

Diagrammes potentiel-pH

Plan du cours

I	Construction et lecture d'un diagramme potentiel-pH	2
I.A	Attribution des domaines	2
I.B	Équation des frontières	3
I.C	Dismutation	6
II	Prévision des transformations sous contrôle thermodynamique	6
II.A	Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	6
II.B	Superposition de diagrammes potentiel-pH	6
II.C	Retour sur la dismutation	7
III	Transformations impliquant l'eau	8
III.A	Diagramme potentiel-pH de l'eau.	8
III.B	Stabilité dans l'eau.	9

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

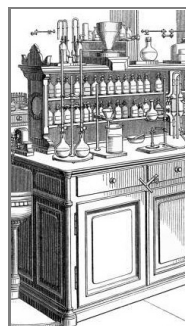
(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Les réactions d'oxydoréduction font régulièrement intervenir des ions H^+ , signe d'un couplage entre oxydoréduction et acido-basicité. De même, la plupart des cations métalliques forment des hydroxydes en milieu basique ($Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, etc.), ce qui impacte nécessairement leurs propriétés redox.

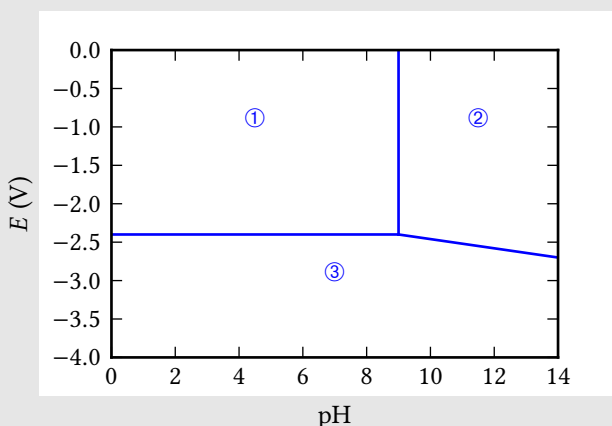
Les **diagrammes potentiel-pH** ou **diagrammes de Pourbaix** fournissent une vision d'ensemble de tous ces phénomènes : il s'agit de diagrammes de stabilité généralisés, relatifs à un élément chimique, indiquant l'espèce la plus stable formée autour de cet élément en fonction du potentiel d'oxydoréduction E (en ordonnée) et du pH (en abscisse). Un diagramme E-pH est associé à une/des **convention(s) de tracé**, aussi appelées **convention(s) de frontière**.



Un peu d'histoire : Les diagrammes potentiel-pH ont été développés au XX^e siècle par Marcel Pourbaix (1904-1998), ingénieur et électrochimiste belge. Formé à l'Université libre de Bruxelles, il s'intéresse à la corrosion des métaux et cherche à interpréter la stabilité des espèces en solution aqueuse. Dans les années 1930-1940, il élabore à cette fin des diagrammes potentiel-pH, permettant d'analyser la corrosion des métaux. Son ouvrage fondamental, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1963), contribue à la large diffusion de ces outils. Les diagrammes potentiel-pH demeurent aujourd'hui un outil essentiel en chimie des solutions aqueuses, qu'il s'agisse de corrosion, de métallurgie ou encore de chimie de l'environnement.

I - Construction et lecture d'un diagramme potentiel-pH

Application 1 : Diagramme potentiel-pH du magnésium



Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de trace de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Mg}_{(s)}$, $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$.

Données :

▷ $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;

▷ $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$.

1 - Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

2 - Déterminer l'équation des trois droites frontières séparant les domaines.

I.A - Attribution des domaines

Idee physique :

- ▷ les oxydants sont stables aux potentiels élevés, les réducteurs aux potentiels faibles ;
- ▷ les acides sont stables à pH faible, les bases à pH élevé.

→ il faut classer toutes les espèces impliquées !

I.A.1 - Classement redox : calcul des nombres d'oxydation

Rappel : pour déterminer le NO d'un élément au sein d'un édifice,

- ▷ on considère par défaut $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ et $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$;
- ▷ on utilise le fait que la somme des NO est égale à la charge totale pour obtenir une équation sur le NO de l'élément restant.

Application au magnésium : Avec les règles de calcul usuelles :

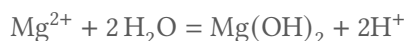
- ▷ $\text{NO}_{\text{Mg}}(\text{Mg}) = 0$; $\text{NO}_{\text{Mg}}(\text{Mg}^{2+}) = +\text{II}$;
- ▷ $\text{NO}_{\text{Mg}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = +\text{II}$: en effet, $\text{NO}_{\text{Mg}} + 2(\text{NO}_{\text{O}} + \text{NO}_{\text{H}}) = 0$

Espace 1

I.A.2 - Classement acido-basique des espèces de même nombre d'oxydation

Le NO 0 ne concerne qu'une seule espèce, il n'y a donc rien de plus à faire, mais il faut déterminer qui de Mg^{2+} ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est « le plus basique », c'est-à-dire laquelle des deux espèces prédomine à pH faible et élevé.

Méthode infallible mais lente : écriture d'une demi-équation acido-basique formelle entre les deux espèces.



Espace 2

Méthode rapide : on reconnaît que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde, c'est-à-dire un précipité contenant des ions HO^- , favorisé en milieu basique.

On peut le retrouver en écrivant l'équilibre de solubilité : il y a formation de précipité si bcp de HO^- . $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HO}^-$

Espace 3

Méthode encore plus rapide : Comme seul H^+ peut faire varier la charge à NO fixé, une espèce est en général d'autant plus acide qu'elle est chargée positivement.

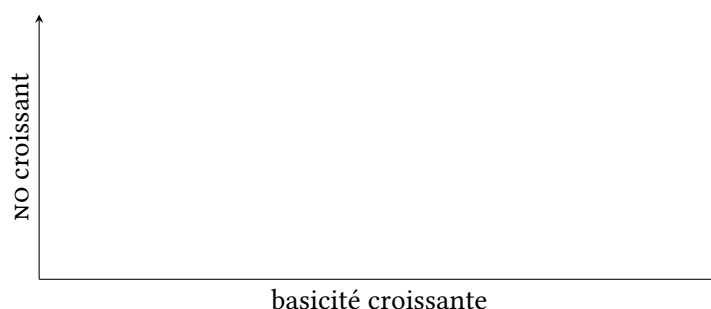
Mg^{2+} plus acide que $Mg(OH)_2$

Espace 4

☹☹☹ **Attention !** C'est une « astuce » qui peut occasionnellement être mise en défaut. Une démonstration doit se baser sur l'écriture d'équations chimiques.

I.A.3 - Pré-diagramme

Toutes les informations précédentes sont à regrouper dans un tableau récapitulatif appelé **pré-diagramme**, mais aussi parfois **diagramme de situation** ou encore **diagramme primitif**.



(M)

Les domaines du diagramme se déduisent du pré-diagramme par l'*empilement* des espèces chimiques.

Conclusion pour le magnésium :

① Mg^{2+} , ② $Mg(OH)_2$, ③ Mg

Espace 5

⇒ **Généralisation :**

- Deux espèces l'une au dessus de l'autre à pH fixé ont des NO différents et forment donc un couple redox.
- Deux espèces l'une à côté de l'autre à potentiel fixé ont même NO et forment un couple acido-basique.
- Les solides n'existent que dans leur domaine de stabilité, qui sont donc des **domaines d'existence**.
- À l'inverse, les espèces en solution existent toujours, leurs domaines de stabilité sont donc des **domaines de prédominance**.

(Q)

I.B - Équation des frontières

Deux types de frontières sont à distinguer :

- frontières qui séparent les domaines de deux espèces de NO différents, appelées frontières « redox » ou « horizontales » (même si elles peuvent être obliques !);
- frontières qui séparent les domaines de deux espèces de même NO, appelées frontières « acido-basiques » ou « verticales ».

Une équation de frontière repose sur des **conventions de frontière** ou **de tracé** :

- lorsqu'une frontière concerne une espèce dissoute, sa concentration est généralement prise égale à la concentration de tracé;
- lorsqu'une frontière concerne un solide, il est toujours supposé présent;
- lorsqu'une frontière concerne un gaz, sa pression partielle est généralement prise égale à la pression standard de référence $p^\circ = 1 \text{ bar}$, son activité vaut donc 1.



(R)

Remarque 1 : On peut parfois rencontrer d'autres conventions de tracé, en particulier sur les concentrations des espèces dissoutes.

Remarque 2 : La convention sur les gaz s'explique par le fait que la pression est de 1 bar dans une solution au contact de l'atmosphère. Ainsi, si une bulle apparaît dans cette solution, elle est nécessairement à une pression comparable, sous peine d'imploser ou d'exploser.

I.B.1 - Frontière acido-basique

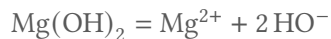
(M)

Méthode : l'équation d'une frontière acido-basique s'obtient en appliquant la LAM (et les conventions de tracé) à la réaction de référence impliquant les deux espèces de part et d'autre de la frontière.

→ réaction « de référence » : de l'acide sur l'eau si on a un K_a , ou de dissolution du précipité si l'on a un K_s .

Application à la frontière entre Mg^{2+} et $Mg(OH)_2$:

① *Équation de réaction :*



Espace 6

② *Loi d'action des masses :*

Lorsque le précipité existe, $[HO^-]^2 [Mg^{2+}] = K_s$

Espace 7

③ *Convention de tracé :*

Sur la frontière, $[Mg^{2+}] = c_{tra}$ fixée par convention, donc $[HO^-]_{fr}^2 c_{tra} = K_s$

On veut le pH, il nous faut faire apparaître H_3O^+ : produit ionique de l'eau : $K_e = [HO^-][H_3O^+]$. Finalement,

$$\frac{K_e^2}{[H_3O^+]_{fr}^2} c_{tra} = K_s$$

Pour limiter le risque de se tromper, on prend d'abord le log dans un premier temps puis son opposé dans un deuxième temps.

$$pH_{fr} = \frac{1}{2} (2pK_e - pK_s - \log c_{tra}) = 9$$

Espace 8

I.B.2 - Frontières redox

Méthode : l'équation d'une frontière redox s'obtient en appliquant la loi de Nernst (et les conventions de tracé) au couple formé des deux espèces de part et d'autre de la frontière.

M

☹☹☹ **Attention !** Même en milieu basique, une demi-équation d'oxydoréduction doit toujours être écrite avec H^+ pour pouvoir appliquer la loi de Nernst (convention de définition des potentiels standard).

Remarque : le potentiel standard n'est pas toujours donné, mais les questions posées se limitent souvent à trouver la valeur de la pente de la frontière.

• Frontière redox entre Mg^{2+} et Mg

① Demi-équation : $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$

Espace 9

② Loi de Nernst : $E = E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]}{1}$

Espace 10

③ Convention de tracé : $E_{fr} = E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ + 0,03 \log c_{tra} = -2,4 V$

Comme H^+ n'intervient pas dans la demi-redox, alors le potentiel frontière ne dépend pas du pH, donc la frontière est horizontale : cohérent avec le diagramme.

Espace 11

☹☹☹ **Attention !** Contrairement à ce que l'on peut penser trop vite, le potentiel sur une frontière horizontale n'est pas forcément égal au potentiel standard, et peut impliquer la concentration de tracé.

Q

• Frontière redox entre Mg et $Mg(OH)_2$

① Demi-équation : $Mg(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Mg + 2H_2O$

Espace 12

② Loi de Nernst : $E = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 \times 1}{1 \times 1^2}$

Espace 13

③ Conclusion ... et pas besoin de convention de tracé ici ! $E = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ - 0,06pH$

La frontière a donc une pente de $-0,06 V$ (on dit parfois V par unité de pH).

Espace 14

I.B.3 - Continuité du potentiel

On constate sur le diagramme et on peut démontrer que, si les conventions sont cohérentes, alors le potentiel frontière entre deux NO est toujours une fonction continue du pH.

Q

Application au magnésium : la continuité (unicité) du potentiel frontière au point commun entre les trois frontières impliquant les NO 0 et +II s'écrit

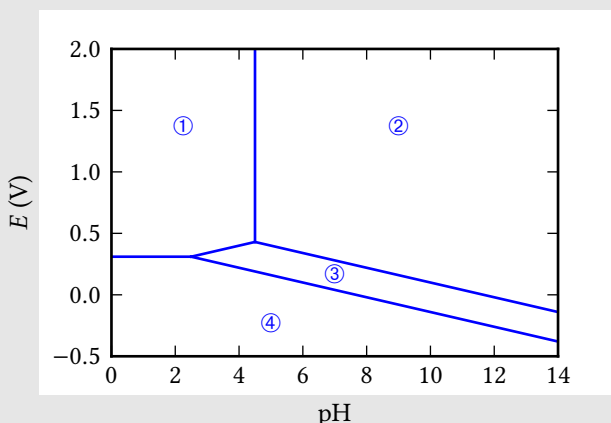
$$E_{fr} = E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ + 0,03 \log c_{tra} = E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ - 0,06 pH_{fr}.$$

On peut en déduire des grandeurs inconnues, par exemple ici $E_{Mg(OH)_2/Mg}^\circ$.

I.C - Dismutation

M

Application 2 : Diagramme potentiel-pH du cuivre



Le diagramme potentiel-pH du cuivre est représenté ci-contre, pour les espèces Cu , Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O .

1 - Attribuer chaque domaine à l'espèce adéquate.

2 - Que devient un échantillon de Cu_2O placé dans une solution aqueuse acidifiée ?

⇒ Généralisation :

R



Un point commun entre trois espèces de trois NO différents indique une instabilité du NO intermédiaire pour un certain domaine de pH.

Au delà du pH limite, l'espèce de NO intermédiaire se dismute et seuls demeurent les NO extrêmes.

II - Prédiction des transformations sous contrôle thermodynamique

II.A - Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

La prédiction et l'interprétation des transformations chimiques en MPSI repose uniquement sur la loi de Nernst et la LAM, c'est-à-dire des lois d'origine thermodynamique. Toutefois, ces interprétations peuvent parfois être mises en défaut par la cinétique : même thermodynamiquement favorisée, une réaction peut ne pas avoir lieu en pratique si elle est trop lente. De tels phénomènes sont inexistantes en acido-basité, mais fréquents en oxydoréduction.

Q



Une transformation chimique est dite **sous contrôle thermodynamique** si la thermodynamique suffit à l'interpréter.

Lorsqu'il est nécessaire de prendre en compte des effets cinétiques, elle est dite **sous contrôle cinétique**.

Une transformation thermodynamiquement favorisée qui n'a pas lieu pour des raisons cinétiques est dite **cinétiquement bloquée**.

Qualitativement :

- un temps de réaction long favorise le contrôle thermodynamique ;
- une température élevée favorise paradoxalement le contrôle thermodynamique, car l'équilibre est atteint plus rapidement.

II.B - Superposition de diagrammes potentiel-pH

La superposition des diagrammes potentiel-pH s'interprète de manière analogue à celle des diagrammes de prédominance acido-basiques ou d'oxydoréduction. L'unicité du potentiel redox et du pH d'un système chimique conduit aux définitions suivantes :

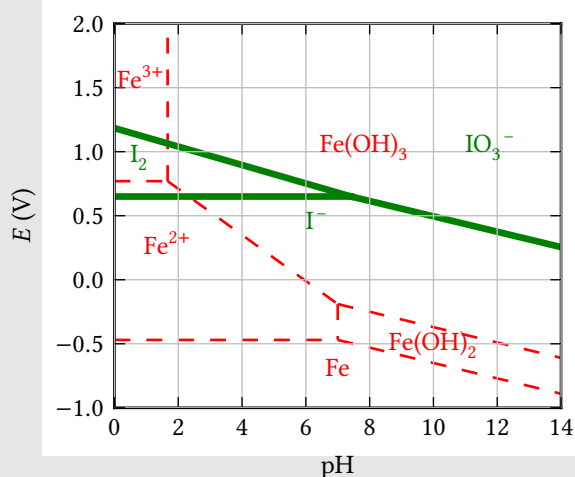
R



Deux espèces sont compatibles s'il existe un domaine de stabilité commun entre elles, et incompatibles si leurs domaines de stabilité sont disjoints.

Les produits d'une réaction entre espèces incompatibles sont toujours compatibles entre eux.

Application 3 : Prédiction de réactions par superposition de diagrammes E-pH



La figure ci-contre donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode. Le diagramme du fer est représenté en traits pointillés, celui de l'iode en traits épais.

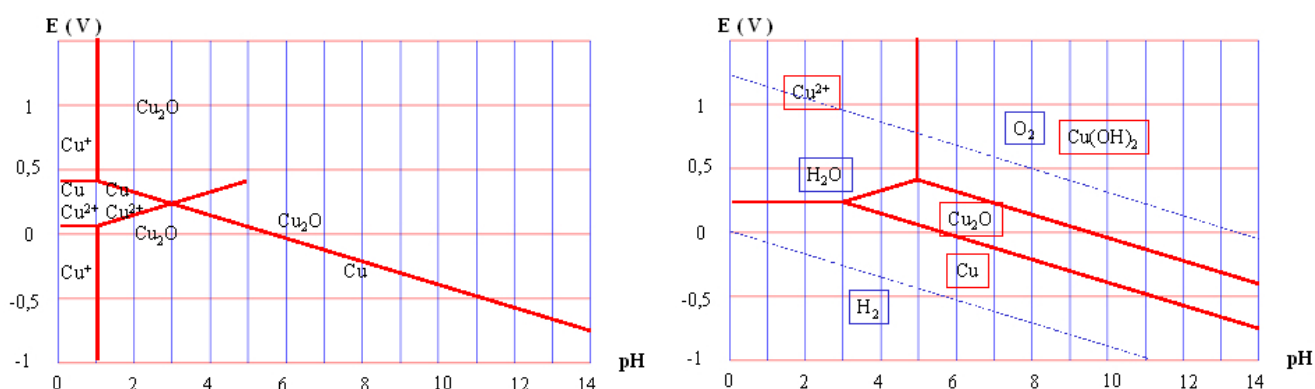
1 - Du diiode peut-il coexister avec des ions Fe^{2+} ?

2 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre ces deux espèces à pH 4.

II.C - Retour sur la dismutation

Le phénomène de dismutation peut s'interpréter par superposition de diagrammes potentiel-pH. Considérons de nouveau le diagramme E-pH du cuivre discuté dans l'application 2, en tenant compte en plus de l'ion $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, qui serait la forme stable du NO + I à bas pH.

Le diagramme construit avec l'ion Cu^+ montre qu'il est prédominant dans deux domaines disjoints : il ne peut donc pas coexister avec lui-même, autrement dit il est instable. Tracer le diagramme potentiel-pH réel demande alors de déterminer l'équation de la nouvelle frontière relative au couple Cu^{2+}/Cu .



Source image : <http://fabrice.piron.free.fr>

Figure 1 – Diagramme potentiel-pH du cuivre. Gauche : diagramme construit comme s'il n'y avait pas de dismutation. Droite : diagramme réel. Sur les deux diagrammes, la concentration de trace est prise égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III - Transformations impliquant l'eau

III.A - Diagramme potentiel-pH de l'eau

Q

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un cas un peu particulier : normalement, un diagramme potentiel-pH est relatif à un *élément* chimique, et pas à une *espèce* chimique. L'eau est à la fois un oxydant et un réducteur : on dit que c'est un **ampholyte redox**.

III.A.1 - L'eau comme oxydant

L'eau intervient comme oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, c'est alors l'hydrogène qui change de no. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 15

R



Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est exactement équivalent au couple H^+/H_2 .
Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient comme référence dans l'électrode standard à hydrogène.

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0 \text{ V}$$

Espace 16

Étape 3 : s'agissant d'un gaz, la convention de frontière est $p_{\text{fr}} = p^\circ = 1 \text{ bar}$.

↪ équation de la frontière : $E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$

Espace 17

III.A.2 - L'eau comme réducteur

L'eau intervient comme réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) : cette fois c'est l'oxygène qui change de no. Déterminons l'équation de la frontière associée.

Étape 1 : demi-équation.



Espace 18

Étape 2 : loi de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Espace 19

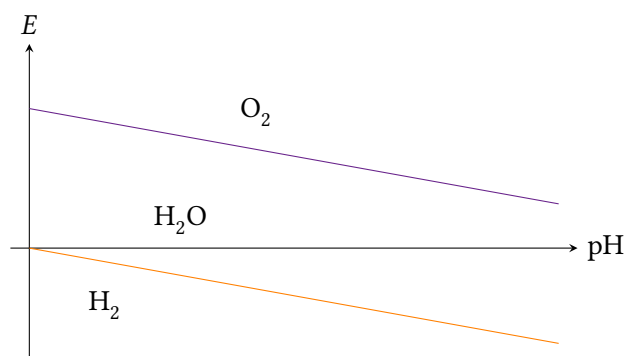
Étape 3 : frontière.

$$E_{\text{fr}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{en V})$$

Espace 20

III.A.3 - Conclusion

Le diagramme potentiel-pH de l'eau se présente sous la forme de deux droites parallèles de même pente.



Les réactions impliquant les couples de l'eau et les métaux sont souvent sous contrôle cinétique, si bien qu'en pratique, le domaine effectif de stabilité de l'eau (appelé **domaine d'inertie électrochimique**) est élargi de quelques centaines de millivolts.

III.B - Stabilité dans l'eau

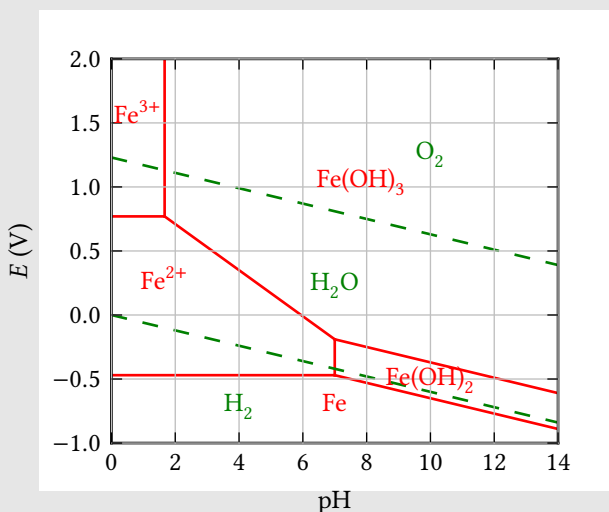
Lorsque l'on étudie la stabilité d'une espèce chimique dans l'eau par les diagrammes potentiel-pH, il est nécessaire de distinguer :

- l'eau **aérée**, c'est-à-dire en contact avec l'air : il y a dans ce cas du dioxygène dissout dans l'eau, et le potentiel redox du milieu est voisin du potentiel frontière entre H_2O et O_2 pour un pH de l'ordre de 7 ;
- l'eau **désaérée** ou eau **pure**, dans laquelle le potentiel redox est simplement dans le domaine de stabilité de H_2O .

Remarque culturelle : La valeur 7 pour le pH de l'eau aérée n'est qu'un ordre de grandeur, qui varie beaucoup en fonction des espèces qui y sont dissoutes. Par exemple, la dissolution du CO_2 atmosphérique et de certains polluants acidifie l'eau de pluie, dont le pH peut descendre jusqu'à 5,5. À l'inverse, l'eau du robinet est prélevée dans des nappes phréatiques où elle s'est chargée en minéraux, ce qui lui confère un pH pouvant être compris entre 6,5 et 8,5.

Application 4 : Fer dans l'eau

Un aquifère ou nappe phréatique est une formation géologique souterraine capable de stocker et de transmettre de l'eau en quantité exploitable. Il est constitué de roches ou de sédiments perméables — comme des sables, des graviers ou certaines roches fissurées — dont les pores ou les fractures sont remplis d'eau. De nombreux minéraux y contiennent du fer, qui peut se dissoudre dans l'eau.



1 - Dans une nappe profonde, le potentiel redox est de l'ordre de $-0,2\text{ V}$ et le pH voisin de 6. Sous quelle forme se trouve le fer dissous ?

2 - Lorsque l'eau d'un aquifère remonte en surface (source, forage, etc.), elle peut prendre une coloration brun-rouille due à la formation de micro-particules ferreuses en suspension. Expliquer et écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

3 - Le fer présent dans l'eau domestique vient principalement du vieillissement des canalisations d'acier, alliage assimilable au fer sur le plan électrochimique. Expliquer et écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

Correction des applications de cours

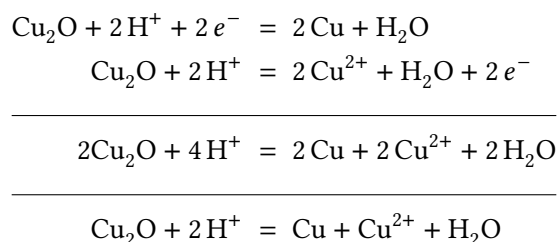
Application 2 : Diagramme potentiel-pH du cuivre

1 Classement redox : $\text{NO}(\text{Cu}) = 0$; $\text{NO}(\text{Cu}^{2+}) = +\text{II}$; $\text{NO}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = +\text{II}$ et enfin $\text{NO}(\text{Cu}_2\text{O}) = +\text{I}$.

Classement acido-basique : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde donc plus basique que Cu^{2+} .

Pré-diagramme et attribution des domaines : On constate qu'il manque un domaine à bas pH : on s'attendrait à un empilement de trois domaines, or il n'y en a que deux. Cela signifie que le cuivre au NO +I est instable à bas pH.

2 Si on diminue le pH d'une solution contenant Cu_2O , celui-ci va spontanément réagir avec lui même pour former Cu (NO = 0) et Cu^{2+} (NO = +II) selon une réaction de **dismutation**.



Application 3 : Prédiction de réactions par superposition de diagrammes E-pH

1 Tout dépend du pH : pour $\text{pH} < 1.5$ oui, mais pas pour pH plus élevé.

2 Tracer un trait vertical sur le diagramme pour bien indiquer comment on raisonne. Vues les positions dans le diagramme, on s'attend à ce que I_2 se réduise en I^- alors que Fe^{2+} s'oxydera en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Il reste à écrire l'équation bilan comme d'habitude.

Application 4 : Fer dans l'eau

1 Ces conditions correspondent au domaine de stabilité de Fe^{2+} .

2 Mise en contact avec du dioxygène, donc on passe dans le domaine de stabilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3 Le fer métallique est instable dans l'eau aérée : il rouille !