

MC 29 : Diagramme potentiel-pH et potentiel-pL

Plan et transition

I- Diagramme E-pH

A) Tracé expérimental du diagramme du Fer

Porteu-de Buchère p. 185 : E-pH du fer (manip 117)

Phase de manip : [Tracé du diagramme](#)

Note : Fe(II) instable donc utilisé une solution de sel de Mohr fraîche

Tr : La connaissance des formes prédominantes en fonction des conditions du milieu est utilisée en industrie pour la séparation d'espèces en solution

B) Exploitation en métallurgie

BUP 790 p.37 : Extraction de l'aluminium (manip 370)

Phase de manip : [Ajout de la base, filtration et test avec KSCN + ajout d'acide](#)

Note : bien contrôler le pH avec un pH-mètre

Tr : Le diagramme potentiel-pH n'est qu'un exemple restrictif de l'utilisation de tel diagramme. En effet, de manière générale, on s'intéresse aux diagrammes potentiel-pL

II- Diagramme E-pL

A) Tracé expérimental du diagramme E-pNH₃ de l'argent

Cachau rédox p. 308 : E-pNH₃ de Ag (manip 118)

Phase de manip : [Tracé du diagramme](#)

Note : Attention aux calculs

Tr : Grâce aux diagrammes potentiel-pL, on peut facilement constater lorsque qu'une espèce se dismute. Néanmoins, en changeant les conditions, on peut stabiliser des degrés d'oxydation différents

B) Mise en évidence de la stabilité d'une espèce **

JCE 1991 n° 68 p. 352 : Stabilisation de Cu(I) en milieu chlorure (manip 390)

Phase de manip : [Cyclovoltamétrie](#)

Discours

Introduction :

- ◆ **Diagramme de prédominance** de complexe en fonction de la concentration en ligand dans le milieu
- ◆ Diagramme de prédominance de la forme oxydé d'un élément en fonction du potentiel
- ◆ Mais la plupart des **systèmes couplent oxydoréduction et complexation**.
 E_{Nernst} d'un couple **dépend de la complexation** du métal
- ◆ Donc on trace les diagramme potentiel-pL d'un élément pour connaître son état d'oxydation et sa forme complexé en fonction des conditions, ainsi que les équilibres chimiques existants
- ◆ Dans un cas particulier : potentiel-pH
- ◆ On **observe que les espèces majoritaires** mais il y en a d'autres qu'on considère pas

Manip 1 :

- **Diagramme de Pourbaix** introduit en **1938** par Marcel Pourbaix
- Basé sur l'équation de Nernst
- **DO du fer : 0, +2 et +3**
- Au départ, E n'est pas indépendant du pH car formation de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})^+$ qu'on n'a pas considérés
- En général, on les détermine plutôt théoriquement

Support : Diagramme théorique, équation des pentes et E_{Nernst}

Manip 2 :

- En solution Fe^{2+} et Fe^{3+} (domaine conjoint avec l'eau)
Dans ce cas : Fe^{3+}
- bauxite = alumine hydraté + 10-20% d'oxyde de fer + 5% de silice
- production mondiale de bauxite = 296 millions de t en 2017
- 95% de la bauxite => alumine par le **procédé Bayer découvert en 1887** (130 millions de t produite en 2017)
- **4 à 5 t de bauxite pour 2 t de Al_2O_3**
- Après on obtient Al par **électrolyse en sel fondu**

Support : diagramme E-pH Al et Fe

Manip 3 :

- E-pL compliqué à tracer expérimentalement car nécessite des **électrodes spécifiques**
- Propriétés acido-basique de NH_3 => **relie pL à pH**

Support : Diagramme théorique, équations de pente

Manip 4 :

- **Cu(I) instable en solution aqueuse** d'après le diagramme E-pH
- Par contre si on ajoute Cl^- => **stabilisation**
On change les propriétés par complexation
- Électrode tournante => **pallier de diffusion** proportionnel à la concentration
- Cu(I) incolore car d^{10}
- Dans le milieu biologique, Cu(I) stable aussi

Support : E-pH Cu et E-pCl

Conclusion : Diagrammes qui donne des **informations sur la réactivité** des espèces lorsqu'on les superpose les uns aux autres.

Mais **données seulement thermodynamique**, or certaines réactions sont bloqués cinétiquement bien que favorable thermodynamiquement.

Pour les réactions rédox, on **couple diagramme avec courbe $i = f(E)$**