

# Diagramme E-pH

## Plan du cours

<b>1. Principes de construction d'un diagramme E-pH</b> .....	<b>1</b>
1.1. Construction et justification d'un diagramme E-pH .....	1
1.2. Le diagramme de l'eau .....	2
<b>2. Exploitation des diagrammes pour la prévision de réactions</b> .....	<b>2</b>
2.1. Superposition de diagrammes .....	2
2.2. Réactions avec l'eau et conséquences.....	3
2.3. Dismutation et médimutation .....	3

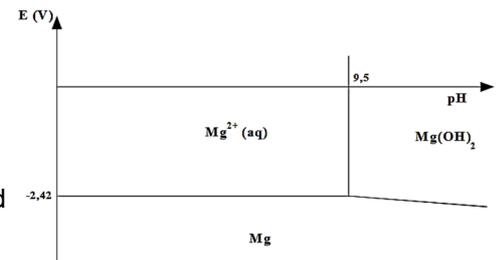
## 1. Principes de construction d'un diagramme E-pH

### 1.1. Construction et justification d'un diagramme E-pH

#### Définition : Diagramme E-pH ou diagramme de Pourbaix

Un **diagramme E-pH** (lire « potentiel pH ») représente les **domaines d'existence des précipités** et de **prédominance des solutés** contenant le **même élément** chimique.

*Remarque* : on précise la **convention de tracé** du diagramme qui correspond aux concentrations des espèces dissoutes au niveau des frontières.



#### Méthode : Placement des espèces dans un diagramme E-pH

- Je détermine le nombre d'oxydation du métal dans chaque espèce.
- Dans le cas où le métal possède le même nombre d'oxydation dans plusieurs espèces, je détermine l'acide et la base.
- Dans un tableau, je place de bas en haut les espèces de nombres d'oxydation croissants. Sur une même ligne, je place les acides à gauche et les bases à droite.
- Je m'aide de ce tableau pour placer les espèces dans le diagramme. Je m'aide également
  - des frontières horizontales séparant deux espèces d'un couple purement rédox (oxydant en haut, réducteur en bas) ;
  - des frontières verticales séparant deux espèces d'un couple purement acide-base (acide à gauche, base à droite, les oxydes et hydroxydes sont généralement à droite).

#### A retenir : Relation de Nernst en fonction du pH

- Soit un couple rédox Ox/Red, dans la demi-équation duquel intervient l'ion  $H_3O^+$  :



alors la **relation de Nernst** s'écrit, à  $T = 25^\circ C$  :

$$E = E^0(Ox/Red) - \frac{y}{n} \cdot 0,06 \cdot pH + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a(Ox)^\alpha}{a(Red)^\beta} \right)$$

- En solution aqueuse, **tout oxygène présent dans un oxyde est équilibré avec une molécule d'eau**.
- Le potentiel de référence et les potentiels standards étant définis à  $pH = 0$ , on équilibrera toujours les demi-équations **en milieu acide**, avec des ions  $H_3O^+$ .
- Le **potentiel rédox**  $E(Ox/Red)$  est **une fonction affine du pH**, de pente  $-\frac{y}{n} \cdot 0,06$ , avec  $y$  le nombre de  $H_3O^+$  et  $n$  le nombre d'électrons échangés. Cette pente est :
  - nulle si la demi-équation ne fait pas intervenir de  $H_3O^+$ .
  - négative si électrons et  $H_3O^+$  sont du même côté de la demi-équation ;
  - positive si électrons et  $H_3O^+$  sont dans des cotés différents de la demi-équation (plus rare).

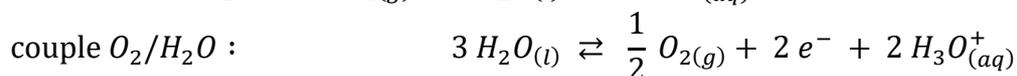
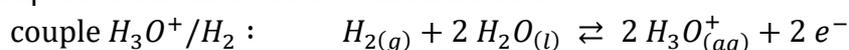
**Méthode : Justification des pentes des frontières**

Pour justifier

- une  **pente horizontale** , je donne la demi-équation rédox du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange de proton : elle sépare un couple purement rédox ;
- une  **pente verticale** , je donne la demi-équation acide-base du couple et souligne le fait qu'il n'y a pas d'échange d'électron ou je montre que le métal dans les deux espèces a le même nombre d'oxydation : elle sépare un couple purement acide-base ;
- une  **pente inclinée** ,
  - je donne la demi-équation rédox,
  - je repère le nombre  $n$  d'électrons échangés
  - et le nombre  $y$  de protons échangés ( $y > 0$  si  $H^+$  est du même coté que  $e^-$ ,  $y < 0$  sinon),
  - j'écris la formule de Nernst en soulignant la pente de  $-0,06 \frac{y}{n}$ .

**1.2. Le diagramme de l'eau****A retenir : Diagramme E-pH de l'eau**

- Couples rédox de l'eau en milieu acide :

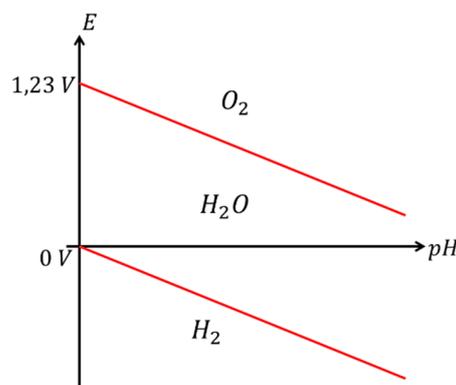


- Équations des pentes pour les frontières :

$$E_{H_3O^+/H_2}(pH) = 0,00 - 0,06pH \text{ pour } P(H_2) = 1 \text{ bar ;}$$

$$E_{O_2/H_2O}(pH) = 1,23 - 0,06pH \text{ pour } P(O_2) = 1 \text{ bar.}$$

- Les droites sont parallèles et de pentes  $-0,06$  V par unité de pH. On obtient donc, pour une convention de tracé  $P(O_2) = P(H_2) = 1$  bar, le diagramme suivant :

**2. Exploitation des diagrammes pour la prévision de réactions****2.1. Superposition de diagrammes****Méthode : Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes**

- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence disjoints ne sont pas stables ensemble. Elles réagissent selon une réaction favorisée (règle du gamma).
- Deux espèces possédant des domaines de prédominance ou d'existence joints sont stables ensemble. Elles ne réagissent pas ou réagissent selon une réaction défavorisée (règle du gamma).

## 2.2. Réactions avec l'eau et conséquences

Lorsqu'un métal réagit avec l'eau, il va s'oxyder. Selon les cas, il peut se transformer en une forme ionique, ou en un oxyde solide. Ce solide peut être poreux ou non. Les conséquences à long terme ne sont pas les mêmes.

### Méthode : Stabilité d'une espèce dans l'eau

- On superpose le diagramme de l'eau à celui du métal ;
- Si l'espèce possède un domaine de prédominance/d'existence se superposant à celui de l'eau, elle est stable dans l'eau (pour un métal sous forme solide, on parle d'immunité) ;
- Si l'espèce possède un domaine de prédominance/d'existence en dessous de celui de l'eau, elle est oxydée par l'eau ;
- Si l'espèce possède un domaine de prédominance/d'existence au-dessus de celui de l'eau, elle est réduite par l'eau ;
- Si l'espèce possède un domaine de prédominance/d'existence se superposant à l'eau, mais en dessous de celui du dioxygène, elle est oxydée par de l'eau aérée (riche en dioxygène dissout).

### Définition : Immunité

On parle d'immunité lorsque la forme métallique est stable en présence du milieu corrodant (l'eau dans notre cas)

### Définition : Corrosion

La corrosion correspond à l'altération d'un métal par réaction chimique avec un oxydant (l'eau dans notre cas).

Lorsque la corrosion entraîne la formation d'ions métalliques en solution, deux cas peuvent être distingués :

- Dans le cas où le métal est immergé dans un récipient d'eau, la réaction se produit jusqu'à un équilibre entre le métal et les ions. La corrosion finit alors par s'arrêter.
- Si les ions sont régulièrement évacués (cas d'eau en ruissellement par exemple) alors la corrosion va continuer jusqu'à consommation totale du métal.

### Définition : Passivation

Lorsque la corrosion du métal entraîne sa transformation en un oxyde solide insoluble et non-poreux, le métal va alors s'entourer d'une couche d'oxyde qui va constituer un obstacle à l'eau et empêcher la corrosion de se prolonger. On appelle cela la passivation.

Si l'oxyde solide est poreux, alors bien qu'il puisse former un obstacle partiel ralentissant la corrosion, celle-ci va continuer.

## 2.3. Dismutation et médiamutation

### Méthode : Prévoir une médiamutation ou une dismutation

On peut prévoir une **médiamutation** ou une **dismutation** lorsqu'un diagramme potentiel-pH présente un **point d'intersection** entre **trois espèces** ayant des **nombres d'oxydation différents**.

**AU PROGRAMME**

<b>Notions et contenus</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>Dans les exercices</b>
Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données.</li><li>▪ Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.</li><li>▪ Justifier la position d'une frontière verticale.</li><li>▪ Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.</li></ul>	
Diagramme potentiel-pH de l'eau.	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau.</li><li>▪ Prévoir une dismutation ou médismutation en fonction du pH du milieu.</li><li>▪ Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</li><li>▪ <b><i>Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</i></b></li></ul>	