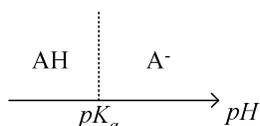


# Chapitre 2 : Diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix)

## I Principe

### A) Domaine de prédominance acido-basique

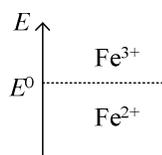
Pour un couple  $AH/A^-$ ,  $K_a = \frac{h[A^-]}{[AH]}$ , donc  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$



### B) Domaines de prédominance redox

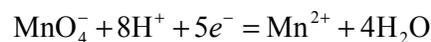
Pour le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $E = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

A la limite quand  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ ,  $E = E^0$ .



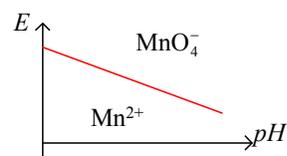
### C) Domaine mixte

Pour le couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  :



Et  $E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]h^8}{[Mn^{2+}]}$

A la limite quand  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ ,  $E = E^0 - \frac{0,06 \times 8}{5} pH$



## II Conventions

### A) Limite entre deux solutés

#### 1) Problème

Pour le couple  $I_2 / I^-$ , on a la  $\frac{1}{2}$  équation  $I_2 + 2e^- = 2I^-$

$$\text{Donc } E = E^0 + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

A la limite quand  $[I_2] = [I^-]$ ,  $E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{[I^-]}$

Donc  $E$  limite dépend toujours de la concentration en ions iodure.  
On doit donc fixer des conventions.

#### 2) Conventions

- Convention 1 :

On fixe  $[I_2] = [I^-] = c_0$  (souvent 1 ou  $10^{-1} \dots$ )

- Convention 2 :

On fixe la concentration totale en élément iode :

$$[I] = c_0$$

On a alors  $[I] = [I^-] + 2[I_2] = c_0$

Donc quand  $[I^-] = [I_2]$ ,  $[I^-] = c_0 / 3$

### B) Limite entre un soluté et un solide

#### 1) Problème

Pour la réaction  $Fe(OH)_3 + e^- = Fe^{2+} + 3OH^-$

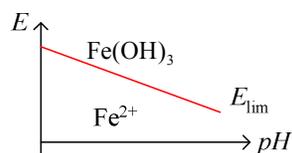
On a  $E = E^0 + 0,06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}] \omega^3}$  où  $\omega = [OH^-]$

Que doit-on prendre comme limite ?

#### 2) Convention

On prend  $[Fe^{2+}] = c_0$

#### 3) Interprétation



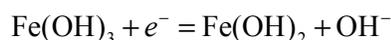
Hypothèse :

On suppose qu'il y a  $c_0 \text{ mol.L}^{-1}$  de fer sous toutes ses formes ( $\frac{n_{\text{Fe}}}{V} = c_0$ )

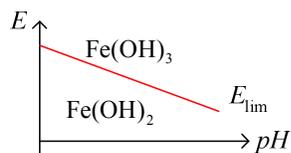
- Si  $E > E_{\text{lim}}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] < c_0$
- Si  $E < E_{\text{lim}}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$  (on ne peut pas avoir  $[\text{Fe}^{2+}] > c_0$ ) ; on ne peut pas appliquer ici la formule de Nernst, puisqu'il n'y a plus de solide.

Le domaine au dessus de  $E_{\text{lim}}$  correspond donc au domaine d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### C) Limite entre deux solides



$$\text{On a } E = E^0 + 0,06 \log \frac{1}{\omega} = E^0 + 0,06 pK_e - 0,06 pH$$



On ne peut écrire la formule de Nernst que sur  $E_{\text{lim}}$ , puisqu'il n'y a que là que les deux espèces coexistent.

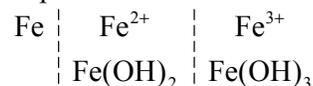
### D) Obtention de la limite

- Ecrire la  $\frac{1}{2}$  équation redox
- Ecrire la formule de Nernst
- Calculer  $E_{\text{lim}}$  avec la formule de Nernst et les conventions

## III Diagramme du fer

### A) Espèces étudiées (prises en compte)

Espèces :



0            + II            + III

Données :

$$E_1^0 = -0,44\text{V} : \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$$

$$E_2^0 = 0,77\text{V} : \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 : K_{s,1} = 10^{-38}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 : K_{s,2} = 10^{-15}$$

$$\text{Convention} : c_0 = 1$$

## B) Equilibres de précipitation

(Intérêt de commencer par là : indépendant de  $E$  car c'est le même degré d'oxydation)

### 1) Pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

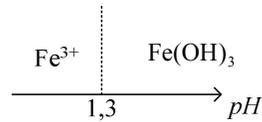


A l'équilibre chimique,  $[\text{Fe}^{3+}] \omega^3 = K_{s,1}$

$$\text{Donc } [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_e^3}{h^3} = K_{s,1}$$

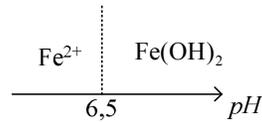
A la limite,  $[\text{Fe}^{3+}] = c_0$

$$\text{Donc } h^3 = \frac{K_e^3}{K_{s,1}}, \quad pH = pK_e - \frac{1}{3} pK_{s,1} = 1,3$$



### 2) Pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

On aura de la même manière  $pH = pK_e - \frac{1}{2} pK_{s,2} = 6,5$

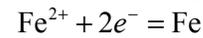


## C) Equilibre redox

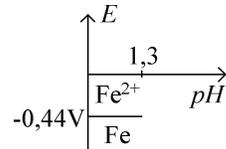
### 1) Pour $pH < 1,3$ .

On a les espèces Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

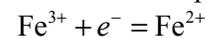
- Pour le couple Fe<sup>2+</sup> / Fe :



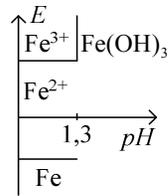
$$E = E_1^0 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]. \text{ Donc } E_{\text{lim}} = E_1^0$$



- Pour le couple Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>



$$E = E_2^0 + 0,06 \log \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]. \text{ Donc } E_{\text{lim}} = E_2^0$$

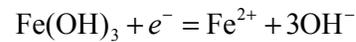


2) Pour  $1,3 < pH < 6,5$ .

On a les espèces Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub>

- Pour Fe<sup>2+</sup> / Fe, c'est toujours pareil.
- Pour Fe(OH)<sub>3</sub> / Fe<sup>2+</sup> :

- Méthode 1 :



$$\text{Et } E = E_3^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}] \omega^3}$$

$$\text{Avec } [\text{Fe}^{2+}] = c_0, E_{\text{lim}} = E_3^0 + 0,06 \log \frac{h^3}{K_e}$$

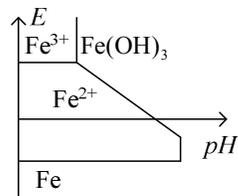
Il faut calculer  $E_3^0$  : on a  $E_3^0 = E_2^0 - 0,06 pK_{s,1}$

- Méthode 2 :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad ([\text{Fe}^{3+}] \text{ est toujours présent en solution})$$

A la limite,  $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$  et  $[\text{Fe}^{3+}] \omega^3 = K_{s,1}$

$$\text{Donc } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s,1}}{\omega^3}.$$



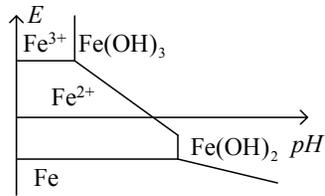
3) Pour  $pH > 6,5$ .

On a les espèces Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> (majoritairement)

- Pour Fe(OH)<sub>2</sub> / Fe :

$$\text{On a } E = E_1^0 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

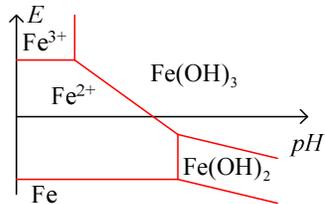
$$\text{Et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s,2}}{\omega^2}$$



- Pour  $\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2$  :

$$\text{On a } E = E_2^0 + 0,06 \log \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s,2}}{\omega^2}, [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s,1}}{\omega^3}$$

On a donc le diagramme final :



## IV Propriétés des diagrammes E-pH

### A) Limites

#### 1) Limites verticales

Elles correspondent à la limite entre deux éléments de même degré d'oxydation :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  (ions dichromate, orange et chromate, jaune ; le degré d'oxydation de Cr est VI dans les deux cas)

#### 2) Limites horizontales

Elles correspondent à des espèces ayant des nombres d'oxydation différents mais dont la réaction ne fait pas intervenir  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ .

Exemple :  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$

#### 3) Limites obliques

Les degrés d'oxydation sont différents mais les ions  $\text{H}^+$  interviennent dans l'équation :

$\text{Ox} + m\text{H}^+ + ne^- = \text{Red}$  ( $m$  peut être positif ou négatif)

$$\text{On a alors } E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}} \cdot h^m}{a_{\text{Red}}} \right) = \text{cte} - 0,06 \frac{m}{n} \text{pH}$$

Remarque :

En général, les pentes sont descendantes (c'est-à-dire que  $m$  est positif)

#### 4) Position de l'oxydant et du réducteur

L'oxydant est toujours situé au dessus, et le réducteur en dessous.

#### 5) Jonction des limites

Si deux limites se rejoignent, alors une troisième va partir du point d'intersection

De plus, la pente de la troisième vérifie une relation barycentrique à coefficients positifs, c'est-à-dire sur le dessin qu'elle sera dans le domaine en pointillés :



#### 6) Limites

La donnée d'une limite A/B est équivalente à la donnée d'une constante thermodynamique ( $E^0, K_s, K_a$ )

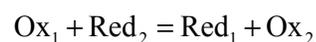
(En connaissant bien sur la convention utilisée)

### B) Domaines

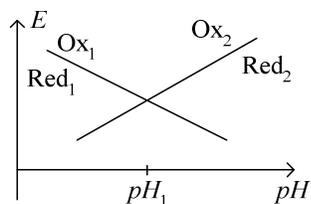
- A une espèce correspond *au plus* un domaine.
- Certaines espèces n'ont pas de domaine.

## V Utilisation des diagrammes

### A) Principe



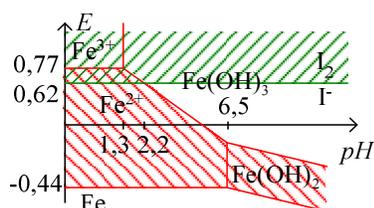
On trace le diagramme pour les deux couples :



Si  $pH > pH_1$ , la réaction sera quantitative ; on ne peut pas avoir  $\text{Ox}_2$  et  $\text{Red}_1$  ensemble (quel que soit  $E$ )

Si  $pH < pH_1$ , c'est le contraire.

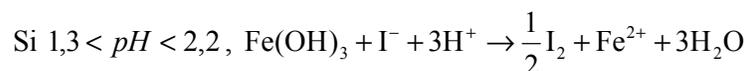
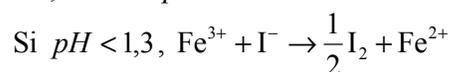
## B) Exemples



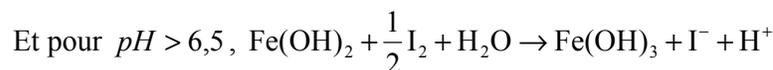
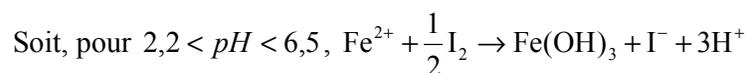
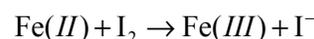
On prend comme convention que les concentrations sont égales à 1.

### 1) Oxydation du Fe(II) par le diiode

- On a un domaine où  $I_2$  et  $Fe^{2+}$  coexistent, pour  $pH < 2,2$   
On a donc principalement la réaction  $Fe(III) + 2I^- \rightarrow I_2 + Fe(II)$   
Ou, selon le  $pH$  :



- Pour  $pH > 2,2$ , on a une réaction quasi-totale :



### 2) Oxydation de Fe(0) par le diiode

- Pour 1 mole de diiode et 2 moles de fer (dans 1 litre)  
On a une oxydation totale à tout  $pH$ .  
De plus, le fer est en excès, donc il s'est oxydé, sous forme  $Fe^{2+}$  ou  $Fe(OH)_2$  selon le  $pH$ .
- Pour 1 mole de fer et 2 moles de diiode (dans 1 litre)  
L'oxydation est toujours totale  
Mais si  $pH < 2,2$ , le fer est oxydé à l'état  $Fe^{2+}$   
Si  $pH > 2,2$ , il est oxydé à l'état  $Fe(III)$ , donc il a été deux fois oxydé.

## C) Déplacement d'une réaction par variation du $pH$ .

### 1) Problème

La constante de réaction  $K^0$  ne dépend que de la température.  
Comment donc la réaction peut dépendre du  $pH$  de la solution ?

## 2) Exemple

Pour les couples  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  ( $\text{IO}_3^-$  : ion iodate)

On a la réaction  $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Et } K^0 = \frac{[\text{I}_2]^3}{[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^5 h^6} = 10^{54}$$

Donc la réaction devrait « se faire bien »

Mais on raisonne en fait uniquement sur  $[\text{I}_2]$ ,  $[\text{IO}_3^-]$ ,  $[\text{I}^-]$  :

$$Q' = \frac{[\text{I}_2]^3}{[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^5} = K_0 h^6, \text{ qui dépend du } pH.$$

Si  $pH = 0$ , on a  $Q' = 10^{54}$

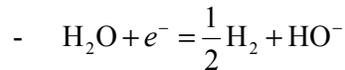
Si  $pH = 14$ ,  $Q' = 10^{-30}$

## VI Exemples de diagrammes

### A) Diagramme de l'eau

#### 1) $\text{H}_2\text{O}$ oxydant

- Pour le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)}$  :



- Formule de Nernst :

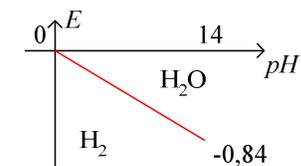
$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}} \omega} ; E_1^0 : \text{ pour le couple } \text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)} \text{ à } pH = 14$$

$$E = E_1^0 + 0,06 pK_e - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} - 0,06 pH$$

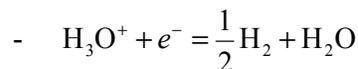
On va voir dans le cas suivant que  $E_1^0 = -0,06 pK_e$

$$\text{Donc } E = -0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} - 0,06 pH$$

- Limite :  $P_{\text{H}_2} = P^0$



- Pour le couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_{2(g)}$  :



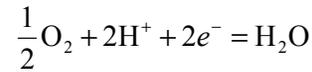
- Formule de Nernst :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{h}{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}}}, \text{ et par définition } E_2^0 = 0 \text{ donc } E_1^0 = -0,06 pK_e$$

## 2) H<sub>2</sub>O réducteur

Pour le couple O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O :

- ½ équation redox :



- Formule de Nernst :

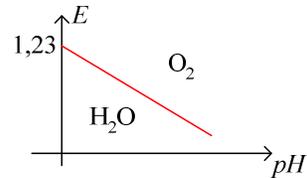
$$E = E_3^0 + 0,03 \log h^2 \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}}$$

Et  $E_3^0 = 1,23\text{V}$ .

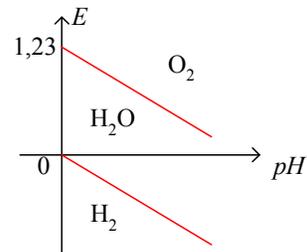
- Limite :

$$P_{\text{O}_2} = P^0$$

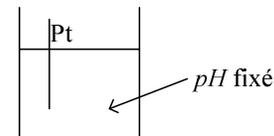
On a alors  $E = 1,23 - 0,06 \text{pH}$  :



## 3) Analyse



- H<sub>2</sub>O ne se dismute pas (!)
- H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ne peuvent pas coexister.
- 



A un couple  $(E, \text{pH})$  potentiel-pH correspond un point  $M$  sur le diagramme

Si on ne fait rien, on aura  $M \in D(\text{H}_2\text{O})$

Lorsqu'on impose à l'électrode un potentiel :

- Si  $M \in D(\text{O}_2)$ , on a la réaction  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  qui se fait
- Si  $M \in D(\text{H}_2)$ , c'est la réaction  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$  qui se fait.

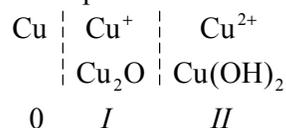
Remarque :

Pour le couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, c'est H qui change de degré d'oxydation, alors que pour le couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, c'est O.

## B) Diagramme du cuivre (simplifié)

### 1) Préliminaire

- Espèces :



- Données :

$$\text{Cu}^+ / \text{Cu} : E_1^0 = 0,52\text{V}$$

$$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ : E_2^0 = 0,16\text{V}$$

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^+ + 2\text{HO}^- : K_{S_1} = 10^{-28}$$

$$\text{Cu(OH)}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- : K_{S_2} = 10^{-19}$$

- Convention :

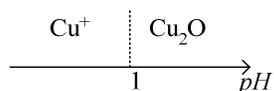
On prend les concentrations égales à  $10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$ .

### 2) Limites de $pH$ .

- Pour  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}_2\text{O}$  :

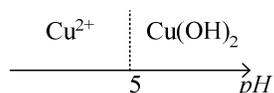
$$\text{On a à l'équilibre chimique } [\text{Cu}^+] \omega^2 = K_{S_1}$$

Donc avec la convention :



- Pour  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(OH)}_2$  :

$$\text{A l'équilibre, } [\text{Cu}^{2+}] \omega^2 = K_{S_2}.$$



### 3) Limite entre le cuivre I et le cuivre 0

- Pour  $pH < 1$  :

Le couple dominant est  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}$

$$\text{On a } E = E_1^0 + 0,06 \log[\text{Cu}^+] = 0,52 - 0,06 = 0,46\text{V}$$

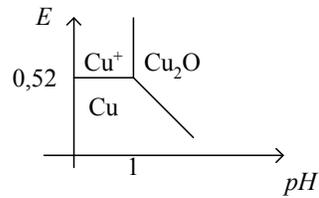
- Pour  $pH > 1$  :

On a ici le couple  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$

Il y a toujours des ions  $\text{Cu}^+$ , donc on peut encore écrire la formule de Nernst :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log[\text{Cu}^+], \text{ avec ici } [\text{Cu}^+] = \frac{\sqrt{K_{S_1}}}{\omega} = \frac{h\sqrt{K_{S_1}}}{K_e}$$

$$\text{Donc } E = 0,52 - 0,06 pH$$



#### 4) Limite entre le cuivre II et le cuivre I

- Pour  $pH < 1$  :

On prend le couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ .

On a la  $\frac{1}{2}$  équation  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ ,

Et à la limite,  $E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_2^0 = 0,16\text{V}$

- Pour  $1 < pH < 5$  :

On a le couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$

Mais il y a toujours des ions  $\text{Cu}^+$  en solution, donc on peut encore écrire

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$\text{Mais avec } [\text{Cu}^+] = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{\omega} = \frac{h\sqrt{K_{s1}}}{K_e}$$

Donc  $E = 0,10 + 0,06 pH$

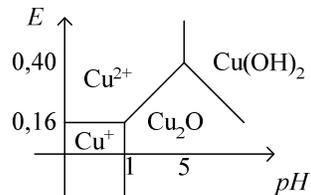
- Pour  $pH > 5$ , on a le couple  $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}_2\text{O}$

Mais on peut toujours écrire la formule de Nernst pour les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

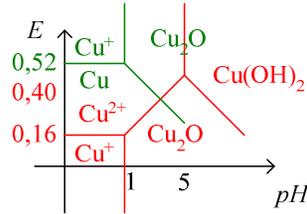
$$\text{Avec ici } [\text{Cu}^+] = \frac{\sqrt{K_{s1}} h}{K_e} \text{ et } [\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{s2}}{\omega^2} = \frac{K_{s2} h^2}{K_e^2}$$

Donc  $E = 0,70 - 0,06 pH$



### 5) Dismutation de $\text{Cu}^+$ .

On a en superposant les deux diagrammes :



Les courbes se croisent à  $\text{pH}_0 = 3,5$

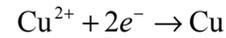
- Pour  $\text{pH} < 3,5$  :

- Le degré 1 n'est pas stable :

(1) Si  $\text{pH} < 1$ , on a la réaction quasi-totale  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

(2) Si  $1 < \text{pH} < 3,5$ , on a  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

- Limite  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  :



On a  $E = E_3^0 + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}]$  avec  $E_3^0 = \frac{1}{2}(E_2^0 + E_1^0) = 0,34\text{V}$

Donc à la limite  $E = 0,31\text{V}$

On a ainsi le nouveau diagramme :

