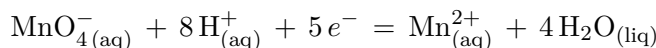


1 Influence du pH sur une réaction d'oxydoréduction

1.1 Potentiel standard apparent

Considérons le couple $\text{MnO}_4^-/(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, de potentiel standard $E^\circ(\text{MnO}_4^-/(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$. Écrivons la demi-réaction du couple



et la formule de Nernst correspondante :

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

On peut la réécrire sous la forme :

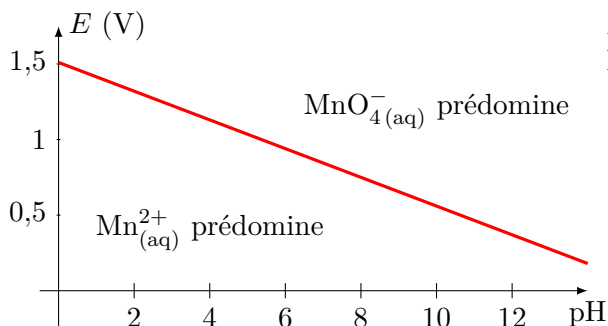
$$\begin{aligned} E &= E_1^\circ + \frac{8 \times 0,06}{5} \log ([\text{H}^+]) + \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \\ &= E_1^\circ - 0,096 \times \text{pH} + \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

Remarque. Pour simplifier l'écriture des réactions rédox, on utilise $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, qui est un abus de langage pour désigner les ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$. On peut alors écrire :

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}^+])$$

Si l'on souhaite tracer un diagramme de prédominance entre les ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$, il ne faut pas considérer E par rapport à E_1° mais par rapport à :

$$E^{\circ'} = E_1^\circ - 0,096 \times \text{pH}$$



$E^{\circ'}$ est appelé **potentiel apparent** du couple $\text{MnO}_4^-/(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$. C'est une fonction affine du pH.

▷ Lorsque $E > E^{\circ'}$, alors

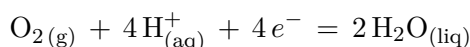
$$\log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) > 0 \quad \text{soit} \quad [\text{MnO}_4^-] > [\text{Mn}^{2+}]$$

▷ Lorsque $E < E^{\circ'}$, alors

$$\log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) < 0 \quad \text{soit} \quad [\text{MnO}_4^-] < [\text{Mn}^{2+}]$$

1.2 Convention de tracé

Considérons maintenant le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$, de potentiel standard $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$. Écrivons la demi-réaction du couple



et la formule de Nernst correspondante :

$$E = E^\circ \left(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(lq)} \right) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_{2(g)}} \times [\text{H}^+]^4}{p^\circ} \right)$$

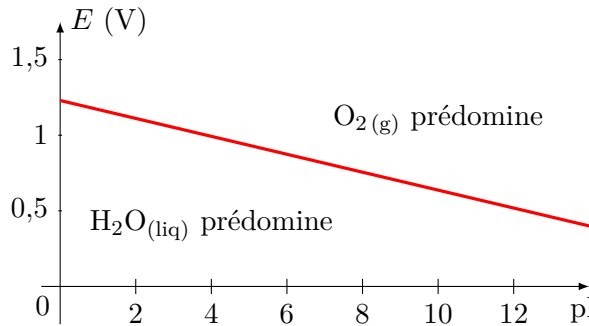
que l'on peut réécrire sous la forme :

$$E = E^\circ \left(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(lq)} \right) - 0,06 \times \text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)$$

On ne peut plus établir la prédominance de O_2 par rapport à l'eau car l'activité de l'eau est toujours égale à 1. Pour dire si l'oxygène est en suffisamment grande quantité ou non, on compare p_{O_2} à un seuil arbitraire.

Définition. Pour savoir si une espèce gazeuse ou en solution est prédominante (par rapport à un solide ou un liquide), on se fixe un seuil nommé **convention de tracé**. En dessous de ce seuil, on considèrera que l'espèce n'existe pas en quantité significative, au-delà oui.

Exemple



On se fixe une convention de tracé $p_t = 1$ bar. Ainsi

▷ Lorsque $p_{\text{O}_2} > p_t$, alors

$$\log(p_{\text{O}_2}/p^\circ) > \underbrace{\log(p_t/p^\circ)}_{=0}$$

$$E > E^\circ \left(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(lq)} \right) - 0,06 \times \text{pH}$$

▷ Quand $p_{\text{O}_2} < p_t$, $E < E^\circ \left(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(lq)} \right) - 0,06 \times \text{pH}$.

Considérons l'exemple du couple $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$ de potentiel standard $E^\circ \left(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})} \right) = 0,80$ V.

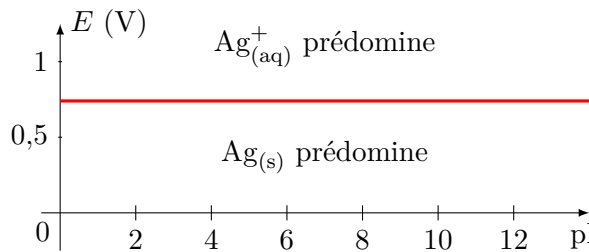
$$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})} \quad \text{donc} \quad E = E^\circ \left(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})} \right) + 0,06 \log \left([\text{Ag}^+] \right)$$

On se donne une convention de tracé $c_t = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

▷ Lorsque $[\text{Ag}^+] > c_t$ ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ « prédomine »), alors

$$\log([\text{Ag}^+]) > \underbrace{\log(c_t)}_{=-1}$$

$$E > E^\circ \left(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})} \right) + 0,06 \times (-1) = 0,74 \text{ V}$$



▷ Quand $[\text{Ag}^+] < c_t$ ($\text{Ag}_{(\text{s})}$ « existe »), $E < 0,74$ V.

On retiendra :

- À la frontière entre deux domaines, la concentration des espèces en solution est c_t et la pression des gaz est p_t .
- Les oxydants prédominent à haut potentiel, les réducteurs à bas potentiel.

2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

Définition. Un **diagramme potentiel-pH** est un diagramme présentant la prédominance ou l'existence de différentes espèces d'une famille rédox en fonction du potentiel E (en ordonnée) et du pH (en abscisse).

On donne $E^\circ \left(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) \right) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) = 0,0 \text{ V}$.

Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$. Comme on l'a vu, en fixant la convention de tracé $p_t = 1 \text{ bar}$, la frontière entre le domaine de l'eau et le domaine de l'oxygène est la droite d'équation :

$$E_{\text{frontière}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Couple $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g})$. La demi-équation est $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g})$. La formule de Nernst correspondante est :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right) \\ &= E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) - 0,06 \times \text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \right) \end{aligned}$$

On est dans le domaine de l'hydrogène si $p_{\text{H}_2} > p_t$ soit

$$\log(p^\circ/p_{\text{H}_2}) < \log(p^\circ/p_t)$$

D'où :

$$E < E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) + \frac{0,06}{2} \log(p^\circ/p_t) - 0,06 \times \text{pH}$$

Inversement, on est dans le domaine de l'eau si $p_{\text{H}_2} < p_t$ soit

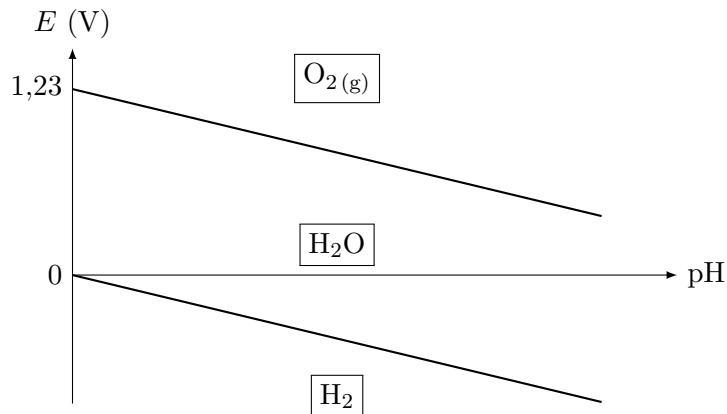
$$E > E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) + \frac{0,06}{2} \log(p^\circ/p_t) - 0,06 \times \text{pH}$$

En fixant la convention de tracé $p_t = 1 \text{ bar}$, la frontière entre le domaine de l'eau et le domaine de l'hydrogène est la droite d'équation :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ \left(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g}) \right) + \frac{0,06}{2} \log(p^\circ/p_t) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_{\text{frontière}} = -0,06 \text{ pH}$$

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est donc :

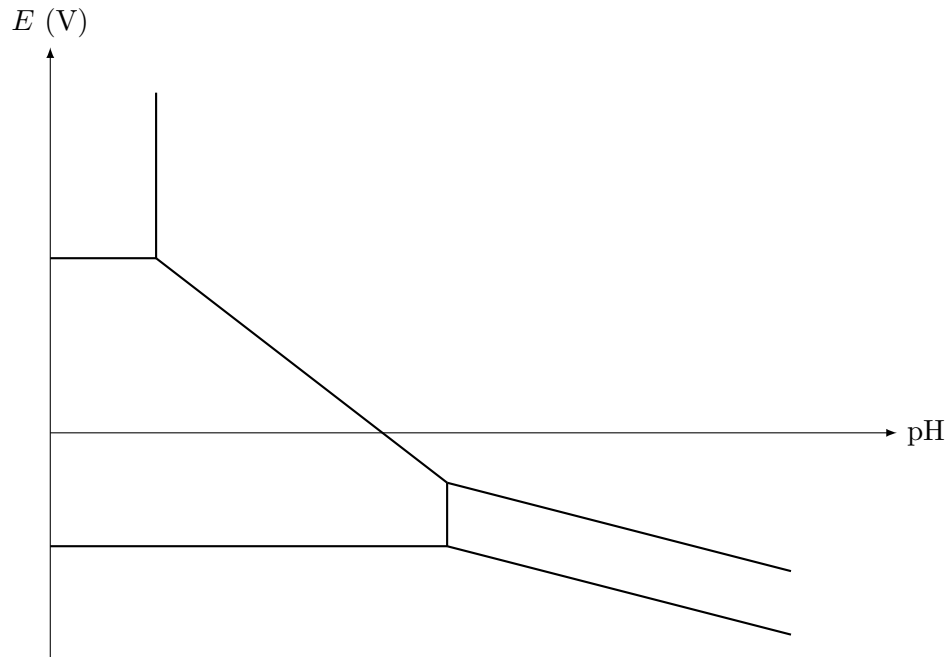


3 Diagramme potentiel-pH du fer

Nous n'allons pas tracer directement le diagramme potentiel-pH du fer : à partir de l'allure du diagramme, nous allons déterminer la position des frontières entre les espèces.

3.1 Introduction

- Les espèces sont $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.
- La convention de tracé est $c_t = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- On donne $E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $\text{p}K_{s1} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ et $\text{p}K_{s2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$.
- L'allure du diagramme est :



3.2 Étape 1 : attribuer les espèces aux domaines

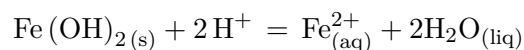
- ▷ Les réducteurs prédominent à bas potentiel, les oxydants à haut potentiel.
- ▷ Les espèces acides prédominent à bas pH, les espèces basiques à haut pH.

Déterminons donc les degrés d'oxydation :

$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
0	+II	+III	+II	+III

Conclusion : À bas potentiel, on trouvera $\text{Fe}_{(s)}$; puis $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ (séparés par une frontière verticale) et enfin à haut potentiel, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (séparés par une frontière verticale).

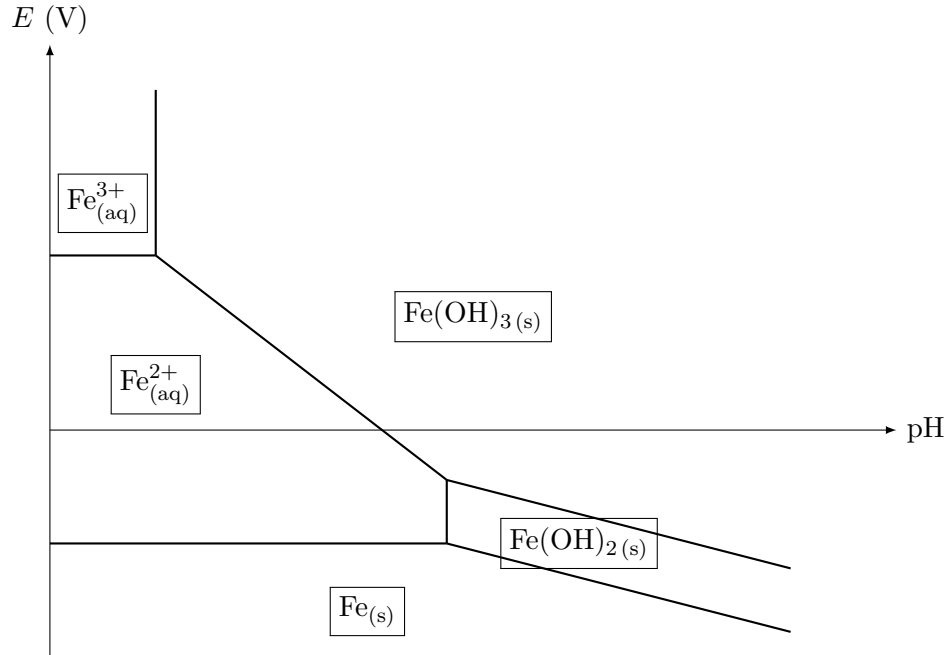
Espèces acides et basiques. $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ est une espèce basique :



et l'acide conjugué est Fe^{2+} . On fait le même raisonnement pour $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

Conclusion : à bas pH, on trouvera $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et à haut pH, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

D'où le placement des espèces sur le diagramme :



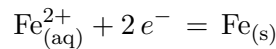
3.3 Étape 2 : les frontières horizontales

À la frontière entre deux domaines :

- la concentration de chaque espèce dissoute est égale à la concentration de tracé c_t ;
- la pression partielle de chaque espèce gazeuse est égale à la pression de tracé p_t .

Nous cherchons à quel potentiel se trouve les frontières entre les couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$. La demi-équation est :



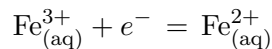
La formule de Nernst est simplement :

$$E = E^\circ \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})} \right) + \frac{0,06}{2} \log \left([\text{Fe}^{2+}] \right)$$

À la frontière entre le solide $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et l'espèce en solution $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $[\text{Fe}^{2+}] = c_t$ donc :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})} \right) + 0,03 \log (c_t) = -0,5 \text{ V}$$

Couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. La demi-équation est :



La formule de Nernst est simplement :

$$E = E^\circ \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

À la frontière des domaines de prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ donc :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) = 0,77 \text{ V}$$

3.4 Étape 3 : les frontières verticales

Une frontière verticale sépare deux espèces de même nombre d'oxydation. La position de cette frontière dépend :

- du pK_A pour deux espèces d'un couple acidobasique (prédominance d'une espèce ou de l'autre) ;
- du pK_s (éventuellement du pK_e) pour un précipité (existence ou non du solide).

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. À la frontière du domaine d'existence du précipité :

$$[\text{Fe}^{2+}] = c_t$$

Et l'équilibre d'existence du précipité est établi jusqu'à la frontière :

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 = K_{s1}$$

Donc :

$$K_{s1} = c_t \times [\text{HO}^-]^2 \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{c_t}} = 3,16 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 3,16 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 7,5$$

Si on était resté en littéral, on aurait obtenu :

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \log(c_t) - \frac{1}{2} \text{p}K_{s1} = 7,5$$

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$. On procède de la même façon. À la frontière :

$$[\text{Fe}^{3+}] = c_t$$

Donc :

$$K_{s2} = c_t \times [\text{HO}^-]^3 \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{c_t}\right)^{1/3} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

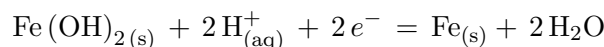
$$\text{pH}_{\text{frontière}} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2,0$$

Si on était resté en littéral, on aurait obtenu :

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \log(c_t) - \frac{1}{3} \text{p}K_{s2} = 2,0$$

3.5 Étape 3 : équations des droites frontières

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)}$. La demi-équation correspondante est :

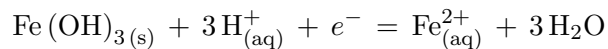


À la frontière du domaine d'existence des deux solides, on peut écrire la formule de Nernst :

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}_{(s)}) - 0,06\text{pH}$$

La pente est de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. La demi-équation est :



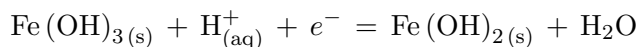
$$E = E^{\circ} \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}^{+}]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

À la frontière entre le solide et l'espèce en solution : $[\text{Fe}^{2+}] = c_t$ donc :

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ} \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) - 0,18\text{pH} - 0,06 \log(c_t)$$

La pente est de $-0,18 \text{ V}$ par unité de pH

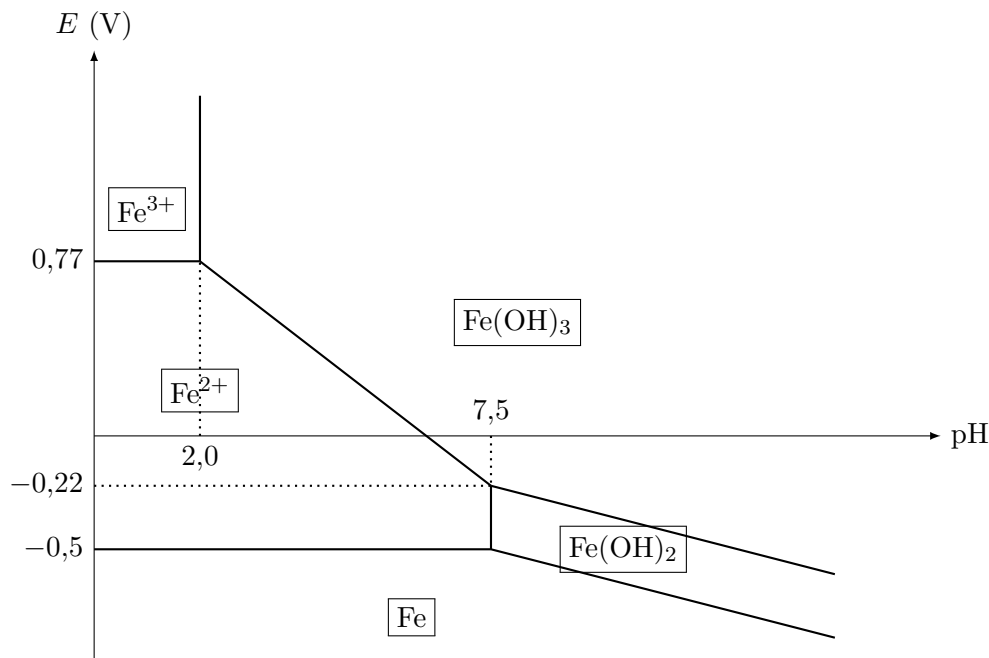
Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. La demi-équation est :



À la frontière du domaine d'existence des deux solides, on peut écrire la formule de Nernst :

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ} \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} \right) + 0,06 \log [\text{H}^{+}] = E^{\circ} \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} \right) - 0,06\text{pH}$$

La pente est $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH



3.6 Bilan

Principe.

- ▷ On établit des domaines dans un graphique E/pH où des espèces sont présentes / prédominantes.
- ▷ Les espèces acides prédominent à bas pH, les espèces basiques à haut pH.
- ▷ Les réducteurs prédominent à bas potentiel, les oxydants à haut potentiel.
- ▷ À la frontière entre deux domaines, la concentration de chaque espèce en solution est égale à la concentration de tracé c_t , la pression partielle de chaque espèce gazeuse est égale à la pression de tracé p_t .
- ▷ la frontière entre un solide et les espèces dissoutes correspondantes est une droite verticale (dépendant du $\text{p}K_s$).
- ▷ la frontière entre un acide et sa base est une droite verticale (dépendant du $\text{p}K_A$).

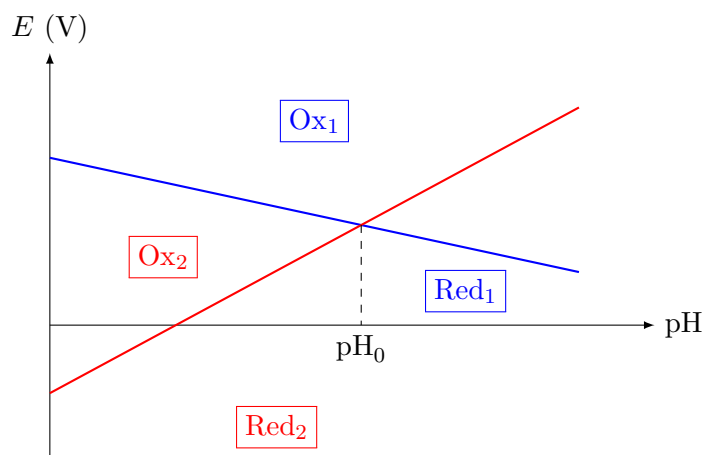
Les diagrammes potentiel-pH seront fournis. Il faut savoir :

- attribuer les différents domaines aux espèces proposées ;
- recalculer la pente d'une droite ou la position d'une frontière verticale à partir de données fournies ;
- réciproquement, déterminer la valeur d'une pK_A , d'un pK_s ou d'un potentiel standard à partir d'un diagramme fourni.

4 Utilisation des diagrammes potentiel-pH

4.1 Prévision de la faisabilité d'une réaction rédox

Si on considère deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 on peut superposer les deux diagrammes.



Lorsque $pH < pH_0$, il n'y a pas de domaine commun entre Ox_1 et Red_2 . C'est donc la réaction :

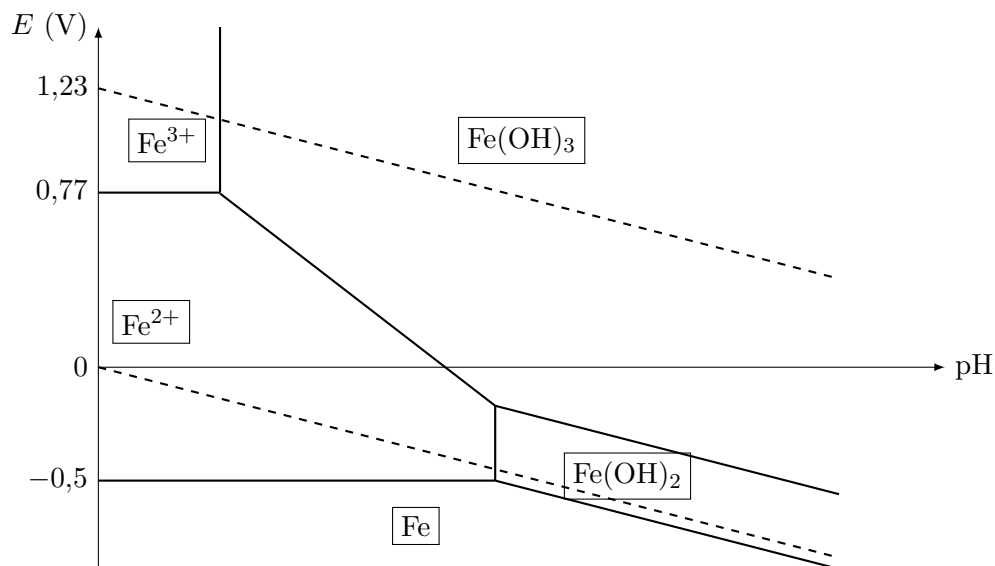


se produit. C'est l'inverse lorsque $pH > pH_0$.

L'oxydant du couple de potentiel apparent le plus élevé réagit avec le réducteur de l'autre couple.

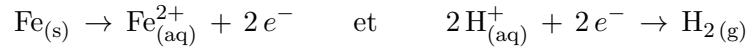
4.2 Cas particulier : stabilité d'une espèce dans l'eau

À pH fixé, s'il existe une domaine de potentiel commun entre l'eau et l'espèce étudiée, à l'espèce est stable dans l'eau.

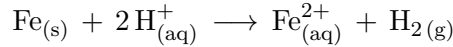


Seul le fer métallique $\text{Fe}_{(s)}$ ne peut pas être stable dans l'eau.

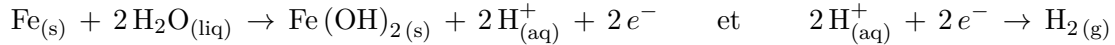
- Si $\text{pH} < 7,5$, alors le fer est oxydé en ions Fe^{2+} tandis que l'eau est réduite en dihydrogène gazeux. Les demi-équations sont :



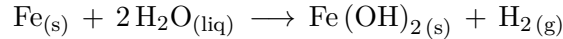
Le bilan est donc :



- Si $\text{pH} > 7,5$, alors le fer est oxydé en $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ tandis que l'eau est réduite en dihydrogène gazeux. Les demi-équations sont :



Le bilan est donc :



Remarque. La cinétique de la réaction est souvent lente, ce phénomène doit être pris aussi en compte lors de l'étude de la corrosion.

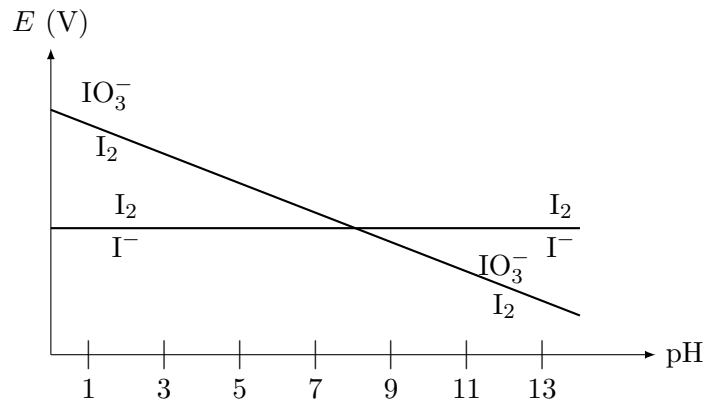
4.3 Cas d'une dismutation

On considère le diagramme potentiel de l'iode : on considère les espèces IO_3^- , $\text{I}_{(aq)}^-$ et $\text{I}_{2(aq)}$. Pour la frontière $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}_{(aq)}^-$, on établit l'équation de la frontière :

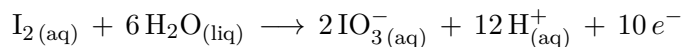
$$E_{\text{fr}} = E^\circ \left(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}_{(aq)}^- \right) - 0,03 \log(c_t) = 0,62 \text{ V}$$

Pour la frontière $\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(aq)}$, on établit l'équation de la frontière :

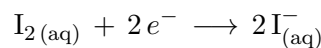
$$E_{\text{fr}} = E^\circ \left(\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(aq)} \right) - 0,072\text{pH} + 0,006 \log(c_t) = 1,20 - 0,072 \text{ V}$$



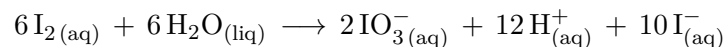
À $\text{pH} > 8$, le diiode se **dismute** : il est oxydé en IO_3^- :



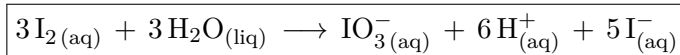
et réduit en ions iodure :



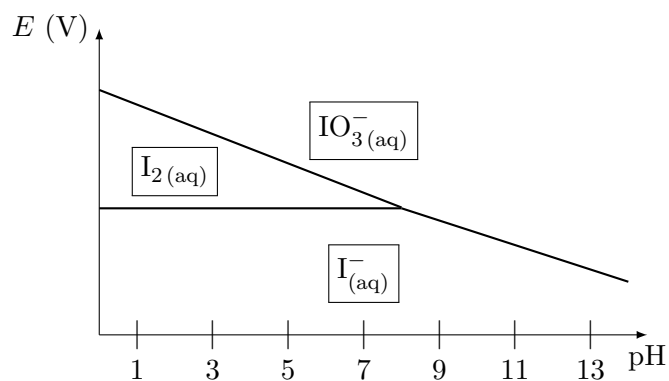
Le bilan est :



soit :



Dans la zone où le diiode subit une dismutation, on étudie le couple IO_3^-/I^- pour tracer la deuxième partie du diagramme. Le diagramme potentiel-pH définitif est donc le suivant.



On peut lire graphiquement que $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ne peuvent pas coexister en milieu acide. On observe dans ce cas une **médiamutation**, dont le bilan est l'inverse de celui-ci dessus : $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ est oxydé en $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ est réduit en $\text{I}_{2(\text{aq})}$:

