

DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

Sauf mention contraire on se place à 25°C : $RT \ln 10 / F = 0,06 \text{ V}$.

1. Domaines de prédominance et d'existence:

On va ici tracer des domaines de prédominance uniaxe, en potentiel ou en pH.

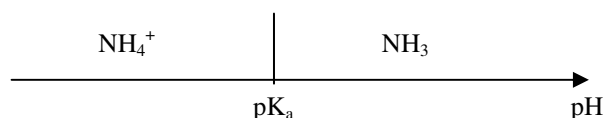
Définition : Une espèce A est prédominante devant une espèce B si $[A] > [B]$.

1.1. Espèces toutes en solution :

Exemple 1 : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+])$.

Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, $[\text{NH}_3] > [\text{NH}_4^+]$: domaine de prédominance de NH_3 .

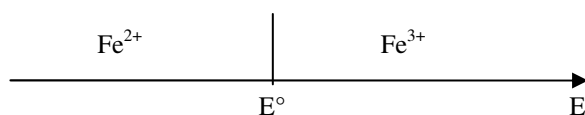
Si $\text{pH} < \text{pK}_a$, $[\text{NH}_3] < [\text{NH}_4^+]$: domaine de prédominance de NH_4^+ .



Exemple 2 : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $E = E^\circ + 0,06 \log([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$.

Si $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$, $E > E^\circ$: domaine de prédominance de Fe^{3+} .

Si $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$, $E < E^\circ$: domaine de prédominance de Fe^{2+} .



Exemple 3 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ dans une solution à $\text{pH} = 0$.

$$E = E^\circ + 0,01 \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2) = E^\circ + 0,01 \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

On ne peut plus se contenter de comparer $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ et $[\text{Cr}^{3+}]$ pour attribuer les domaines de prédominance, même en fixant le pH.

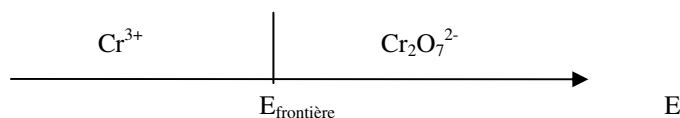
Convention : la frontière limitant les domaines de prédominance entre deux solutés est telle que : $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = C$, C étant une concentration arbitrairement fixée.

Dans notre exemple, sur la frontière :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ - 0,01 \log C = E^\circ - 0,01 \log C ;$$

- si $E > E_{\text{frontière}}$ on est dans le domaine de prédominance de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; l'oxydant est prédominant :

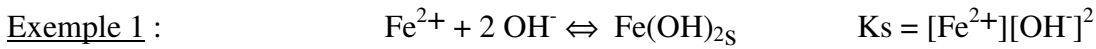
- si $E < E_{\text{frontière}}$ on est dans le domaine de prédominance de Cr^{3+} ; le réducteur est prédominant :



Remarque : on peut rencontrer une **autre convention** : sur la frontière limitant les deux domaines de prédominance on a **équirépartition de l'élément**, cet élément se trouvant en concentration totale C arbitraire.

Cette convention n'est applicable que si n'existe pas de phase condensée. On l'évitera.

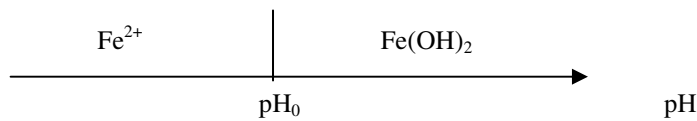
1.2. Une phase condensée :



Avec une concentration initiale en fer C_0 fixée, on calcule le pH de précipitation par $[OH^-]_{pré}^2 = K_s / C_0$.
On en déduit un pH de précipitation pH_0 .

Si $pH < pH_0$, il n'y a pas de solide précipité : domaine d'existence du soluté seul.

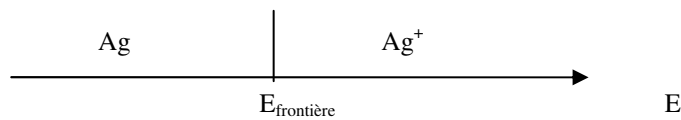
Sinon $K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2$ il y a coexistence de Fe^{2+} et de $Fe(OH)_2$, le précipité étant très prédominant car en général $K_s \ll 1$; on est dans le domaine d'existence du précipité.



Choisissons une concentration totale en argent dans la solution $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; on a alors pour cette concentration :

$$E(C) = E_{frontière} = 0,80 + 0,06 \cdot \log 10^{-2} = 0,68 \text{ V.}$$

- si $E > 0,68 \text{ V}$ tout l'argent est sous forme dissoute ; Ag^+ , l'oxydant prédomine ;
- si $E < 0,68 \text{ V}$ on a alors $[Ag^+] < C$; le réducteur Ag prédomine .



La frontière limitant le domaine d'existence d'un solide est telle que $[] = C$, C étant une concentration arbitrairement fixée.

2. Tracé du diagramme potentiel-pH du zinc :

La méthode est identique à celle utilisée pour les diagrammes d'Ellingham.

1°) On recense toutes les espèces à considérer et on les classe selon leur n.o.

Pour le zinc : Zn_s , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2s$ (précipité blanc), $Zn(OH)_4^{2-}$ (complexe ion zincate).

Les données thermodynamiques sont fournies :

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V} ; pK_s(Zn(OH)_2s) = 16 ; \log \beta_4 = 15,5 \text{ pour l'ion zincate .}$$

2°) On choisit une convention : on choisit pour toutes les espèces dissoutes $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les frontières.

3°) On cherche les frontières et on trace les domaines de prédominance (ou d'existence) des espèces correspondant à un même degré d'oxydation : ce seront des frontières en pH.

a) **degré 0** : une seule espèce : Zn : pas de problème ;

b) **degré 2**, trois espèces : Zn^{2+} , $\text{Zn(OH)}_2\text{s}$ et Zn(OH)_4^{2-} .

Pour l'équilibre $\text{Zn(OH)}_2\text{s} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16}$.

On en déduit $\text{pH}_{\text{lim}} = 7,0$.

Si $\text{pH} \geq 7,0$: $\text{Zn(OH)}_2\text{s}$ est prédominant ;

Si $\text{pH} \leq 7,0$: Zn^{2+} est prédominant (en fait pas de Zn(OH)_2)

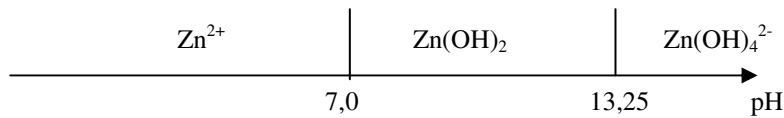
\Rightarrow **frontière verticale à $\text{pH} = 7,0$** délimitant les deux domaines.

Pour l'équilibre $\text{Zn(OH)}_2\text{s} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ $K = \beta_4 \cdot K_s = 10^{-0.5}$.

On en déduit $\text{pH}_{\text{lim}} = 13,25$.

\Rightarrow **frontière verticale à $\text{pH} = 13,25$** délimitant les deux domaines.

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant :



4°) Tracé des frontières de potentiel : diagramme potentiel-pH :

On considère les couples rédox de **n.o. voisins**, en partant du n.o. le plus petit (on pourrait partir du no le plus grand).

On va ici étudier les couples rédox relatifs aux degrés 0 et II.

Pour chaque couple de degrés, il faut considérer l'espèce prédominante selon le pH.

a) $\text{pH} \leq 7,0$:

Les espèces à considérer sont Zn_s et Zn^{2+} .

$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Zn}_\text{s}$ $E = E^\circ + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}]$.

avec $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière ;

d'où $E = -0,76 + 0,03 \log 0,01 = -0,82 \text{ V} \Rightarrow$ **frontière horizontale à $E = -0,82 \text{ V}$.**

b) $7,0 \leq \text{pH} \leq 13,25$

Les espèces à considérer sont Zn_s et $\text{Zn(OH)}_2\text{s}$.

$\text{Zn(OH)}_2\text{s} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Zn}_\text{s} + 2\text{OH}^-$

$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2\text{s} / \text{Zn}_\text{s}) - 0,03 \log [\text{OH}^-]^2$

$$= E^\circ(\text{Zn(OH)}_2\text{/Zn}_s) - 0,03 \log (K_e / [\text{H}^+]^2).$$

$$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2\text{/Zn}_s) - 0,03 \log (K_e) - 0,06 \text{ pH. soit } E = \text{Cte} - \mathbf{0,06 \text{ pH}}.$$

Attention: $E^\circ(\text{Zn(OH)}_2\text{/Zn}_s) \neq E^\circ(\text{Zn}^{2+}\text{/Zn}) !$

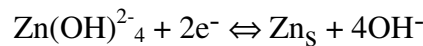
Cependant il n'est pas utile de le calculer, le tracé s'effectuant par continuité à $\text{pH} = 7,5$, car **le potentiel est une fonction continue du pH.**

$$\mathbf{A \text{ pH} = 7,0 : E = -0,82 = \text{Cte} - 0,06 * 7,0 \Rightarrow \text{Cte} = -0,4 \text{ V}}$$

Sous la frontière entre ces deux degrés, on peut donc effacer la portion de verticale $\text{pH} = 7,0$.

b) $13,25 \leq \text{pH} :$

Les espèces à considérer sont Zn_s et Zn(OH)_4^{2-} .



$$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}_s) + 0,03 \log([\text{Zn(OH)}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]^4)$$

avec $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière;

$$\text{soit } E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}_s) + 0,03 \log(0,01) + 0,03 \log ([\text{H}^+] / K_e)^4$$

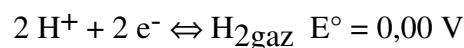
$$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}_s) - 0,06 - 0,12 \log (K_e) - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{soit } E = \mathbf{\text{Cte} - 0,12 \text{ pH}}.$$

3. Domaine de stabilité de l'eau :

On trace en général sur les diagrammes potentiel-pH le domaine de stabilité de l'eau, qui est souvent le solvant. Pour cela on étudie les couples rédox faisant intervenir H_2O .

Couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz})$:



$$E = E^\circ + 0,06 \log [\text{H}^+] - 0,03 \log(p(\text{H}_2) / P^\circ) .$$

Convention : la frontière limitant les domaines de prédominance entre un soluté et un gaz est telle que $p(\text{gaz}) = P$, P étant une pression arbitrairement fixée. On choisit en général $P = 1 \text{ bar}$.

Conventions : pour O_2 et H_2 : $P = 1 \text{ bar}$.

$$\text{On a donc} \quad E_{\text{frontière}} = E^\circ + 0,06 \log [\text{H}^+] - 0,03 \log(P / P^\circ) .$$

Si $E > E_{\text{frontière}}$, on est dans le domaine de prédominance de H^+ ;

Si $E < E_{\text{frontière}}$, on est dans le domaine de prédominance de H_2 .

Couple $\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}$:



4. Utilisation des diagrammes potentiel-pH.

4.1. L'utilisation est basée sur la règle du « gamma » :

un oxydant peut oxyder tout réducteur dont la droite d'équilibre se trouve au-dessous de la sienne.

La constante de réaction sera d'autant plus grande que les droites sont éloignées.

Remarque : si les droites sont proches, la règle doit être appliquée avec prudence : en toute rigueur c'est l'affinité qui permet de trancher quant au sens de déplacement d'une réaction.

Autre critère : deux espèces ne peuvent coexister que si leurs domaines de prédominance présentent une partie commune.

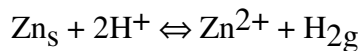
4.2. Application au diagramme du zinc :

a) Stabilité des différentes espèces du zinc :

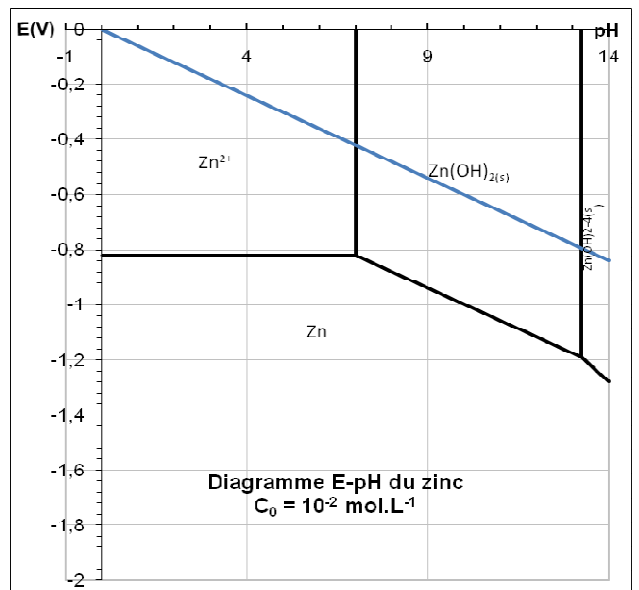
- L'ion Zn^{2+} ne peut exister qu'en milieu acide.
- L'ion $Zn(OH)_4^{2-}$ ne peut exister qu'en milieu très basique.
- Le métal zinc peut exister à tout pH.

b) Stabilité dans l'eau :

- Le zinc au degré II est stable dans l'eau à tout pH.
- Le zinc métallique est oxydé en milieu acide selon le bilan :



- En présence de dioxygène, seul le zinc II est stable ; le métal zinc s'oxyde.



Annexe : tracé du diagramme potentiel-pH du fer.

1°) On recense toutes les espèces à considérer et on les classe selon leur n.o.

Pour le fer : Fe_s , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ (précipité verdâtre), $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ (précipité rouille).

Remarque : Fe^{3+} est en solution aqueuse complexé par H_2O en $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, qui lui donne une couleur rouille clair, Fe^{2+} est complexé en $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, qui lui donne une couleur vert clair.

Les données thermodynamiques sont fournies :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s) = -0,44 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15 ; pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38.$$

2°) On choisit une convention : on choisit pour toutes les espèces dissoutes $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les frontières.

3°) On trace les domaines de prédominance (ou d'existence) des espèces correspondant à un même degré d'oxydation (diagramme 1).

3.1. **degré 0**, une seule espèce : pas de problème ;

3.2. **degré 2**, deux espèces : Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$.

Pour l'équilibre $\text{Fe}(\text{OH})_{2s} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15}$.

On en déduit $\text{pH}_{\text{lim}} = 7,5$.

Si $\text{pH} \geq 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ est prédominant ;

Si $\text{pH} \leq 7,5$: Fe^{2+} est prédominant (en fait pas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$)

\Rightarrow **frontière verticale à $\text{pH} = 7,5$ délimitant les deux domaines.**

3.3. **degré 3**, deux espèces également : Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$.

Pour l'équilibre $\text{Fe}(\text{OH})_{3s} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-38}$.

On en déduit $\text{pH}_{\text{lim}} = 2,0$.

Si $\text{pH} \geq 2,0$: $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ est prédominant ;

Si $\text{pH} \leq 2,0$: Fe^{3+} est prédominant \Rightarrow **frontière verticale à $\text{pH} = 2,0$ délimitant les deux domaines.**

4°) Tracé du diagramme potentiel-pH :

On considère les couples rédox de n.o. voisins , en partant du n.o. le plus petit (on pourrait partir du n.o. le plus grand).

On va ici étudier les couples rédox relatifs aux degrés 0 et II, puis on étudiera les couples rédox des degrés II et III. Le diagramme sera alors fini.

Pour chaque couple de degrés, il faut considérer l'espèce prédominante selon le pH.

4.1 Degrés 0/II :

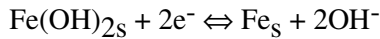
- Pour $\text{pH} \leq 7,5$, les espèces à considérer sont Fe_s et Fe^{2+} .

$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Fe}_s$ $E = E^\circ + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$.

avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière ;

d'où $E = -0,44 + 0,03 \log 0,01 = -0,50 \text{ V} \Rightarrow$ **frontière horizontale à $E = -0,50 \text{ V}$.**

- Pour $\text{pH} \geq 7,5$, les espèces à considérer sont Fe_s et $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$.



$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s) - 0,03 \log [\text{OH}^-]^2$$

$$= E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s) - 0,03 \log (K_e / [\text{H}^+]^2).$$

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s) - 0,03 \log (K_e) - 0,06 \text{pH. soit } E = \text{Cte} - 0,06 \text{pH.}$$

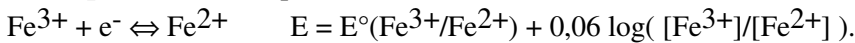
Attention: $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s) \neq E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s)$!

Cependant il n'est pas utile de le calculer, le tracé s'effectuant par continuité à $\text{pH} = 7,5$.

Sous la frontière entre ces deux degrés, on peut donc effacer la portion de verticale $\text{pH} = 7,5$ car Fe_s est prédominant, et la verticale $\text{pH} = 2,0$ relative au degré III.

4.2 Degrés II/III :

- Pour $\text{pH} \leq 2,0$, les espèces à considérer sont Fe^{2+} et Fe^{3+} .

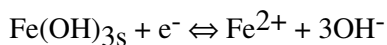


avec $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière ;

$$\text{d'où } E = 0,77 + 0,03 \log 1 = 0,77 \text{ V.}$$

On trace donc une frontière horizontale à $E = 0,77 \text{ V}$ jusqu'à $\text{pH} = 2,0$.

- Pour $7,5 \geq \text{pH} \geq 2,0$, les espèces à considérer sont Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$.



On calcule sur la frontière:

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log([\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$$

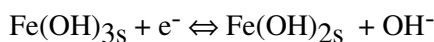
avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière ;

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log 0,01 + 0,18\text{p}K_e - 0,18\text{pH.}$$

$$\text{soit } E = \text{cte} - 0,18\text{pH (en V).}$$

On trace cette droite par continuité à $\text{pH} = 2,0$.

- Pour $\text{pH} \geq 7,5$, les espèces à considérer sont $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$.



On calcule sur la frontière:

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}(\text{OH})_{2s}) - 0,06 \log([\text{OH}^-])$$

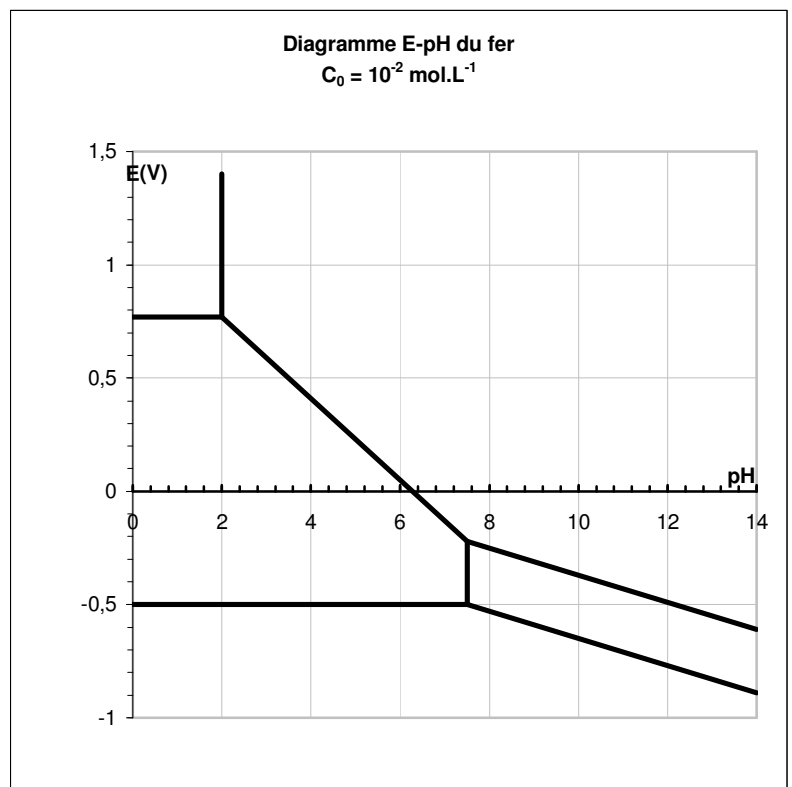
$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}(\text{OH})_{2s}) + 0,06 \text{p}K_e - 0,06\text{pH.}$$

$$\text{soit } E = \text{cte} - 0,06\text{pH} ;$$

On trace cette droite par continuité à $\text{pH} = 7,5$.

Sous la frontière entre ces deux degrés, on peut donc effacer la portion de verticale $\text{pH} = 2,0$ car Fe^{2+} est prédominant.

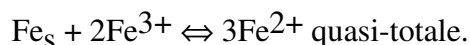
Au dessus de la frontière entre ces deux degrés, on peut aussi effacer la portion de la verticale $\text{pH} = 7,5$ relative au degré II.



4.2. Application au diagramme du fer :

a) Stabilité des différentes espèces du fer :

- L'ion Fe^{3+} ne peut exister qu'en milieu très acide ; pour cette raison les solutions ferriques sont toujours très acides.
- Les solutions ferreuses doivent également avoir un pH acide.
- Le fer II a un domaine de stabilité à tout pH ; il ne se dismute jamais.
- Le fer au degrés III et 0 n'ont pas de domaine commun : si l'on met en présence des ions Fe^{3+} et du Fe_s (sous forme de limaille) il se produit la réaction :



b) Stabilité dans l'eau :

- Le fer aux degré II et III est stable dans l'eau à tout pH.
- Le fer métallique est oxydé en milieu acide selon le bilan :
$$\text{Fe}_s + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_{2g}$$
- En présence de dioxygène, seul le fer III est stable. Pour cette raison les solutions de fer II utilisées au labo doivent être fraîches car elles s'oxydent progressivement en fer III au contact de l'air.