

DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

I) RAPPELS ET COMPLEMENTS D'OXYDOREDUCTION

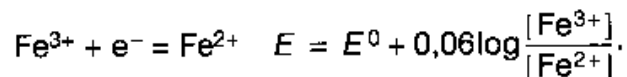
1. Diagramme de prédominance ou d'existence :

1.1 Cas des formes « Ox » et « red » en solution :

Il s'agit de généraliser les notions introduites à propos de l'acido-basicité (D.P. selon pH) ou de la précipitation-complexation (D.P. selon pL). Nous allons rechercher la forme prédominante selon le potentiel E .

Rappelons que A prédomine devant B si $[A] > [B]$.

Ox et Red de même stœchiométrie



Supposons que la concentration totale en élément fer introduite soit C_0 :

$$C_0 = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}].$$

Cherchons les domaines de prédominance des espèces :

Frontière $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_0}{2} \Rightarrow E = E^0 = 0,77 \text{ V}.$

Prédominance $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow E > E^0 .$

On trace le diagramme de prédominance suivant : Fig. 1.

La frontière de séparation (traduisant l'égalité des deux formes en solution) est indépendante de la concentration.

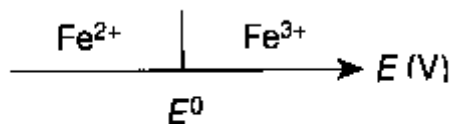
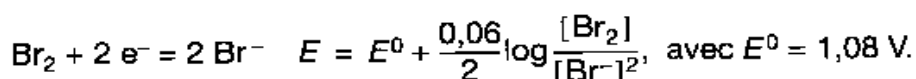


Figure 1

Ox et Red de stoechiométries différentes



Convention 1 : choix d'une concentration arbitraire de tracé C_0

La frontière s'obtient en égalant chaque forme Ox et Red à une concentration arbitrairement fixée (elle est précisée dans un énoncé). Elle dépend donc du *choix* de C_0 .

$$[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = C_0 \Rightarrow E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{C_0}.$$

Pour $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a $E = 1,14 \text{ V}$.

Si $E > 1,14 \text{ V}$, cela signifie $[\text{Br}_2] > [\text{Br}^-]$ et l'oxydant est prédominant.

Convention 2 : choix d'une concentration totale atomique et équirépartition de l'élément entre deux n.o.

Soit C_0 la concentration totale en élément brome introduite :

$$[\text{Br}^0] + [\text{Br}^{-1}] = C_0 = 2 [\text{Br}_2] + [\text{Br}^-].$$

La frontière entre les deux formes correspond à $[\text{Br}^0] = [\text{Br}^{-1}]$.

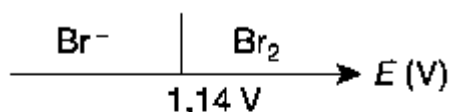
Il en résulte :

$$2 [\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = \frac{C_0}{2},$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{\frac{C_0}{4}}{\frac{C_0^2}{4}} = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{C_0}.$$

La frontière de séparation dépend encore ici de la concentration.

Si nous supposons $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous obtenons $E = 1,14 \text{ V}$. (figure 2)



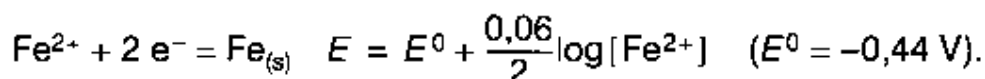
Hyp. :

$$C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Figure 2

1.2 Existence d'une forme solide ou gazeuse :

Cas de la présence d'une forme solide

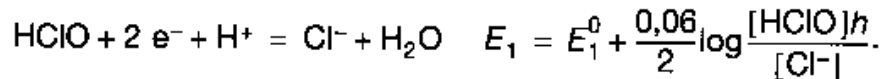


Convention 1 : on égale l'espèce soluble à la concentration arbitraire de tracé C_0

1.3 Influence du pH sur la nature d'un couple

Potentiel standard apparent

Étudions le couple Cl^+/Cl^- , soit acide hypochloreux HClO /chlorure Cl^- .



On peut regrouper différemment les termes :

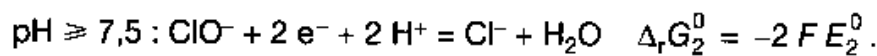
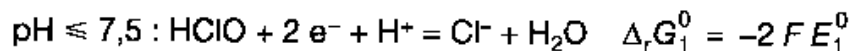
$$E_1 = \underbrace{E_1^0 + 0,03 \log h}_{E_1'^0} + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]}$$

On voit désormais que la frontière de séparation entre HClO et Cl^- dépend du pH. On appelle le terme $E_1'^0$ le *potentiel standard apparent* du couple en fonction du pH.

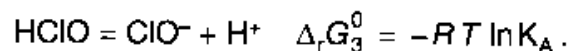
$$E_1'^0 = E_1^0 - 0,03 \text{ pH} \quad . \text{ Le pouvoir oxydant diminue avec le pH.}$$

Frontière acido-basique

Le pK_A de l'acide hypochloreux est de 7,5 (HClO/ClO^-).



Le potentiel standard est modifié puisque l'oxydant n'a plus la même nature. On tient compte de (3) :



Comme (1) = (2) + (3), il vient :

$$-2 F E_1^0 = -2 F E_2^0 - 2,3 RT \log K_A$$

$$E_1^0 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log K_A \Rightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,03 \text{ pK}_A$$

Pour le couple ClO^-/Cl^- , nous avons un potentiel standard apparent :

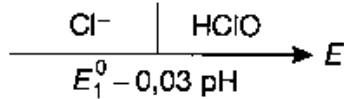
$$E_2'^0 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = E_2^0 - 0,06 \text{ pH}$$

On vérifie pour $\text{pH} = \text{pK}_A$ la continuité des potentiels :

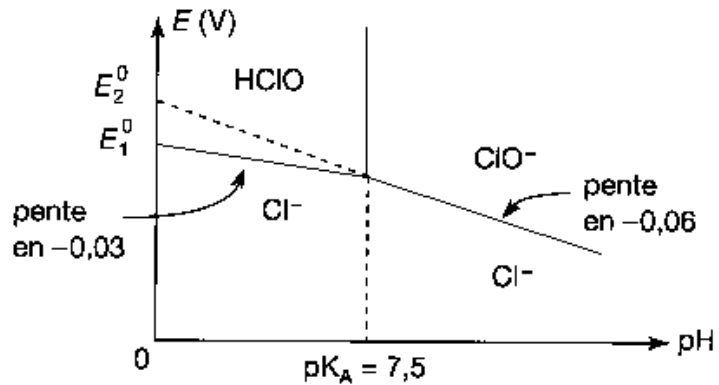
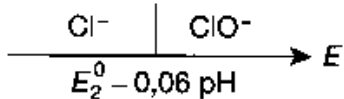
$$\text{pH} = 7,5 \Leftrightarrow [\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \Leftrightarrow E_1'^0 = E_2'^0 = E_1^0 - 0,03 \text{ pK}_A$$

On peut résumer cette étude soit en fixant le pH (Fig. 5) soit en passant à un diagramme à deux dimensions c'est-à-dire E -pH (Fig. 6).

• $\text{pH} \leq 7,5$



• $\text{pH} \geq 7,5$



2. Construction des diagrammes potentiel-pH :

Les conventions :

Le but d'un diagramme $E = f(\text{pH})$, ou *diagramme de Pourbaix*, est de déterminer, dans le plan E , pH la (ou les) forme(s) prédominante(s) d'un élément en solution aqueuse.

Un tel diagramme constitue donc une *généralisation des diagrammes de prédominance*.

Nous allons préciser les *conventions usuelles d'établissement de ces diagrammes*.

- L'activité des espèces solides et du solvant est de 1.
- La pression des espèces à l'état gazeux est fixée à une pression arbitraire de tracé $P_0 = P^0$ (1 bar).
- La concentration de chacune des formes dissoutes dans son domaine de prédominance acido-basique ou redox est égale à une concentration C_0 fixée dite de tracé.
- Les « segments frontières », entre une forme en solution, et une forme solide, correspondent à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute ayant la concentration C_0 de tracé.

Nous nous proposons, à travers divers exemples, de familiariser le lecteur à la construction de ces diagrammes.

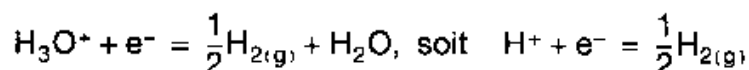
Nous recommandons de bien suivre le *plan d'établissement d'un diagramme*.

diagramme E-pH de l'eau solvant :

Le caractère amphotère redox de l'eau limite le domaine d'existence des oxydants et des réducteurs.

Le caractère amphotère redox de l'eau *limite le domaine d'existence des oxydants et des réducteurs.*

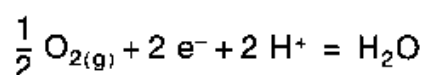
L'eau est un oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, soit H^+/H^0 équivalent en milieu acide au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ ou H^+/H_2 .



$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_{2(\text{g})}}}}$$

Si $P_{\text{H}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$, $E_1^0 = E_1^0 - 0,06 \text{ pH} = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$.

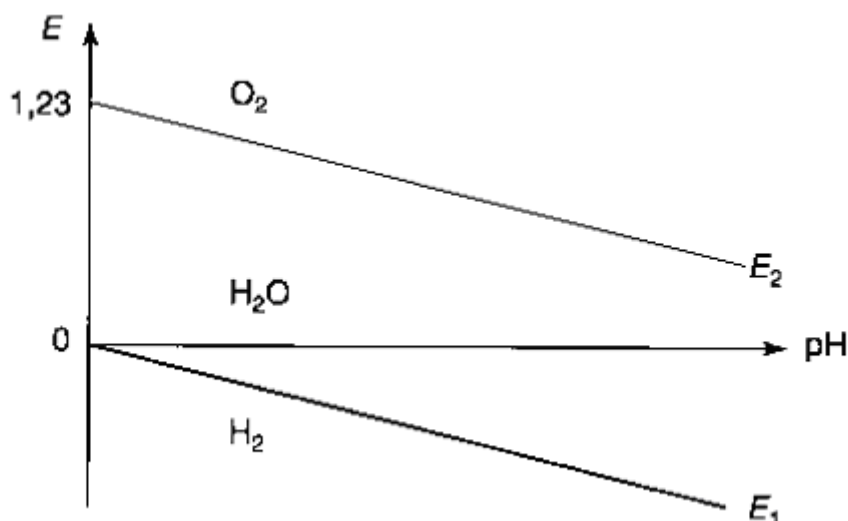
L'eau est un réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{O}^0/\text{O}^{-\text{II}}$ qui s'écrit en milieu acide :



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{a_{\text{O}_{2(\text{g})}}} a_{\text{H}^+}^2$$

Soit $P_{\text{O}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$, $E_2^0 = E_2^0 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

Les droites E_1^0 et E_2^0 permettent de délimiter les domaines de prédominance des espèces H_2 , H_2O , O_2 pour tout pH : extensions bidimensionnelles des D.P. déjà rencontrés (Fig. 7).



L'eau a une *grande zone de stabilité thermodynamique*. Elle ne peut se dismuter (inerte du point de vue redox), la réaction serait totale dans le sens $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (dioxygène et dihydrogène ont des D.P. disjoints).

Tout couple redox dont le potentiel appartient au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est stable dans l'eau.

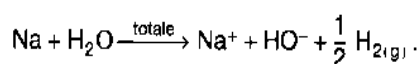
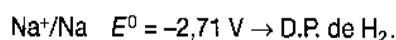
Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^0 = 0,77 \text{ V}$.

Fe^{3+} comme Fe^{2+} ont des D.P. communs avec l'eau, donc sont stables dans l'eau.

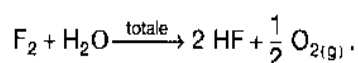
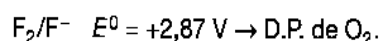
Par contre tout couple redox dont le point figuratif est à l'extérieur du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau doit soit oxyder l'eau en O_2 , soit la réduire en H_2 .

Exemple (Fig. 8) :

- Les réducteurs très forts, tels les métaux alcalins réduisent l'eau en H_2 :



- Les oxydants très forts, tels le difluor, oxydent l'eau en O_2 :



REMARQUE. – Surtensions cinétiques :

En pratique, certains oxydants tels le permanganate MnO_4^- ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $E^0 = 1,51 \text{ V}$), l'eau de chlore ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-$, $E^0 = 1,40 \text{ V}$) sont stables dans l'eau contrairement aux prévisions thermodynamiques. Cela est dû à la lenteur des réactions redox faisant intervenir les couples de l'eau. On dit alors qu'il s'agit d'une *métastabilité cinétique*.

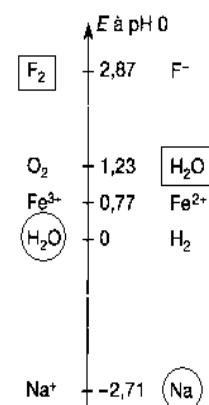


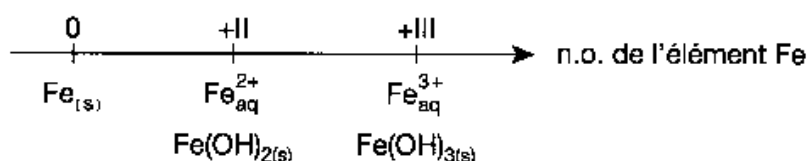
Figure 8

2.3 Diagramme E-pH du fer (présence de phases solides)

Hypothèses (choix des n.o. et de C_0)

Nous nous limitons à l'étude des n.o. 0, +II et +III, et ne considérons, selon le pH, que les seules espèces de la figure 9.

$\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ est relatif à l'ion ferreux solvaté $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, et ne sera plus noté par la suite que Fe^{2+} . Il en sera de même pour l'ion ferrique Fe^{3+} .



Supposons que chaque forme en solution dans son D.P. soit égale à une même concentration de tracé C_0 .

$$C_0 = [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (choix arbitraire).}$$

Données thermodynamiques

On dispose des potentiels normaux des couples :

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

et des produits de solubilité des hydroxydes :

$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} : pK_s = 15 \text{ et } \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} : pK'_s = 38.$$

Recherche des D.P. acido-basiques

Cherchons le pH de précipitation de chaque hydroxyde.

– $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$; tant qu'il n'y a pas de trace de précipité, la conservation de matière donne : $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le précipité apparaît pour $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = C_0 \frac{K_e^2}{h^2}$.

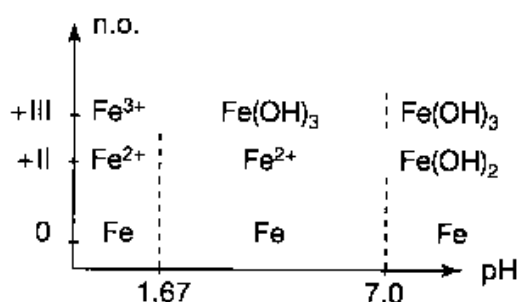
$$h^2 = C_0 \frac{K_e^2}{K_s} = 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} = 7,0.$$

– $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$; par le même raisonnement on obtient :

$$K'_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = C_0 \frac{K_e^3}{h^3}.$$

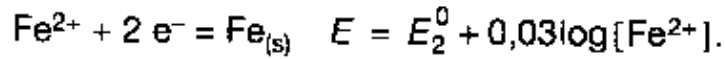
$$h^3 = C_0 \frac{K_e^3}{K'_s} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 1,67.$$

On en déduit le « diagramme primitif », n.o. = $f(\text{pH})$: Fig. 10. Nous allons étudier séparément les couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$.



Mise en équation de chaque couple

Étude du couple II/0 :



- Si $\text{pH} \leq 7$ $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

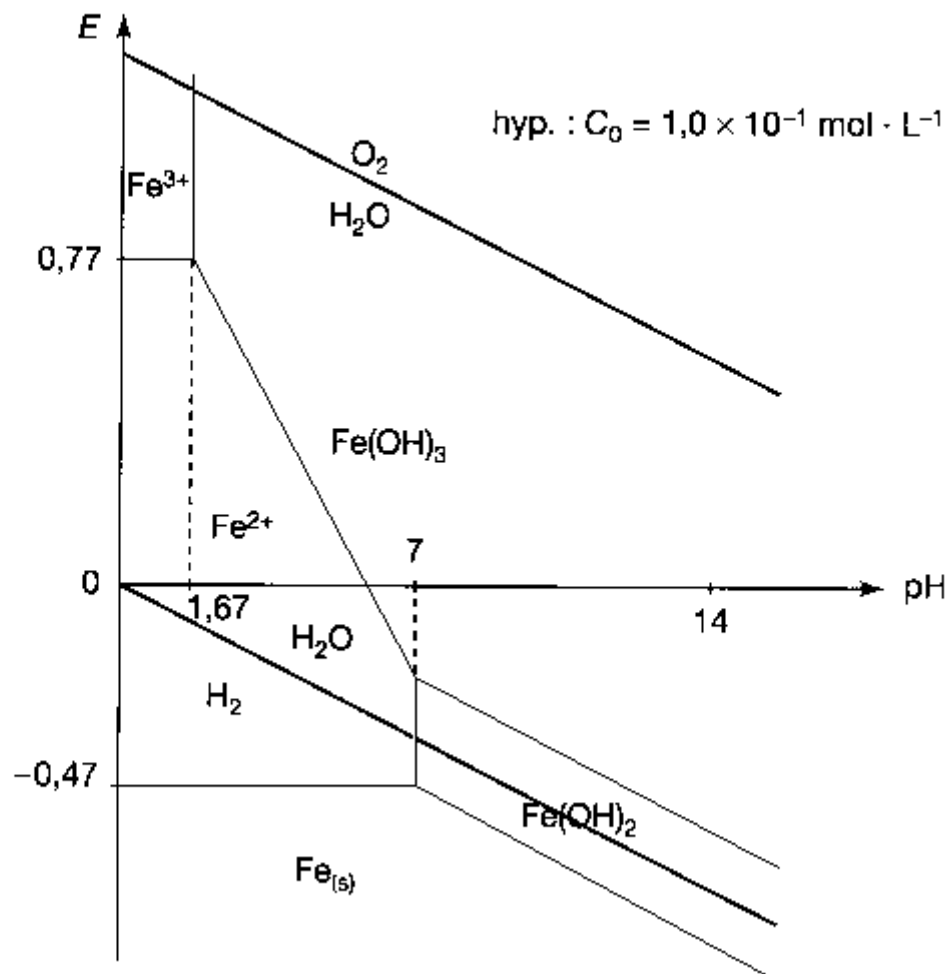
$$E = -0,44 - 0,03 = -0,47 \text{ V}.$$

- Si $\text{pH} \geq 7$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{\omega^2} = \frac{K_s}{K_a^2} h^2 = 10^{13} h^2.$

$$E = -0,44 + 0,03 \log(10^{13} h^2) = -0,05 - 0,06 \text{ pH}.$$

Étude du couple III/II : à préparer.

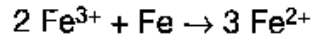
Tracé du diagramme : Fig. 11



Lecture du diagramme

Stabilité du n.o. +II :

Pour tout pH, la frontière $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ est au-dessus de la frontière $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$. Il ne se produit jamais de dismutation. Au contraire, en milieu très acide par exemple, l'ion Fe^{3+} ne peut exister en présence de fer (D.P. disjoints) :



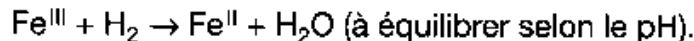
Stabilité de Fe^{II} et Fe^{III} vis-à-vis de l'eau (désaérée ou aérée) :

Fe^{II} et Fe^{III} ont des domaines de prédominance recouvrant partiellement le domaine de stabilité de l'eau : ils sont donc stables dans l'eau.

Justifions, par exemple, que l'eau **désaérée** ne peut oxyder Fe^{II} en Fe^{III} .

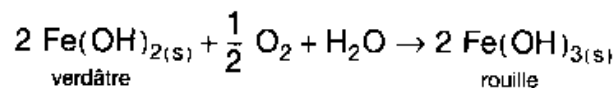
L'eau en tant qu'oxydant intervient dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($E = -0,06 \text{ pH}$). Pour tout pH, l'eau est un oxydant plus faible que Fe^{III} (couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$), ce que l'on visualise par les segments frontières sur le diagramme.

Le sens thermodynamiquement favorisé serait :



Remarquons par contre que la dissolution de *dioxygène* (de l'air par exemple) dans l'eau dite **aérée**, entraîne l'apparition du nouveau couple : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$), dont la frontière est située au-dessus de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Le dioxygène oxyde Fe^{II} en Fe^{III} .

En milieu neutre, par exemple,

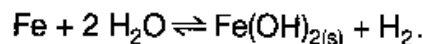


Attaque du fer par l'eau ou les acides :

Le domaine du fer solide est extérieur au domaine de stabilité de l'eau ; le fer est donc attaqué (corrosion).

– **Eau (supposée non aérée)** milieu neutre

L'eau oxyde le métal de manière peu quantitative (faible écart vers pH 7) en $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



II) PARTIE EXPERIMENTALE

Réalisation expérimentale d'un E-pH :

- La manipulation concerne le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Verser dans un bécher 50 ml de sulfate ferrique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 ml de sulfate ferreux à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter

l'acide nitrique HNO_3 avec précaution à l'aide d'une pipette, jusqu'à ce que le pH du mélange soit de l'ordre de 1,4.

Réaliser le montage présenté ci-dessous. La sonde pH-métrique permet de mesurer le pH à chaque instant, et une électrode de platine couplée à une ECS permet d'obtenir :

$$e = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} - E_{\text{ECS}}$$

- Ajouter de l'hydroxyde de sodium NaOH à 3 mol.L^{-1} goutte à goutte, (l'agitation doit être très douce) et mesurer le pH et le potentiel pour pH variant de 1,4 à 10. Ce relevé est lent car il faut attendre la stabilisation des mesures qui peut être longue. Noter les variations de couleur de la solution

