Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 5

Diagrammes potentiel-pH

I. Principe d'un diagramme potentiel-pH . . . 1
I.1. Définition . . . 1
I.2. Conventions de tracé . . . 1
II. Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau . . . 2
III. Lecture d'un diagramme potentiel-pH . . . 3
III.1. Analyse d'un diagramme potentiel-pH fourni . . . 3
III.2. Diagramme potentiel-pH du fer . . . 4
III.3. Diagramme potentiel-pH du cuivre . . . 6

Comme nous l'avons vu précédemment, les réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse dépendent du potentiel de la solution, mais peuvent également dépendre du pH. Afin d'étudier en parallèle l'effet du potentiel et du pH sur ces réactions, il est nécessaire d'exploiter des diagrammes potentiel-pH.

I. Principe d'un diagramme potentiel-pH

I.1. Définition

Un **diagramme potentiel-pH**, aussi appelé diagramme de Pourbaix, représente la forme prédominante d'un élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse). Les domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces sont séparés par des frontières.

I.2. Conventions de tracé

Considérons le couple Ox/Red dont la demi-équation électronique s'écrit :

$$\alpha_1 \,\mathrm{Ox} + \alpha_2 \,\mathrm{H^+} + n\,\mathrm{e^-} = \beta_1 \,\mathrm{Red} + \beta_2 \,\mathrm{H_2O}.$$

Pour une température de 298 K, le potentiel de la solution à l'équilibre est :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}060}{n} \log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha_1} a_{\mathrm{H^+}}^{\alpha_2}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta_1}}\right)$$

avec :

$$a_{\mathrm{H^+}} = [\mathrm{H^+}] = 10^{-pH}$$

d'où :

$$E = \underbrace{\left[E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}060}{n} \log\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha_1}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta_1}}\right)\right]}_{\text{indépendant du } pH} - \frac{0{,}060\,\alpha_2}{n}\, pH.$$

Afin de tracer l'évolution du potentiel E en fonction du pH, il est nécessaire de fixer la valeur de $\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha_1}}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta_1}}\right)$.

Pour cela, on utilise habituellement les conventions de tracé aux frontières suivantes :

- la concentration de chaque espèce dissoute est égale à une **concentration de tracé** C_t à préciser ;
- la pression partielle de chaque espèce gazeuse est égale à une **pression de tracé** P_t à préciser ;
- la frontière entre un solide et une espèce dissoute correspond à la limite d'apparition de la phase solide.

La concentration de tracé C_t et la pression de tracé P_t doivent être proches de la situation pour laquelle on utilise le diagramme potentiel-pH. On prendra par exemple $C_t = 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour un dosage, mais plutôt $C_t = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'étude de la corrosion des métaux.

Attention, ces conventions ne sont pas universelles et certains diagrammes potentiel-pH utilisent d'autres conventions de tracé, qui sont alors explicitées.

II. Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau

On choisit une concentration de tracé $C_t = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une pression de tracé $P_t = 1\,\text{bar}$.

L'eau étant une espèce qui intervient dans deux couples Ox/Red, on va déterminer son domaine de prédominance.

Étude du couple O_2/H_2O

L'eau est le réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$, avec $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,\text{V}$, et dont la demi-équation électronique est :

$$O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O_{(l)}.$$

Le potentiel à la frontière est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}060}{4}\log\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\,[H^+]^4\right) = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}060}{4}\log\left(\frac{P_t}{P^\circ}\right) - 0{,}060\,pH$$

d'où l'équation de la frontière :

$$E = 1{,}23 - 0{,}060\,pH$$

et on en déduit alors que :

- si $E > 1{,}23 - 0{,}060\,pH$, l'espèce majoritaire est $O_{2(g)}$;
- si $E < 1{,}23 - 0{,}060\,pH$, l'espèce majoritaire est $H_2O_{(l)}$.

Étude du couple H_2O/H_2

L'eau est l'oxydant du couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$, que l'on note aussi $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$, avec $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\,\text{V}$, et dont la demi-équation électronique est :

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}.$$

Le potentiel à la frontière est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}060}{2}\log\left([H^+]^2\,\frac{P^\circ}{P_{H_2}}\right) = E^\circ_{H^+/H_2} + 0{,}030\log\left(\frac{P^\circ}{P_t}\right) - 0{,}060\,pH$$

d'où l'équation de la frontière :

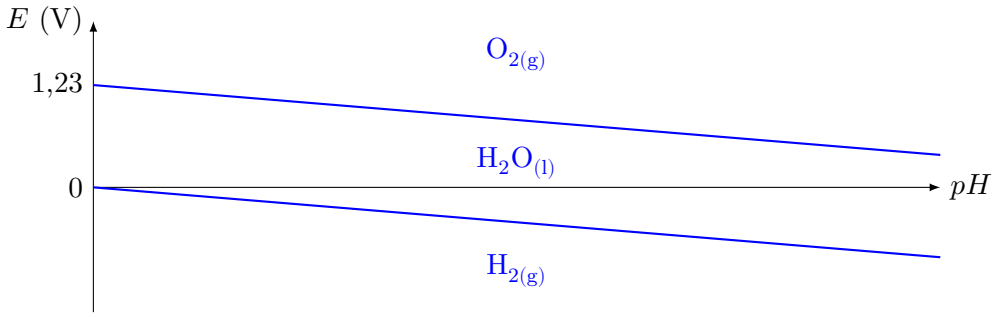
$$E = -0{,}060\,pH$$

et on en déduit alors que :

- si $E > -0{,}060\,pH$, l'espèce majoritaire est $H_2O_{(l)}$;
- si $E < -0{,}060\,pH$, l'espèce majoritaire est $H_{2(g)}$.

Tracé du diagramme

Les frontières obtenues permettent de délimiter les domaines de prédominance de $O_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ et $H_{2(g)}$:



L'eau est stable thermodynamiquement si le potentiel et le pH sont compris entre ces deux frontières. Au-delà, elle est soit oxydée en dioxygène, soit réduite en dihydrogène.

III. Lecture d'un diagramme potentiel-pH

III.1. Analyse d'un diagramme potentiel-pH fourni

Lors de l'étude d'un élément chimique, le diagramme potentiel-pH de cet élément peut être fourni. On peut alors extraire différentes informations à partir de ce diagramme.

Attribution des domaines

Si le diagramme potentiel-pH fourni ne contient que les frontières entre les domaines, et que les espèces chimiques ne sont pas spécifiées, il faut identifier ces espèces et retrouver leurs domaines. Pour cela, on réalise un diagramme simplifié n.o. $= f(pH)$ en plaçant verticalement les différentes espèces par nombre d'oxydation croissant. Lorsque plusieurs espèces présentent le même nombre d'oxydation, il faut les classer selon leurs caractères acido-basiques, du plus acide (à gauche) au plus basique (à droite).

Si une espèce n'apparait pas dans le diagramme fourni, c'est que cette espèce n'est pas stable, elle a subi une dismutation.

Détermination des constantes

On peut déterminer les potentiels standards E° des différents couples Ox/Red à partir de la valeur du potentiel à $pH = 0$ sur le diagramme.

On peut déterminer les pK_a des couples acido-basiques et les pK_s des précipités à partir du pH des frontières verticales sur le diagramme.

Stabilité des espèces

Un diagramme potentiel-pH permet de connaitre les domaines de prédominance (pour les espèces en solution) ou d'existence (pour les précipités), ainsi que les éventuelles dismutations.

La superposition des diagrammes potentiel-pH de différents éléments permet de prévoir si une réaction est thermodynamiquement favorable :

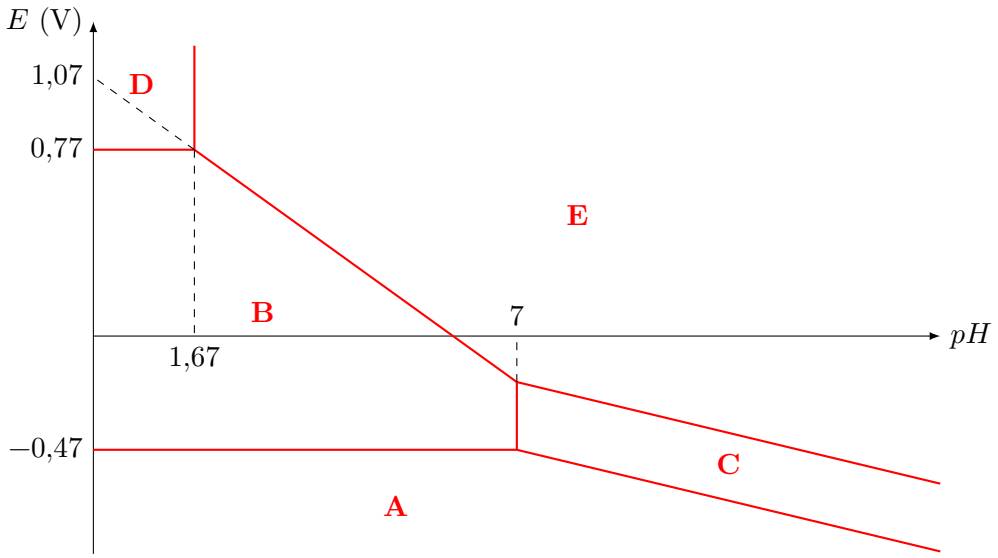
- si les domaines de prédominance de deux espèces présentent une **zone commune**, alors ces espèces **ne réagissent pas entre elles** ;
- si les domaines de prédominance de deux espèces sont **disjoints**, alors elles **réagissent entre elles**.

En superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui d'un métal, on peut alors distinguer trois zones :

- la **zone d'immunité**, où le métal est stable thermodynamiquement dans l'eau ;
- la **zone de corrosion**, où le métal est oxydé par l'eau sous une forme soluble (ion en solution) ;
- la **zone de passivité**, où le métal est oxydé par l'eau sous une forme insoluble (oxyde qui va protéger le métal de la corrosion en formant une couche fine à sa surface).

III.2. Diagramme potentiel-pH du fer

On donne ci-dessous les frontières des domaines du diagramme potentiel-pH du fer, pour une concentration de tracé $C_t = 1{,}0.10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:



Attribution des domaines

Les différentes espèces considérées sont : le fer métallique $Fe_{(s)}$, l'ion ferreux $Fe^{2+}_{(aq)}$, l'ion ferrique $Fe^{3+}_{(aq)}$, l'oxyde ferreux $Fe(OH)_{2(s)}$ et l'oxyde ferrique $Fe(OH)_{3(s)}$.

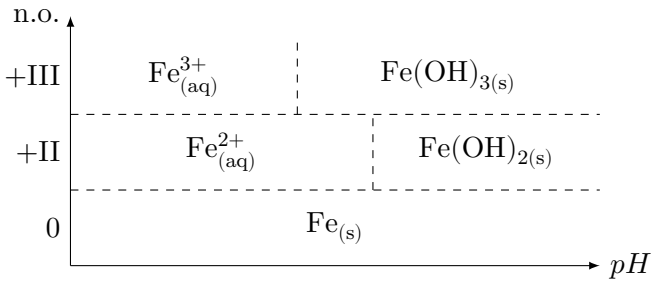
Afin d'associer les différents domaines du diagramme à ces espèces, on commence par déterminer leurs nombres d'oxydation :

- n.o.(Fe) = 0 pour $Fe_{(s)}$;
- n.o.(Fe) = +II pour $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}$;
- n.o.(Fe) = +III pour $Fe^{3+}_{(aq)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$.

Pour classer les espèces du plus acide au plus basique, on écrit la demi-équation acido-basique entre les espèces de même nombre d'oxydation :

- $Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{2(s)} + 2\,H^+_{(aq)}$, donc $Fe^{2+}_{(aq)}$ est plus acide que $Fe(OH)_{2(s)}$;
- $Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{3(s)} + 3\,H^+_{(aq)}$, donc $Fe^{3+}_{(aq)}$ est plus acide que $Fe(OH)_{3(s)}$.

On en déduit alors le diagramme simplifié n.o. $= f(pH)$:



On peut donc attribuer les domaines : **A** = $Fe_{(s)}$, **B** = $Fe^{2+}_{(aq)}$, **C** = $Fe(OH)_{2(s)}$, **D** = $Fe^{3+}_{(aq)}$ et **E** = $Fe(OH)_{3(s)}$.

Détermination des constantes d'équilibre

À l'aide du diagramme potentiel-pH, on peut déterminer par exemple :

- le potentiel standard $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$:

  La frontière A/B correspond à l'équation-bilan :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Fe_{(s)}.$$

On lit sur le diagramme $E = -0{,}47\,\text{V}$, or on peut exprimer $E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log(C_\text{t})$, d'où :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E - 0{,}030\log(C_\text{t}) = -0{,}44\,\text{V}.$$

- le potentiel standard $E^\circ_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}$:

  La frontière B/E correspond à l'équation-bilan :

  $$\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})} + 3\,\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 3\,\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}.$$

  En prolongeant la frontière jusqu'à $pH = 0$, on lit sur le diagramme $E(pH = 0) = 1{,}07\,\text{V}$, or on peut exprimer $E = E^\circ_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}} + 0{,}060\log\left(\dfrac{[\text{H}^+]^3}{C_\text{t}}\right)$, d'où :

  $$E^\circ_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}} = E(pH = 0) + 0{,}060\log(C_\text{t}) = 1{,}01\,\text{V}.$$

- pK_s du précipité $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$:

  La frontière D/E correspond à l'équation-bilan :

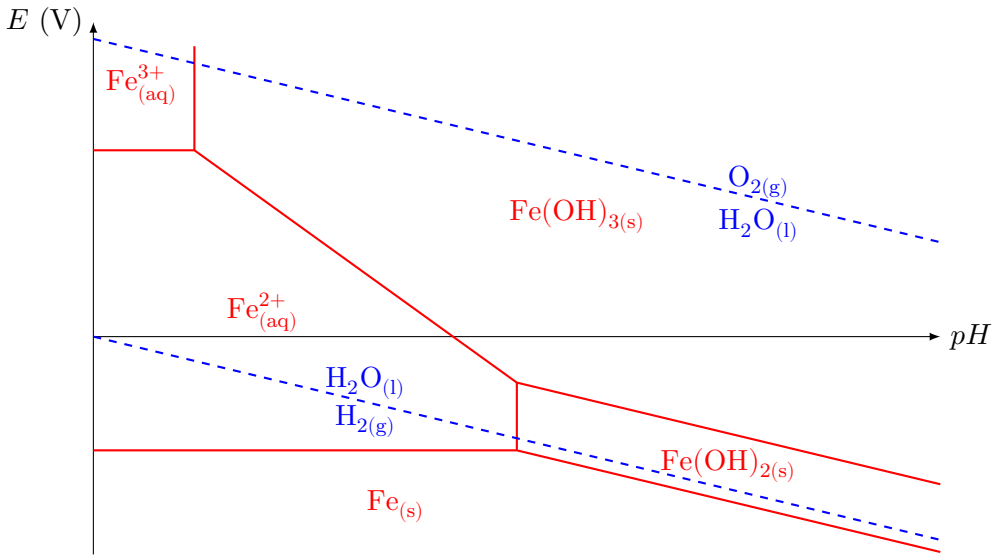
  $$\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\,\text{HO}^-_{(\text{aq})}.$$

  La frontière à $pH = 1{,}67$ correspond à l'apparition du précipité, d'où : $K_\text{s} = [\text{Fe}^{3+}]\,[\text{HO}^-]^3 = C_\text{t}\left(\dfrac{K_\text{e}}{10^{-\text{pH}}}\right)^3$, soit :

  $$pK_\text{s} = -\log K_\text{s} = -\log C_\text{t} + 3\,pK_\text{e} - 3\,pH = 38.$$

Stabilité des espèces

On peut superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du fer :

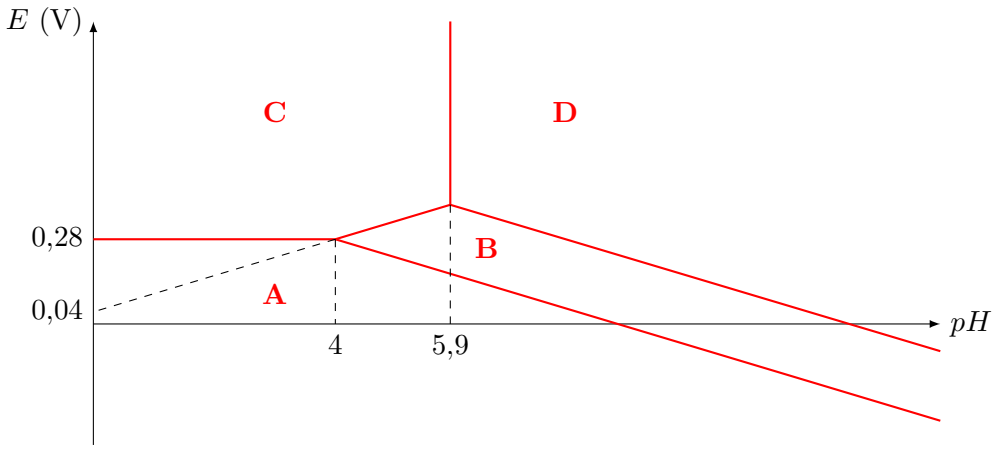


On en déduit alors que :

- $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ sont stables dans l'eau puisque leurs domaines de prédominance présentent chacun une zone commune avec l'eau, ils constituent ainsi la zone d'immunité du fer ;
- $\text{Fe}_{(\text{s})}$ est instable dans l'eau puisque son domaine de prédominance est disjoint de celui de l'eau :
  - en milieu acide, il va réagir avec l'eau pour former l'ion $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, ce qui constitue la zone de corrosion du fer ;
  - en milieu basique, il va réagir avec l'eau pour former l'oxyde $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$, ce qui constitue la zone de passivité du fer.

III.3. Diagramme potentiel-pH du cuivre

On donne ci-dessous les frontières des domaines du diagramme potentiel-pH du cuivre, pour une concentration de tracé $C_t = 1{,}0.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:



Attribution des domaines

Les différentes espèces considérées sont : le cuivre métallique $Cu_{(s)}$, l'ion cuivreux $Cu^+_{(aq)}$, l'ion cuivrique $Cu^{2+}_{(aq)}$, l'oxyde cuivreux $Cu_2O_{(s)}$ et l'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_{2(s)}$.

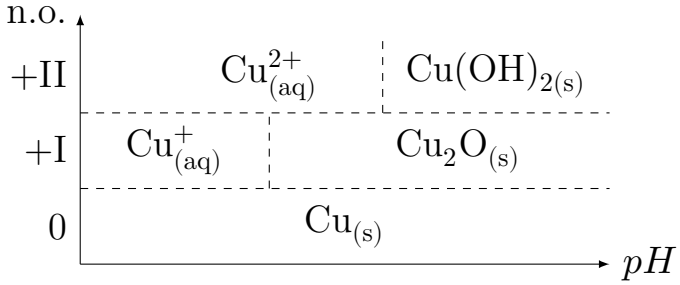
Afin d'associer les différents domaines du diagramme à ces espèces, on commence par déterminer leurs nombres d'oxydation :

- n.o.(Cu) = 0 pour $Cu_{(s)}$;
- n.o.(Cu) = +I pour $Cu^+_{(aq)}$ et $Cu_2O_{(s)}$;
- n.o.(Cu) = +II pour $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Cu(OH)_{2(s)}$.

Pour classer les espèces du plus acide au plus basique, on écrit la demi-équation acido-basique entre les espèces de même nombre d'oxydation :

- $2\,Cu^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Cu_2O_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)}$, donc $Cu^+_{(aq)}$ est plus acide que $Cu_2O_{(s)}$;
- $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = Cu(OH)_{2(s)} + 2\,H^+_{(aq)}$, donc $Cu^{2+}_{(aq)}$ est plus acide que $Cu(OH)_{2(s)}$.

On en déduit alors le diagramme simplifié n.o. $= f(pH)$:



En observant le diagramme potentiel-pH, on ne retrouve qu'une seule frontière en milieu acide, il y a donc eu dismutation de l'ion $Cu^+_{(aq)}$ qui n'est pas stable en solution.

On peut donc attribuer les domaines :

$\mathbf{A} = Cu_{(s)}$, $\mathbf{B} = Cu_2O_{(s)}$, $\mathbf{C} = Cu^{2+}_{(aq)}$ et $\mathbf{D} = Cu(OH)_{2(s)}$.

Détermination des constantes d'équilibre

À l'aide du diagramme potentiel-pH, on peut déterminer par exemple :

- le potentiel standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$:

  La frontière C/A correspond à l'équation-bilan : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$.

  On lit sur le diagramme $E = 0{,}28\,V$, or on peut exprimer $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \dfrac{0{,}060}{2}\log(C_t)$, d'où : $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = E - 0{,}030\log(C_t) = 0{,}34\,V$.

- le potentiel standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O}$:

  La frontière C/B correspond à l'équation-bilan :

  $2\,Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- + H_2O_{(l)} = Cu_2O_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)}$.

  En prolongeant la frontière jusqu'à $pH = 0$, on lit $E(pH = 0) = 0{,}04\,V$, or on peut exprimer $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{C_t^2}{[H^+]^2}\right)$, d'où :

  $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O} = E(pH = 0) - 0{,}060\log(C_t) = 0{,}16\,V$.

- pK_s du précipité $Cu(OH)_{2(s)}$:

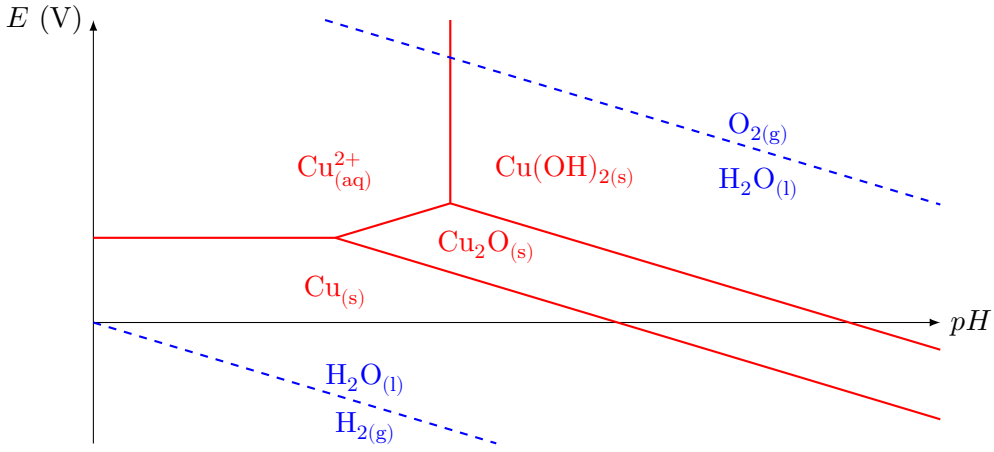
  La frontière C/D correspond à l'équation-bilan : $Cu(OH)_{2(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)}$.

  La frontière à $pH = 5{,}9$ correspond à l'apparition du précipité, d'où :

  $K_s = [Cu^{2+}]\,[HO^-]^2 = C_t\left(\dfrac{K_e}{10^{-pH}}\right)^2$, soit : $pK_s = -\log C_t + 2\,pK_e - 2\,pH = 18{,}2$.

Stabilité des espèces

On peut superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du cuivre :



On en déduit alors que toutes ces espèces chimiques sont stables dans l'eau puisque leurs domaines de prédominance présentent chacun une zone commune avec l'eau, ils constituent ainsi la zone d'immunité du cuivre.