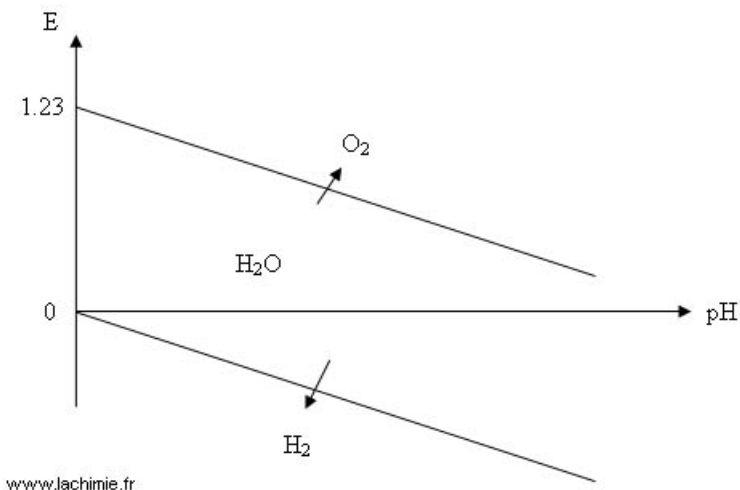
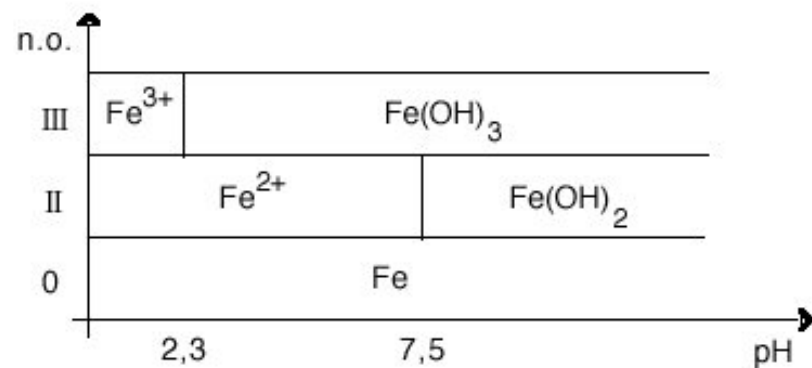
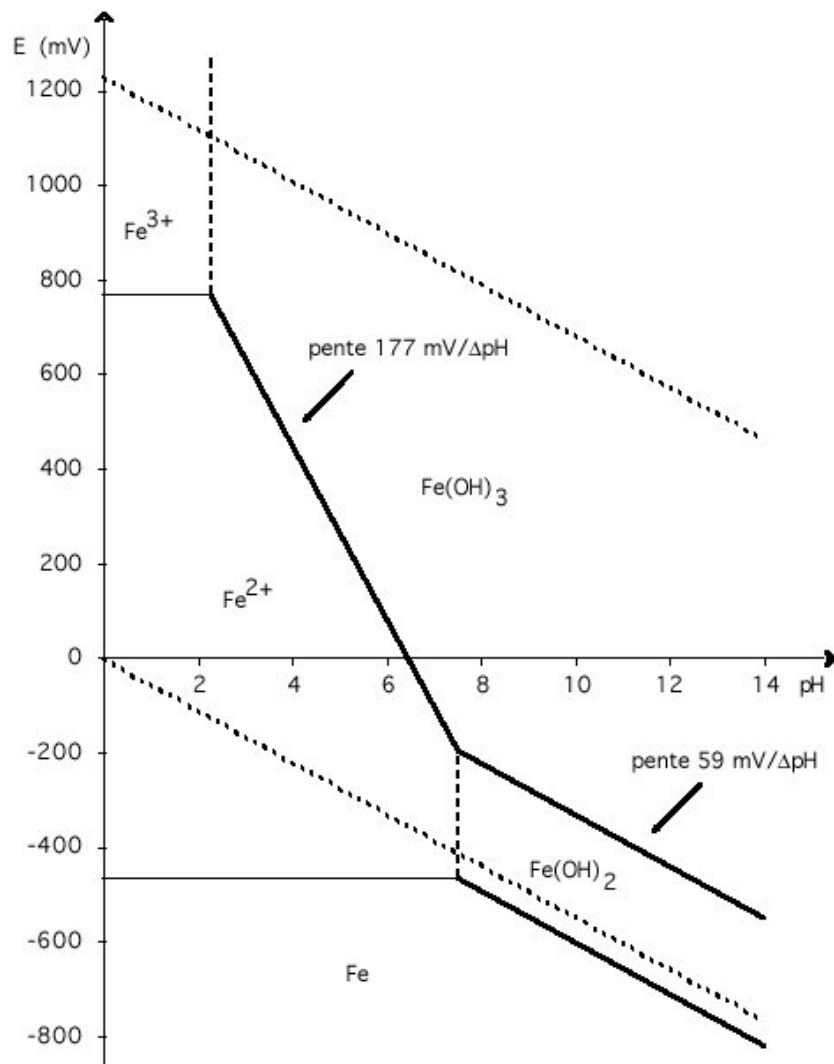


DIAGRAMMES POTENTIEL-pH



www.lachimie.fr

1-Principe d'un diagramme potentiel-pH

a) Description

- ✓ Un diagramme potentiel-pH est relatif à **un élément chimique donné**, présent en solution aqueuse à **divers nombres d'oxydation** dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste belge POURBAIX. On représente, pour les différents couples rédox mis en jeu, les variations du potentiel d'oxydoréduction (ou rédox) en fonction du pH.
- ✓ Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents **domaines de prédominance ou d'existence** de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, **par une méthode graphique simple de prévoir les réactions** mises en jeu et leur **sens d'évolution** pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

b) Les domaines de prédominance (DP) ou d'existence

☒ Analyse graphique

On prend l'exemple important (on va en reparler) du couple Ox/red $\underbrace{O_2}_{n.o(O)=0} / \underbrace{H_2O}_{n.o(O)=-II}$ avec

la demi-equation rédox: $O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$.

A 25°C, on écrit la relation de Nernst:
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{4} \log \frac{[H^+]^4 \times \frac{P_{O_2}}{P^0}}{C^0} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) - 0,059pH$$

Si on fixe arbitrairement P_{O_2} et P^0 (les activités), le potentiel E est une fonction affine du pH , qui sépare le plan $E - pH$ en deux domaines. On note E_f cette frontière.

1-Principe d'un diagramme potentiel-pH

Si on suppose que les espèce Ox et Red sont placées dans une solution de potentiel E (toujours par rapport à l'ESH, on ne mesure que des différences de potentiels !). On cherche $[Ox]$ et $[Red]$ à l'équilibre.

En utilisant la relation de Nernst :

Si $E > E_f \Rightarrow$ Nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence de Ox

Si $E < E_f \Rightarrow$ Nous sommes dans le domaine de prédominance ou d'existence de Red

☒ Prédominance ou existence ?

→ Lorsque les deux formes du couple sont dissoutes, par exemple Fe^{3+}/Fe^{2+} , elles coexistent en permanence, on parle de domaine de prédominance.

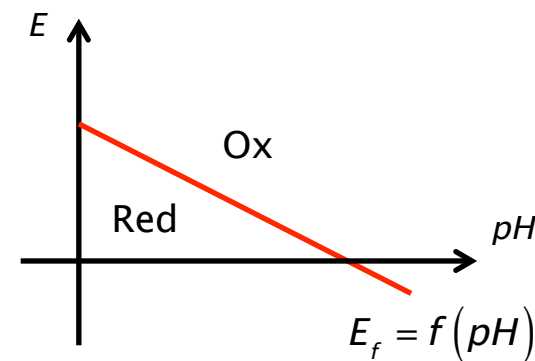
Les gaz sont aussi des espèces dissoutes, même si on ne le précise pas.

→ Lorsqu'une des formes est un solide, celui-ci n'existe pas toujours, on parle de domaine d'existence. Son existence est conditionnelle.

Exemple: $Ba_{(aq)}^{2+} + 2IO_{3(aq)}^- \rightleftharpoons Ba(IO_3)_{2(s)} \quad K_s = [Ba^{2+}]_{eq} [IO_3^-]_{eq}^2$

Si $Ba(IO_3)_{2(s)}$ existe alors $[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = K_s$

Si $Ba(IO_3)_{2(s)}$ n'existe pas alors $[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 < K_s$



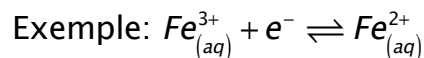
1-Principe d'un diagramme potentiel-pH

☒ Conventions et tracé de la frontière

✪ Ces conventions peuvent être multiples, bien suivre ce qui est indiqué dans l'énoncé ✪

✓ Cas des formes Ox et Red en solutions

✖✖ Avec la même stoechiométrie :



frontière lorsque $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{4} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

la frontière est donnée par E° ,

elle est indépendante des concentrations.

Si $E > E^\circ$ Fe^{3+} prédomine

Si $E < E^\circ$ Fe^{2+} prédomine

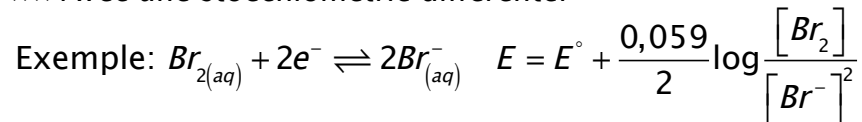
✓ Présence d'une forme solide

En général, on donne la concentration maximale de l'élément en solution : C

→ En l'absence de solide, la concentration de l'espèce dissoute est C

→ En présence de solide, la concentration de l'espèce dissoute est plus faible que C (donnée par le K_s)

✖✖ Avec une stoechiométrie différente:



• Convention 1: La frontière s'obtient lorsque $[Br_2] = [Br^-] = C$ une concentration précisée par l'énoncé.

La frontière est pour $E_f = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{C}$, elle dépend de C .

• Convention 2: La frontière s'obtient lorsqu'il y a équipartition de l'élément entre deux degrés d'oxydation.

Or dans Br_2 , il y a 2 "Br" donc frontière quand $2[Br_2] = [Br^-]$.

Dans ce cas, on précise en générale la concentration totale en "élément" : $2[Br_2] + [Br^-] = C_{tot}$

Sur la frontière, $2[Br_2] = [Br^-] = C_{tot}/2$

$$E_f = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{tot}/4}{(C_{tot}/2)^2} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{1}{C_{tot}} \right)$$

1-Principe d'un diagramme potentiel-pH

✓ Présence d'une forme gazeuse

On fixe arbitrairement la pression de cette espèce, en général $P^0 = 1$ bar.

★ Dans tous les cas, les diverses conventions conduisent à des frontières voisines ★

c) Prévion des réactions par lecture d'un diagramme potentiel-pH

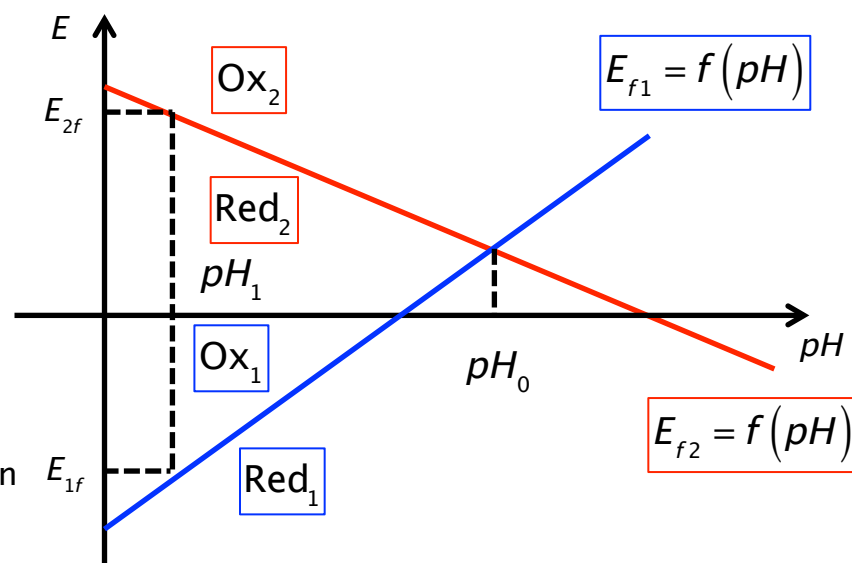
L'utilisation d'un diagramme potentiel-pH repose sur le critère suivant:

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples rédox présents ont le même potentiel.

On considère une solution avec Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 à pH_1 fixé (par une solution tampon)

→ Si $pH_1 < pH_0$: A l'état initial, on a deux valeurs possibles différentes pour le potentiel E de la solution, ce qui ne correspond pas à un état de stabilité. Il faut donc que le potentiel du couple 2 diminue et que celui du couple 1 augmente. Ainsi, le potentiel à l'équilibre est dans le domaine de prédominance de Ox_1 et Red_2 , seules espèces compatibles entre elles.

→ Si $pH > pH_0$: Un raisonnement analogue conduit à la conclusion suivante: Ox_1 et Red_2 disparaissent en faveur de Ox_2 et Red_1 , qui sont compatibles entre eux.



Lorsque deux espèces ayant leurs domaines de prédominance disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de leur disparition. **Deux espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont contigus.**

1-Principe d'un diagramme potentiel-pH

☒ Stabilité d'une espèce: dismutation

Soit une espèce A jouant le rôle de réducteur dans le couple Ox_1/A et d'oxydant dans le couple A/Red_2 . Considérons un diagramme potentiel-pH ayant l'allure ci-contre:

→ Pour $pH < pH_0$

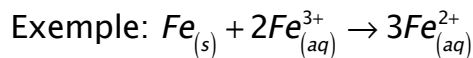
A est incompatible avec elle-même, elle réagit donc selon la réaction: $2 \text{A} \rightarrow \text{Ox} + \text{Red}$. On dit que A se dismute.

Une **dismutation** est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont une seule et même espèce.

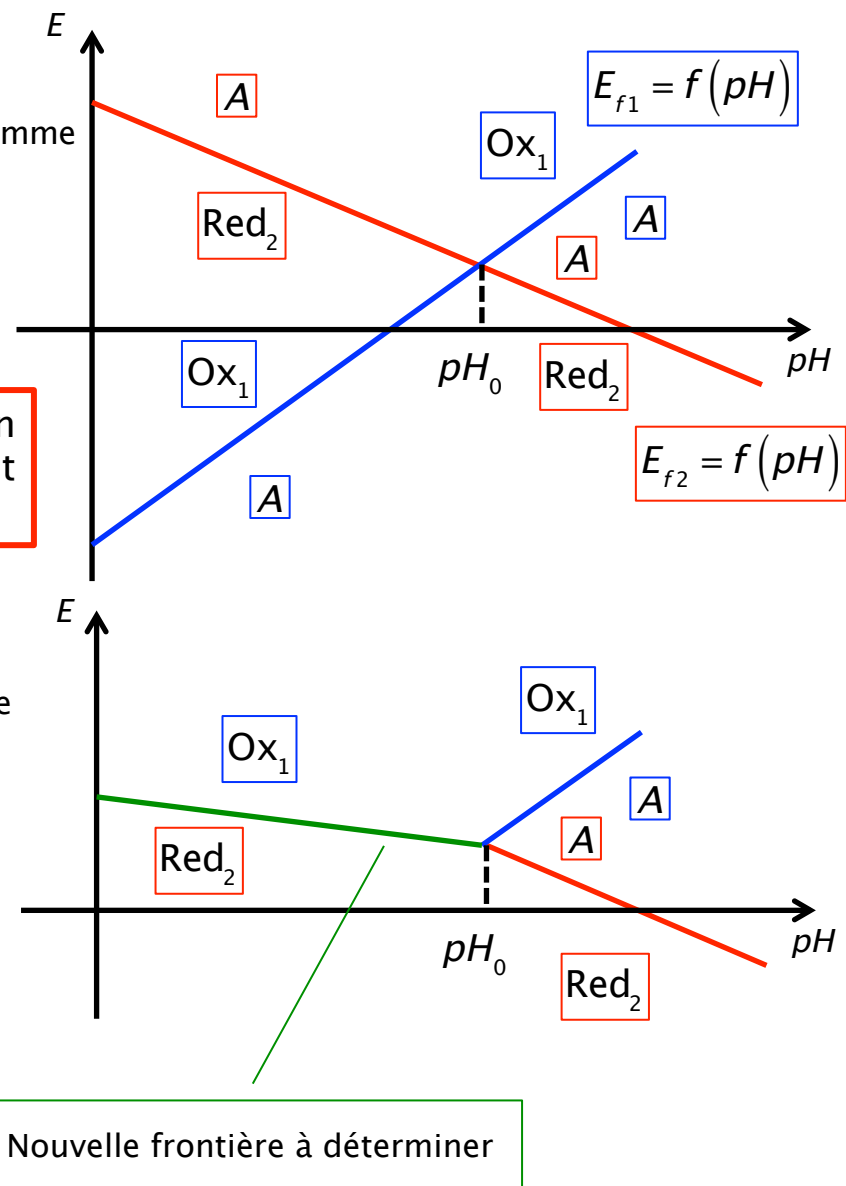
Ainsi dans ce diagramme potentiel-pH, A ne peut plus figurer pour $pH < pH_0$: Ox et Red ont alors une frontière commune, qu'il faut déterminer. Le diagramme prend l'allure représentée ci-contre

☒ Cas de médiamutation

Une **médiamutation** est une réaction d'oxydo réduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont une seule et même espèce.



On parle aussi de antidismutation, rétrodismutation, dédismutation ou amphotérisation,



2-Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH

a) Classement des espèces

⚠ Le programme de PTSI ne vous demande pas de tracer entièrement un diagramme à partir de zéro. Il sera fourni. Il faudra identifier les zones, retrouver les pentes des frontières, l'exploiter... ⚠

- ✓ Classer les différentes espèces contenant l'élément X du diagramme par **nombre d'oxydation croissant de bas en haut**.
- ✓ Identifier les **couples acide-base** et faire apparaître sur un axe horizontal les domaines de prédominance des espèces acides et basiques.
- ✓ Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. Utiliser pour cela les constantes d'équilibre correspondantes :
 - K_a (constante d'acidité) pour les réactions acido-basiques
 - K_s (produit de solubilité) pour les réactions de précipitation

b) Première construction du diagramme

- ✓ **Construire un premier tableau d'espèces prépondérantes** à partir duquel se déduisent les frontières nécessaires à la construction du diagramme.
- ✓ **Numéroter ces différentes frontières**. On aura intérêt à numéroter de bas en haut (sens des n.o. croissants) et de gauche vers la droite (sens des pH croissants).
(Cet ordre permet de corriger rapidement le tableau en cas d'une éventuelle dismutation).
- ✓ **Intervention d'une dismutation (ou d'une médiamutation)**: Rechercher au brouillon l'équation des droites frontières se trouvant le plus à gauche et les tracer afin de remarquer s'il apparaît une dismutation (ou une médiamutation). Dans ce cas, modifier le tableau précédent en conséquence, en faisant apparaître les nouvelles frontières.

c) Tracé du diagramme

- ✓ Déterminer les équations des droites frontières à partir des données thermodynamiques (valeurs des potentiels rédox standards, des pK_a ou des pK_s) et des conventions sur les frontières.

Les droites d'un diagramme potentiel-pH se raccordent **continûment**.

3-Quelques diagrammes potentiel-pH

a) Diagramme potentiel-pH de l'eau

☒ H intervient comme réducteur couple $\frac{H^+_{(aq)}}{n.o(H)=+I} / \frac{H_{2(g)}}{n.o(H)=0}$

Demi-equation rédox: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

A 25°C, relation de Nernst avec sur la frontière $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$:

$$E_{1f} = E_1^\circ (H^+/H_2) + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 = -0,059pH \Rightarrow E_{1f} = -0,059pH$$

☒ O intervient comme oxydant couple $\frac{O_{2(g)}}{n.o(O)=0} / \frac{H_2O_{(l)}}{n.o(O)=-II}$

Demi-equation rédox: $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$

A 25°C, relation de Nernst avec sur la frontière $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$:

$$E_{2f} = E_2^\circ (O_2/H_2O) + \frac{0,059}{4} \log [H^+]^4 \Rightarrow E_{2f} = 1,23 - 0,059pH$$

☒ Analyse

on distingue trois zones:

⇒ Zone de prédominance de l'eau, d'une largeur de 1,23 V, $\forall pH$, domaine compris entre les droites a) et b).

C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau

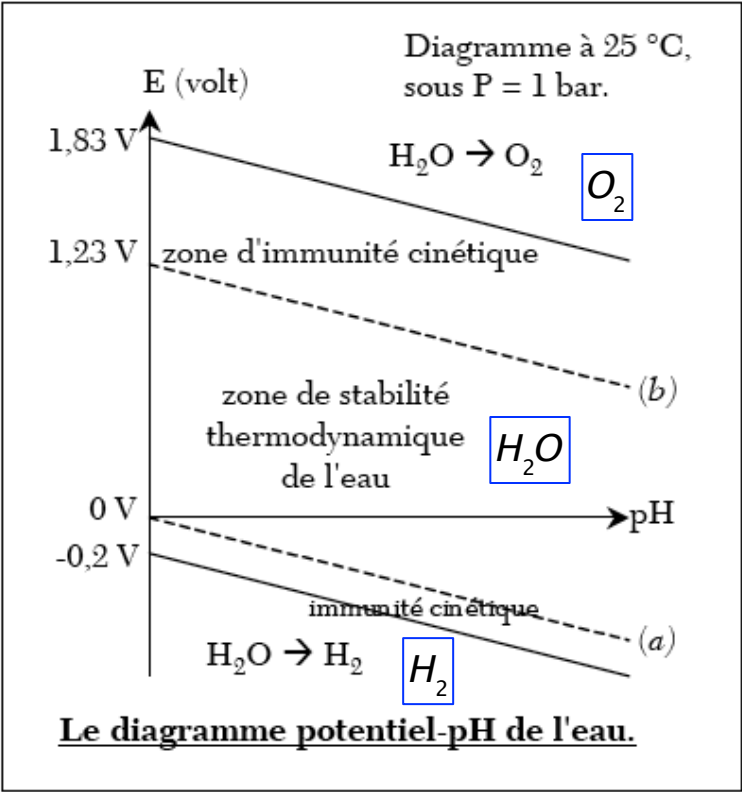
⇒ Au dessus zone de prédominance de O_2

⇒ En dessous zone de prédominance de H_2

Remarque: en réalité, la zone de stabilité couvre une bande plus large, d'environ 2 V, à cause des blocages cinétiques rendant les réactions de décomposition de l'eau très lentes.

★ TRES IMPORTANT car l'eau est le solvant universel.★

!! H^+, OH^- et H_2O correspondent au même degré d'oxydation +I pour H !!



3-Quelques diagrammes potentiel-pH

b) Diagramme potentiel-pH du fer

On cherche a tracer le diagramme simplifié du fer à 25°C
(vous n'aurez jamais à faire cela en entier).

⇒ Espèces à considérer: Fe Fe^{2+} Fe^{3+} $Fe(OH)_{2(s)}$ $Fe(OH)_{3(s)}$

⇒ On prend $C_{tot} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

⇒ Données: $E_1^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$ $E_2^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0,77 \text{ V}$

$$pK_{s1}(Fe(OH)_{3(s)}) = 36 \quad pK_{s2}(Fe(OH)_{2(s)}) = 15$$

☒ Construction du diagramme

⇒ Classement des espèces par état d'oxydation

L'étude est limitée ici aux n.o. 0, + II et + III.

⇒ Recherche des D.P acido-basiques

On cherche le pH de précipitation de chaque hydroxyde :

- Si $Fe(OH)_{2(s)}$ précipite, on a $[Fe^{2+}][OH^-]^2 = K_{s1}$

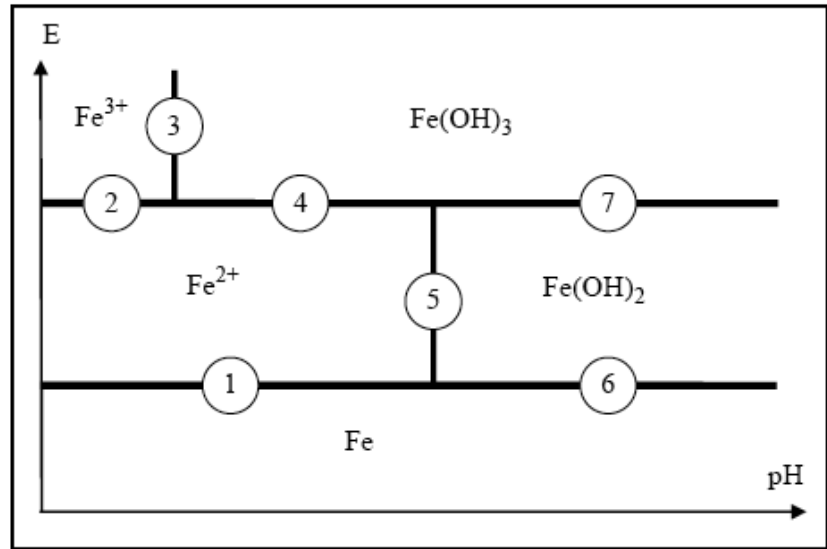
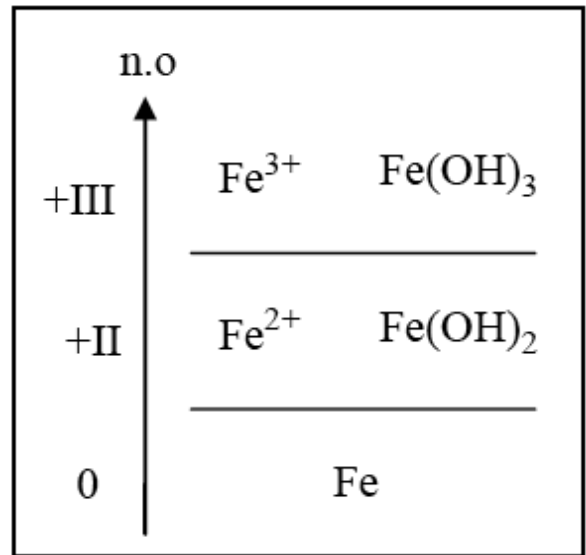
Sur la frontière (entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_{2(s)}$), on fixe $[Fe^{2+}] = C_{tot}$

On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_{2(s)}$: $pH = 7$

- Si $Fe(OH)_{3(s)}$ précipite, on a $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{s2}$

Sur la frontière (entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_{3(s)}$), on fixe $[Fe^{3+}] = C_{tot}$

On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_{3(s)}$: $pH \approx 2,3$



3-Quelques diagrammes potentiel-pH

⇒ Première ébauche avec numérotation des frontières

On superpose les D.P. par n.o. croissants avec les D.P. des équilibres acido-basiques pour obtenir une première ébauche du diagramme potentiel-pH et on numérote les différentes frontières du tableau de façon à identifier les différents couples rédox et acido-basiques à prendre en compte.

On numérote les couples suivant les potentiels ↗ par valeurs de pH ↗ (pour repérer d'éventuelles dismutations et pouvoir modifier le tableau).

⇒ Mise en équation des frontières pour chaque couple

Il n'est pas besoin de déterminer les valeurs des potentiels standard inconnus : il suffit d'exploiter la continuité du diagramme potentiel-pH.

•Ainsi, {4} coupe {2∩3}. On en déduit E_4^0 avec $0,77 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 \times 2,3$ donc $E_4^0 = 1,12 \text{ V}$.

•De même, {6} coupe {1∩5}.

On en déduit $E_6^0 = -0,06 \text{ V}$.

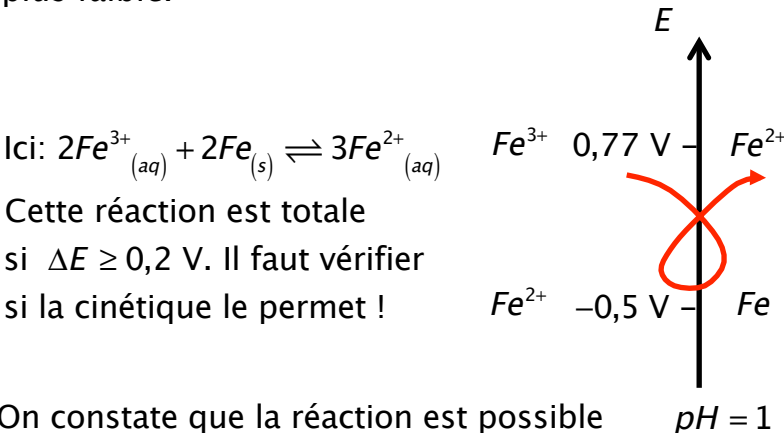
•{7} coupe {4∩5}. On en déduit $E_7^0 = -0,30 \text{ V}$.

Frontière <i>n</i> ^o	Couple	bilan	Équation sur la fron- tière
1	Fe^{2+} / Fe	$Fe + 2e^- = Fe_{(s)}$ $E = E_1^0 + 0,03 \log([Fe^{2+}])$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_1 = -0,47 \text{ V}$
2	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $E = E_2^0 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$	$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ $E_2 = 0,77 \text{ V}$
3	$Fe(OH)_3 / Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}] = C_{tot}$ $pH = 2,3$
4	$Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$	$Fe(OH)_3 + 3H_{aq}^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$ $E = E_4^0 + 0,06 \log\left(\frac{h^3 \times 1}{[Fe^{2+}] \times 1}\right)$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_4 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 pH$
5	$Fe(OH)_2 / Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $pH = 7$
6	$Fe(OH)_2 / Fe$	$Fe(OH)_2 + 2H_{aq}^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O$ $E = E_6^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2 \times 1}{1 \times 1}\right)$	$E_6 = E_6^0 - 0,06 pH$
7	$Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + H_{aq}^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$ $E = E_7^0 + 0,06 \log\left(\frac{h \times 1}{1 \times 1}\right)$	$E_7 = E_7^0 - 0,06 pH$

3-Quelques diagrammes potentiel-pH

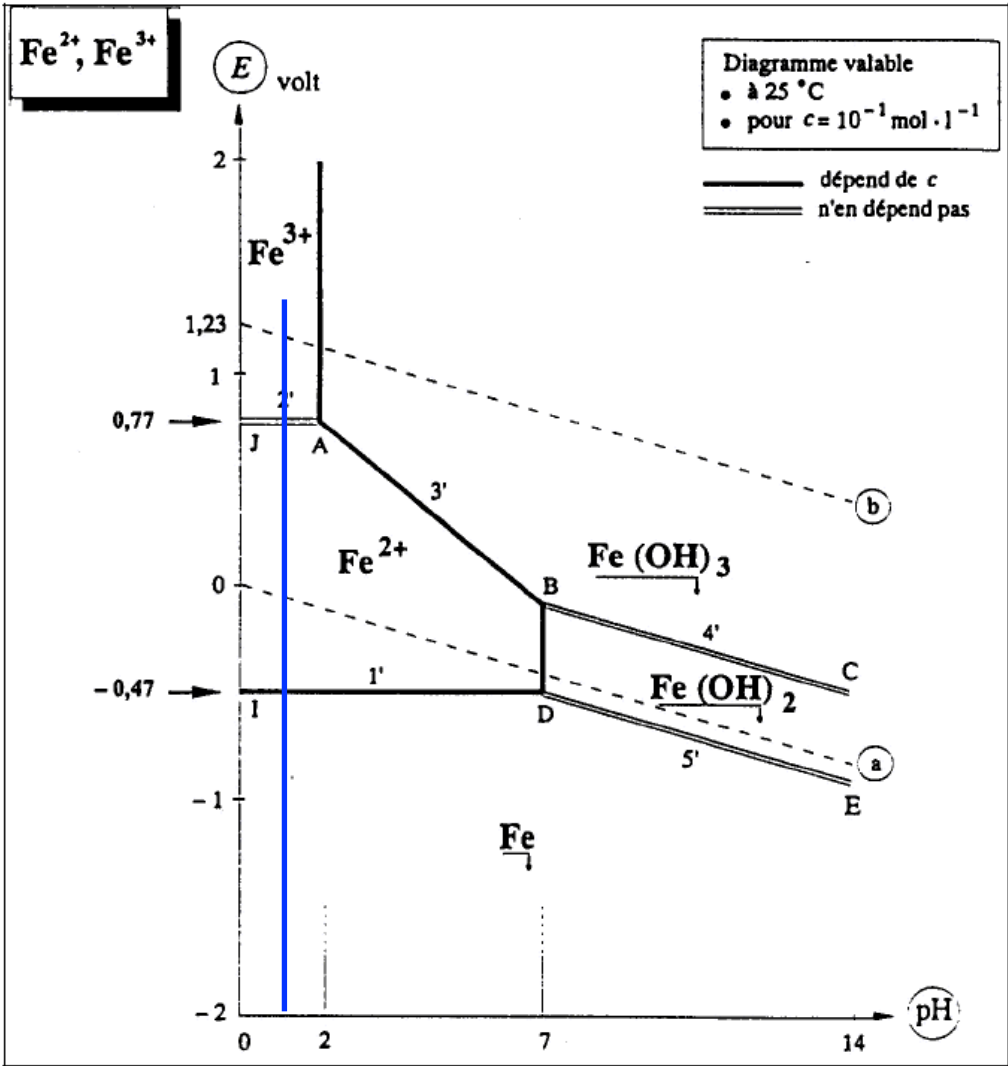
☒ Lecture du diagramme

On fixe par exemple $pH=1$. traçons alors l'axe des potentiels. Il donne le potentiel des couples qui peuvent intervenir à ce pH . Plaçons à gauche les formes oxydées à droite les formes réduites.
Rappel: L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus faible.



On constate que la réaction est possible si les domaines des deux espèces sont disjointes, ce qui est le cas de $\{Fe^{3+} - Fe\}$ et $\{Fe(OH)_3 - Fe\}$.

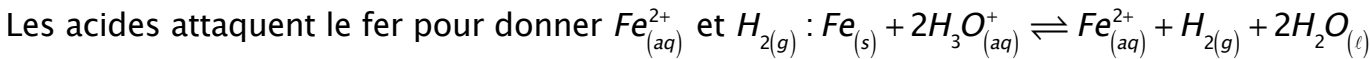
Les espèces considérées étant en solution aqueuse, il faut considérer le diagramme potentiel-pH de l'eau avec les valeurs de pression prises précédemment (1bar).



3-Quelques diagrammes potentiel-pH

☒ L'élément fer en solution aqueuse

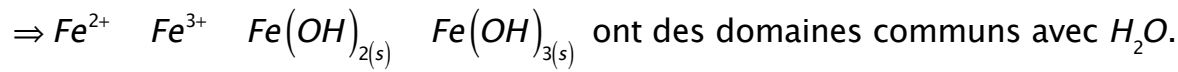
⇒ Le Fe et H_2O ont des domaines disjoints surtout à faible pH



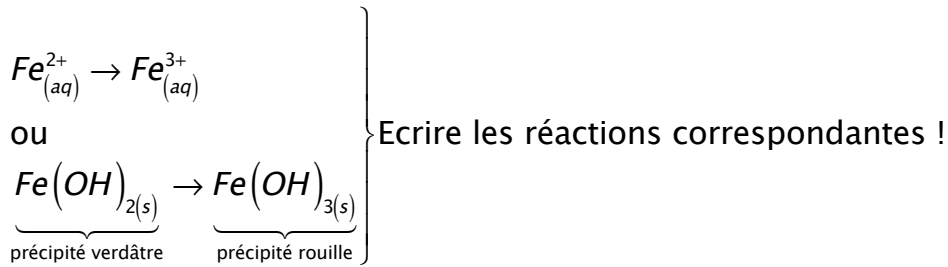
La réaction est totale à pH faible. Le fer peut disparaître entièrement si l'acide est en excès.
Il y a CORROSION du fer.

⇒ Pour un pH neutre ou basique

Les deux courbes sont assez voisines. La réaction, si elle a lieu (problème de cinétique), conduit à un équilibre.
Il se forme $Fe(OH)_{2(s)}$.



Les solutions de fer (II) et de fer (III) sont stables.
Mais alors pourquoi n'arrive-t-on pas à conserver le fer (II) en solution sans précautions ?
 Fe^{2+} et $Fe(OH)_{2(s)}$ ont des domaines disjoints de O_2 qui est évidemment présent dans l'air !
Ils peuvent donc régir et donner :



Remède: clou en fer dans la solutions, pourquoi ?

4-Exercice

Le diagramme potentiel-pH de l'uranium à 298 K pour une concentration des espèces en solution de 1 mol.L⁻¹ tient compte des espèces $U_{(s)}$, $U_{(aq)}^{3+}$, $U_{(aq)}^{4+}$, $UO_{2(aq)}^{2+}$, $U(OH)_{3(s)}$, $U(OH)_{4(s)}$ et $UO_2(OH)_{2(s)}$.

Les droites en pointillés correspondent au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. On donne :

$E^\circ(U^{4+}/U) = -1,51 \text{ V}$, $E^\circ(U^{4+}/U^{3+}) = -0,61 \text{ V}$, $E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+}) = 0,33 \text{ V}$.

$pK_{s1}(U(OH)_3) = 18,5$, $pK_{s2}(U(OH)_4) = 49$ et $pK_{s2}(UO_2(OH)_2) = 24$.

- a) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité.
- b) Calculer le potentiel standard du couple $U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}$ à l'aide du diagramme.
- c) Calculer le pH de la frontière (1)/(2).
- d) Déterminer les pentes des frontières (4)/(6) et (1)/(4).
- e) L'uranium est-il stable en solution aqueuse ?
- f) On ajoute de la soude à une solution de $U_{(aq)}^{4+}$. Que se passe-t-il ?
- g) On ajoute de la soude à une solution de $U_{(aq)}^{3+}$. Que se passe-t-il ?

