

# Chapitre 24 : Diagrammes potentiel-pH

Ce chapitre se positionne en tant que chapitre conclusif de la chimie en solutions aqueuses du programme de première année. C'est un chapitre qui permet un traitement qualitatif comme quantitatif d'équilibres mettant en jeu des processus acido-basiques, d'oxydoréduction et de solubilité. Il est donc indispensable de maîtriser les concepts et méthodes de base des chapitres 3, 18, 19 et 24 pour bien appréhender les nouveaux éléments introduits ici.

L'élément déclencheur de la réflexion de ce chapitre se situe au niveau de processus électroniques mettant en jeu des échanges de protons. On s'en rend compte par exemple en considérant la relation de Nernst écrite pour le couple de l'ion permanganate et du manganèse :

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

On remarque la présence de la concentration en ions  $\text{H}^+$  dans l'expression du potentiel d'oxydoréduction du couple considéré. Pour aller encore plus loin, on remarque même qu'à cette concentration est appliqué un logarithme décimal, on peut ainsi décomposer ainsi l'expression du potentiel d'oxydoréduction :

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

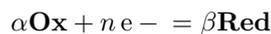
## I - Les diagrammes potentiel-pH

### A Diagrammes de stabilité

#### RAPPEL

On peut définir, en solution aqueuse, le diagramme de prédominance ou d'existence d'un couple **Ox/Red** en fonction du potentiel de la solution.

On considère un couple **Ox/Red** dont la demi-équation électronique peut s'écrire :



La relation de Nernst donne ainsi :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a^\alpha(\text{Ox})}{a^\beta(\text{Red})} \right)$$

Dans le cas général, on peut distinguer plusieurs cas :

- La frontière de prédominance peut séparer **deux espèces dissoutes** (cas abordé au chapitre précédent) : à la frontière, les concentrations de l'oxydant et du réducteur sont égales et on précise cette concentration  $c_0$ .
- La frontière sépare une espèce dissoute et un gaz : à la frontière la concentration en l'espèce dissoute est précisée égale à  $c_0$  et la pression partielle du gaz est généralement de 1 bar.
- La frontière sépare une espèce dissoute et un solide. Cette fois, la frontière sépare une zone d'existence du solide d'une zone où il n'existe pas : à la frontière, on précise la concentration en l'espèce dissoute égale à  $c_0$ .

Exemples : Diagrammes de stabilité des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

**À RETENIR**

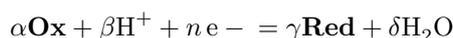
Dans un diagramme de prédominance, on précise la **convention de tracé** du diagramme qui correspond aux concentrations des espèces dissoutes au niveau de la frontière.

Remarques :

- La convention de tracé devrait être précisée pour la pression, mais dans la plupart des cas (dans les sujets de concours quoi...), on n'y prête pas attention.
- Souvent on prend soit  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**B Nécessité du diagramme potentiel-pH**

Considérons un couple **Ox/Red** décrit par une demi-équation plus générale :



La relation de Nernst donne alors :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a^\alpha(\text{Ox})a^\beta(\text{H}^+)}{a^\gamma(\text{Red})a^\delta(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

**DÉFINITION**

**Diagramme potentiel-pH** : Graphe relatif à **un élément chimique** qui présente les domaines de stabilité thermodynamique (existence ou prédominance) des différentes espèces chimiques auxquelles appartient l'élément considéré.

Appelé aussi **diagramme de Pourbaix**, le diagramme potentiel-pH résume à deux dimensions l'évolution de la stabilité en fonction du pH **ET** du potentiel d'une solution.

Remarque : Les conventions de tracé sont les mêmes que pour un diagramme de prédominance ou d'existence :

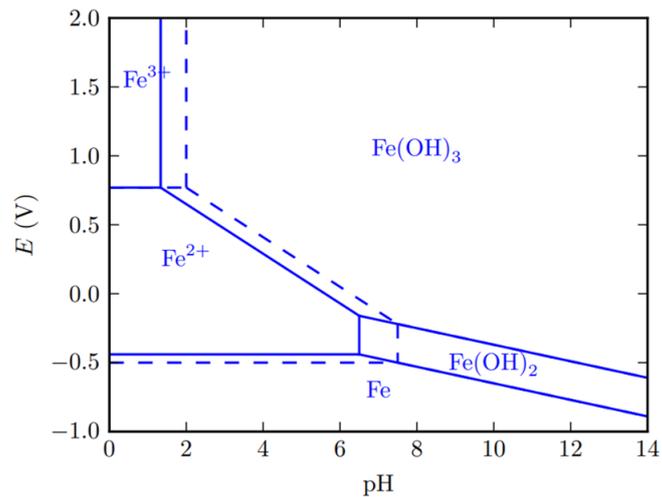
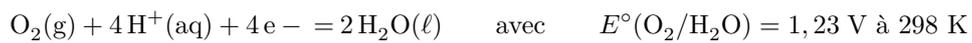


FIGURE 1 : Diagramme potentiel-pH du fer pour une concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en traits pleins et  $1.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en pointillés.

## C Diagramme potentiel-pH de l'eau

### ① Couples de l'eau

**O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O :**



**H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> :**



### ② Tracé des frontières

On choisit comme convention de tracé  $p(\text{gaz}) = 1 \text{ bar}$ .

**O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O :** Formule de Nernst :

**H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> :** Formule de Nernst :

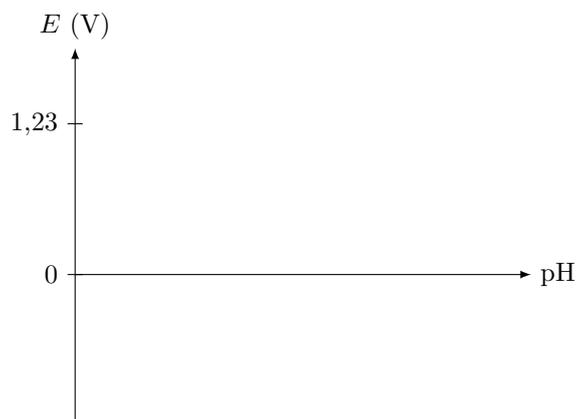


FIGURE 2 : Diagramme potentiel-pH de l'eau.

### 3 Interprétation du diagramme

#### À RETENIR

On peut diviser le plan ( $E$ , pH) en trois domaines :

- Le domaine de stabilité de l'eau, incluant les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  : dans ce domaine, l'eau n'est ni oxydée, ni réduite ;
- Le domaine de stabilité de  $\text{O}_2$  : dans ce domaine, l'eau est oxydée en dioxygène ;
- Le domaine de stabilité de  $\text{H}_2$  : dans ce domaine, l'eau est réduite en dihydrogène.

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est donc un diagramme de stabilité des différentes espèces en jeu dans les couples de l'eau en fonction du pH **ET** du potentiel.

Remarque : Si on plonge une électrode au potentiel  $E$  dans une eau à un pH donné, on peut observer, selon les valeurs de  $E$  et du pH, un dégagement de dihydrogène, de dioxygène ou aucun dégagement gazeux. C'est le principe utilisé par l'électrolyse ou par les piles à combustible !

## II - Construction et lecture des diagrammes

### A Tracé d'un diagramme

Avant toute chose, je tiens à préciser qu'il ne sera JAMAIS attendu de vous que vous traciez un diagramme potentiel-pH. Il ne vous sera demandé que d'obtenir des pentes ou d'expliquer certaines frontières mais jamais un diagramme en entier. Nous allons toutefois construire le diagramme du fer afin de bien comprendre comment on procède mais ce sera le seul diagramme que vous tracerez en entier.

#### 1 Espèces envisagées et conventions

On considère le fer sous ses formes  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2\text{(s)}$  et  $\text{Fe(OH)}_3\text{(s)}$ .

On va utiliser plusieurs données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E_1^\circ = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

$$\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_2) = \text{p}K_{s_1} = 15 \quad \text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_3) = \text{p}K_{s_2} = 37$$

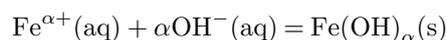
On choisit comme convention de tracé une concentration des espèces dissoutes dans l'eau égale à  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  au niveau des frontières.

#### 2 Nombres d'oxydation et diagramme simplifié

Cherchons le nombre d'oxydation du fer dans chacune des espèces considérées :

Espèce	Nombre d'oxydation
Fe	
$\text{Fe}^{2+}$	
$\text{Fe}^{3+}$	
$\text{Fe(OH)}_2$	
$\text{Fe(OH)}_3$	

Remarque : Il est logique de voir que le fer a le même nombre d'oxydation au sein des hydroxydes et des ions monoatomiques. En effet, les hydroxydes sont formés par la réaction :



Cette réaction ne met pas en jeu d'électrons, donc ce n'est pas un processus électronique mais une précipitation.

On peut ainsi tracer un diagramme simplifié en plaçant verticalement les espèces selon leur nombre d'oxydation.



Il faut détailler un petit peu plus ce diagramme simplifié en identifiant les zones d'existence des hydroxydes. Or, on sait que les hydroxydes se forment lorsqu'il y a suffisamment d'ions  $\text{OH}^-$  en solution, soit à haut pH :



FIGURE 3 : Diagramme simplifié du fer

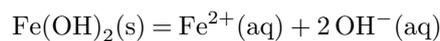
Il nous faut ainsi déterminer 7 équations de frontières pour tracer le diagramme. Toutefois, on ne sait pas s'il nous faut calculer une frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Il nous faut donc commencer par déterminer les frontières verticales à nombre d'oxydation fixé pour savoir quel hydroxyde précipite en premier.

### 3 Équations verticales des frontières à nombre d'oxydation donné

Si le nombre d'oxydation ne varie pas, le potentiel n'a pas de raison de varier, le pH évolue donc de manière indépendante du potentiel : la frontière est verticale.

#### Frontière entre $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :

Écrivons l'équation représentant la réaction de dissolution de l'hydroxyde de fer (II) :

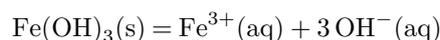


On a démontré lors du chapitre 21 que le précipité n'existe pas si  $Q < K_{s1}$ , ce qui donne :

La frontière entre le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et celui d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a donc pour équation

#### Frontière entre $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :

Écrivons l'équation représentant la réaction de dissolution de l'hydroxyde de fer (III) :



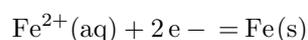
Le précipité n'existe pas si  $Q < K_{s2}$ , ce qui donne :

La frontière entre le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{3+}$  et celui d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a donc pour équation

### 4 Équations horizontales ou obliques entre espèces de nombres d'oxydation différents

Ici, le nombre d'oxydation varie, on va donc écrire les relations de Nernst en jeu pour déterminer les équations des frontières. **Frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}$  :**

La demi-équation électronique est :

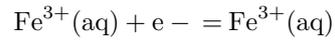


Le potentiel au niveau de la frontière est :

La frontière entre le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et celui d'existence de Fe a donc pour équation

**Frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  :**

La demi-équation électronique est :



Le potentiel au niveau de la frontière est :

La frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  a donc pour équation

**Frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}^{2+}$  :**

La demi-équation électronique est :

Le potentiel au niveau de la frontière est :

La frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et celui d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a donc pour équation

**Frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et Fe :**

La demi-équation électronique est :

Le potentiel au niveau de la frontière est :

La frontière entre les domaines d'existence Fe et de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a donc pour équation

**Frontière entre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :**

La demi-équation électronique est :

Le potentiel au niveau de la frontière est :

La frontière entre les domaines d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a donc pour équation

⑤ Tracé du diagramme



**À RETENIR**

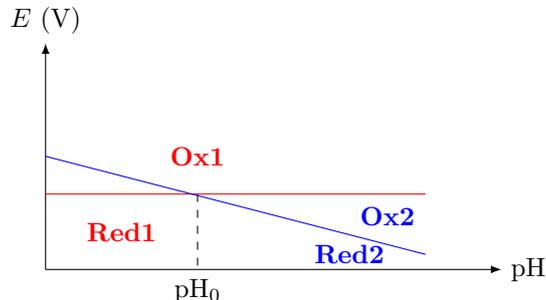
- Chaque espèce possède une zone de stabilité → Plus le nombre d'oxydation est élevé, plus l'espèce est haute dans le diagramme. Les acides sont à gauche, les bases sont à droite. Les oxydes et hydroxydes sont généralement à droite.
- Des frontières horizontales ou obliques séparent les espèces dont les nombres d'oxydation sont différents → On applique la formule de Nernst pour trouver la pente de ces frontières.
- Des frontières verticales séparent les espèces de même nombre d'oxydation → On utilise le même raisonnement que pour trouver la frontière dans un diagramme de prédominance acide/base ou un diagramme associé à la solubilité.

Remarque : Ces trois points sont les seuls éléments qu'on peut attendre de vous relativement à la construction d'un diagramme.

## B Utilisation du diagramme pour prévoir l'évolution d'un système chimique

### 1 Prévision du caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction

Considérons seulement deux couples **Ox1/Red1** et **Ox2/Red2**. Comme nous le faisons dans les chapitres précédents avec les diagrammes de stabilité, la prévision de l'évolution d'un système se fait qualitativement en **superposant** les diagrammes potentiel-pH.



On remarque que pour un pH inférieur à  $\text{pH}_0$ , **Ox2** et **Red1** n'ont pas de domaine de stabilité commun. La réaction entre ces deux espèces est donc favorisée thermodynamiquement dans le sens direct.

Pour un pH supérieur à  $\text{pH}_0$ , le même raisonnement nous conduit donc à affirmer que la réaction considérée ci-dessus est favorisée dans le sens indirect.

### 2 Stabilité d'une espèce dans l'eau

Le raisonnement précédent peut ainsi être développé pour étudier la réactivité d'une espèce avec l'eau. Pour cela, il faut donc superposer le diagramme potentiel-pH de l'élément composant l'espèce et celui de l'eau.

#### Stabilité du fer dans l'eau :

Superposons ainsi le diagramme potentiel-pH du fer à celui de l'eau :

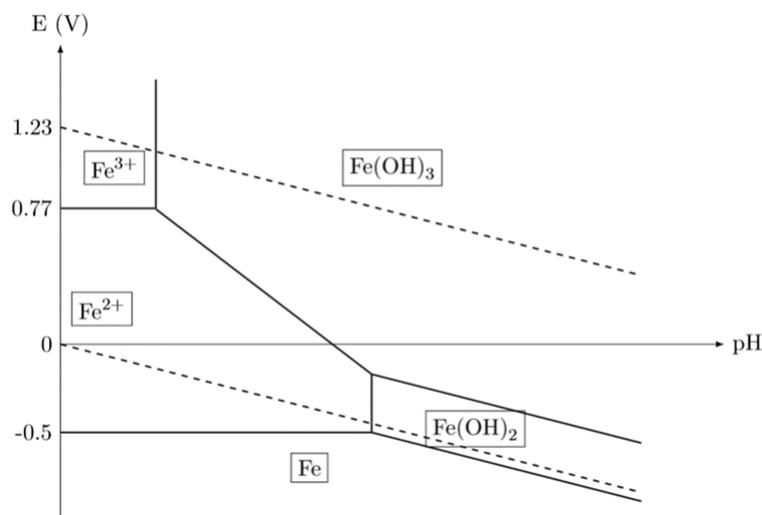


FIGURE 4 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'eau.

On peut remarquer que le fer pur **Fe** est hors du domaine de stabilité de l'eau. Par conséquent, le fer est oxydé au contact de l'eau, et donc en solution aqueuse. On dit alors que le fer est **corrodé**.

Toutes les autres espèces ont un domaine en commun avec l'eau, elles peuvent ainsi exister en solution aqueuse. On dit qu'elles sont **stables** dans l'eau.

Remarques :

- À haut pH, on remarque que les formes oxydées du fer sont les hydroxydes  $\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$ . Ce diagramme permet ainsi d'expliquer la vidéo d'introduction dans laquelle la dissolution des hydroxydes

est favorisée en milieu acide.

- La réaction du fer avec l'eau est très favorisée thermodynamiquement mais expérimentalement, on remarque que la formation de rouille est un processus plutôt lent. Il n'est donc pas suffisant de s'en tenir à des considérations thermodynamiques pour expliquer l'évolution d'un système chimique (il est nécessaire d'étudier les processus de cinétique électrochimique en jeu ici mais vous devrez attendre l'an prochain pour cela).

**Stabilité du cuivre dans l'eau :**

Superposons le diagramme potentiel-pH du cuivre à celui de l'eau :

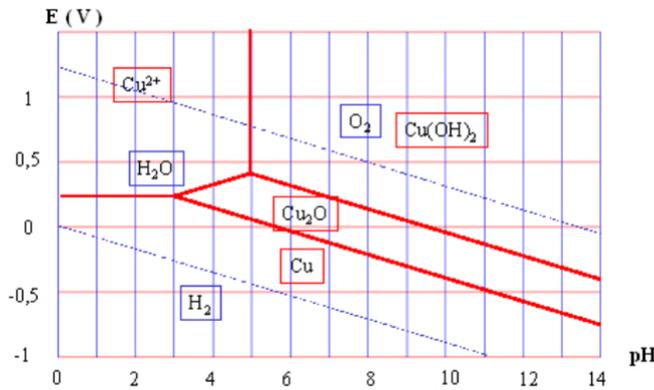


FIGURE 5 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du cuivre et de l'eau.

On identifie sur le diagramme une zone commune de stabilité entre le cuivre pur Cu et l'eau. Le cuivre **n'est donc pas oxydé** par l'eau. Cela est notamment dû au fait que le cuivre soit un faible réducteur, d'où son utilisation courante en plomberie.

**3 Prévision d'une dismutation ou d'une médiamutation**

On considère le diagramme de l'iode. Les différentes espèces en solution sont le diiode ( $I_2$ ), l'ion iodure ( $I^-$ ) et l'ion iodate ( $IO_3^-$ ).

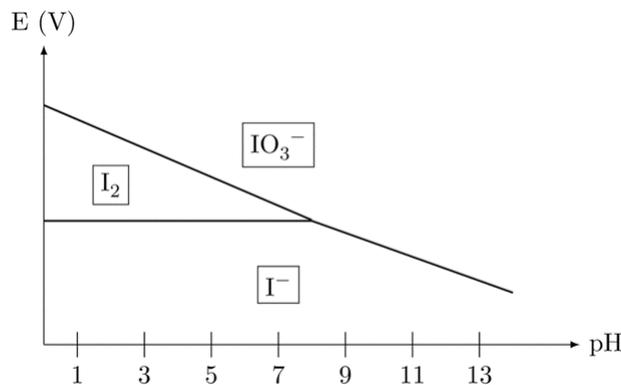


FIGURE 6 : Diagramme potentiel-pH de l'iode

On remarque que le diiode est en jeu dans deux couples d'oxydoréduction  $IO_3^-/I_2$  et  $I_2/I^-$ .

En milieu acide et dans des conditions de potentiel adéquates, la formation de  $I_2$  est due à une médiamutation entre les ions iodure et iodate.

En revanche, en milieu basique, le diiode n'est pas stable et se dismute pour former les ions iodure et iodate.

**À RETENIR**

- Pour prévoir l'évolution d'un système chimique, il suffit de superposer des diagrammes potentiel-pH et d'identifier si les espèces chimiques sont compatibles ou non.
- Pour prévoir la stabilité d'une espèce dans l'eau, il faut superposer le diagramme potentiel-pH mettant en jeu cette espèce avec celui de l'eau et mener le même raisonnement que précédemment.
- On peut prévoir une médismutation ou une dismutation lorsqu'un diagramme potentiel-pH présente un point d'intersection entre trois espèces ayant des nombres d'oxydation différents.