

Diagrammes potentiel-pH

I - Construction et lecture d'un diagramme potentiel-pH

- 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 $AH = A^- + H^+$.
- 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 : NO instable = se décompose par dismutation.

- 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 $[HO^-]_{fr}$ par $[H^+]_{fr}$ en utilisant le produit ionique de l'eau $K_e = [H^+][HO^-] = 10^{-14}$;
- ❸ Passer au log puis identifier le pH frontière.

II - Prédiction des transformations sous contrôle thermodynamique

- Conditions toujours vérifiées à l'équilibre :

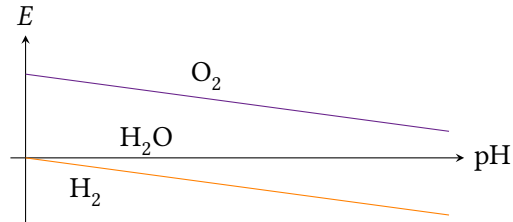
- ▷ dès que deux couples sont mis en contact direct, le potentiel et le pH prennent une valeur unique ;
- ▷ à l'équilibre, le potentiel et le pH sont donnés par la loi de Nernst et la LAM ;
- ▷ les espèces prédominantes à l'équilibre doivent avoir des domaines compatibles.

- 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.

III - Transformations impliquant l'eau

- **Diagramme potentiel-pH de l'eau :**

- Convention de tracé pour un gaz : pression partielle = pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$;
- Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) $\leadsto$ 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) $\leadsto$ droite d'équation $E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$ (en V).



- **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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ doit passer dans le domaine de stabilité de l'espèce ;
- la stabilité d'une espèce peut (souvent) dépendre du pH.