

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 O₂, où le n.o. vaut 0, et dans KO₂, 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_{2(aq)}, HClO, CH₃COOH, ...

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 :

Exo1 : $[Cd^{2+}] + [Cd(OH)_3^-] \leq 10^{-2}$ puisque $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Exo2 : $[Hg^{2+}] + 2[Hg_2^{2+}] \leq 10^{-2}$ puisque $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Exo3 : $[HClO] + [ClO^-] + [Cl^-] + 2[Cl_{2(aq)}] \leq 0,1$ puisque $c_{tra} = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$

- 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_{tra}.

Ex : frontière entre Hg²⁺ et HgO (s) : $[Hg^{2+}] = c_{tra}$; frontière entre Hg₂²⁺ et HgO (s) : $2[Hg_2^{2+}] = c_{tra}$

- 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_{tra} et la pression partielle du gaz est égale à P_{tra} 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.

Ex : entre Fe²⁺ et Fe³⁺ : $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$

Ex : entre Hg²⁺ et Hg₂²⁺ : $[Hg^{2+}] = 2[Hg_2^{2+}]$

➤ 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. On raccorde les droites entre elles aux frontières de pH.
- 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.