

LC n°24 : Diagramme Potentiel-pH (construction exclue - LC n°18 du Concours Externe Spécial)

Ugo Hincelin

18 Octobre 2016

Niveau

MPSI

Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Réactions de précipitation
- Réactions d'oxydo-réduction
- Dosages par titrage

Objectif

Savoir lire et utiliser un diagramme et une superposition de plusieurs diagrammes.

Extraits du BO

Attribuer les différents domaines de prédominance ; équation d'une frontière oblique ; position d'une frontière verticale ; caractère thermo-

dynamiquement favorisé ou non d'une réaction ; stabilité d'une espèce ; dismutation et médiamutation ; écarts en termes cinétiques.

Important : **mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme.**

1 Introduction

Dans les leçons précédentes, nous avons travaillé sur la notion de prédominance et d'existence d'espèces chimiques en fonction d'une seule variable. Par exemple, le potentiel d'électrode qui indique sous quel nombre d'oxydation se trouve un élément, ou bien le pH qui indique sous quelle forme acido-basique se trouve un élément. Nous allons maintenant étudier un outil à deux dimensions, le diagramme potentiel-pH.

- Présentation : axe vertical = E ; axe horizontal = pH
- Montrer : frontière acido-basique ; frontière de potentiel entre deux nombres d'oxydation ; frontière oblique

Ces diagrammes ont été inventé en 1938 par Marcel Pourbaix (1904-1998), un électrochimiste belge (voir Figure 1). Ils sont aussi appelés « Diagrammes de Pourbaix ».

Le but de ces diagrammes est de déterminer dans le plan E-pH le domaine de prédominance (pour les espèces dissoutes) ou d'existence

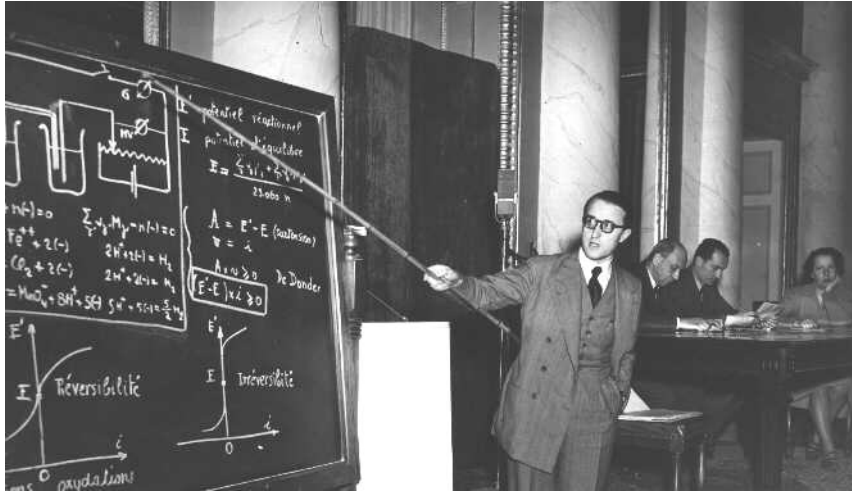


FIGURE 1 – Marcel Pourbaix, Milan, 1948

(pour les espèces solides) de divers composés d'un même élément en solution aqueuse. En superposant plusieurs diagrammes, il est possible de prédire le composé attendu en solution en fonction du pH et du potentiel. C'est donc un outil très utile pour prévoir et interpréter les transformations chimiques en fonction des conditions du milieu.

Conventions aux frontières

- pour deux espèces en solution séparées par une frontière commune, la frontière correspond à l'égalité des concentrations, égales à C_0 . C_0 est définie pour chaque diagramme.
- pour une espèce en solution et une espèce solide, la frontière correspond à la limite d'apparition de la phase solide (la forme dissoute étant à C_0).
- pour une espèce gazeuse, la pression est fixée à $P_0 = 1$ bar.

2 Présentation de quelques diagrammes

2.1 L'eau

- diagramme de l'eau à faire au tableau (Figure 2.1) : donner les équations des pentes, attribuer les domaines (O_2 , H_2O et H_2) en fonction des nombres d'oxydation de O ou de H (de haut en bas pour O : 0, -II; de haut en bas pour H : +I, 0).
- montrer le domaine de stabilité de l'eau en hachuré. Si $E > 1,23 - 0,06pH$, alors Domaine de Prédominance (DP) de O_2 : dégagement de O_2 dans l'air. Si $E < -0,06pH$, alors DP de H_2 : dégagement de H_2 dans l'air.
- retrouver l'équation de la frontière $E = 1,23 - 0,06pH$ avec la réaction $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- = 2H_2O_{(l)}$ et la formule de Nernst (avec $\ln(10)RT/nF = 2,3RT/nN_a e = 0,06$ à $25^\circ C$) :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(O_2)h^4}{P^0(C^0)^4} = E^0 + 0,06 \log h = E^0 - 0,06pH$$

2.2 L'iode dans l'eau

- Diagramme de l'iode à montrer seul d'abord (Figure 2.2). Indiquer les nombres d'oxydation, pour un couple donné par une frontière, dire qu'on retrouve l'oxydant pour un E plus grand et le réducteur pour un E plus petit.

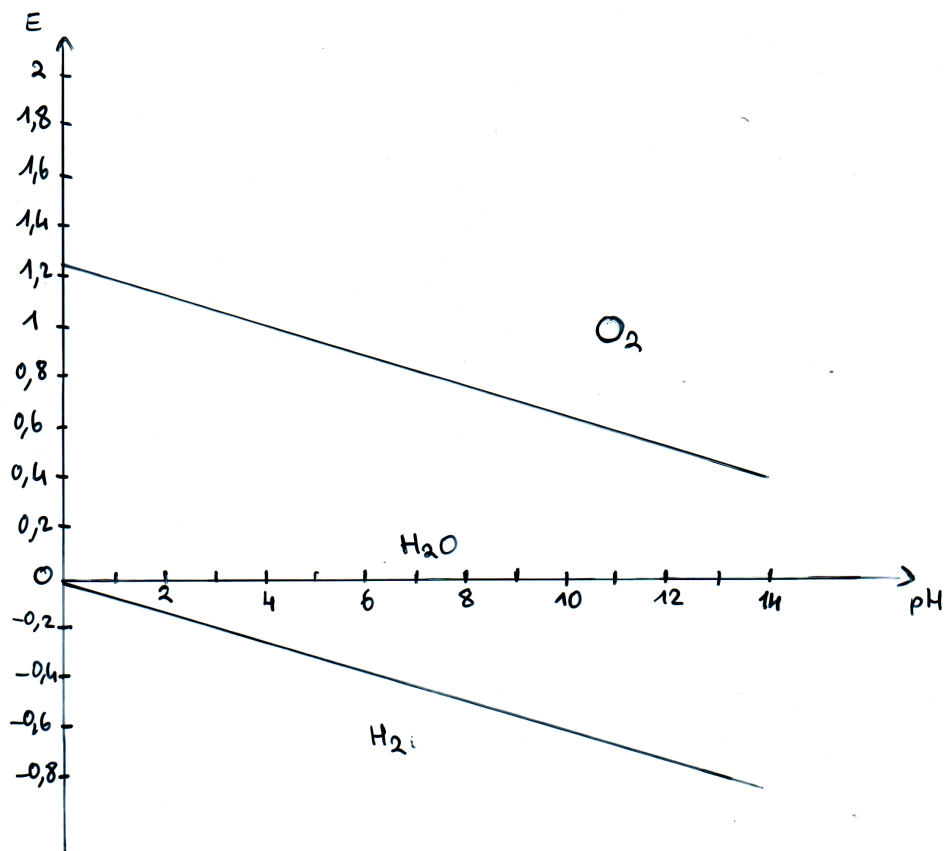


FIGURE 2 – Diagramme de l'eau

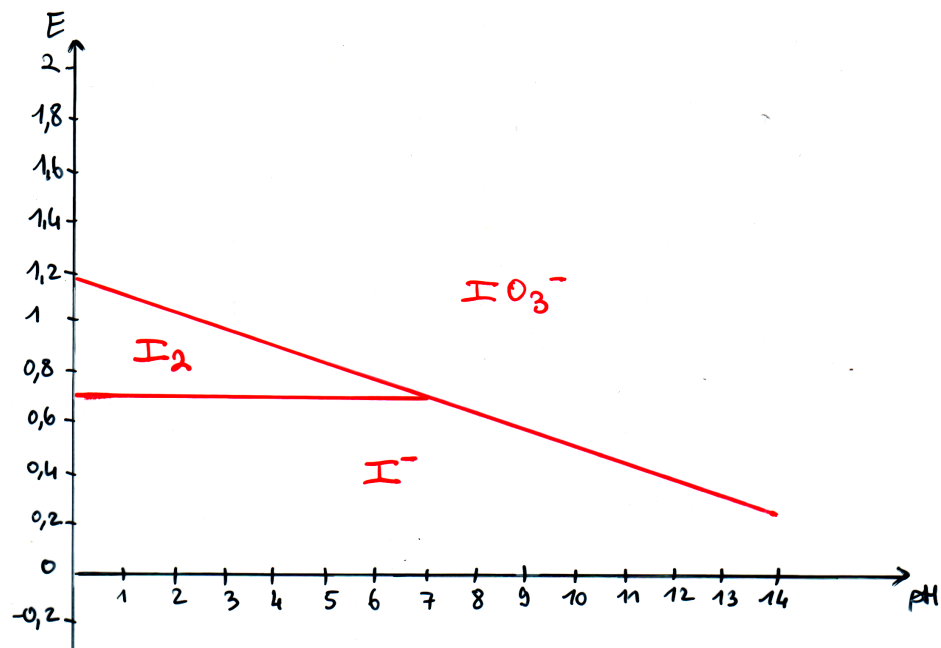


FIGURE 3 – Diagramme de l'iode