

## DIAGRAMME POTENTIEL-pH

### Méthode pour le tracé du diagramme asymptotique relatif à un élément chimique A :

Rappel 1 : le nombre d'oxydation de O est -II dans tous les composés sauf dans O<sub>2</sub>, où le n.o. vaut 0, et dans KO<sub>2</sub>, où il vaut (-1/2).

Rappel 2 : Les espèces non chargées sont en général non solubles dans l'eau (métaux, hydroxydes métalliques, oxydes métalliques). Certaines le sont quand-même : Cl<sub>2(aq)</sub>, HClO, CH<sub>3</sub>COOH, ...

#### 1°) Espèces chimiques prises en compte pour le tracé :

On recense les différentes formes oxydo-réductrices et acido-basiques contenant A. On cherche leur nombre d'oxydation (n.o.).

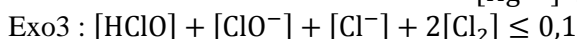
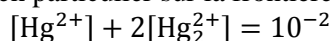
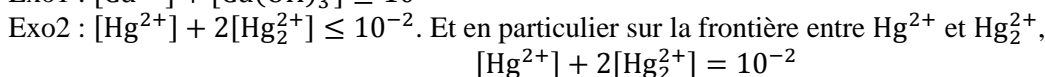
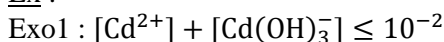
#### 2°) Données des tables :

On cherche dans les tables les potentiels standards (à pH et T donnés), les constantes d'acidité, les produits de solubilité, les constantes de formation ou dissociation de complexes (en faisant bien attention à l'écriture de la réaction à laquelle ils sont associés).

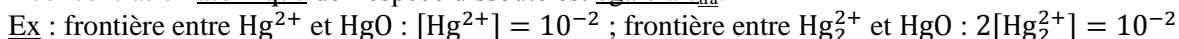
#### 3°) Conventions :

- On fixe arbitrairement la concentration totale atomique maximale en espèces dissoutes  $\sum \alpha_i [ ]_i \leq c_{tra}$ .

Ex :



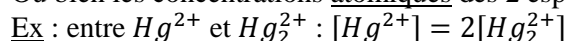
- Pour une espèce solide et une dissoute, la frontière du domaine d'existence du solide est telle que la concentration atomique de l'espèce dissoute est égale à c<sub>tra</sub>.



- Pour une espèce dissoute et une gazeuse, la frontière du domaine de prédominance des 2 est telle que la concentration atomique de l'espèce dissoute est égale à c<sub>tra</sub> et la pression partielle du gaz est égale à P<sub>tra</sub> fixée par convention (en générale, 1 bar).

- Pour 2 espèces dissoutes, la frontière du domaine de prédominance des 2 est telle que (il existe 2 conventions possibles) :

➤ Ou bien les concentrations atomiques des 2 espèces dissoutes sont égales entre elles.



➤ Ou bien les concentrations moléculaires des 2 espèces dissoutes sont égales entre elles (bien plus rare)

#### 4°) Démarche :

- On classe les différentes espèces par n.o. croissant.
- Pour les différentes espèces d'un même n.o. on détermine les pH frontières.
- Il est pratique de faire un petit tableau résumant les frontières de potentiel à trouver dans chaque domaine de pH.
- Dans chaque domaine de pH, on cherche l'équation du potentiel du couple rédox concerné. Le potentiel standard de ce couple se calcule en fonction des E° trouvés dans les tables, mais aussi en fonction des constantes K<sub>a</sub>, K<sub>s</sub>, K<sub>D</sub>, β<sub>i</sub>.
- On peut aussi procéder par raccordement.
- On effectue un premier tracé.
- S'il n'apparaît pas de dismutation, c'est fini. Sinon, on étudie le (ou les) nouveau(x) couple(s) qui sont apparus suite à la dismutation, puis on refait le tracé.
- Il ne reste plus qu'à placer les noms des espèces prédominantes, ou existantes de façon exclusive.