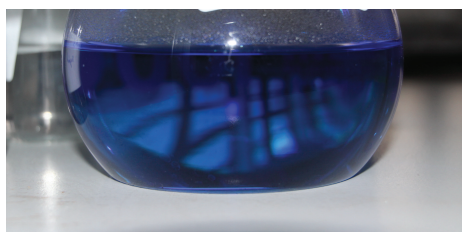


Diagrammes potentiel-pH



	1
1 Conventions et Méthode pour établir les diagrammes potentiel-pH	1
2 Diagramme potentiel-pH de l'eau	4
3 Diagramme potentiel-pH du fer	6
3.1 Données thermodynamiques à 25°C	6
3.2 Etude des différents niveaux d'oxydation du fer	7
3.3 1 ^{re} étape : les frontières qui ne dépendent pas de E - frontières verticales	7
3.4 2 ^e étape : les frontières qui ne dépendent pas du pH - frontière horizontale	8
3.5 3 ^e étape : les frontières manquantes	9
3.6 Exploitation du tracé	11
4 Exploitation des diagrammes : prévision de réaction rédox	13
4.1 Superposition de deux diagrammes	13
4.2 Attribution de domaines	13
4.3 Exemple : Diagramme du cuivre	13
4.4 Exemple : le zinc	15

Si E est le potentiel rédox d'une solution, le but d'un diagramme potentiel-pH relatif à un élément est de déterminer dans le plan (pH, E)

- ◇ les régions où les diverses formes dissoutes de cet élément sont prépondérantes les unes par rapport aux autres.
- ◇ les régions d'existences des précipités éventuels.

Le diagramme va ainsi permettre la prévision **qualitative** de réactions redox dans différents domaines de pH .



Les considérations de ce chapitre reposeront uniquement sur la thermodynamique, on ne prendra pas en compte l'aspect cinétique qui peut grandement modifier les réactions réellement observée !

1. Conventions et Méthode pour établir les diagrammes potentiel-pH

On tracera le diagramme pour une solution contenant initialement C_0 moles d'atomes de l'élément en question par litre sous forme dissoute (avant toute précipitation). Pour trouver l'équation de la frontière relative à deux espèces intervenant dans un couple rédox ou un équilibre, on exprime que :

- les deux espèces sont, sur la frontière, prépondérantes, par rapport à toutes les autres.
- par convention la frontière est définie par :

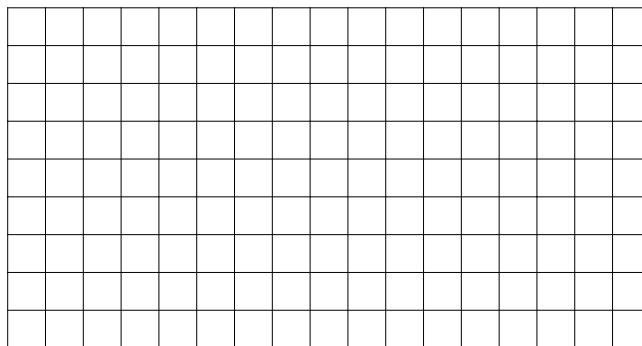
État de l'oxydant ou du réducteur	Définition de la frontière
Les deux sont solubles (en solution)	Egalité des concentrations atomiques sur la frontière. (équirépartition de l'élément).
L'un des deux est solide	Il y a sur la frontière présence de l'espèce solide à l'état de trace (un micro grain). Une telle frontière sépare les régions d'existence et de non-existence de l'espèce solide. La droite frontière est tracée pour une concentration C_0 donnée de l'espèce soluble.
Les deux sont solides	Les deux espèces sont présentes sur la frontière qui limite alors les régions d'existence de chacune des espèces.
L'un des deux est gazeux	La droite frontière est tracée pour une pression de l'espèce gazeuse égale à P_0 .

Il existe d'autres conventions (notamment pour les espèces en solution). C'est particulièrement important quand les espèces n'ont pas la même stœchiométrie. **Il est indispensable de bien lire l'énoncé pour savoir la convention utilisée.** Par exemple :

- égalité des concentrations des espèces en solution impliquées à la frontière (cas usuel). On donne la concentration totale en espèces contenant l'élément considéré.
- il y a autant d'élément sous les deux degrés d'oxydation et la concentration totale de l'élément est donnée.

Application I

Diagramme de prédominance pour une valeur de pH fixée



Application 2

Cas du couple Cu^{2+}/Cu . on note $E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

Déterminer l'équation de la droite frontière entre le domaine de prédominance de Cu^{2+} et celui de Cu en fonction du pH : $E = f(\text{pH})$.

La droite frontière est tracée pour une concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tracer l'allure du diagramme $E - \text{pH}$. Préciser les domaines de prédominances.

.....

.....

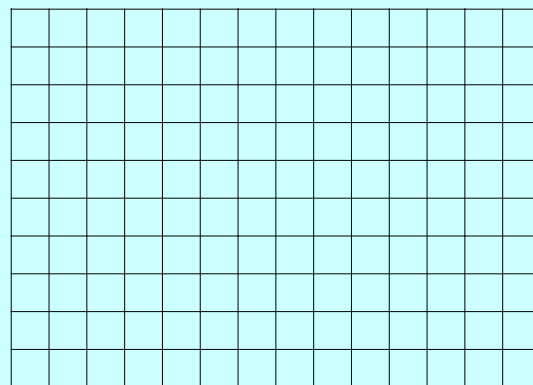
.....

.....

.....

.....

.....



Application 3

Cas du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. On note $E^\circ = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$. Déterminer l'équation de la droite frontière entre les domaines de prédominance en fonction du pH : $E = f(\text{pH})$.

.....

.....

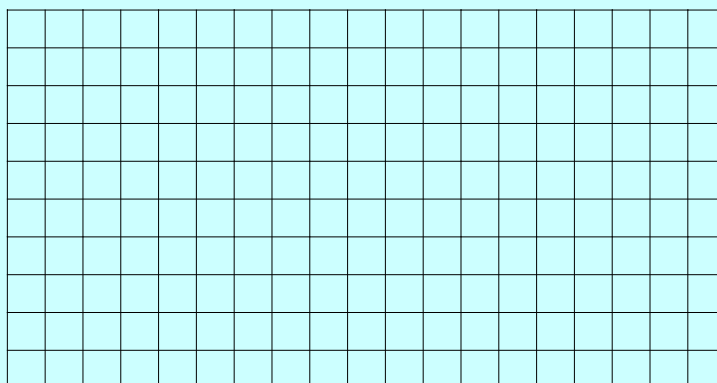
.....

.....

.....

.....

.....



2. Diagramme potentiel-pH de l'eau

Étant donné que toutes les réactions considérées se déroulent en milieu aqueux, il est indispensable d'examiner l'action oxydante ou réductrice de l'eau sur les différentes espèces.

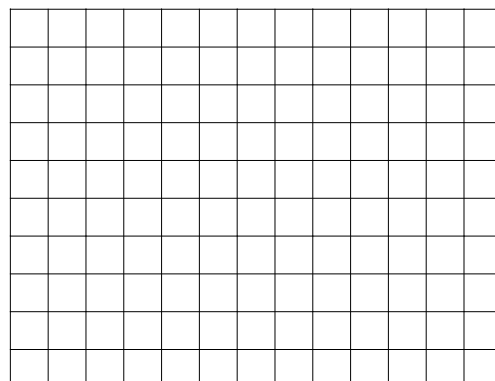
- H_2O oxydant et réducteur.

.....

.....

.....

.....



- Réduction de l'eau $H_3O^+/H_{2(g)}$:

H_2O est réduit en H_2 espèce quasi-insoluble dans l'eau $\Rightarrow$ dégagement de H_2 .

* Demi-équation redox en milieu acide :



Toujours se souvenir que les E° sont définis à $pH = 0$ et que l'écriture de la loi de Nernst se fait à partir de l'équation en milieu acide.

* Formule de Nernst :

.....

.....

.....

* Potentiel à la frontière : $P_{H_2} = 1 \text{ Bar}$

.....

.....

.....

.....

- Oxydation de l'eau $O_{2(g)}/H_2O$:

H_2O est oxydé en O_2 espèce quasi-insoluble dans l'eau $\Rightarrow$ dégagement de O_2 .

* Demi-équation redox en milieu acide :

* Formule de Nernst :

.....

.....

.....

* Potentiel à la frontière : $P_{O_2} = 1 \text{ Bar}$

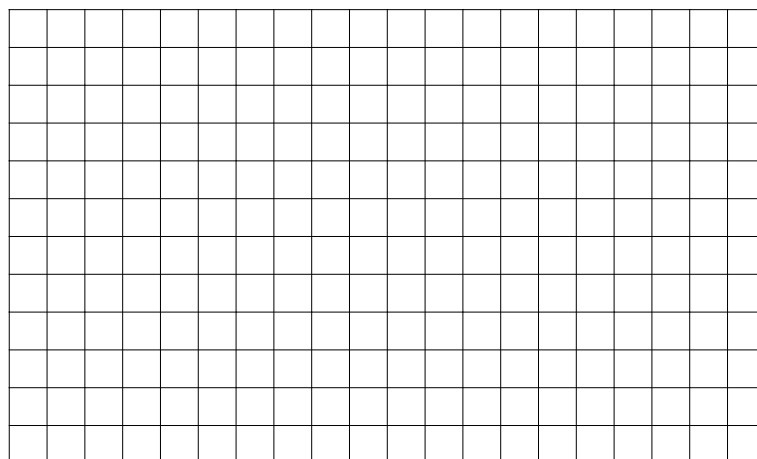
.....

.....

.....

.....

- **Conclusion** : Diagramme complet de stabilité de thermodynamique de l'eau : l'eau est stable entre les deux droites.



En superposant ce diagramme à celui des métaux, on met en évidence la stabilité ou l'instabilité d'un métal ou d'un ion en solutions aqueuse acide ou basique.

- **Interprétation** :

- ◇ Soit un état de la solution représenté par le point
 - Déséquilibre thermodynamique de l'eau avec tendance au dégagement de O_2 .
 - En M , $E(M) > E'_b \Rightarrow P_{O_2} > 1 \text{ Bar}$: impossible.

$\Rightarrow$ Des oxydants tels que Cl_2 , H_2O_2 , MnO_4^- , CrO_7^{2-} oxydent l'eau en O_2 . Ces réactions sont cependant infiniment lentes.
- ◇ Soit un état de la solution représenté par le point : H_2O est stable thermodynamique vis à vis de O_2 et de H_2 .
- ◇ Soit un état de la solution représenté par le point : H_2O thermodynamiquement instable avec dégagement de H_2 .

$\Rightarrow$ Les métaux tels que Al , Zn , Fe réduisent H_2O en H_2 .

Stabilité thermodynamique des oxydants et réducteurs dans l'eau :

• Réducteurs forts

Les réducteurs forts, dont le point figuratif dans le plan (E, pH) se situe au-dessous de la droite limitant le couple H_2O/H_2 ne peuvent exister dans l'eau. On citera par exemple le cas des métaux alcalins dont le sodium : $E_{Na^+/Na}^o = -2,71 \text{ V}$.

• Oxydants forts

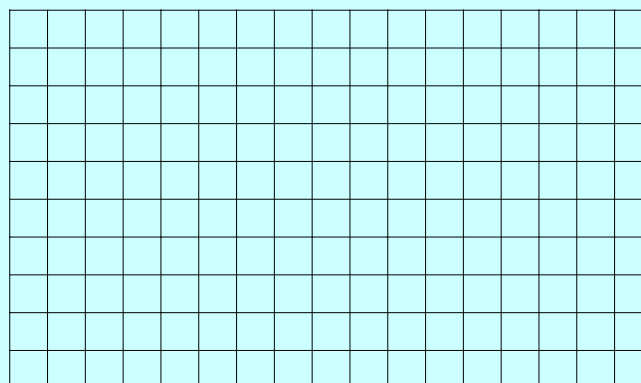
Les oxydants forts, dont le point figuratif dans le plan (E, pH) se situe au-dessus de la droite limitant le couple O_2/H_2O ne peuvent exister dans l'eau. On citera par exemple le cas du permanganate : $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^o = 1,51 \text{ V}$

Immunité cinétique de l'eau

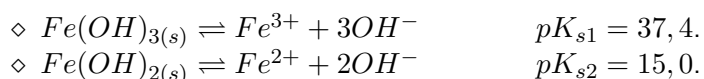
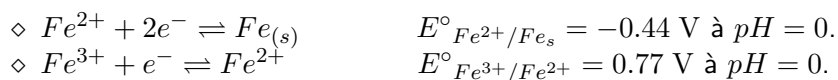
On peut conserver en solution aqueuse des oxydants et des réducteurs imposants des potentiels redox supérieurs ou inférieurs à ceux des droites frontières.

- ◇ Les réactions qui devraient se produire d'un point de vue thermodynamique sont infiniment lentes.
- ◇ les états correspondants sont dits métastables : l'apparente stabilité est uniquement due à un blocage cinétique.

.....

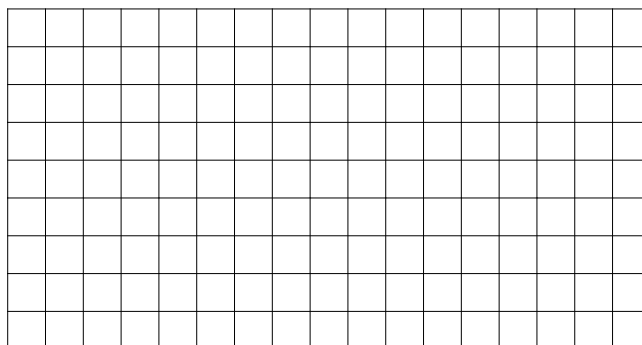
**3. Diagramme potentiel-pH du fer**

Pour ce diagramme on ne considère que les trois degrés d'oxydation 0, II et III. Par ailleurs, on ne considère que les 5 espèces suivantes : Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

3.1. Données thermodynamiques à 25°C

Le diagramme sera établi pour une concentration totale en ions fer soluble égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

3.2. Etude des différents niveaux d'oxydation du fer



3.3. 1^{re} étape : les frontières qui ne dépendent pas de E - frontières verticales

Comme chaque ion du fer peut donner l'hydroxyde correspondant, il faut d'abord déterminer les pH d'apparition des hydroxydes correspondants :

♦ **Couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{3+}$:**

Le premier grain de $Fe(OH)_3(s)$ apparaît à partir d'une solution à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} . sur la frontière :

* $[Fe^{3+}]_f = \dots\dots$

* Réaction :

* Constante de solubilité : $K_{s1} = \dots\dots\dots$

.....

* pH à la frontière :

♦ **Couple $Fe(OH)_2(s)/Fe^{2+}$:**

Le premier grain de $Fe(OH)_2(s)$ apparaît à partir d'une solution à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} . sur la frontière :

* $[Fe^{2+}]_f = \dots\dots$

* Réaction :

* Constante de solubilité : $K_{s2} = \dots\dots\dots$

.....

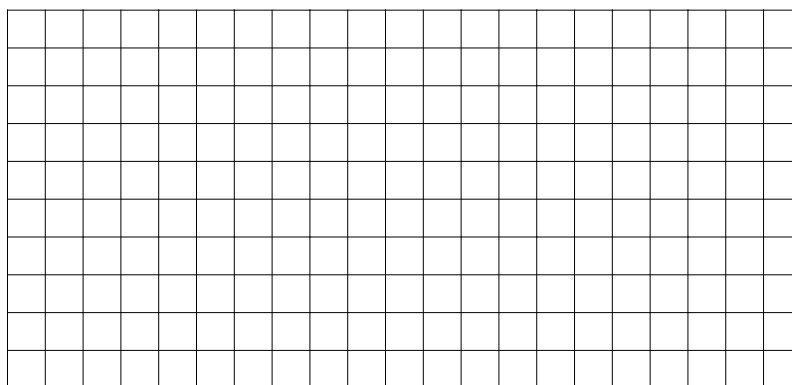
.....

.....

.....

* pH à la frontière :

- ◇ **Conclusion** : On regroupe ces valeurs pour avoir une allure générale du diagramme afin de mettre en évidence les autres frontières à déterminer $\Rightarrow$ Diagramme Primitif



3.4. 2^eétape : les frontières qui ne dépendent pas du pH - frontière horizontale

◇ **Frontière $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$** : $\dots \leq \text{pH} \leq \dots$

* Demi-réaction :

* Formule de Nernst :

* Frontière : équirépartition $\Rightarrow$

* Potentiel Frontière :

.....

.....

.....

◇ **Frontière Fe^{2+}/Fe** : $\dots \leq \text{pH} \leq \dots$

* Demi-réaction :

* Formule de Nernst :

* Frontière : $[\text{Fe}^{2+}] = \dots$

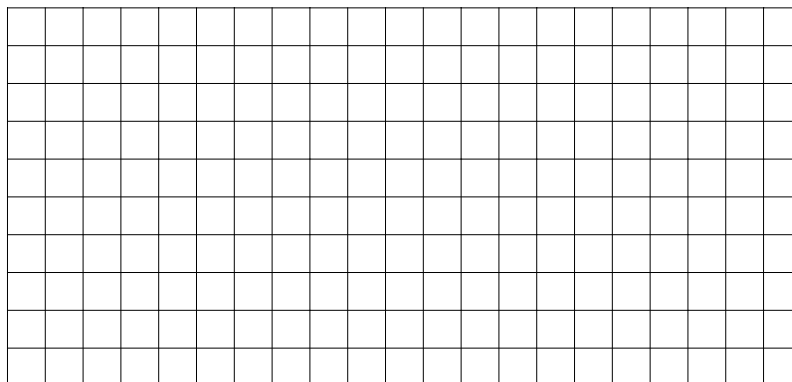
* Potentiel Frontière :

.....

.....

.....

- ◇ **Conclusion** : On regroupe ces valeurs pour affiner l'allure du diagramme afin de préciser les autres frontières à déterminer.



3.5. 3^eétape : les frontières manquantes

- ◇ **Frontière** $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}^{2+}$: $\leq \text{pH} \leq$

* Demi-réaction :

* Formule de Nernst :

* Frontière : $[\text{Fe}^{2+}] = \dots$

* Potentiel Frontière :

.....

.....

.....

Le potentiel $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}^{2+}}$ est déterminé par continuité en $\text{pH} = 2.2$.

.....

.....

.....

.....

- ◇ **Frontière** Fe^{2+}/Fe : $\leq \text{pH} \leq$

⇒ inchangé :

$$E'_f = -0.50 \text{ V}$$

◇ **Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$:** $\text{pH} \geq \dots\dots$

* Demi-réaction :

* Formule de Nernst :

* Potentiel Frontière :

.....
.....
.....

Le potentiel $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}}$ est déterminé par continuité en $\text{pH} = 7.5$.

.....
.....
.....
.....

◇ **Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}$:** $\text{pH} \geq \dots\dots$

* Demi-réaction :

* Formule de Nernst :

* Potentiel Frontière :

.....
.....
.....

Le potentiel $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}_{(s)}}$ est déterminé par continuité en $\text{pH} = 7.5$.

.....
.....
.....
.....

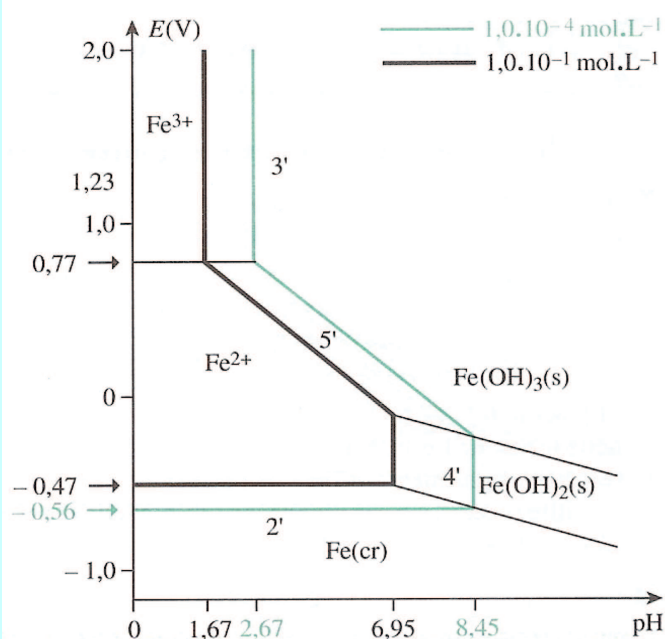
◇ **Conclusion** : Diagramme complet

Ce diagramme montre clairement les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , ainsi que les domaines d'existence des trois solides : Fe , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.



Influence des concentrations

Si on modifie la convention de tracé, en modifiant par exemple la concentration de travail, cela décale le diagramme comme le montre le tracé suivant :



3.6. Exploitation du tracé

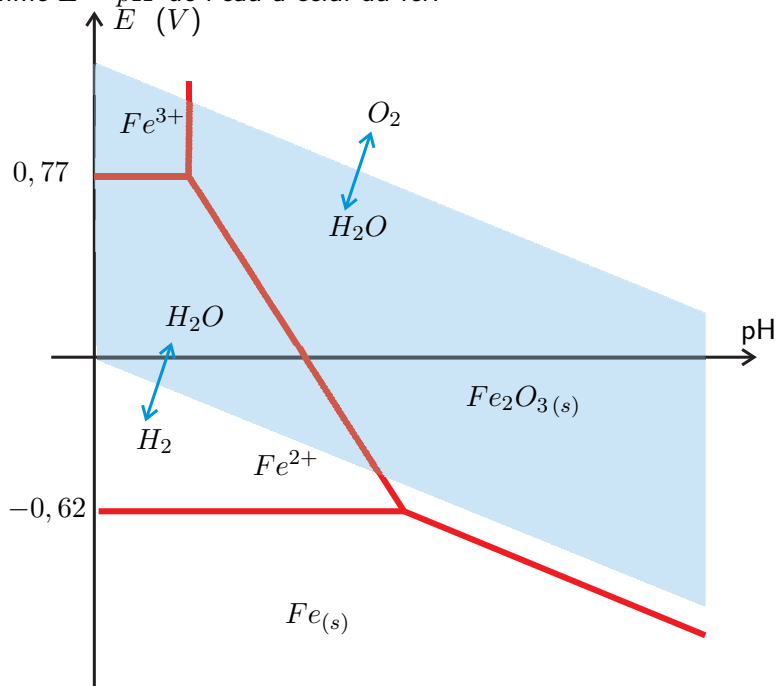
3.6.1. Stabilité des différentes espèces relatives à Fe

Les 5 espèces présentent des domaines de prédominance ou d'existence propres.

- chacune de ces espèces prise séparément est stable.
- le degré d'oxydation $+II$ ne se dismute pas quel que soit le pH .

3.6.2. Stabilité des solutions aqueuses

On superpose le diagramme $E - pH$ de l'eau à celui du fer.



- ◇ Le Fer $Fe(s)$ a un domaine d'existence complètement disjoint du domaine de stabilité de l'eau H_2O . Il se situe dans le domaine où H_2O est oxydant.
 → une lame de fer plongée dans l'eau s'oxyde.
 La forme oxydée dépend du pH et éventuellement de la présence de O_2 dissout.
- ◇ les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} les hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ ont des domaines de stabilité qui recouvrent partiellement celui de l'eau. Les solutions aqueuses obtenues par dissolution de sels Fe^{II} ou Fe^{III} sont stables.
- ◇ En revanche en présence de O_2 dissout, Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ sont oxydés en Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ suivant la valeur du pH .

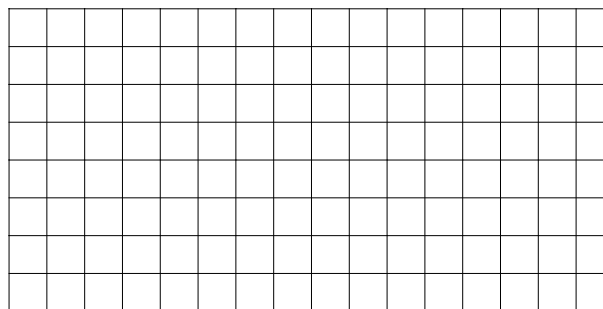
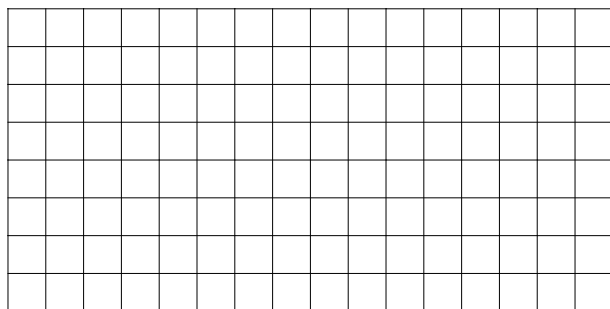
4. Exploitation des diagrammes : prévision de réaction rédox

4.1. Superposition de deux diagrammes

- ◇ **Rappel** : La réaction naturelle qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus élevé, avec le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus faible.



- ◇ **Prévision de réactions** : La méthode précédente peut être généralisée à n'importe quels couples. **Deux espèces ne peuvent coexister que si elles ont un domaine commun.**



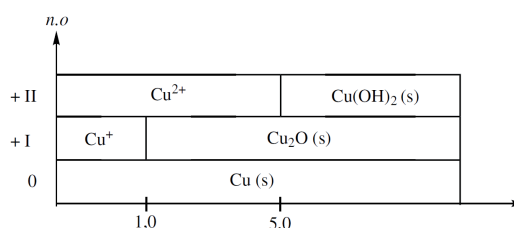
4.2. Attribution de domaines

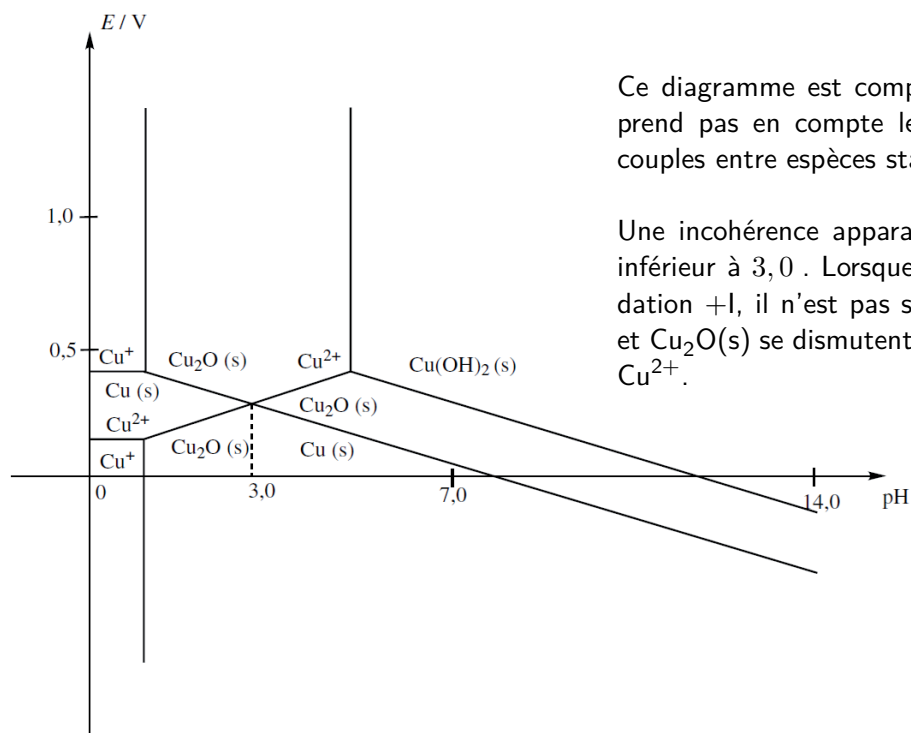
Lorsque l'énoncé fournit le diagramme potentiel-pH, il faut souvent commencer par attribuer les différentes zones de prédominance / existence. Cela peut se faire en général assez rapidement à partir des quelques principes suivants :

- Lorsque l'on traverse une frontière verticale, on reste à l'intérieur d'un même degré d'oxydation. Les espèces aux bas pH correspondent aux espèces acides et celles aux forts pH aux espèces basiques ou riches en ions comme les hydroxydes par exemple.
- Lorsque l'on traverse une frontière "horizontale", on change de degré d'oxydation. Les degrés d'oxydation les plus élevés (oxydants) correspondent aux fortes valeurs de potentiel et les degrés d'oxydation les plus faibles (réducteurs) correspondent aux faibles valeurs de potentiel.

4.3. Exemple : Diagramme du cuivre

On trace le diagramme potentiel-pH pour le cuivre en appliquant la même méthode que pour le diagramme du fer.

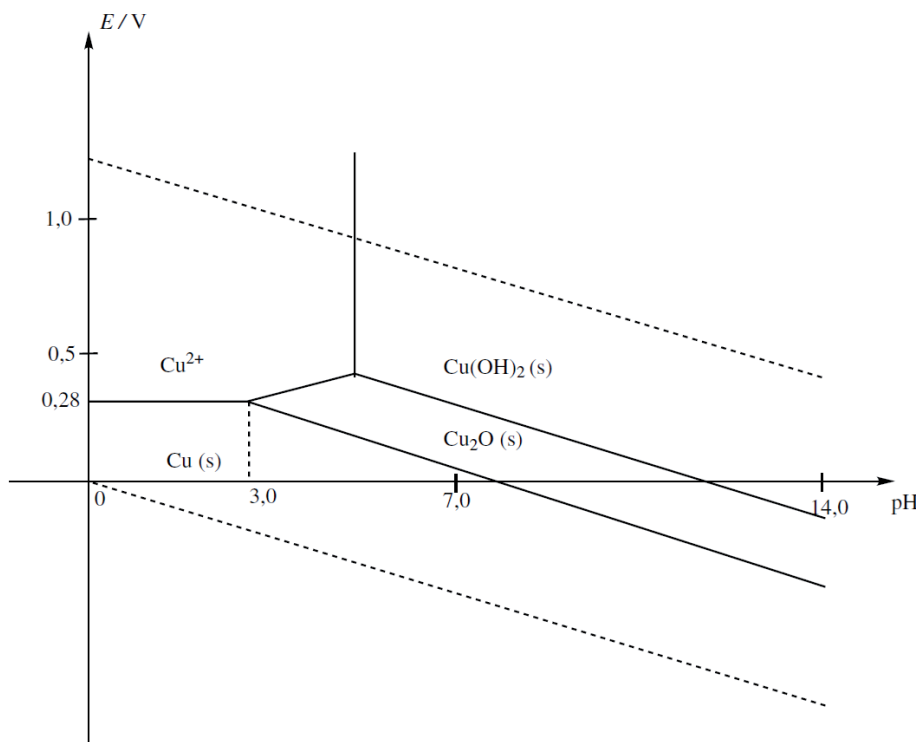




Ce diagramme est compliqué et doit être simplifié car il ne prend pas en compte les « bons couples », c'est-à-dire les couples entre espèces stables.

Une incohérence apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3,0. Lorsque l'élément cuivre a le nombre d'oxydation +I, il n'est pas stable dans ce domaine de pH : Cu^+ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ se dismutent pour fournir cuivre solide et des ions Cu^{2+} .

Tracé définitif :

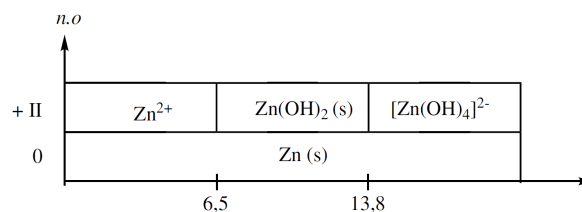


La lecture du diagramme identifie une zone commune de stabilité pour la cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi le cuivre (même placé en milieu acide) n'est pas attaqué par l'eau et ne conduit pas à un dégagement de dihydrogène (comme dans le cas du fer ou du zinc).

Le cuivre est attaqué par l'acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et conduit à un dégagement de monoxyde d'azote (NO). La situation diffère des autres cas (fer, zinc) car l'agent oxydant n'est pas H^+ mais NO_3^- . Le cuivre est un métal notablement moins réducteur que de nombreux métaux usuels (fer, aluminium) en milieu humide. Il peut par exemple être utilisé en plomberie.

4.4. Exemple : le zinc

On trace le diagramme potentiel-pH pour le cuivre en appliquant la même méthode que pour le diagramme du fer.



La superposition du diagramme potentiel-pH du zinc ($C_{tra} = 0,010 \text{ mol/L}$) et celui de l'eau nous indique que le zinc métallique est oxydé par l'eau.

Le procédé d'hydrométallurgie du zinc consiste à réduire électrolytiquement l'oxyde de zinc (II) en zinc métallique après avoir éliminé les principales impuretés métalliques .

