

# Diagrammes Potentiel - PH

## I) Construction des diagrammes de prédominance

### et d'existence pour les espèces redox :

→ Un élément chimique (le Fer par exemple) peut exister dans un milieu sous plusieurs formes (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Ceci pour les espèces redox dépend essentiellement du potentiel électrique du milieu.

→ Il y a donc des frontières qui séparent les différents domaines de stabilité de chaque élément.

### • Convention au frontière :

↳ Entre un solide et une forme soluble :

• La concentration du soluté est égale à C<sub>trace</sub> (donnée), et un seul grain du solide existe.

↳ Frontière avec un gaz (Nernst est valable)

• pression partielle du gaz est égale à P<sup>0</sup> = 1 bar.

↳ Entre deux espèces en solution :

⇒ Convention "Espèces" :

• Les concentrations des deux espèces sont égales, et leur somme est égale à C<sub>trace</sub>.

⇒ Convention "Atomique" :

• Les concentrations en atomes sont égales, et leur somme est égale à C<sub>trace</sub>.

→ exemple (I<sub>2</sub>)<sub>(aq)</sub> et (I<sup>-</sup>)<sub>(aq)</sub>

$$\begin{cases} 2[I_2]_{front} = [I^-]_{front} \\ 2[I_2]_{front} + [I^-]_{front} = C_{trace} \end{cases}$$

⇒ Convention "Simple" :

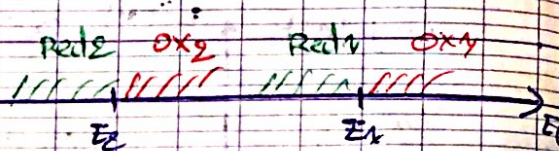
• Les deux concentrations des deux espèces sont égales à C<sub>trace</sub>.

Réducteurs Oxydant → E(V)

E<sub>front</sub>

• Superposition de diagrammes et prévision des réactions redox :

• cas (1)



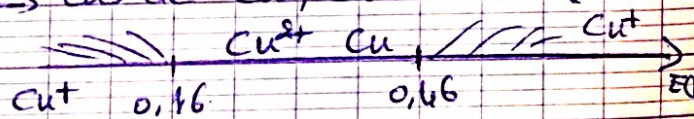
↳ Les deux espèces Ox1 et Red2 ne peuvent coexister en même temps, donc ils vont réagir jusqu'à disparaitre.

↳ Par contre, la réaction entre Ox2 et Red1 est peu évoluée.

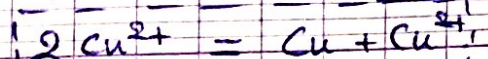
• Dismutation d'un nombre d'oxydation instable :

→ Lorsqu'un élément présente plusieurs nombres d'oxydation, les nombres d'oxydation intermédiaires ne sont pas stables.

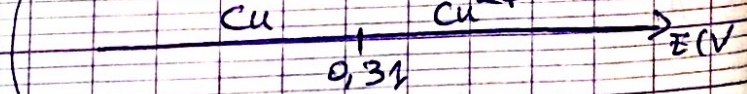
→ Cas de Cu, Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup> :



↳ Cu<sup>+</sup> a deux domaines de stabilité disjointes, donc les Cu<sup>+</sup> se dismutent :



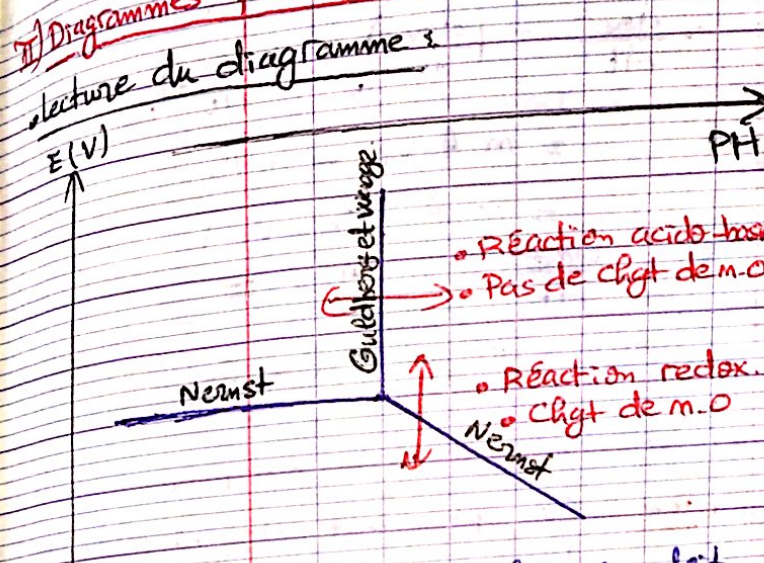
et on obtient le nouveau diagramme :



↳ Réaction de dismutation.

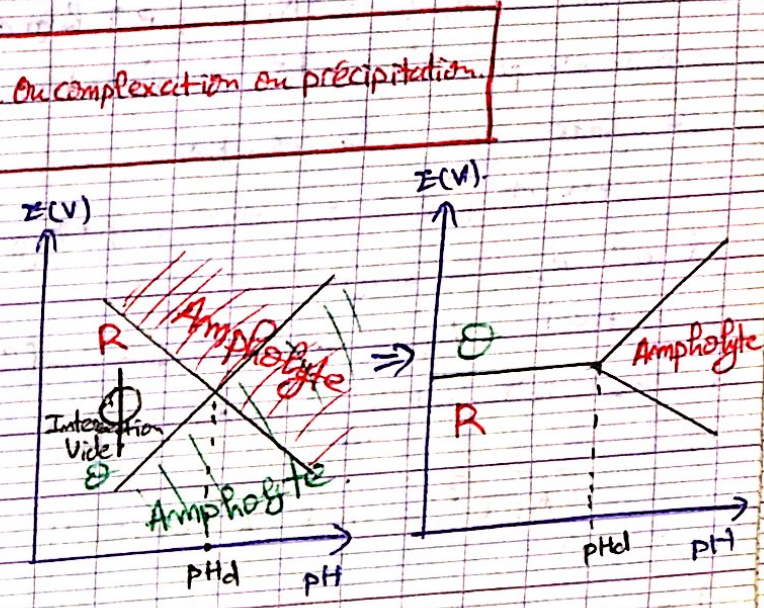


II) Diagrammes potentiel-pH :

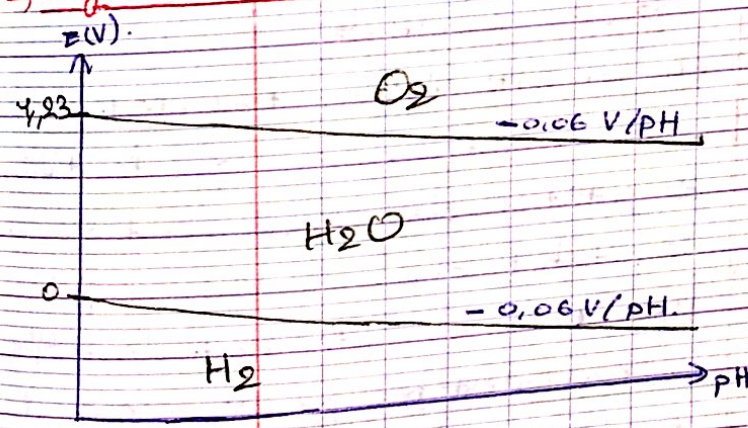


- ① des deux domaines ont une intersection non vide.
- ② des deux domaines sont disjoints.

→ pour les frontières verticales, on doit équilibrer l'équation par  $[H^+]$  pour obtenir le pH dans la formule de Nernst  
 → les frontières d'un diagramme pH se raccordent continuellement.



III) Diagramme E-pH de l'eau :



IV) Utilisation des diagrammes E-pH pour la prévision des réactions :

- si les deux espèces ont deux domaines de stabilité disjoints, elles vont réagir.
- sinon, le système n'évolue que peu.
- stabilité d'une espèce : cas de dismutation
- ceci concerne en général les ampholytes des redox et non pas ampholytes acido-basiques
- Deux cas se présentent :