

Chapitre 5 : diagrammes potentiel-pH (E-pH) et potentiel-pL

Le chapitre sur les échanges de protons a mené à présenter les diagrammes de prédominance en fonction du pH. Le chapitre sur les équilibres d'oxydoréduction a mené à présenter les diagrammes d'existence et de prédominance en fonction du potentiel. Parfois, à la fois le pH et le potentiel jouent un rôle dans l'obtention du diagramme d'existence ou de prédominance d'une espèce par rapport à d'autres, ces espèces ayant en commun un même élément. Il est alors nécessaire d'introduire des diagrammes en deux dimensions appelés diagramme potentiel-pH (et par extension diagramme potentiel pL si la particule échangée n'est plus un proton mais L).

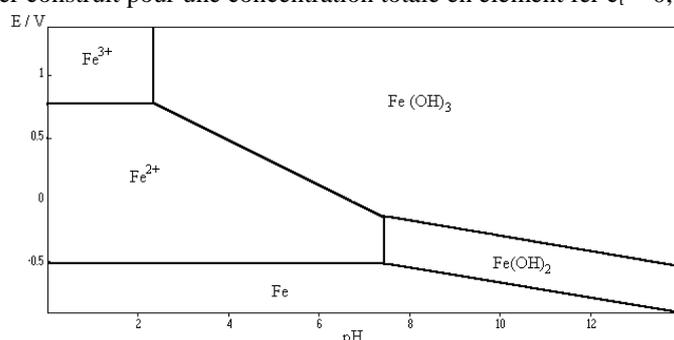
Les diagrammes potentiel-pH, également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom de l'électrochimiste belge qui les a conçus en 1938, sont des outils graphiques permettant d'étudier les réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse.

I Allure d'un diagramme potentiel-pH

1) Présentation

Définition : on appelle diagramme potentiel-pH ou diagramme E-pH d'un élément un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable de l'élément pour une concentration de tracé choisie. L'axe horizontal présente le pH et l'axe vertical le potentiel E en volts.

Exemple : Diagramme E-pH du fer construit pour une concentration totale en élément fer $c_t = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



Lecture :

- Pour $E = 0,5 \text{ V}$ et $\text{pH} = 2$, on se trouve dans le domaine de prédominance des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$.
- Pour $E = 1 \text{ V}$ et $\text{pH} = 10$, on se trouve dans le domaine d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

Attention :

- Au-delà de son domaine d'existence, un solide n'existe pas. En revanche, les ions continuent d'exister au-delà de leur domaine de prédominance mais leur concentration diminue.
- La position d'une frontière n'est pas fixe et dépend de la convention utilisée et de la concentration de tracé.

2) Tendances générales

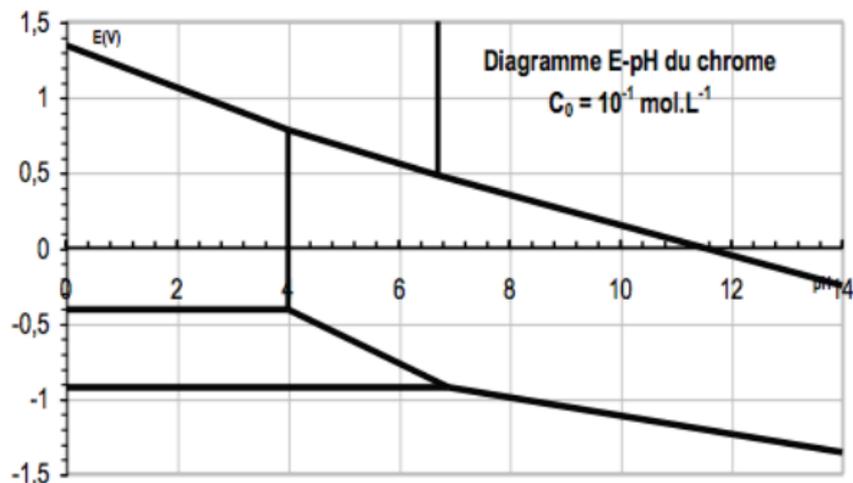
n.o. (Fe)	Espèces correspondantes
+ III	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
+ II	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
0	$\text{Fe}_{(\text{s})}$

L'analyse du positionnement des espèces de l'élément fer sur le diagramme en fonction de leur nombre d'oxydation n.o. permet de dégager les tendances générales suivantes :

- **Positionnement des espèces sur le diagramme :**
 - A pH fixé, le n.o. de l'élément augmente quand E augmente.
 - A E fixé, les espèces sont de plus en plus basiques (riches en HO⁻) quand le pH augmente.
- **Allure de la frontière :**

Frontière	Réaction mise en jeu	Obtention de la position de la frontière
Verticale	Acido-basique, précipitation, complexation (entre des espèces de n.o. identiques)	Ecriture de l'équation de la réaction de la chimique, utilisation de la relation de Guldberg et Waage puis de la convention de frontière.
Horizontale ou oblique	Oxydoréduction (entre des espèces de n.o. différents)	Ecriture de la demi-équation rédox, utilisation de la formule de Nernst puis de la convention de frontière.

Application : Placer les espèces $\text{Cr}_{(s)}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $\text{Cr}(\text{OH})_3_{(s)}$ et dans le diagramme ci-dessous en précisant la nature des domaines.



Méthode rapide :

- trouver le degré d'oxydation du Cr dans chacune des espèces
- Pour les degrés identiques, écrire les équation acidobasiques entre espèces afin de trouver la base et l'acide ; la base domine à pH élevé...
- Placer les espèces sur le diagramme

3) Convention de tracé

- **Frontière entre deux espèces dissoutes**, il existe trois conventions de frontière possibles et le choix de l'une d'entre elles sera imposé par l'énoncé :

Convention	Application au couple $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-$
<p>« Espèces »</p> <p>A la frontière entre deux espèces dissoutes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les concentrations molaires des espèces sont égales entre elles ; - leur somme est égale à $c_{\text{tracé}}$. 	$\begin{cases} [\text{I}_2] = [\text{I}^-] \\ [\text{I}_2] + [\text{I}^-] = c_{\text{tracé}} \end{cases}$ $\Rightarrow [\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{c_{\text{tracé}}}{2}$
<p>"Atomique", c'est la plus élégante mais elle est peu employée</p> <p>A la frontière entre deux espèces dissoutes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales entre elles ; - La concentration totale en atomes est égale à $c_{\text{tracé}}$. <p>(Si l'élément est présent plusieurs fois dans l'espèce, on multiplie sa concentration molaire par le nombre de fois où l'élément apparaît.)</p>	$\begin{cases} 2[\text{I}_2] = [\text{I}^-] \\ 2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = c_{\text{tracé}} \end{cases}$ $\Rightarrow \begin{cases} [\text{I}^-] = \frac{c_{\text{tracé}}}{2} \\ [\text{I}_2] = \frac{c_{\text{tracé}}}{4} \end{cases}$
<p>"Simple" c'est celle qu'on retiendra en général</p> <p>A la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations molaires des espèces sont toutes prises égales à $c_{\text{tracé}}$.</p>	$[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_{\text{tracé}}$

- **Frontière entre une espèce dissoute et un solide**
A la frontière, la concentration de l'espèce dissoute est égale à la concentration de tracé.
- **Frontière faisant intervenir un gaz**
A la frontière, la concentration du gaz est prise en général à $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Remarque : Les différentes conventions conduisent à des valeurs de potentiel de frontière légèrement différentes, mais globalement proches. La convention est choisie en fonction de la situation. Par exemple, pour étudier la corrosion, on choisit généralement $c_{\text{tracé}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ car on estime que la corrosion d'un métal devient marquée quand le métal a été dissous à ce niveau de concentration. Les industriels préfèrent utiliser la convention atomique pour le traitement des minerais.

II Construction d'un diagramme E-pH : exemple du diagramme E-pH du fer

1) Etude préliminaire ; choix et données

- **Choix d'une convention de tracé** : Dans cet exemple, on choisit $c_{\text{tracé}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ qui représente la concentration molaire totale des espèces dissoutes. Au niveau d'une frontière entre deux espèces dissoutes, il y a équirépartition entre ces espèces et à la frontière entre une espèce dissoute et un solide, la concentration de l'espèce dissoute vaut $c_{\text{tracé}}$.
- **Choix des espèces à considérer** : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.
- **Données thermodynamiques** : $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$; $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$; $E^\circ_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ_2(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

2) Etapes de construction du diagramme E-pH (par cœur)

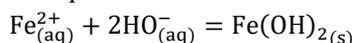
1^{ère} étape : dresser un tableau en classant les espèces par n.o. de l'élément :

n.o. (Fe)	Espèces correspondantes
+ III	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
+ II	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
0	$\text{Fe}_{(s)}$

2^{ème} étape : chercher la position des frontières verticales (séparant deux espèces de même n.o.) :

- **Frontière $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$**

- Equation chimique traduisant le passage d'une espèce à l'autre :



- Relation de Guldberg et Waage :

$$\frac{1}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}{[\text{Fe}^{2+}]}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}}$$

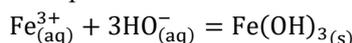
- Application de la convention de frontière : A la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tracé}}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt{\frac{c_{\text{tracé}}}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}} \text{ d'où } \text{pH} = \text{p}K_e - 1/2 \log(c_{\text{tracé}}) - 1/2 \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)$$

$$\text{pH} = 6,95$$

- **Frontière $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$**

- Equation chimique traduisant le passage d'une espèce à l'autre :



- Relation de Guldberg et Waage :

$$\frac{1}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt[3]{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}}$$

- Application de la convention de frontière : A la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{tracé}}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt[3]{\frac{c_{\text{tracé}}}{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}} \text{ d'où } \text{pH} = \text{p}K_e - 1/3 \log(c_{\text{tracé}}) - 1/3 \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)$$

$$\text{pH} = 1,7$$

3^{ème} étape (ne pas l'oublier) : établir un diagramme « primitif » afin d'identifier les domaines de pH à considérer les frontières restant à trouver :

+III	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	
+II		$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
0		$\text{Fe}_{(s)}$	
pH		1,7	6,95

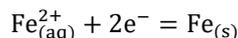
4^{ème} étape chercher les équations des frontières horizontales et obliques (séparant deux espèces de n.o. différent) :

- Frontières entre les espèces de n.o(Fe) = + II et 0

Il y a deux couples à considérer : $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$.

Méthode à appliquer si l'on dispose du potentiel standard du couple dit alors couple de référence (cas de $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$) :

- Demi-équation rédox :



- Formule de Nernst :

$$E_a = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log[Fe^{2+}]$$

- Application de la convention de frontière :

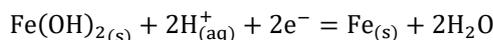
$$E_a = E_2^0 + 0,03 \log c_{\text{tracé}} = -0,47 \text{ V}$$

2 méthodes au choix à appliquer si l'on ne dispose du potentiel standard du couple (cas de $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$) :

a) Utilisation de la relation de Nernst pour le couple de référence et de l'égalité des potentiels pour déterminer le potentiel standard manquant (méthode la plus élégante)

b) Utilisation de la continuité du potentiel du diagramme (méthode parfois plus rapide)

- Demi-équation rédox :



- Formule de Nernst :

$$E_b = E_2'^0 + \frac{0,06}{2} \log([H_3O^+]^2) = E_2'^0 - 0,06 \text{ pH}$$

Problème : On ne connaît pas $E_2'^0$!

- Utilisation de l'égalité des potentiels (méthode a) : $E_a = E_b$

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

$$E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{K_s(Fe(OH)_2)}{[HO^-]^2}\right) = E_2'^0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2^0 + 0,03 \log\left(\frac{K_s(Fe(OH)_2)[H_3O^+]^2}{K_e^2}\right) = E_2'^0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2^0 - 0,03 \text{ p}K_s(Fe(OH)_2) + 0,06 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ pH} = E_2'^0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_2^0 = E_2'^0 - 0,03 \text{ p}K_s(Fe(OH)_2) + 0,06 \text{ p}K_e$$

AN

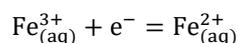
$$E_b = -0,053 - 0,06 \text{ pH}$$

- Frontières entre les espèces de n.o(Fe) = + III et +II

Il y a trois couples à considérer selon le domaine de pH : $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}$.

$0 < \text{pH} < 1,7$: $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$

- Demi-équation rédox :



- Formule de Nernst :

$$E_c = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

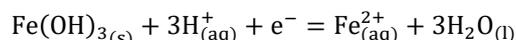
- Application de la convention de frontière :

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

$$E_c = E_1^0 = 0,77 \text{ V}$$

$1,7 < \text{pH} < 6,95$: $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}$

- Demi-équation rédox :



- Formule de Nernst :

$$E_d = E_1'^0 + 0,06 \log\left(\frac{[H_3O^+]^3}{[Fe^{2+}]}\right) = \text{constante} - 0,18 \text{ pH}$$

- Utilisation de la continuité des potentiels (méthode b, pour varier)
A pH = 1,7,

$$E_d = E_c = 0,77 \text{ V}$$

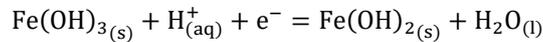
$$\text{constante} - 0,18 \times 1,7 = 0,77 \text{ V}$$

$$\text{constante} = 1,07 \text{ V}$$

$$E_d = 1,07 - 0,18 \text{ pH}$$

6,95 < pH < 14 : Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}

- Demi-équation rédox :



- Formule de Nernst :

$$E_e = E_1'' + +0,06 \log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{constante}' - 0,06 \text{ pH}$$

- Utilisation de la continuité des potentiels (méthode b)

A pH = 6,7,

$$E_e = E_d = -0,18 \text{ V}$$

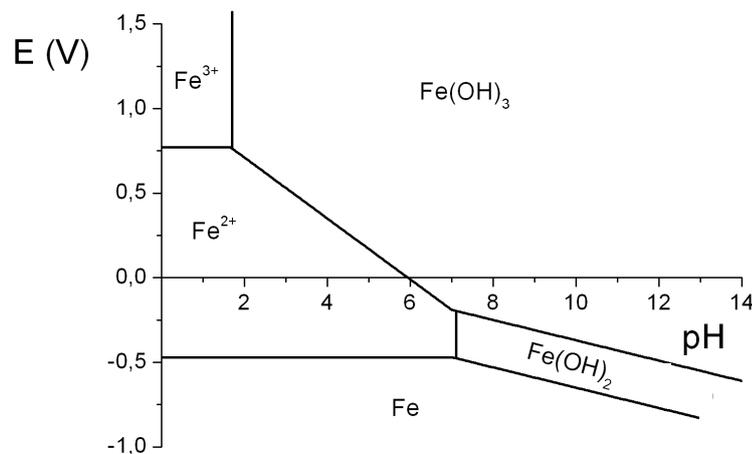
$$\text{constante}' - 0,06 \times 6,95 = -0,18 \text{ V}$$

$$\text{constante}'' = 0,24 \text{ V}$$

$$E_e = 0,24 - 0,06 \text{ pH}$$

5^{ème} étape : tracé du diagramme

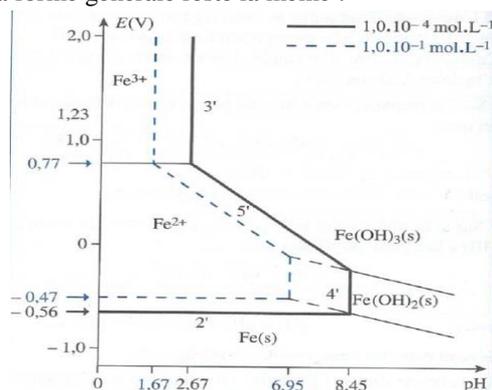
- **Frontière :** Le diagramme s'obtient en représentant pour chaque domaine de pH les portions de droite dont on a déterminé les équations. **Les droites d'un diagramme E-pH doivent alors se raccorder continûment.**
- **Attribution des domaines :** Pour chaque frontière, on place l'oxydant du couple au-dessus de la frontière et le réducteur en dessous « l'Oxydant est en O (haut) ».



Travail à effectuer pour préparer le cours d'après : à partir des données du paragraphe II 1), reconstruire entièrement le diagramme E-pH du fer sur feuille séparée en cachant le cours ; calculs et graphique à présenter en début de cours suivant.

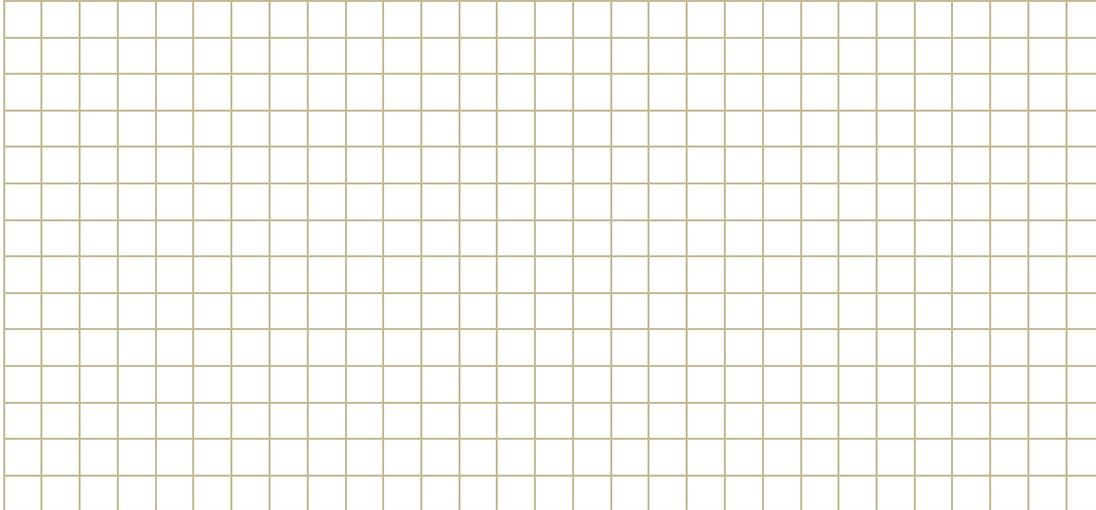
III Influence de la concentration de tracé

Un diagramme E-pH est toujours donné à une concentration de tracé précise. Un changement de cette convention peut le modifier mais relativement légèrement : la forme générale reste la même :



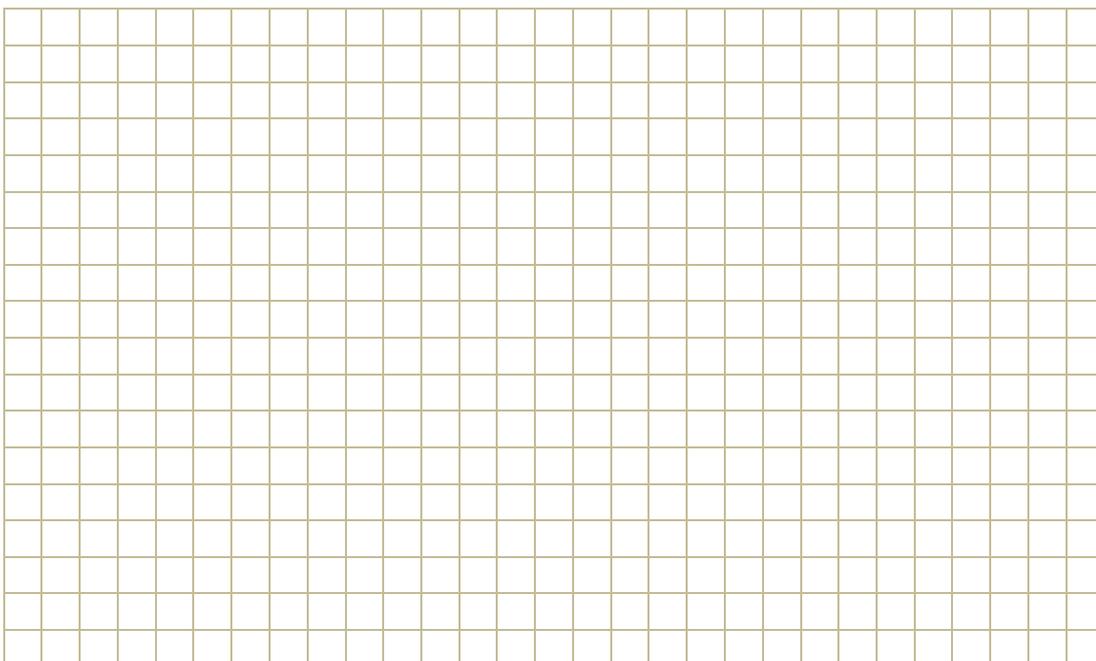
IV Construction du diagramme E-pH de l'élément zinc

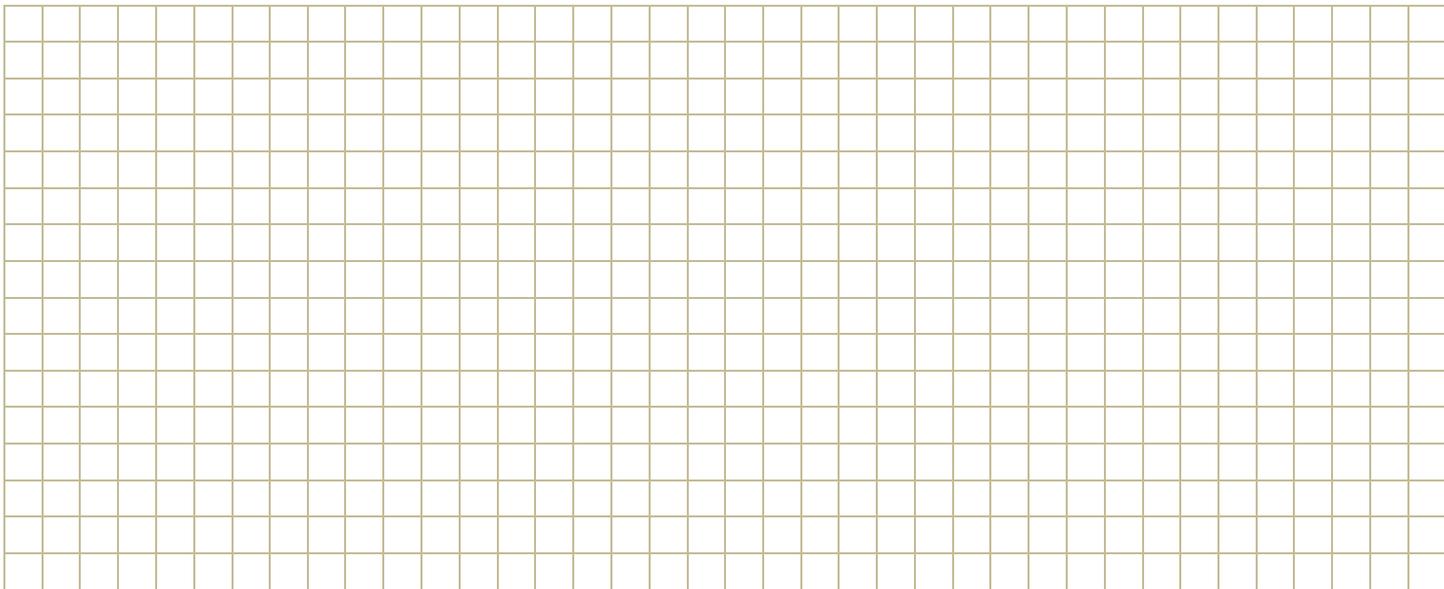
- La concentration de tracé sera prise égale à $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Les espèces étudiées sont le zinc métal $\text{Zn}_{(s)}$, l'ion aqueux Zn^{2+} , l'hydroxyde de zinc solide $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et l'ion tétrahydroxozincate II (complexe) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.
- Les données sont les suivantes :
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ pour le solide, $pK_s = 16$; pour le complexe $\log(\beta_4) = 15,5$
- (Axes : E variant entre -2 et 1 V et pH entre 0 et 14 V)



V Dismutation/médiamutation sur l'exemple du diagramme E-pH de l'élément Cl

- La concentration de tracé sera prise égale à $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Les espèces étudiées sont $\text{Cl}_{2(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, $\text{HClO}_{(aq)}$, $\text{ClO}^-_{(aq)}$
- Les données sont les suivantes s :
 $E^\circ_1 = 1,4 \text{ V}$ pour Cl_2/Cl^- ; $E^\circ_2 = 1,59 \text{ V}$ pour HClO/Cl_2 ; $pK_A = 7,5$ pour HClO/ClO^-
- (Axes : E variant entre 1,0 et 1,8 V et pH entre 0 et 14 V)

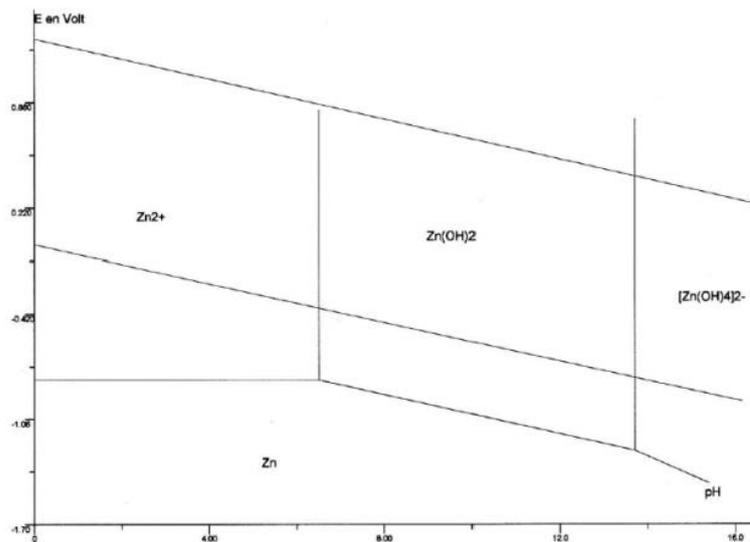




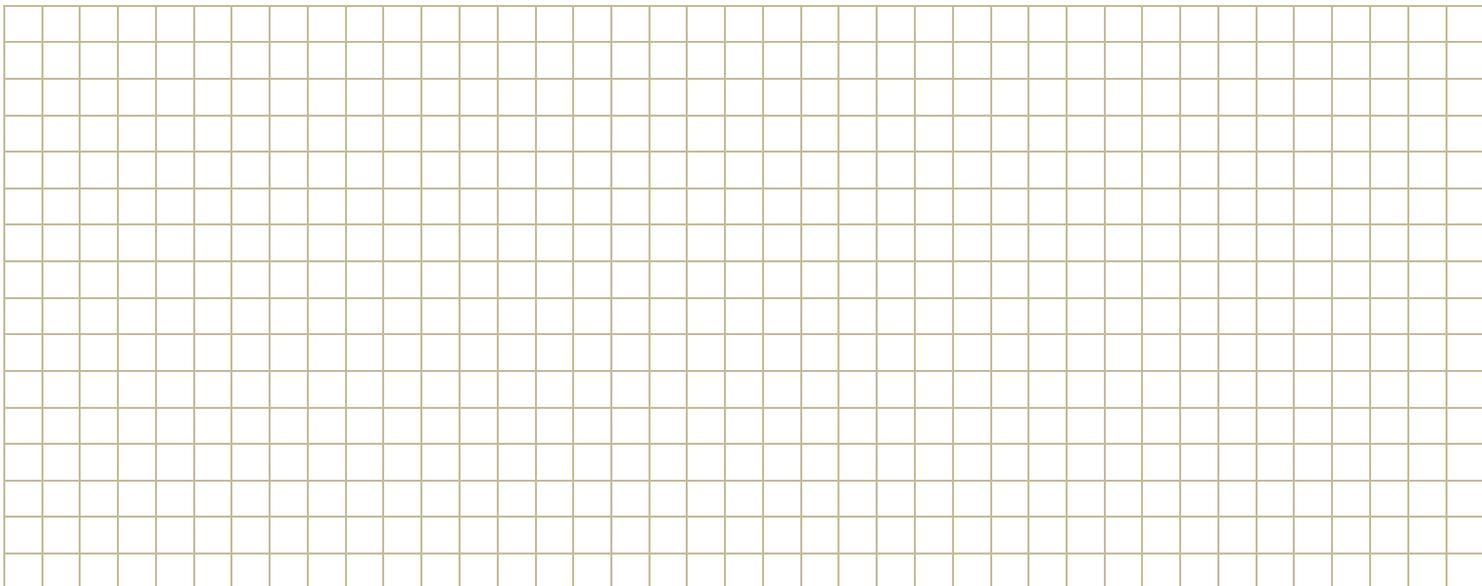
b) Utilisation du diagramme de l'eau par superposition avec un autre diagramme

1^{er} résultat : toutes les espèces dont le domaine de stabilité est **disjoint du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sont instables** dans l'eau.

Exemple 1 : Superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du zinc

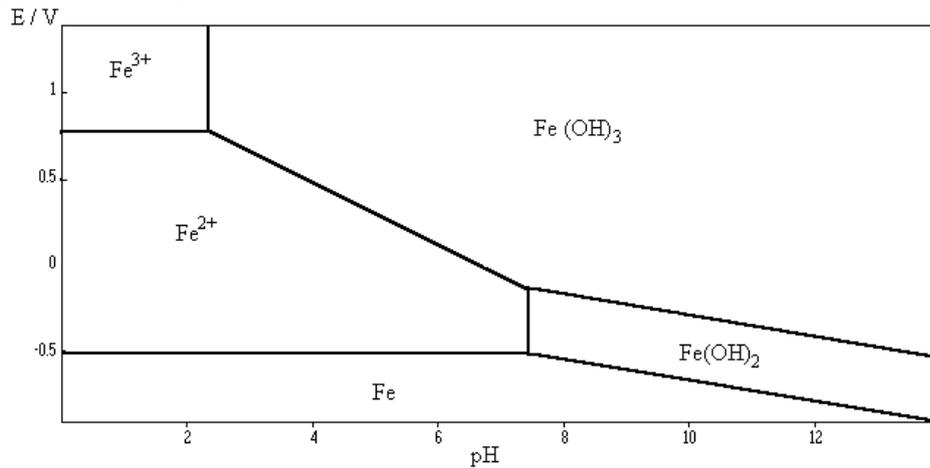


- Espèces stables dans l'eau :
- Espèces instables dans l'eau :

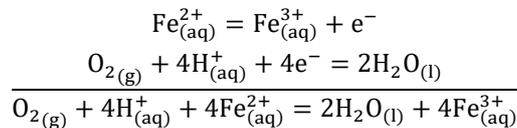


2^{ème} résultat : Lorsqu'elle est laissée en contact avec l'air, l'eau contient un peu de dioxygène dissous. Ce dioxygène est également susceptible de réagir avec les espèces introduites dans l'eau.

Exemple : Superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du fer



Fe²⁺ est stable dans l'eau, mais n'est pas stable en présence de O_{2(g)}. Les deux espèces ont des domaines de stabilité disjoints. Ils réagissent ensemble. Par exemple, en milieu acide, l'équation de la réaction est :



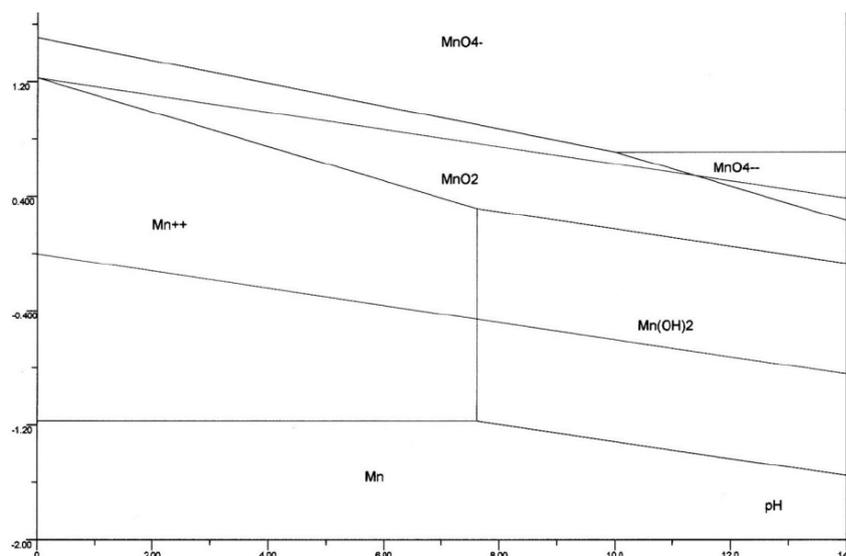
Quand on laisse une solution contenant des ions Fe²⁺ au contact de l'air, une partie des ions Fe²⁺ subit une oxydation de la part du dioxygène dissous. La concentration des ions Fe²⁺ évolue donc.

VIII Limite des prévisions des diagrammes E-pH

Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre : elles ne tiennent pas compte de l'aspect des réactions.

Or, certaines réactions subissent des **blocages cinétiques** : leur vitesse est infiniment lente et leurs effets non visibles.

Exemple : Superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du manganèse



Que peut-on dire de l'ion permanganate en solution aqueuse ?

Ces considérations cinétiques seront vues en deuxième année lors de l'étude des courbes intensité-potentiel

IX Généralisation : diagrammes E-pL

1) Principe

Afin de prendre en compte l'influence de la complexation sur le comportement rédox d'un élément, il est possible de généraliser les diagrammes E-pH en **diagrammes E-pL** en s'intéressant à des transferts de particules L autres que le proton H^+ .

L'axe vertical indique le potentiel E et l'axe horizontal $pL = -\log[L]$ où [L] est la concentration en ligand.

2) Exemple du diagramme E-pCN de l'or

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 grammes par tonne), Ag, Pt... et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. À titre de comparaison, les minerais naturels d'or ont un teneur moyenne de 5 grammes par tonne. Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique par lixiviation cyanurée. Le diagramme E – pCN de l'or est un analogue des diagrammes E – pH. Il est adapté à des phénomènes engageant l'élément or en milieu cyanuré (CN^-). La concentration de tracé est prise à $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces de l'or considérées sont $Au_{(s)}$, Au^{3+} , $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_4]^-$.

- 1) Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Préciser la nature des frontières (existence ou prédominance).
- 2) Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante de formation globale du complexe $[Au(CN)_4]^-$.
- 3) Déterminer par le calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[CN^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (et pH = 10,5). On injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.

- 4) Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $O_{2(g)}/H_2O$ (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation pour la réaction.
- 5) En quoi ce procédé permet-il d'extraire l'or ? Quel genre d'étape faudra-t-il envisager ultérieurement pour récupérer $Au_{(s)}$? Quel réactif proposez-vous ? Quelle est l'équation de la réaction ?
- 6) Y a-t-il des espèces qui se dismutent ?
- 7) Quelles seraient les frontières qui seraient affectées par un changement de la concentration de travail ?

Données à 298 K :

Potentiels standard : $O_{2(g)}/H_2O : E^\circ = +1,23 \text{ V}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}/Zn_{(s)} : E^\circ = -1,26 \text{ V}$

