

Électrochimie - II Diagrammes potentiel-pH

12 février 2026

1 Rappels

1.1 Réaction acide-base

On appelle réaction acide-base une réaction où il y a échange de protons H^+ , l'acide *cède* un ou plusieurs H^+ à la base qui les capte. Une réaction type est



ici l'acide est AH , la base A^- , K_a est la **constante d'acidité**, constante d'équilibre de cette réaction. On a donc

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (2)$$

Exemples :

- Couple $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$



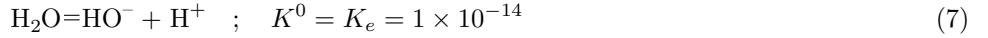
- Couple $HBrO(aq)/BrO^-(aq)$



- Couple $Fe^{2+}(aq)/Fe(OH)_2(s)$



En solution aqueuse, l'équilibre chimique suivant *d'autoprotolyse de l'eau* est toujours respecté



On introduit le pK_a comme

$$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = -\log[H^+] - \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (8)$$

où on a rappelé la formule du $pH = -\log [H^+]$.

Pour un couple acide-base donné on a donc

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (9)$$

On voit à l'aide de cette relation qui si $pH > pK_a$, par exemple $pH = pK_a + 1$ alors

$$\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \implies [A^-] = 10 \times [AH] \quad (10)$$

Ainsi pour $pH > pK_a$, la base prédomine. Inversement, pour $pH < pK_a$, par exemple pour $pH = pK_a - 1$ on a $[AH] = 10 \times [A^-]$, l'acide prédomine. Un pH bas correspond bien à un milieu acide et un pH haut à un milieu basique.

Couple acide/base	pK_a
$\text{HIO}_4/\text{IO}_4^-$	1.6
$\text{HCrO}_4/\text{CrO}_4^-$	6.4
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	11.6

TABLE 1 – pK_a de différents couples acide/base

Remarque : On dit qu'une espèce *prédomine* sur l'autre espèce du couple si la concentration de la première est bien plus importante que la concentration de la seconde.

Pour prédire l'existence d'une réaction spontanée entre deux couples acide/base de pK_a différents, on peut également utiliser la règle du "gamma" en faisant cette fois un axe en pK_a . Il faut se rappeler que la base est l'analogue de l'oxydant et l'acide du réducteur, on place donc la base à gauche de l'axe et l'acide à droite.

Exemple : D'après le tableau 1, prédire si il y a réaction acide/base lorsque l'on mélange les espèces suivantes

- HIO_4 et HO_2^-
- IO_4^- et H_2O_2
- CrO_4^- et HO_2^-

1.2 Diagramme de prédominance / d'existence

On vient de voir que pour $pH > pK_a$ la base prédomine sur l'acide et pour $pH < pK_a$ l'acide prédomine. On peut donc construire un diagramme de prédominance comme sur la figure 1.

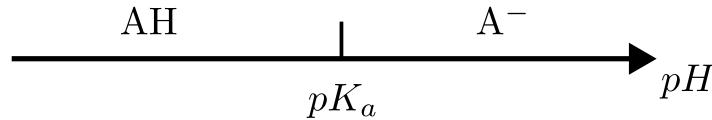


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance pour un couple acide/base

On peut combiner les diagrammes de prédominance de deux couples comme sur la figure 2. Si deux espèces n'ont

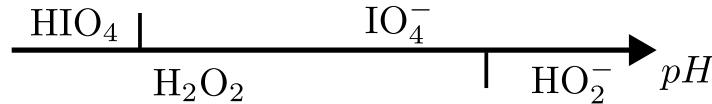


FIGURE 2 – Diagrammes de prédominance de deux couples acide/base.

pas de domaine commun de prédominance, lorsqu'on les met en contact elles réagissent, par exemple ici HIO_4 et IO_4^- . On retrouve la règle du gamma.

On peut faire la même chose pour des couples rédox. En effet pour une réaction rédox de la forme



la relation de Nernst nous donne

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right) \quad (12)$$

Ainsi si $E > E^0$ alors $a(\text{Ox}) > a(\text{Red})$, l'oxydant prédomine devant le réducteur. Inversement si $E < E^0$, $a(\text{Ox}) < a(\text{Red})$ le réducteur prédomine devant l'oxydant. On peut donc construire un diagramme de prédominance comme sur la figure 3.

Remarque importante : Que ce soit pour un couple acide/base ou rédox, si l'une des espèces du couple est solide on parle alors de *diagramme d'existence*, le solide n'existant plus au delà de la frontière. On en donne un exemple sur la figure 4.

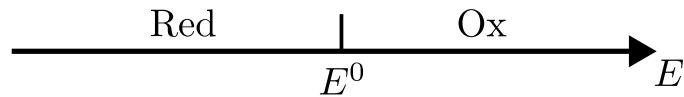
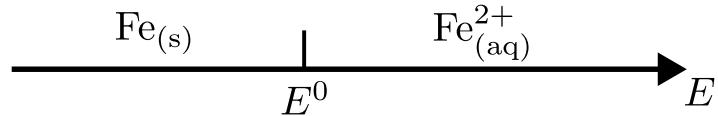


FIGURE 3 – Diagramme de prédominance pour un couple rédox.

FIGURE 4 – Diagramme d'existence pour le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$

2 Diagramme potentiel-pH

2.1 Description d'un diagramme

Si on combine les diagrammes de prédominance qu'on vient de voir, en mettant le diagramme acide/base horizontalement et celui rédox verticalement on obtient un diagramme potentiel-pH ou diagramme E -pH.

On en donne un exemple pour le fer est donné sur la figure 5.

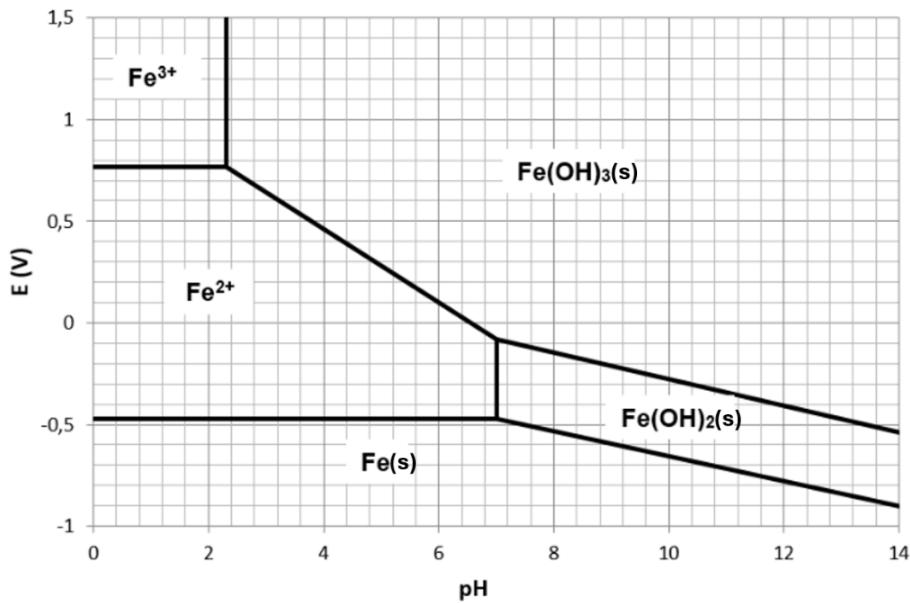
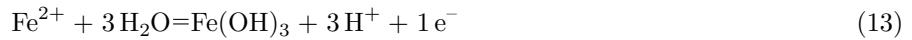


FIGURE 5 – Diagramme potentiel-pH du fer.

Pour se repérer dans ce diagramme

- En bas du diagramme on a donc des espèces réductrices (de nombre d'oxydation faible) et en haut des espèces oxydantes (de nombre d'oxydation élevé).
- À gauche du diagramme on a donc des acides et à droite des bases.
- Une frontière horizontale sépare un couple rédox, par exemple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Une frontière verticale sépare un couple acide/base, par exemple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$.
- Une frontière oblique sépare un couple qui est à la fois un couple acide/base (présence de H^+ dans l'équation) et un couple rédox (présence d'électrons dans la demi-éq), par exemple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$



il y a échange d'électron et de protons c'est bien un équilibre acide/base et rédox.

(expériences?)

Remarque : Ce diagramme est tracé pour une certaine concentration en Fer dissout qu'on appelle *concentration de tracé* c_t . Ici, $c_t = 0,10 \text{ mol/L}$. Pour une autre concentration de tracé, l'allure du diagramme peut changer.

2.2 Dismutation et médiamutation

Définition :

- Une *dismutation* est une réaction d'oxydoréduction où une seule espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Un élément se trouvant initialement avec un seul nombre d'oxydation se trouve, après la réaction sous la forme de deux espèces, l'une oxydée et l'autre réduite.
- Une *médiamutation* est la réaction inverse d'une dismutation.

Exemples :

- Dismutation du dichlore Cl_2



Initialement le chlore à un n.o. de 0, à la fin il est présent avec un n.o. de -I dans Cl^- et de +V dans ClO_3^- .

- Médiamutation du dibrome Br_2



Initialement le brome est présent avec un n.o. de -I dans Br^- et de +I dans HBrO et à la fin il a un n.o. de 0.

On peut prédire les conditions menant à une dismutation (ou une médiamutation) l'aide d'un diagramme $E - pH$, par exemple celui du brome montré sur la figure 6.

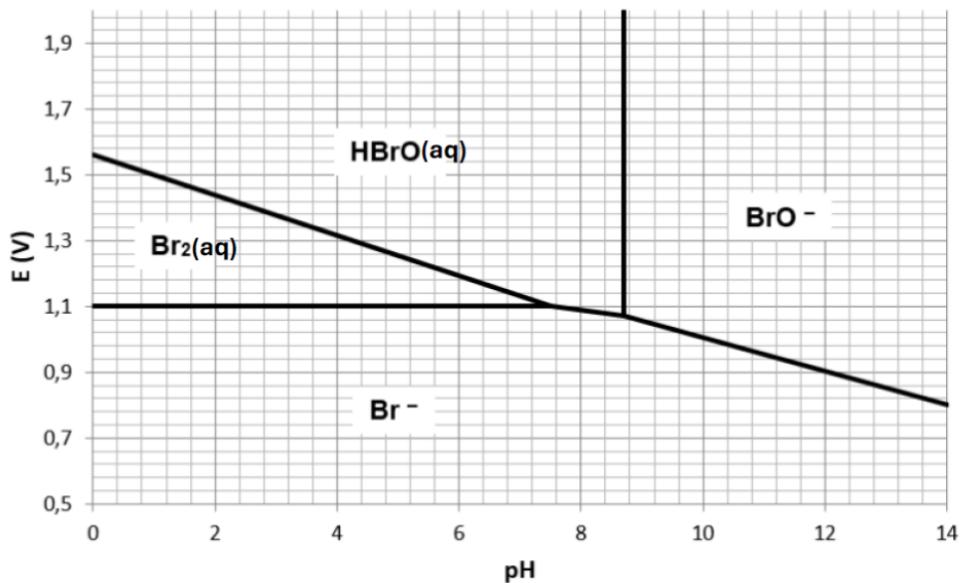


FIGURE 6 – Diagramme potentiel-pH du brome.

Initialement j'ai une solution de dibrome à $pH = 1$. J'ajoute progressivement de la soude, lorsque $pH > 7$ le domaine de Br_2 disparaît, il y a dismutation



Inversement si j'ai initialement une solution d'acide hypobroméux HBrO et d'ions bromure Br^- à un $pH \approx 8$ et que je l'acidifie progressivement, lorsque $pH < 7$ les domaines deviennent disjoints et les composés réagissent donc entre eux pour former du dibrome, il y a médiamutation



2.3 Superposition de diagrammes

Lorsque l'on combinait les diagrammes de prédominance de deux couples, on pouvait prédire qu'il y aurait réaction entre deux espèces si leurs domaines étaient disjoints. On va faire exactement la même chose avec les diagrammes potentiel-pH. L'exemple le plus classique est de superposer le diagramme $E - pH$ de l'eau sur celui d'un autre élément pour voir si ce dernier est stable dans l'eau. On donne l'exemple du fer sur la figure 7 à droite.

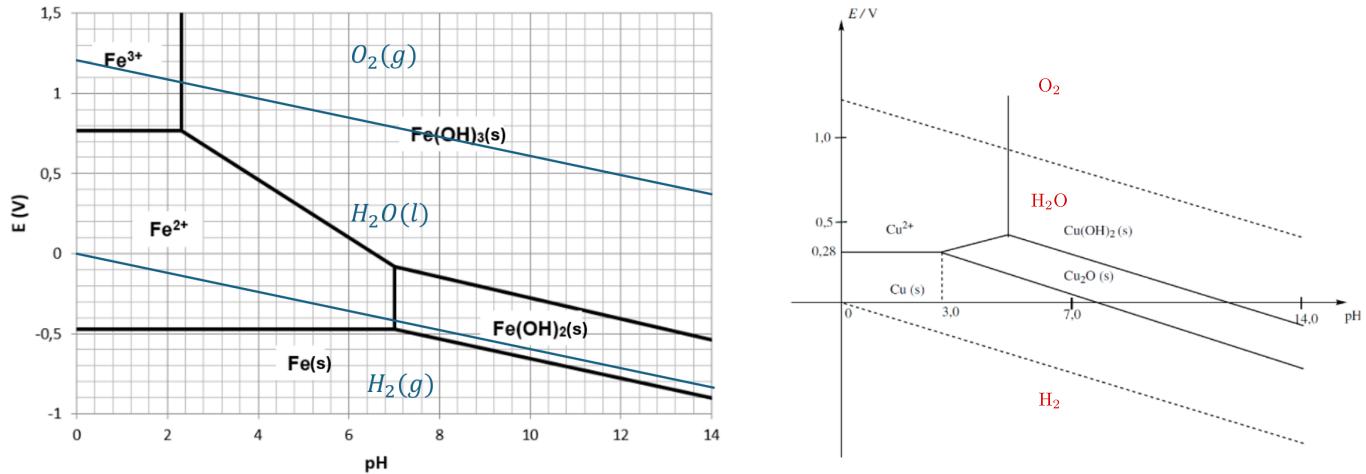


FIGURE 7 – Diagrammes $E - pH$ du fer et de l'eau superposés à droite et du cuivre et de l'eau superposés à gauche.

On voit sur ce diagramme que pour aucun pH , le fer n'est stable dans l'eau $H_2O(l)$, en présence d'eau le fer va toujours réagir et s'oxyder.

Remarque : Ici on ne considère pas les aspects cinétiques : certaines réactions sont plus lentes que d'autres.

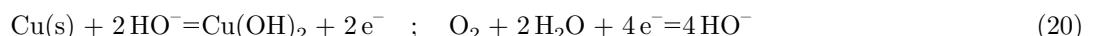
Écrire la réaction qui se produit entre le fer et l'eau en milieu acide.



En utilisant le diagramme de gauche de la figure 7, le cuivre est-il stable dans l'eau et si oui pour quels valeurs de pH ?

On voit que le cuivre est stable dans l'eau pour toutes les valeurs de pH car les domaines de $\text{Cu}(s)$ et de l'eau ne sont jamais disjoints.

Cependant en présence de dioxygène O_2 le cuivre est oxydé. Écrire la réaction d'oxydation du cuivre par le dioxygène en milieu basique (seuls des HO^- apparaissent, pas de H^+).



2.4 Corrosion humide des métaux

Les cas que l'on vient de traiter (fer et cuivre) relèvent de ce que l'on appelle corrosion humide des métaux, lorsqu'un métal est oxydé en milieu aqueux par l'eau ou le dioxygène. C'est un enjeu extrêmement important : en 2013, 3,4% du PIB mondial était dédié à la lutte contre la corrosion. On peut séparer le diagramme $E - pH$ d'un métal en trois zones

- Zone d'immunité : c'est la zone correspondant à la forme du métal pur, par exemple $\text{Fe}(s)$ ou $\text{Cu}(s)$.
- Zone de corrosion : zones où le métal est oxydé sous la forme d'espèces dissoutes (souvent des ions), par exemple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ou $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Zone de passivation : zones où le métal s'oxyde en un solide, par exemple $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ ou $\text{Cu}_2\text{O}(s)$.

Un exemple pour le fer, à la concentration de tracé $c_t = 1,0 \times 10^{-6}$ mol/L est donné sur la figure 8.

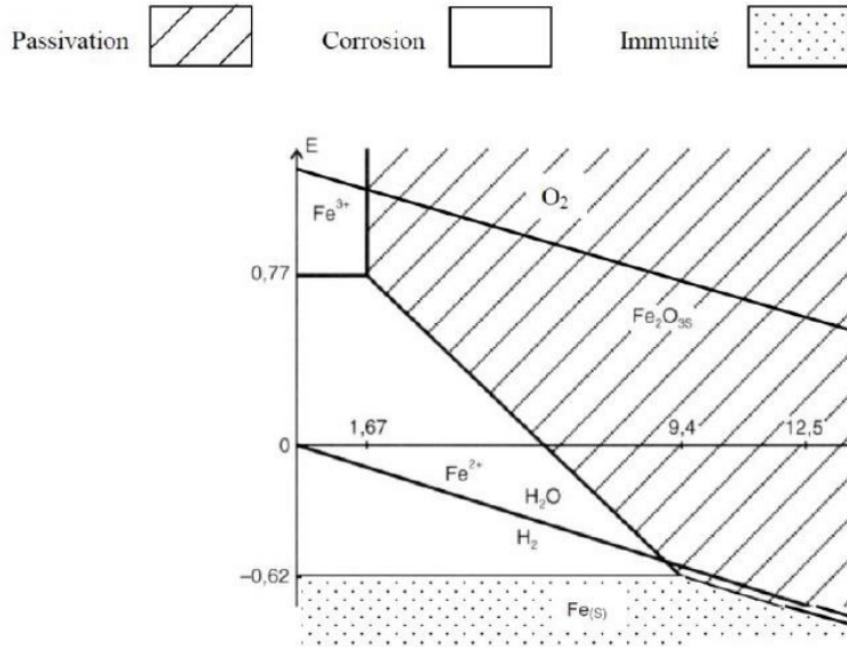


FIGURE 8 – Diagramme $E - \text{pH}$ du fer et zones d'immunité, corrosion et passivation. Ici $c_t = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

- Lorsqu'un métal est dans des conditions où il forme un oxyde dissout (par exemple le fer en milieu acide forme Fe^{2+}), la réaction continue jusqu'à ce que le métal disparaisse complètement, il y a *corrosion*.
- Lorsqu'un métal est dans des conditions où il forme un oxyde solide (par exemple le fer en milieu basique forme $\text{Fe(OH)}_3(s)$, la rouille) ce dernier se dépose en surface du métal. Lorsque la totalité de la surface est recouverte, le métal n'est plus en contact avec l'eau et la réaction s'arrête, il y a *passivation*.

Un exemple de passivation est donné sur la figure 9 pour l'acier inoxydable. Une couche d'oxyde protecteur Cr_2O_7 apparaît en surface et protège le reste du métal de la corrosion.

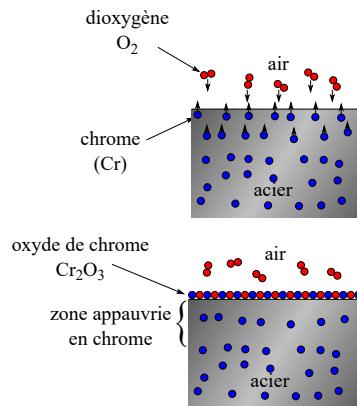


FIGURE 9 – Passivation d'un acier inoxydable