

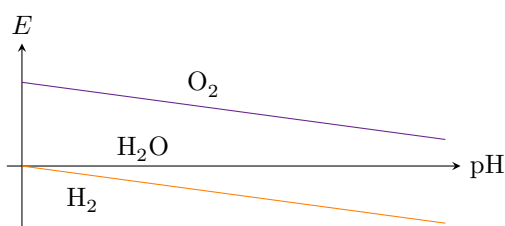
Retour sur les diagrammes potentiel-pH

I - Nombre d'oxydation

- **Calcul des NO** : $\text{NO}_H = +I$; $\text{NO}_O = -II$ puis résoudre $\sum \text{NO} = \text{charge totale}$.
- **Couple redox** : deux espèces dans lesquelles un même élément chimique apparaît à des NO différents.
 - ▷ oxydant = NO le plus élevé, réducteur = NO le plus faible ;
 - ▷ le nombre d'électrons apparaissant dans la demi-équation est égal à l'écart de NO.

II - Principes de lecture et construction des diagrammes potentiel-pH

- **Diagramme de stabilité** : concerne un unique couple redox en fonction du potentiel E imposé.
 - ▷ l'oxydant est prédominant aux potentiels élevés, le réducteur aux potentiels faibles ;
 - ▷ sur la frontière, toutes les concentrations sont égales à la concentration de tracé (fixée conventionnellement) ;
 - ▷ le potentiel frontière dépend de la concentration de tracé, mais il est toujours voisin du potentiel standard.
- **Attribution des domaines d'un diagramme E-pH** :
 - ❶ **Classement redox** : calcul des NO ;
 - ❷ **Classement acido-basique** des espèces de même NO
 - qualitativement : l'espèce la plus positivement chargée est la plus acide ;
 - justifier en écrivant l'équation de précipitation des hydroxydes ou une demi-équation acido-basique que l'on compare à la forme canonique $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$.
 - ❸ **Pré-diagramme** = tableau récapitulatif (une ligne par NO, espèce rangées de gauche à droite par basicité croissante) que l'on identifie au diagramme.
 - s'il manque un domaine, c'est toujours le domaine de NO intermédiaire qui disparaît : dismutation = NO instable.
- **Équation d'une frontière redox** :
 - ❶ Demi-équation et loi de Nernst ;
 - ❷ Déterminer le potentiel frontière en utilisant la concentration de tracé ;
 - ❸ La pente d'une frontière s'exprime en V ou en V par unité de pH ... mais l'unité V/pH n'existe pas.
- **Équation d'une frontière acido-basique** :
 - ❶ Loi d'action des masses impliquant les deux espèces intervenant à la frontière (K_s pour un hydroxyde, K_a pour un acide et une base en solution) ;
 - ❷ Utiliser la concentration de tracé pour les ions, et si nécessaire remplacer $[\text{HO}^-]_{\text{fr}}$ par $[\text{H}^+]_{\text{fr}}$ en utilisant le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$;
 - ❸ Passer au log puis identifier le pH frontière avec $\log[\text{H}^+]_{\text{fr}} = -\text{pH}_{\text{fr}}$, et plus généralement $\log Z = -\text{p}Z$.
- **Diagramme potentiel-pH de l'eau** :
 - ▷ Convention de tracé pour un gaz : pression partielle = pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$;
 - ▷ **Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$** ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) \rightsquigarrow droite d'équation $E_{\text{fr}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ (en V) ;
 - ▷ **Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$** équivalent à H^+/H_2 ($E^\circ = 0 \text{ V}$ par convention) \rightsquigarrow droite d'équation $E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$ (en V).

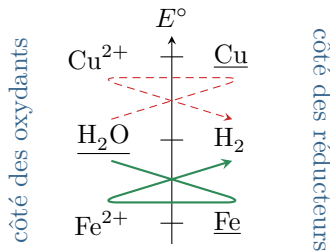


III - Préviation qualitative des réactions sous contrôle thermodynamique

- **Conditions toujours vérifiées à l'équilibre :**

- ▷ dès que deux couples sont mis en contact direct, le potentiel et le pH prennent une valeur unique (équilibre ou pas) ;
- ▷ à l'équilibre, le potentiel est donné par la loi de Nernst ;
- ▷ les espèces majoritaires à l'équilibre doivent avoir des domaines compatibles.

- **Règle du gamma :**



- ▷ Oxydants toujours à gauche, réducteurs toujours à droite ;
- ▷ Souligner les réactifs « candidats » ;
- ▷ Dessiner un gamma γ en partant de l'oxydant :
 - s'il est dans le bon sens, la réaction est thermodynamiquement favorisée ;
 - s'il est à l'envers, elle est impossible ;
- ▷ Une réaction thermodynamiquement favorisée peut être cinétiquement bloquée, ce que la règle du gamma ne dit pas.

- **Identification des couples redox pertinents en fonction du pH :** lire l'empilement des domaines sur une verticale à pH = cte, les espèces formées doivent être compatibles.

- **Stabilité d'une espèce dans l'eau :**

- ▷ eau désaérée = pas de contact avec l'air, le domaine de stabilité de l'eau doit être commun à celui de l'espèce ;
- ▷ eau aérée = à l'air libre, donc il y a du dioxygène dissout dans l'eau, la droite frontière O_2/H_2O doit passer dans le domaine de stabilité de l'espèce ;
- ▷ la stabilité d'une espèce dépend souvent du pH.