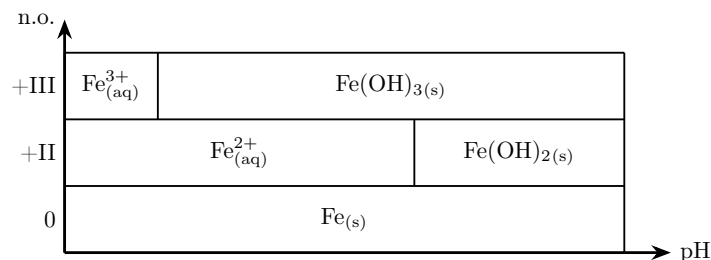


II Construction et lecture

La plupart du temps, on dispose de l'allure du diagramme $E - \text{pH}$ d'une espèce, mais ses différentes formes ne sont pas indiquées sur le diagramme, elles sont données à part. Il est alors question d'identifier quelle zone du diagramme correspond à quelle espèce, puis de déterminer la position ou les équations des frontières.



3 Diagramme de situation :



Remarque 7.1 : Caractère acido-basique des 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^-).

II/B Position des frontières

Une fois les espèces placées, on cherche les valeurs remarquables d'un diagramme : **position** d'une frontière verticale ou horizontale ou **pente** d'une frontière inclinée.

Outils 7.3 : Placer les frontières d'un diagramme

- 1 **Frontières horizontales** : comme elles séparent des couples rédox, on trouve la limite comme pour les diagrammes de prédominance rédox :

$$E_{\text{front}} = E_{\text{lim}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} [\text{X}_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \\ p_{\text{X}_{(\text{g})}, \text{front}} = p_t \end{cases} \quad \text{convention de tracé à la frontière}$$

- 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, $\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A$;

◇ Si précipité, pH_{front} dépend de $\text{p}K_s$ et de c_t/p_t .

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

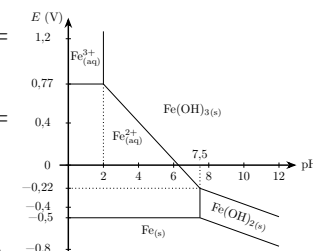
Application 7.4 : Placement des frontières du fer

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

◇ $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

◇ $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ 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.

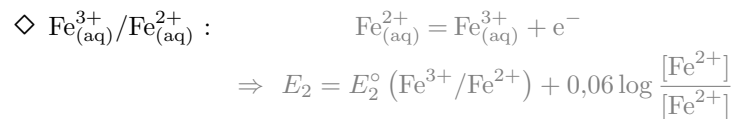
- 1 **Frontières horizontales** : ce sont celles des couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

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

$$\Rightarrow E_1 = E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}$$

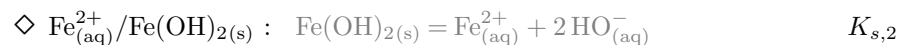
$$[\text{X}_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow E_{1,\text{front}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{c_t}{c^\circ}$$

$$c_t = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow E_{1,\text{front}} = -0,5 \text{ V}$$



$$[\text{X}_{(\text{g})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow E_{2,\text{front}} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

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

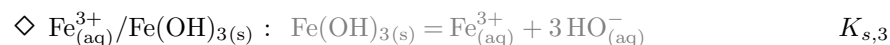


$$\text{Condition précipité : } K_{s,2} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{front}}^2 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{front}}}{c^\circ^3}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,2} = 2\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} \Rightarrow \text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_{s,2} - \frac{1}{2}\log c_t/c^\circ$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{\text{front}} = 7,5$$



$$\text{Condition précipité : } K_{s,3} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{front}}^3 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{front}}}{c^\circ^4}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,3} = 3\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} \Rightarrow \text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_{s,3} - \frac{1}{3}\log c_t/c^\circ$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{\text{front}} = 2,0$$

3 Frontières inclinées : on étudie la **pente** des équilibres restants :

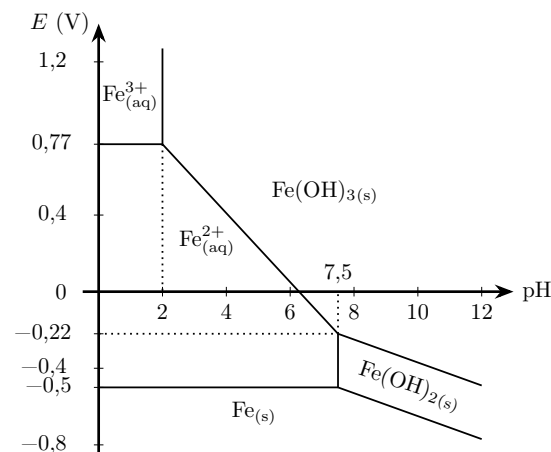
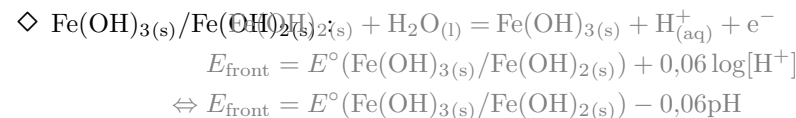
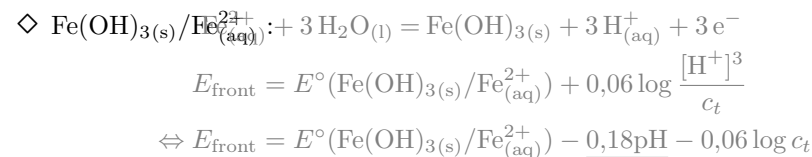
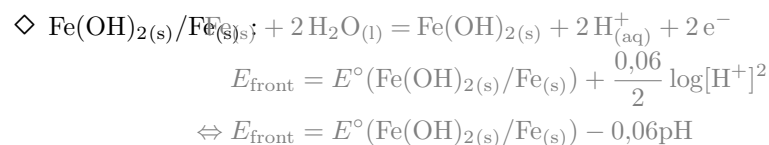


FIGURE 7.3 – Diagramme $E - \text{pH}$ du fer complété.

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

III/A Sens spontané de réaction

Important 7.6 : 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**.

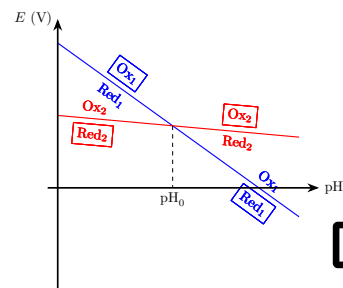


FIGURE 7.4 – Sens spontané $E - \text{pH}$

III/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 7.2 : 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 !

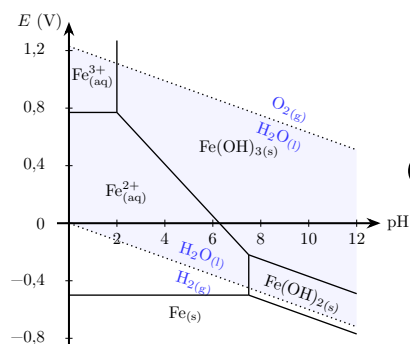


FIGURE 7.5 – Stabilité du fer dans l'eau

Attention 7.2 : 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.

III/C Cas particuliers des dismutations

Exemple 7.3 : Dismutation/médiamutation de l'iode

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

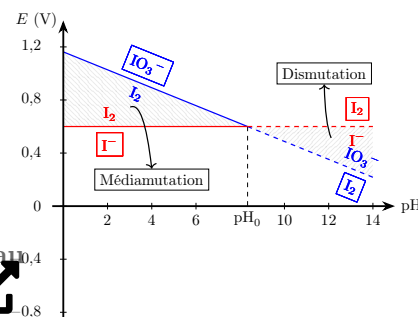


FIGURE 7.6 – Iode sans dismutation.

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

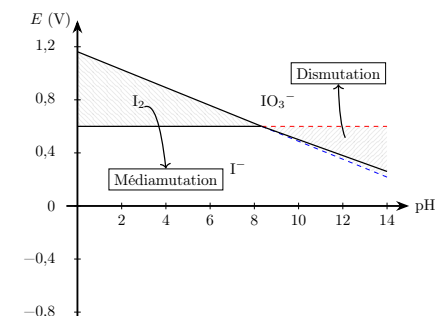


FIGURE 7.7 – Iode avec dismutation.

Interprétation 7.1 : Repérer une dismutation sur un diagramme

- ◇ Disparition d'une frontière \Leftrightarrow dismutation ;
- ◇ Domaine en triangle \Leftrightarrow médiamutation.