

Chapitre 20

Diagrammes potentiel-pH

1 Diagramme potentiel-pH de l'eau

L'eau intervient dans les couples redox suivants :

— $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ de potentiel standard $E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$ et de demi-équation



— $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ de potentiel standard $E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$ et de demi-équation :



En appliquant la formule de Nernst à ces deux couples à 25°C , on peut exprimer leur potentiel en fonction du pH de la solution :

$$E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^4 \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right) = E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,06\text{pH} \quad (20.3)$$

et

$$E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 \frac{p^\circ}{p(\text{H}_2)} \right) = E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2}^\circ - 0,06\text{pH} \quad (20.4)$$

Pour obtenir ces deux équations, on a aussi supposé que les pressions de O_2 et de H_2 étaient égales à p° . C'est un choix arbitraire de *pression de travail*, on aurait pu en faire un autre mais ça ne changerait pas fondamentalement le principe de la méthode.

Le résultat important est que le potentiel de ces deux couples dépend du pH de la solution. On peut donc tracer un graphique qui représente ces deux potentiels en fonction du pH, et y faire figurer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques

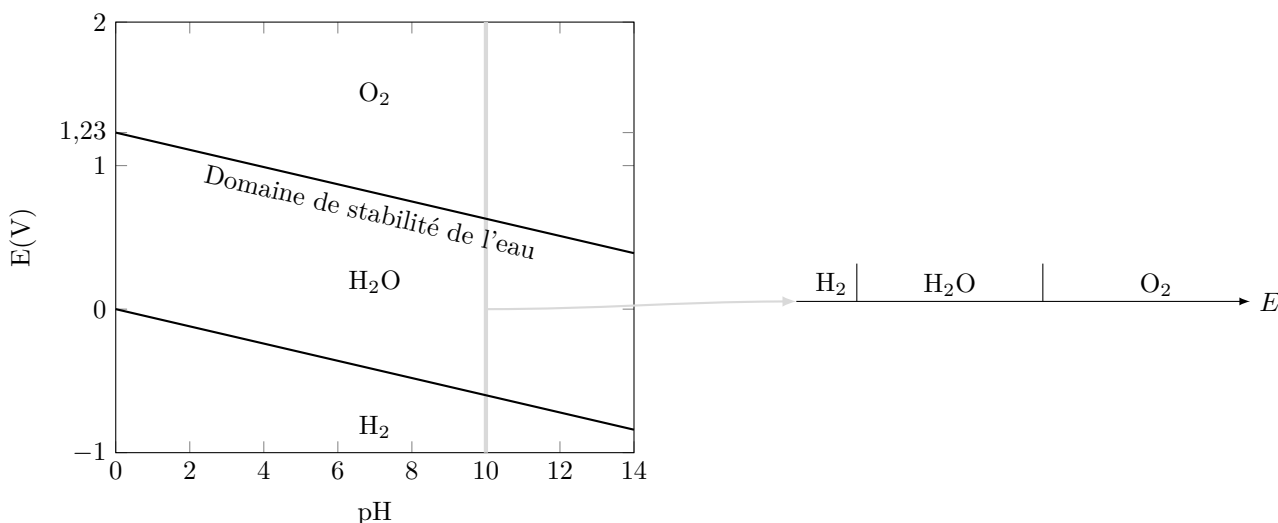


FIGURE 20.1 – Diagramme potentiel-pH de l'eau et diagramme de prédominance des différentes espèces à $\text{pH} = 10$. Le diagramme potentiel-pH est la représentation des diagrammes de prédominance à tous les pH possibles.

2 Diagramme potentiel-pH du fer

Le diagramme potentiel-pH du fer est un peu plus compliqué à construire que celui de l'eau. C'est surtout du au fait que l'élément fer intervient dans beaucoup plus de couples que l'eau. Nous allons procéder par étapes.

2.a Conventions, diagramme de situation

Par convention, on considérera que, sur une frontière, la concentration de toutes les espèces diluées intervenant dans le diagramme est égale à la *concentration de travail* $c_t = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. (Il peut exister d'autres conventions de tracé, par exemple on peut donner la concentration totale en espèces dissoutes, ou la concentration totale en élément dissout)

On commence par recenser toutes les espèces chimiques du fer rencontrées en solution aqueuse : Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$, $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$.

Puis on les classe par nombre d'oxydation pour l'élément fer :

nombre d'oxydation	espèces
+III	Fe^{3+} , Fe(OH)_3
+II	Fe^{2+} , Fe(OH)_2
0	Fe

On détermine les pH limites de précipitation des espèces solides :

— Pour Fe(OH)_3 , on a la réaction de dissolution :



de produit de solubilité

$$K_S = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^\circ^4} = 10^{-37} \quad (20.6)$$

On rappelle que $[\text{Fe}^{3+}] = c_t = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ ce qui donne

$$-\log(K_S) = -\log\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right) - 3 \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right) \Leftrightarrow 37 = 2 + 3(14 - \text{pH}) \Leftrightarrow \text{pH} = 2,3 \quad (20.7)$$

— Pour Fe(OH)_2 , on a la réaction de dissolution :

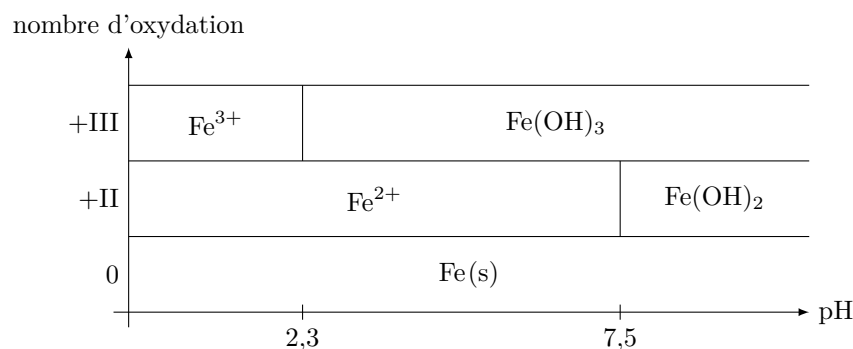


de produit de solubilité

$$K_S = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^\circ^3} = 10^{-15,1} \quad (20.9)$$

De la même manière, on trouve un pH de précipitation de 7,5.

On établit alors un **diagramme de situation**



Ce diagramme indique les positions relatives des frontières du diagramme E-pH. Il va falloir déterminer les équations de toutes les frontières horizontales.

2.b Équations des frontières

— $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$:

Demi-équation



Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\underbrace{\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}}_{=-2} \right) = -0,44 - 0,06 = -0,50 \text{ V} \quad (20.11)$$

Le potentiel ne dépend pas du pH, donc la frontière est **horizontale**.

— $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$

Demi-équation



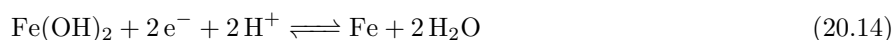
Formule de Nernst

$$E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (20.13)$$

Sur la frontière, on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ et donc $E = E^\circ = 0,77 \text{ V}$. La frontière est horizontale.

— $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}$:

Demi-équation



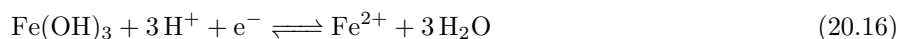
Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ} \right) = E^\circ - 0,06\text{pH} \quad (20.15)$$

La frontière est une droite de pente $-0,06 \text{ V}$.

— $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$:

Demi-équation

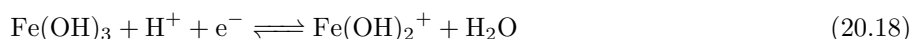


Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]c^\circ} \right) = E^\circ + 0,06 \times 2 - 3 \times 0,06\text{pH} \quad (20.17)$$

La frontière est une droite de pente $-0,18 \text{ V}$

— $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$: Demi-équation



Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right) = E^\circ - 0,06\text{pH} \quad (20.19)$$

La frontière est une droite de pente $-0,06 \text{ V}$

On obtient le diagramme potentiel-pH suivant :

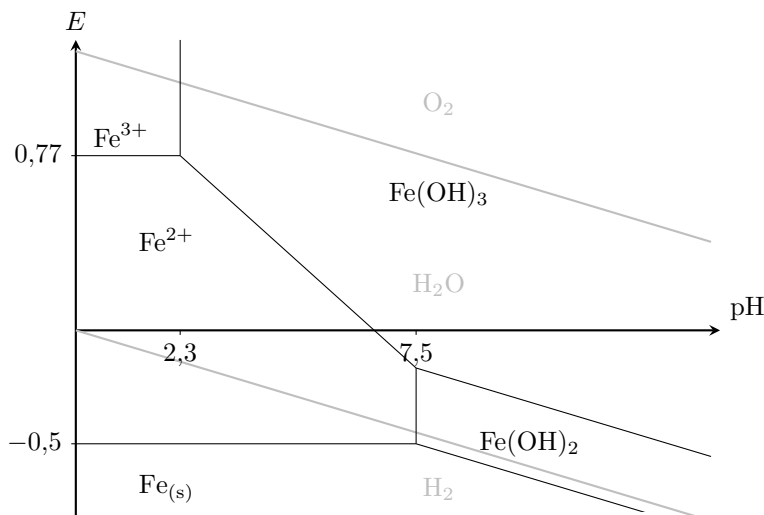
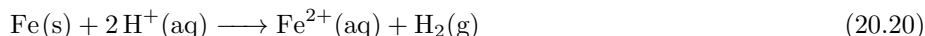


FIGURE 20.2 – Diagramme potentiel-pH du fer, sur lequel on a superposé le diagramme de l'eau

2.c Utilisation du diagramme E-pH

Une espèce chimique qui ne dispose pas d'un domaine de stabilité (prédominance) commun avec l'eau, réagit pour donner des espèces compatibles. Par exemple sur la figure 20.2 on voit que le domaine d'existence du fer solide (Fe) est disjoint du domaine de prédominance de H_2O . Le fer va donc être oxydé par l'eau. Par exemple à un $\text{pH} < 7,5$, on aura la réaction :

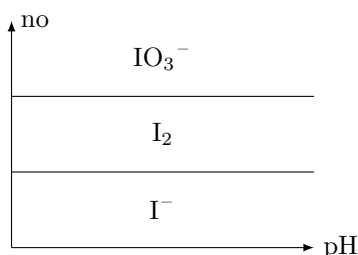


Les oxydes de fer Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 ont un domaine d'existence commun avec celui de l'eau, ils sont stables dans l'eau.

Attention : une réaction qui est thermodynamiquement favorisée (le diagramme prévoit qu'elle se produise) peut être très lente et on peut observer des espèces instables en solution aqueuses. Exemples : eau oxygénée, eau de javel.

2.d Stabilité d'une espèce : dismutation

Déterminons le diagramme potentiel-pH de l'iode, en solution aqueuse, on peut avoir les espèces suivantes : I_2 ($no = 0$), I^- ($no = -1$), IO_3^- ($no = +5$) et donc le diagramme de situation suivant :



Et il faut déterminer les équations des deux frontières. On utilise une concentration de travail de $c_t = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. Cette fois nous considérerons comme convention de tracé qu'à une frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations des espèces sont égales et égales à la concentration de travail.

— I_2 / I^- :

Demi-équation

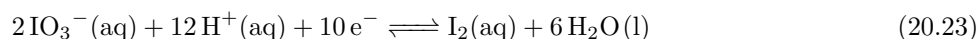


Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) = E^\circ = 0,62 \text{ V} \quad (20.22)$$

— $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$:

Demi-équation



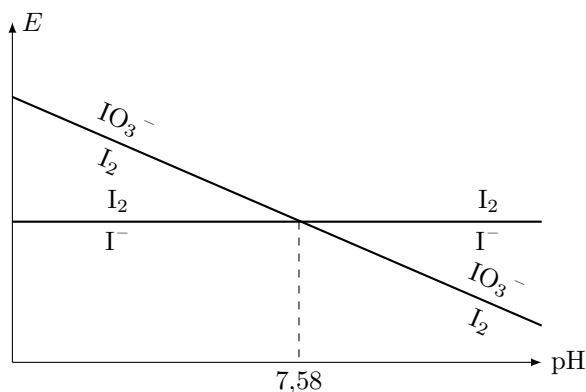
Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^{12} [\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2] c^{13}} \right) \quad (20.24)$$

sur la frontière, on a $[\text{IO}_3^-] = [\text{I}_2] = c_t = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. On a donc

$$E = E^\circ - \frac{2}{10} \times 0,06 - \frac{12}{10} \times 0,06 \text{pH} = 1,19 - 0,024 - 0,072 \text{pH} = 1,17 - 0,072 \text{pH} \quad (20.25)$$

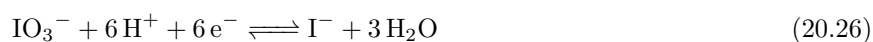
Ce qui donne le diagramme suivant



On observe qu'au delà de $\text{pH} = 7,58$, I_2 est présent dans deux domaines de prédominance disjoints, cela indique qu'il va réagir avec lui-même pour produire I^- et IO_3^- , c'est une **dismutation**. Pour des pH supérieurs à 7,58 il ne peut plus y avoir de I_2 et il ne reste plus qu'une frontière entre I^- et IO_3^- qu'il faut déterminer.

— $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$:

Demi-équation



Formule de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^6 [\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-] c^{\circ 6}} \right) = E^\circ - 0,06 \text{pH} \quad (20.27)$$

On a donc une frontière de pente $-0,06 \text{ V}$

Et on obtient le diagramme suivant

