

Leçon 10 : diagrammes potentiel-pH

E. Capitaine

TSI 2 - Lycée Charles Coëffin

24 novembre 2025

Plan

- 1 Introduction
- 2 Diagramme potentiel-pH
 - Diagramme de principe
 - Types de frontières
 - Diagramme potentiel pH du solvant eau
- 3 Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction
 - Coexistence de deux espèces
 - Corrosion humide
 - Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Plan

1 Introduction

2 Diagramme potentiel-pH

- Diagramme de principe
- Types de frontières
- Diagramme potentiel pH du solvant eau

3 Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

- Coexistence de deux espèces
- Corrosion humide
- Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Introduction

Cas introductif

Près du port de Baie-Mahault, se trouve l'épave d'un bateau envahi par la rouille.



Introduction

Cas introductif

Près du port de Baie-Mahault, se trouve l'épave d'un bateau envahi par la rouille.



Comment peut-on prévoir thermodynamiquement la formation de la rouille ?

Plan

1 Introduction

2 Diagramme potentiel-pH

- Diagramme de principe
- Types de frontières
- Diagramme potentiel pH du solvant eau

3 Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

- Coexistence de deux espèces
- Corrosion humide
- Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Comme son nom l'indique, sur un diagramme de Pourbaix, ou diagramme potentiel-pH ou $E\text{-}p\text{H}$ on représente

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Comme son nom l'indique, sur un diagramme de Pourbaix, ou diagramme potentiel-pH ou E -pH on représente

- le **pH** selon l'axe des **abscisses**
- le **potentiel E** en V selon l'axe des **ordonnées**.

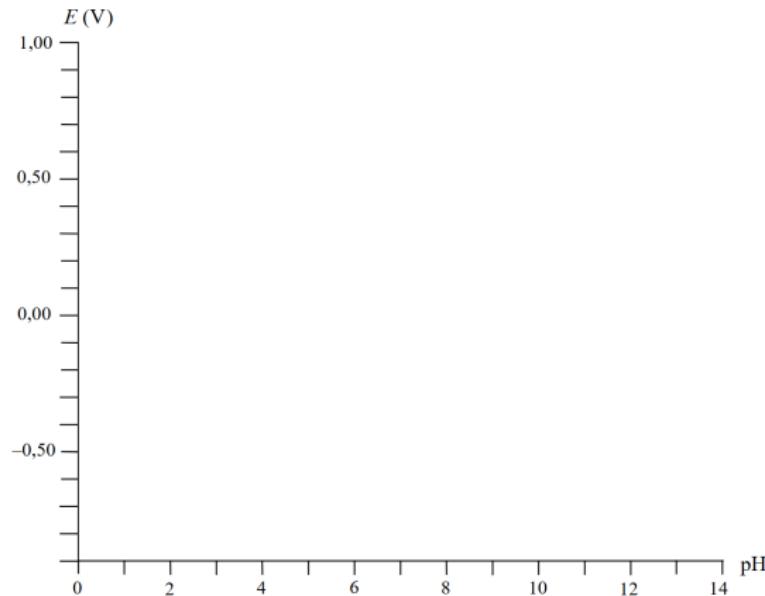


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Sur ce diagramme on représente **différentes espèces chimiques** associé à un **élément chimique**. Par exemple pour l'élément Fe, on peut représenter $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$.

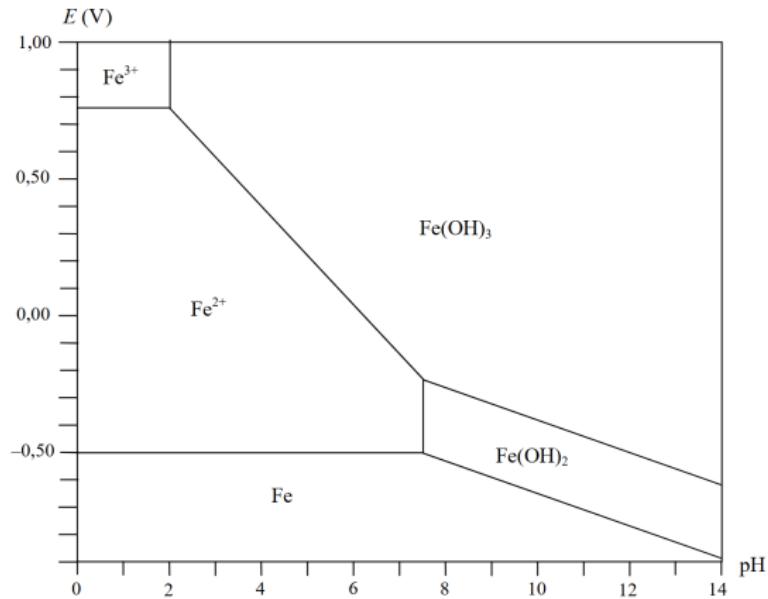


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Le diagramme d'état nous renseigne les zones de valeurs de pH et de valeurs de potentiel électrique E auxquelles **les espèces chimiques sont stables thermodynamiquement** à une certaine température et une certaine concentration des ions :

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Le diagramme d'état nous renseigne les zones de valeurs de pH et de valeurs de potentiel électrique E auxquelles **les espèces chimiques sont stables thermodynamiquement** à une certaine température et une certaine concentration des ions :

- dans le cas d'espèces solides on parle de **domaines d'existence** : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Le diagramme d'état nous renseigne les zones de valeurs de pH et de valeurs de potentiel électrique E auxquelles **les espèces chimiques sont stables thermodynamiquement** à une certaine température et une certaine concentration des ions :

- dans le cas d'espèces solides on parle de **domaines d'existence** : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$.
- dans les cas d'espèces ioniques on parle de **domaines de prédominance** (car les ions existent toujours même en très faibles concentrations) : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est 0 car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est 0 car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ le NO de l'élément Fe est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est 0 car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ le NO de l'élément Fe est +II car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est 0 car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ le NO de l'élément Fe est +II car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ le NO de l'élément Fe est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(s)}$ le NO de l'élément Fe est 0 car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ le NO de l'élément Fe est +II car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.
- Dans l'espèce $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ le NO de l'élément Fe est +III car lorsque l'espèce est sous forme d'atome ou d'ion le NO correspond à la charge électrique de l'espèce.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ le NO de l'élément Fe est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ le NO de l'élément Fe est +II car on attribue a priori un NO de +I pour l'hydrogène et -II pour l'oxygène, comme le NO d'une molécule est nulle, il vient que

$$\text{NO}(\text{Fe(OH)}_2) = \text{NO(Fe)} + 2\text{NO(O)} + 2\text{NO(H)}$$

$$0 = \text{NO(Fe)} - 4 + 2$$

$$\text{NO(Fe)} = +\text{II} \cdot$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ le NO de l'élément Fe est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Avant de tracer un diagramme potentiel-pH on doit tracer un **diagramme de principe** qui permettra de tracer, ensuite le diagramme potentiel-pH.

Pour tracer un diagramme de principe il faut d'abord classer les espèces chimiques selon le **nombre d'oxydation** NO de l'élément étudié dans les espèces considérées. Plus le NO d'un élément est important plus le potentiel électrique de stabilité de l'espèce associé est important : **on peut donc classer les espèces selon l'axe des ordonnées selon leur NO.**

- Dans l'espèce $\text{Fe(OH)}_3(s)$ le NO de l'élément Fe est +III car on attribue a priori un NO de +I pour l'hydrogène et -II pour l'oxygène, comme le NO d'une molécule est nulle, il vient que

$$\text{NO}(\text{Fe(OH)}_3) = \text{NO}(\text{Fe}) + 3\text{NO}(\text{O}) + 3\text{NO}(\text{H})$$

$$0 = \text{NO}(\text{Fe}) - 6 + 3$$

$$\text{NO(Fe)} = + \text{III} \cdot$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Une fois les NO des espèces obtenus, on classe les espèces verticalement selon leur NO.

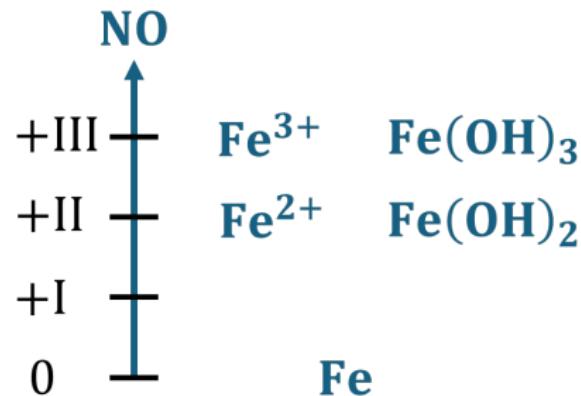
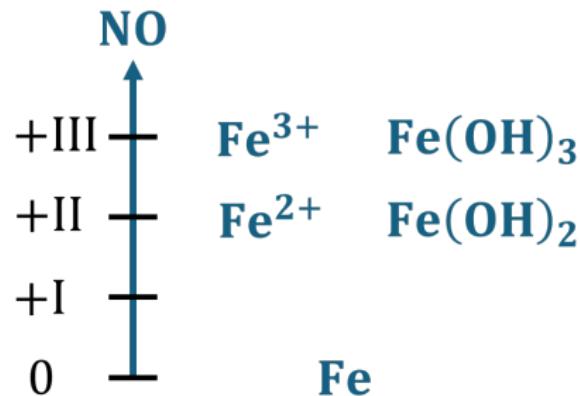


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Une fois les NO des espèces obtenus, on classe les espèces verticalement selon leur NO.

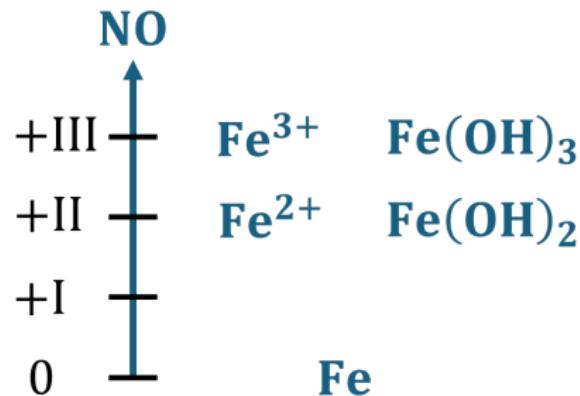


Les espèces garderont à peu près cette disposition dans le diagramme potentiel-pH : l'axe des potentiel E se substituera à l'axe des NO.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Une fois les NO des espèces obtenus, on classe les espèces verticalement selon leur NO.



Les espèces garderont à peu près cette disposition dans le diagramme potentiel-pH : l'axe des potentiel E se substituera à l'axe des NO.

Mais comment classer horizontalement, selon le pH de la solution, des espèces ayant le même NO ?

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II

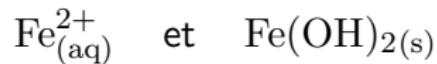


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II

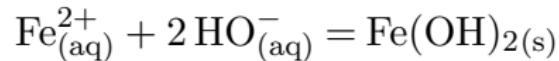
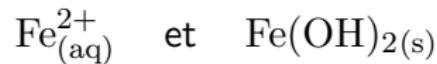


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II

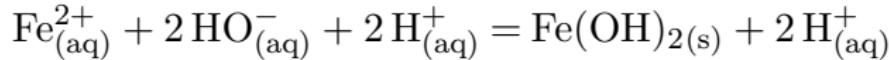
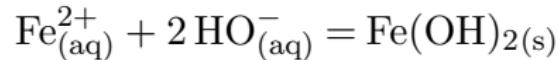
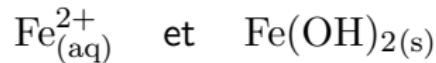
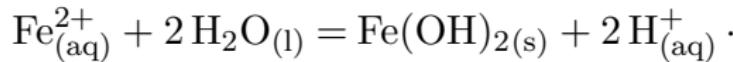
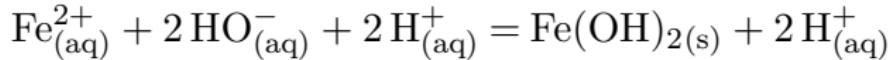
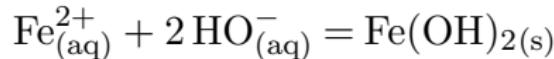


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II



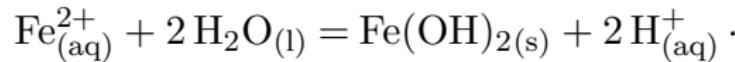
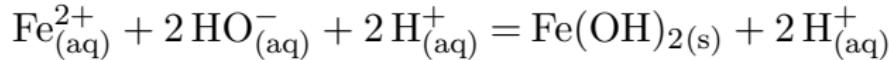
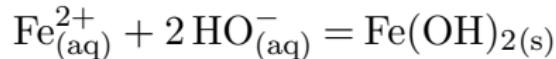
On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : , et la base qui peut capter un ou des protons

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II



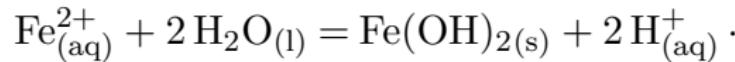
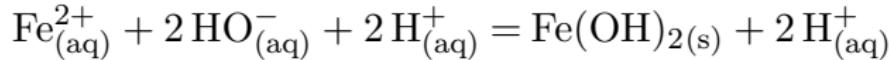
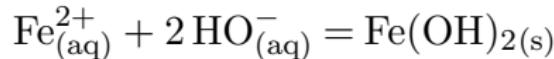
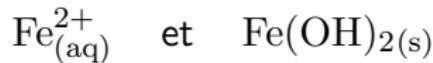
On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : Fe^{2+} , et la base qui peut capter un ou des protons

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

Commençons à étudier les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ de même NO = +II



On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : Fe^{2+} , et la base qui peut capter un ou des protons Fe(OH)_2 .

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III

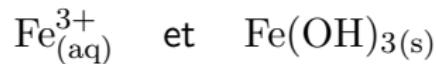


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III

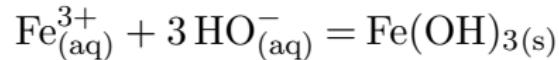
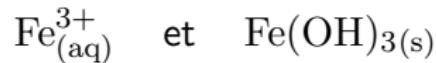


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III

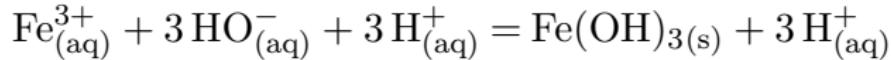
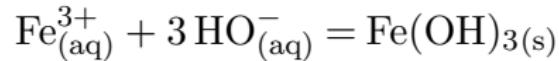
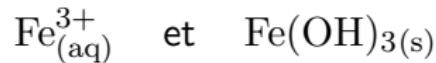


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III

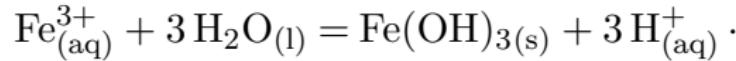
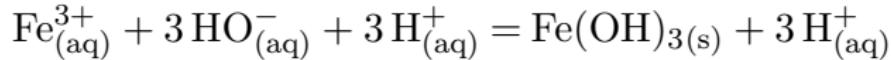
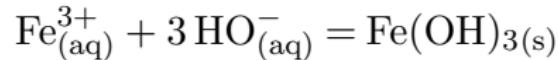
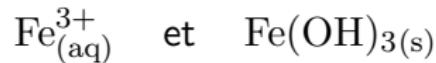
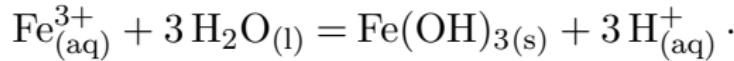
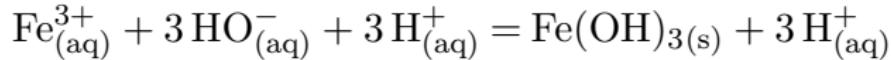
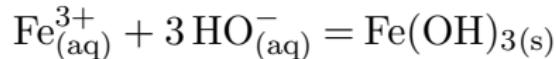


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III



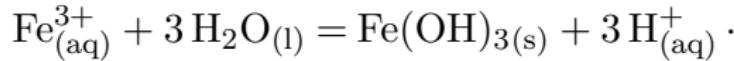
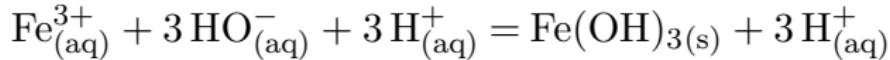
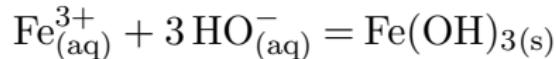
On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : , et la base qui peut capter un ou des protons

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III



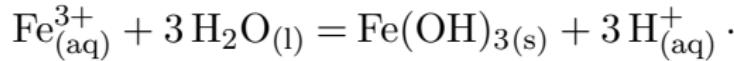
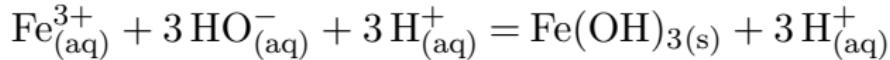
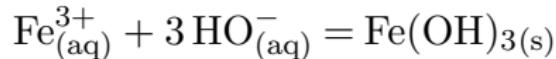
On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : Fe^{3+} , et la base qui peut capter un ou des protons

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Des espèces de même NO correspondent à des **couples acido-basique**. On peut donc identifier **un acide qui sera stable en pH faible**, et **une base qui sera stable en pH élevé**.

On poursuit avec l'étude des espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$ de même NO = +III



On équilibre toujours la réaction en milieu acide (il doit rester des H^+ dans l'équation). On identifie l'acide qui peut céder un ou des protons : Fe^{3+} , et la base qui peut capter un ou des protons Fe(OH)_3 .

Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Comme les espèces acides sont stables à pH faible, elles se trouvent à gauche sur l'axe des abscisses, et comme les espèces basiques sont stables à pH élevés, elles se trouvent à droite sur l'axe des abscisses.

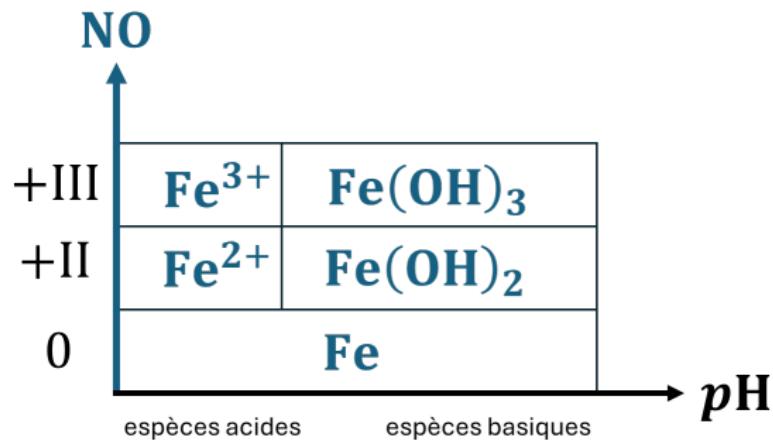
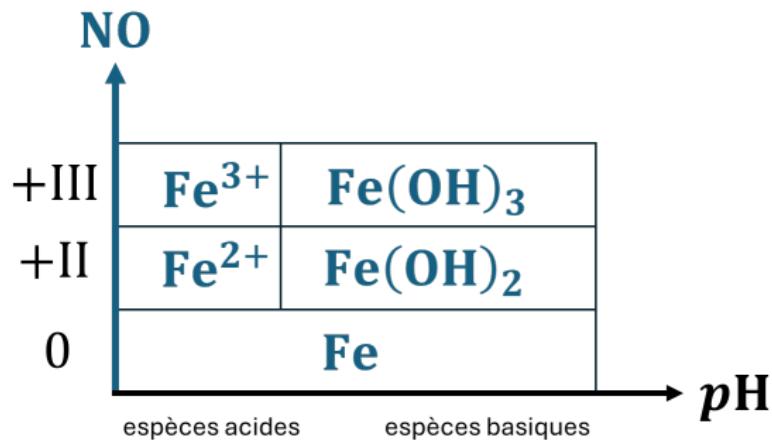


Diagramme potentiel-pH

Diagramme de principe

Comme les espèces acides sont stables à pH faible, elles se trouvent à gauche sur l'axe des abscisses, et comme les espèces basiques sont stables à pH élevés, elles se trouvent à droite sur l'axe des abscisses.



On obtient finalement le diagramme de principe qui permettra de construire le diagramme $E - \text{pH}$ car les espèces garderont à peu près cette disposition.

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

Grâce au diagramme de principe on a une idée de la place globale des espèces de l'élément Fe dans le diagramme $E\text{-}p\text{H}$.

Il nous faut maintenant étudier l'allure "réelle" de ces frontières.

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

Commençons par les **frontières verticales** : elles correspondent aux **frontières entre des espèces de même nombre d'oxydation** subissant une réaction acido-basique. ❤

Dans le cas du diagramme *E-pH* du fer, il y a deux frontières verticales

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

Commençons par les **frontières verticales** : elles correspondent aux **frontières entre des espèces de même nombre d'oxydation** subissant une réaction acido-basique. ❤

Dans le cas du diagramme *E-pH* du fer, il y a deux frontières verticales

- une entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de $\text{NO} = +\text{II}$

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

Commençons par les **frontières verticales** : elles correspondent aux **frontières entre des espèces de même nombre d'oxydation** subissant une réaction acido-basique. ❤

Dans le cas du diagramme *E-pH* du fer, il y a deux frontières verticales

- une entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de $\text{NO} = +\text{II}$
- et une autre entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de $\text{NO} = +\text{III}$.

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

Commençons par les **frontières verticales** : elles correspondent aux **frontières entre des espèces de même nombre d'oxydation** subissant une réaction acido-basique. ❤

Dans le cas du diagramme E -pH du fer, il y a deux frontières verticales

- une entre Fe^{2+} et Fe(OH)_2 de $\text{NO} = +\text{II}$
- et une autre entre Fe^{3+} et Fe(OH)_3 de $\text{NO} = +\text{III}$.

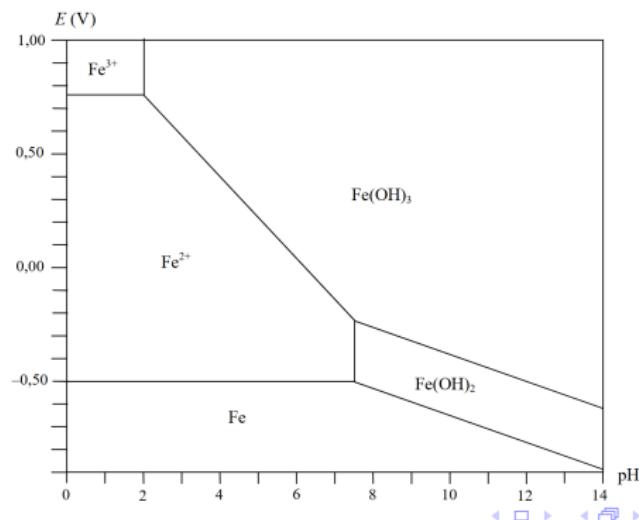


Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤️

On distingue ces frontières à partir de la réaction d'oxydo-réduction entre les deux espèces de part et d'autre de la frontière.

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤

On distingue ces frontières à partir de la réaction d'oxydo-réduction entre les deux espèces de part et d'autre de la frontière.

- Une frontière horizontale sépare deux espèces d'un couple oxydant-réducteur de demi-équation



avec a , b et c des coefficients stoechiométriques. **Il n'y a pas échange de proton H⁺.** ❤

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤

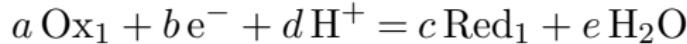
On distingue ces frontières à partir de la réaction d'oxydo-réduction entre les deux espèces de part et d'autre de la frontière.

- Une frontière horizontale sépare deux espèces d'un couple oxydant-réducteur de demi-équation



avec a , b et c des coefficients stoechiométriques. **Il n'y a pas échange de proton H⁺.** ❤

- Une frontière avec une pente sépare deux espèces d'un couple oxydant-réducteur de demi-équation



avec a , b , c et d des coefficients stoechiométriques. **Il y a échange de proton H⁺.** ❤

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤️

Les **frontières horizontales** correspondent donc aux frontières entre

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤️

Les **frontières horizontales** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe^{2+} : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente** séparant deux espèces subissant une réaction d'oxydo-réduction. ❤️

Les **frontières horizontales** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe^{2+} : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$
- Fe^{2+} et Fe^{3+} : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Ces frontières horizontales passent par l'axe des ordonnées au niveau du potentiel de Nernst du couple oxydant-réducteur.

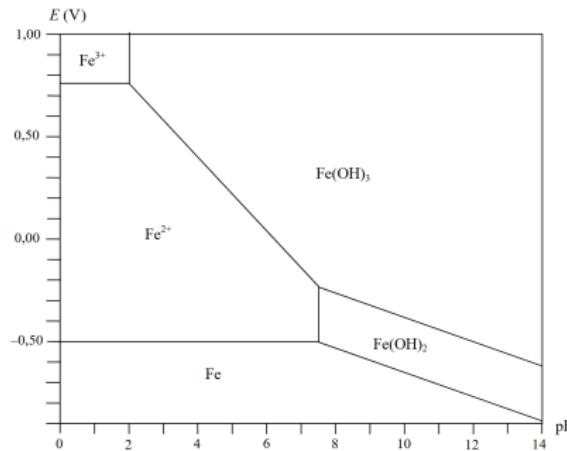


Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :

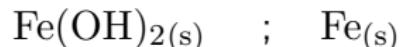


Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :

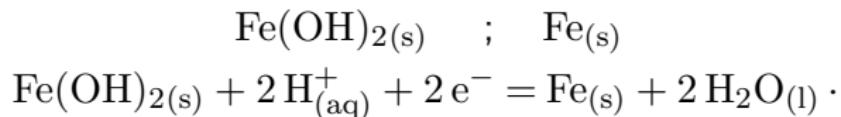


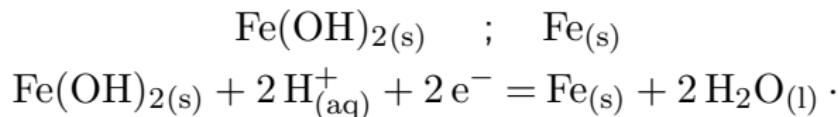
Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :



- Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 :

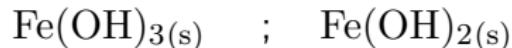


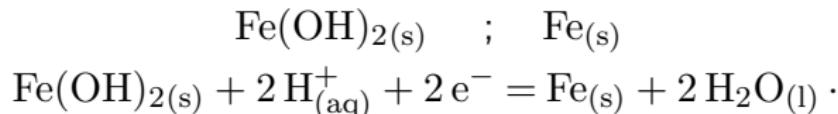
Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :



- Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 :

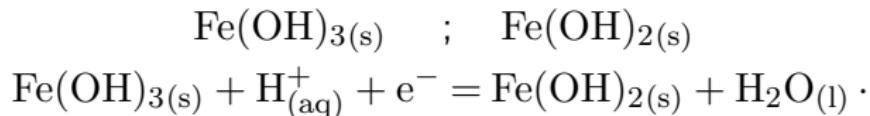


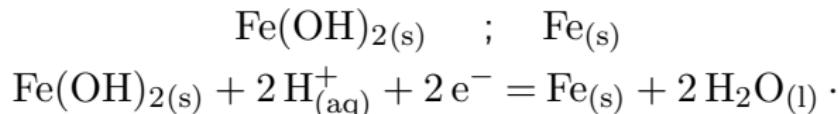
Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

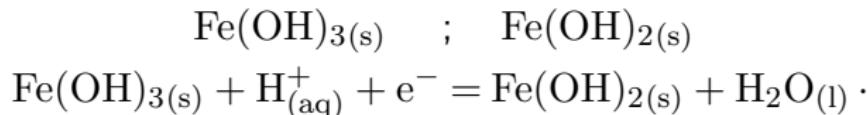
On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :



- Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 :



- Fe^{2+} et Fe(OH)_3 :

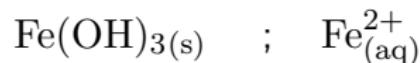


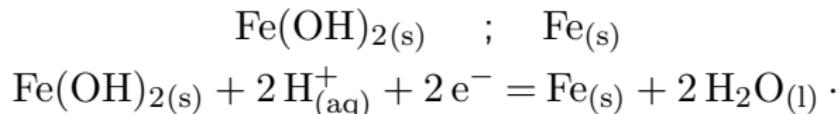
Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

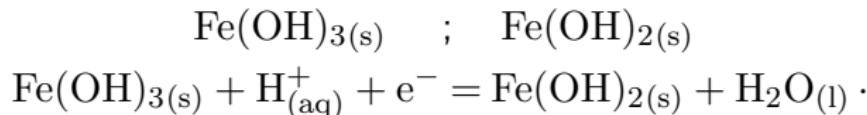
On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

Les **frontières avec une pente** correspondent donc aux frontières entre

- Fe et Fe(OH)_2 :



- Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3 :



- Fe^{2+} et Fe(OH)_3 :

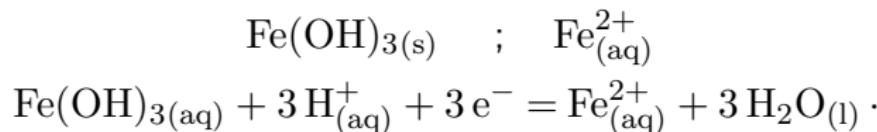


Diagramme potentiel-pH

Types de frontières

On poursuit par l'étude des **frontières horizontales** et **frontières avec une pente**.

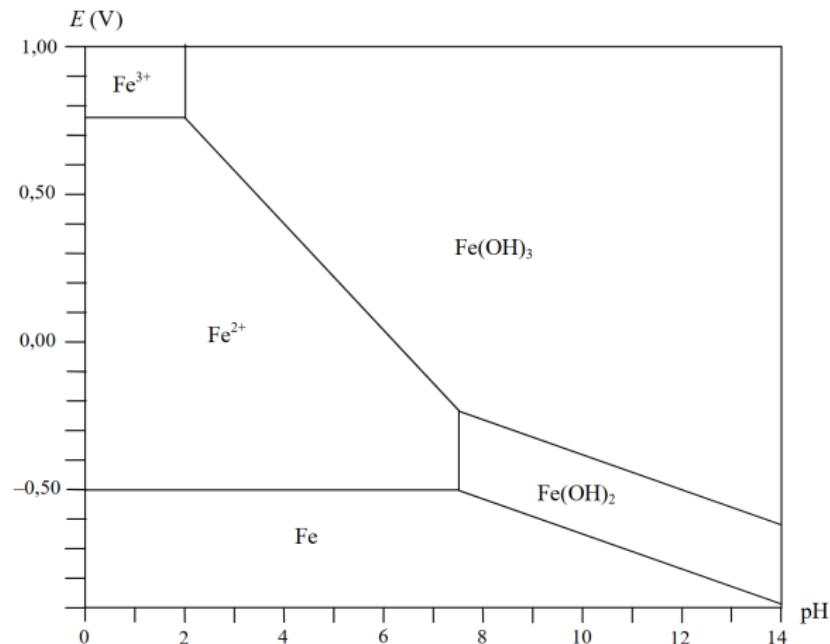
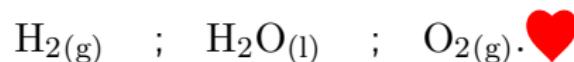


Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Un **diagramme potentiel-pH** dont l'allure est à connaître est celui **de l'eau**.

Il faut d'abord connaître les espèces impliquées dans ce diagramme :



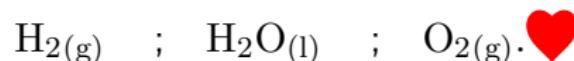
Attention ! Le diagramme de l'eau est **une exception** car il y a **deux éléments** à étudier :

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Un **diagramme potentiel-pH** dont l'allure est à connaître est celui **de l'eau**.

Il faut d'abord connaître les espèces impliquées dans ce diagramme :



Attention ! Le diagramme de l'eau est **une exception** car il y a **deux éléments** à étudier :

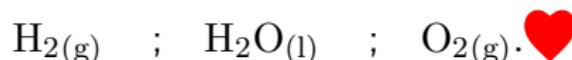
- **l'oxygène O** impliqué dans les espèces $\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{O}_2\text{(g)}$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Un **diagramme potentiel-pH** dont l'allure est à connaître est celui **de l'eau**.

Il faut d'abord connaître les espèces impliquées dans ce diagramme :



Attention ! Le diagramme de l'eau est **une exception** car il y a **deux éléments** à étudier :

- **l'oxygène O** impliqué dans les espèces $\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{O}_2\text{(g)}$
- **l'hydrogène H** impliqué dans l'espèce $\text{H}_2\text{(g)}$, et dans l'espèce $\text{H}_2\text{O(l)}$ mais **sous la forme d'un proton** $\text{H}_{(\text{aq})}^+$. \heartsuit

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

- Dans l'espèce $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, le NO de l'élément O est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

- Dans l'espèce $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, le NO de l'élément O est -II car on attribue a priori un NO de + I pour l'hydrogène, comme le NO d'une molécule est nulle il vient que

$$\text{NO}(\text{H}_2\text{O}) = \text{NO}(\text{O}) + 2 \text{NO}(\text{H})$$

$$0 = \text{NO}(\text{O}) + 2$$

$$\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}.$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

- Dans l'espèce $\text{O}_{2(g)}$, le NO de l'élément O est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

- Dans l'espèce $\text{O}_{2(g)}$, le NO de l'élément O est 0 car comme le NO d'une molécule est nulle il vient que

$$\text{NO}(\text{O}_2) = 2 \text{NO}(\text{O})$$

$$0 = 2 \text{NO}(\text{O})$$

$$\text{NO}(\text{O}) = 0.$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**oxygène** dans les espèces $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{O}_{2(g)}$. Dans le diagramme de principe $\text{O}_{2(g)}$ est au dessus de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ car son NO pour l'oxygène est supérieur à celui de $\text{O}_{2(g)}$: 0 contre -II.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

- Dans l'espèce $\text{H}_{2(\text{g})}$, le NO de l'élément H est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

- Dans l'espèce $\text{H}_{2(\text{g})}$, le NO de l'élément H est 0 car comme le NO d'une molécule est nulle il vient que

$$\text{NO}(\text{H}_2) = 2 \text{NO}(\text{H})$$

$$0 = 2 \text{NO}(\text{H})$$

$$\text{NO}(\text{H}) = 0.$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

- Dans l'espèce $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, le NO de l'élément H est

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $\text{H}_{(g)}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.

- Dans l'espèce $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, le NO de l'élément H est + 1 car comme le NO d'une espèce correspondant à sa charge il vient que

$$\begin{aligned}\text{NO}(\text{H}^+) &= \text{NO}(\text{H}) \\ + 1 &= \text{NO}(\text{H})\end{aligned}$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Comparons d'abord les nombres d'oxydation de l'**hydrogène** dans les espèces $H_{(g)}$ et $H_{(aq)}^+$. Dans le diagramme de principe $H_{(aq)}^+$ est au dessus de $H_{(g)}$ car son NO pour l'hydrogène est supérieur à celui de $H_{(g)}$: + I contre 0.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Bilan pour le diagramme de principe :

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Bilan pour le diagramme de principe :

- L'eau H_2O présente un $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ pour l'oxygène inférieur à celui du dioxygène O_2 : l'eau est donc placée en dessous du dioxygène sur le diagramme de principe.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Bilan pour le diagramme de principe :

- L'eau H_2O présente un $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ pour l'oxygène inférieur à celui du dioxygène O_2 : l'eau est donc placée en dessous du dioxygène sur le diagramme de principe.
- L'eau H_2O sous forme H^+ présente un $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ pour l'oxygène supérieur à celui du dihydrogène H_2 : l'eau est donc placée au dessus du dihydrogène sur le diagramme de principe.

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Bilan pour le diagramme de principe :

- L'eau H_2O présente un $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ pour l'oxygène inférieur à celui du dioxygène O_2 : l'eau est donc placée en dessous du dioxygène sur le diagramme de principe.
- L'eau H_2O sous forme H^+ présente un $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$ pour l'oxygène supérieur à celui du dihydrogène H_2 : l'eau est donc placée au dessus du dihydrogène sur le diagramme de principe.

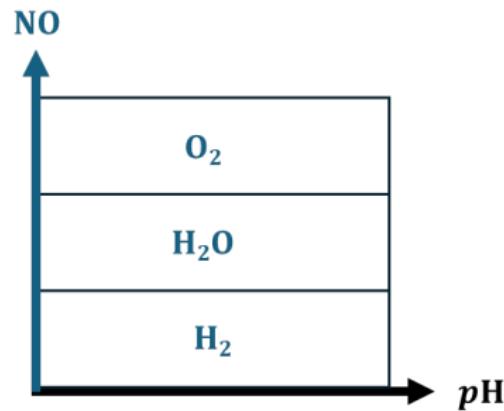


Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E -pH, on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_2(\text{g})$

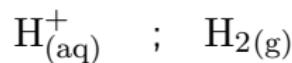
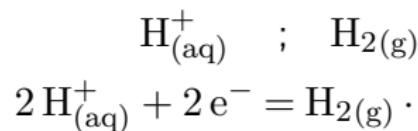


Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E -pH, on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



La relation de Nernst est donc

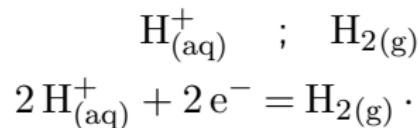
$$E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



La relation de Nernst est donc

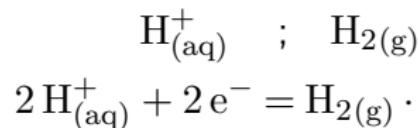
$$E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{a^2(\text{H}_{(\text{aq})}^+)}{a(\text{H}_{2(\text{g})})} \right)$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E -pH, on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



La relation de Nernst est donc

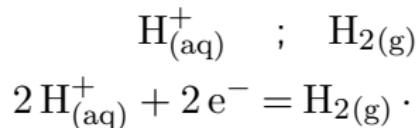
$$E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{H}_2}} \right)$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



La relation de Nernst est donc

$$E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ + 0,03 \log \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{H}_2}} \right) - 0,06 \log (p\text{H})$$

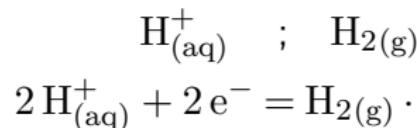
On notera que le potentiel standard du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ est pris nul comme référence : $E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ = 0 \text{ V.}$ ❤

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E -pH, on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On commence avec le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



La relation de Nernst est donc

$$E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ + 0,03 \log \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{H}_2}} \right) - 0,06 \log (\text{pH})$$

On retiendra que le potentiel $E_{\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}$ décroît selon une pente de $-0,06 \text{ V/pH}$. ❤

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On finit avec le couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

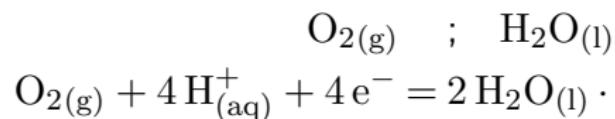


Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E -pH, on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On finit avec le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$



La relation de Nernst est donc

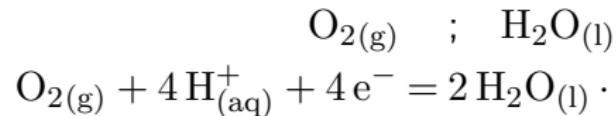
$$E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}}$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On finit avec le couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$



La relation de Nernst est donc

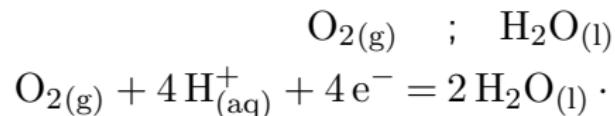
$$E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}} = E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^\circ + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{a^4(H_{(aq)}^+) a(O_{2(g)})}{a^2(H_2O_{(l)})} \right)$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On finit avec le couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$



La relation de Nernst est donc

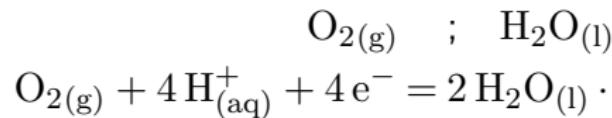
$$E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}} = E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{(c^\circ)^4 P^\circ} \right)$$

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

Pour obtenir les droites sur le diagramme E - pH , on applique la relation de Nernst sur les deux couples oxydant-réducteur, en équilibrant la réaction en milieu acide.

On finit avec le couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$



La relation de Nernst est donc

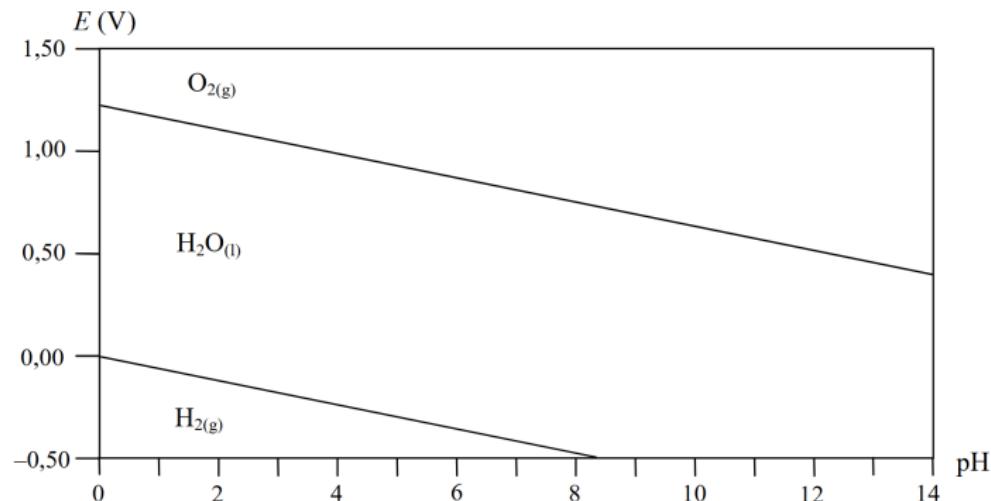
$$E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}} = E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \log (pH)$$

On retiendra que le potentiel $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}$ décroît avec le pH selon une pente de $-0,06 \text{ V/pH}$. ❤

Diagramme potentiel-pH

Diagramme potentiel pH du solvant eau

On peut ainsi tracer le diagramme potentiel pH de l'eau.



Plan

- 1 Introduction
- 2 Diagramme potentiel-pH
 - Diagramme de principe
 - Types de frontières
 - Diagramme potentiel pH du solvant eau
- 3 Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction
 - Coexistence de deux espèces
 - Corrosion humide
 - Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

Le diagramme potentiel-pH combine les deux types de diagrammes vus en première année :

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

Le diagramme potentiel-pH combine les deux types de diagrammes vus en première année :

- le diagramme de prédominance d'un couple acide-base

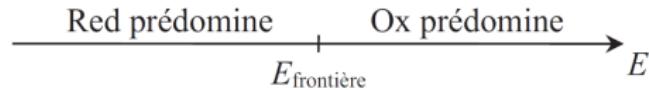
Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

Le diagramme potentiel-pH combine les deux types de diagrammes vus en première année :

- le diagramme de prédominance d'un couple acide-base
- le diagramme de prédominance d'un couple oxydant-réducteur.

Ces deux diagrammes nous permettaient de **prévoir des réactions chimiques** entre deux espèces dans le cas où ces deux espèces possédaient des **domaines de prédominance ou d'existence disjoints**.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

La combinaison de diagrammes précédents correspond au diagramme potentiel-pH d'un élément qui nous permet de savoir pour quelles valeurs de potentiel électrique E et de pH ses espèces sont **stables thermodynamiquement** : un ion dans son **domaine de prédominance** et un solide dans son **domaine d'existence**.

On peut alors déterminer quand **deux espèces peuvent coexister** à partir de la **superposition de leur diagramme E -pH** :

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

La combinaison de diagrammes précédents correspond au diagramme potentiel-pH d'un élément qui nous permet de savoir pour quelles valeurs de potentiel électrique E et de pH ses espèces sont **stables thermodynamiquement** : un ion dans son **domaine de prédominance** et un solide dans son **domaine d'existence**.

On peut alors déterminer quand **deux espèces peuvent coexister** à partir de la **superposition de leur diagramme E -pH** :

- si deux espèces ont des **domaines disjoints**, elles ne peuvent coexister et donneront de nouvelles espèces selon une **réaction chimique qui sera thermodynamiquement favorisée**

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

La combinaison de diagrammes précédents correspond au diagramme potentiel-pH d'un élément qui nous permet de savoir pour quelles valeurs de potentiel électrique E et de pH ses espèces sont **stables thermodynamiquement** : un ion dans son **domaine de prédominance** et un solide dans son **domaine d'existence**.

On peut alors déterminer quand **deux espèces peuvent coexister** à partir de la **superposition de leur diagramme E -pH** :

- si deux espèces ont des **domaines disjoints**, elles ne peuvent coexister et donneront de nouvelles espèces selon une **réaction chimique qui sera thermodynamiquement favorisée**
- si deux espèces ont des **domaines qui se superposent**, elles peuvent coexister la **réaction chimique qui les lie ne sera pas thermodynamiquement favorisée**.

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

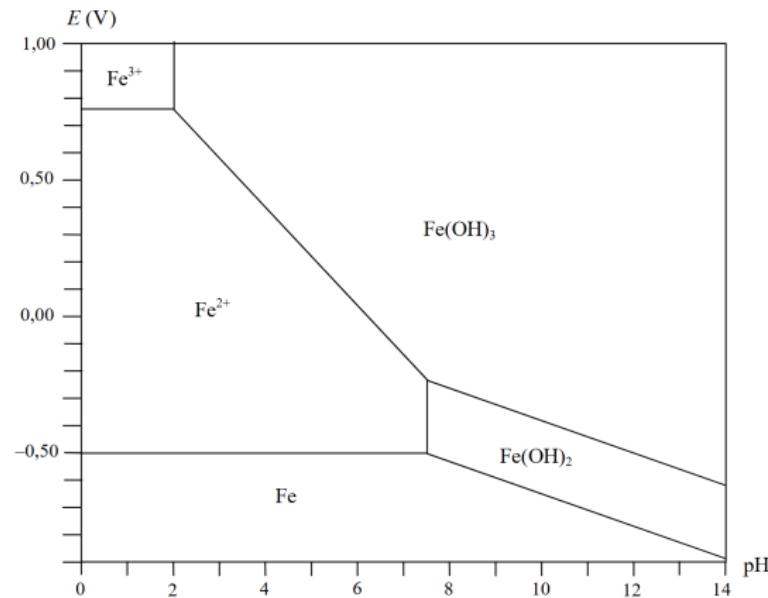
Coexistence de deux espèces

Prenons l'exemple de l'élément Fe et déterminons quelles sont ses espèces qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau.

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

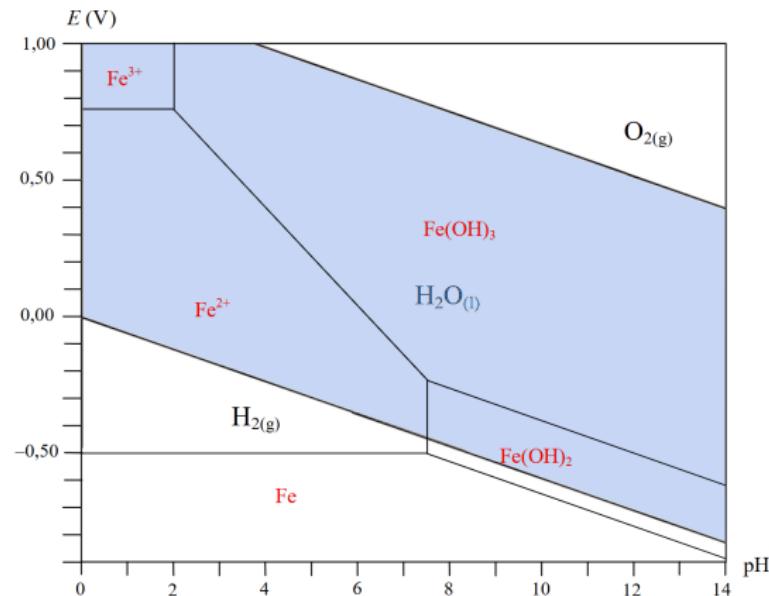
Pour se faire, on utilise d'abord le diagramme E - pH du fer.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

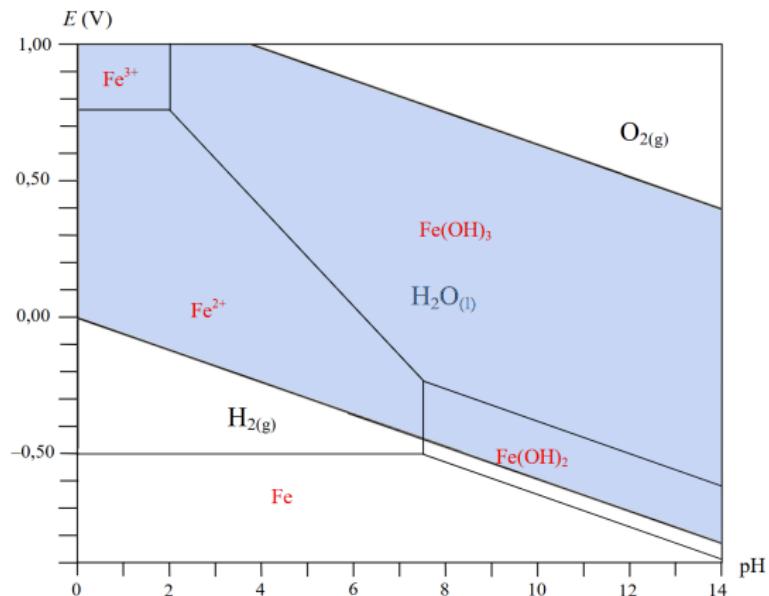
Et on le superpose au diagramme E - pH de l'eau.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

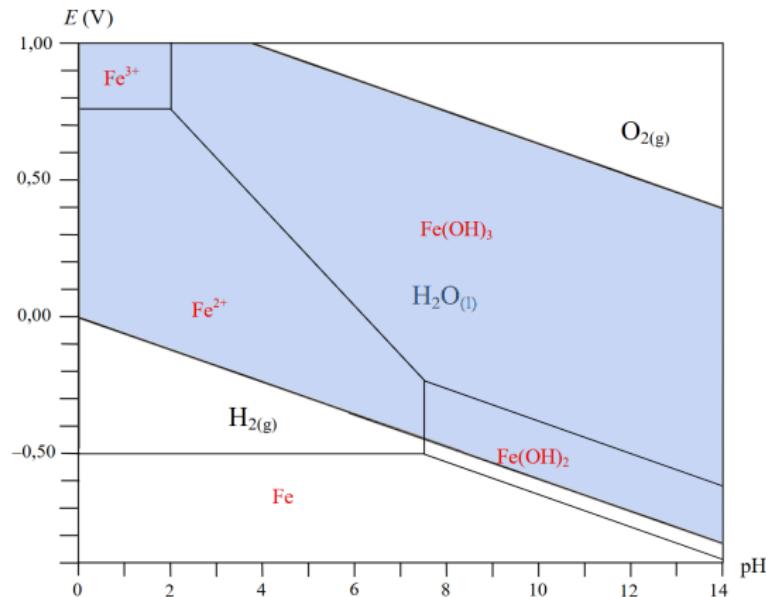
On constate que le domaine d'existence du fer solide $\text{Fe}_{(\text{s})}$ est disjoint du domaine d'existence de l'eau liquide $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: **la réaction chimiques entre ces deux espèces est thermodynamiquement favorisée.**



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Coexistence de deux espèces

La réaction chimique fournira, selon la valeur du pH et du potentiel E , des espèces qui peuvent cohabiter : Fe^{2+} et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, ou Fe(OH)_2 et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, ou Fe(OH)_3 et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, ou Fe^{3+} et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

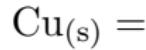
On appelle **corrosion d'un métal** la **réaction d'oxydation d'un métal** à un degré supérieur. Exemple pour le cuivre : Cu en Cu^{2+} , ou CuO, ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$. ❤

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

On appelle **corrosion d'un métal** la **réaction d'oxydation d'un métal** à un degré supérieur. Exemple pour le cuivre : Cu en Cu^{2+} , ou CuO, ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$. ❤

Le métal subit donc une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle il va jouer le rôle de réducteur. Par exemple pour le cuivre :

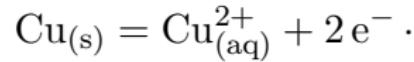


Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

On appelle **corrosion d'un métal** la **réaction d'oxydation d'un métal** à un degré supérieur. Exemple pour le cuivre : Cu en Cu^{2+} , ou CuO, ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$. ❤

Le métal subit donc une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle il va jouer le rôle de réducteur. Par exemple pour le cuivre :



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

On parle de **corrosion humide** lorsque cette réaction d'oxydo-réduction a lieu dans un milieu aqueux. Dans ce cas les deux autres couples oxydant-réducteur impliqués sont $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. 

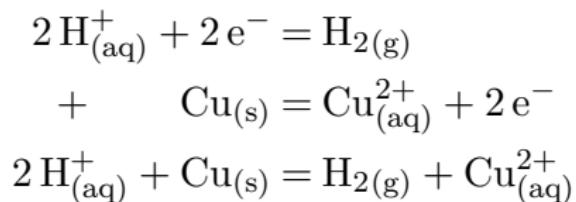
Ainsi, les deux réactions d'oxydo-réduction correspondant à la corrosion humide sont

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

On parle de **corrosion humide** lorsque cette réaction d'oxydo-réduction a lieu dans un milieu aqueux. Dans ce cas les deux autres couples oxydant-réducteur impliqués sont $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. 

Ainsi, les deux réactions d'oxydo-réduction correspondant à la corrosion humide sont



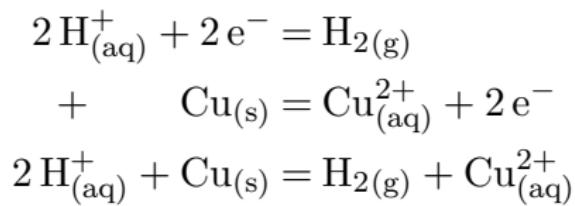
ou

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

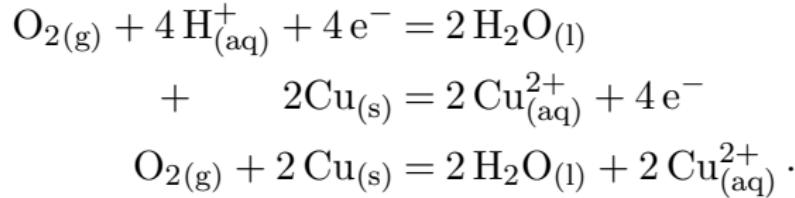
Corrosion humide

On parle de **corrosion humide** lorsque cette réaction d'oxydo-réduction a lieu dans un milieu aqueux. Dans ce cas les deux autres couples oxydant-réducteur impliqués sont $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. 

Ainsi, les deux réactions d'oxydo-réduction correspondant à la corrosion humide sont



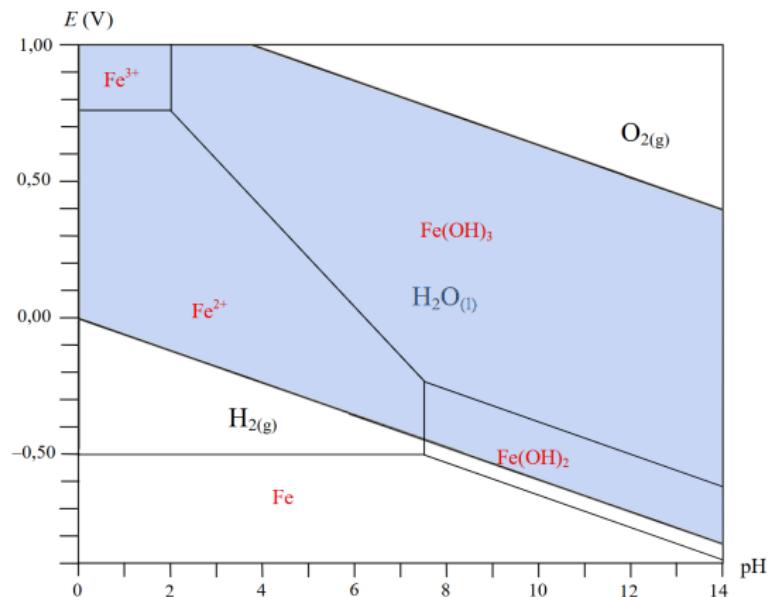
ou



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

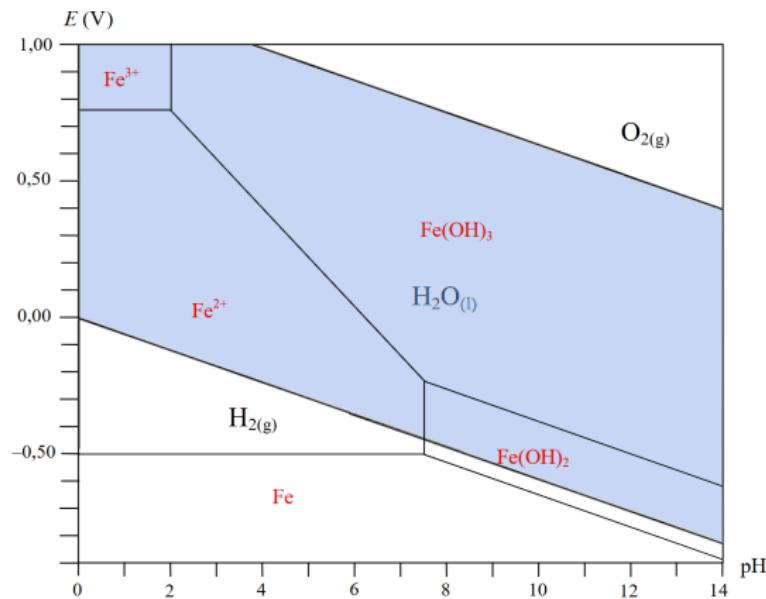
Comme on l'a vu précédemment, à partir de la valeur du pH et du potentiel électrique de la solution, grâce à la superposition des diagrammes $E-pH$ du métal et de l'eau, on peut prévoir les réactions d'oxydo-réduction qui vont avoir lieu.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

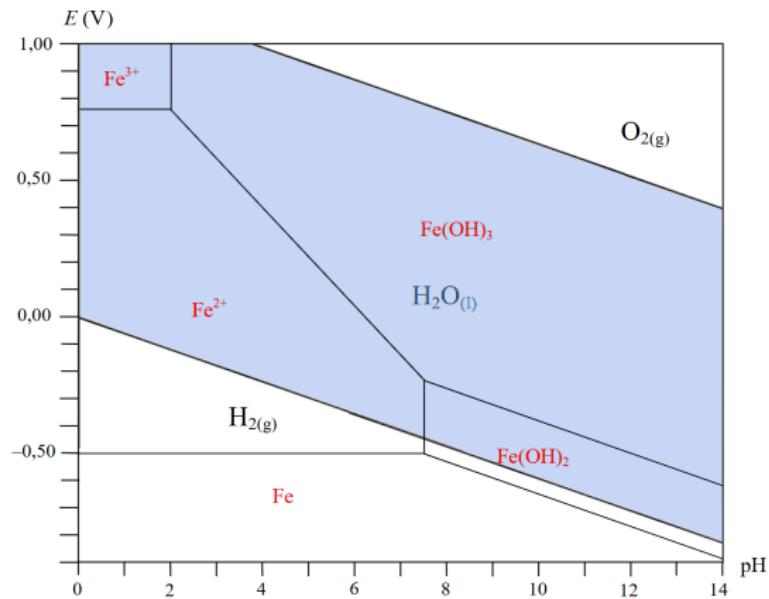
On peut voir que pour n'importe quelle valeur de pH , le fer solide s'oxyde dans l'eau : les domaines de stabilité thermodynamique des oxydants H_2O et $O_2(g)$, et du réducteur Fe sont **disjoints**.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

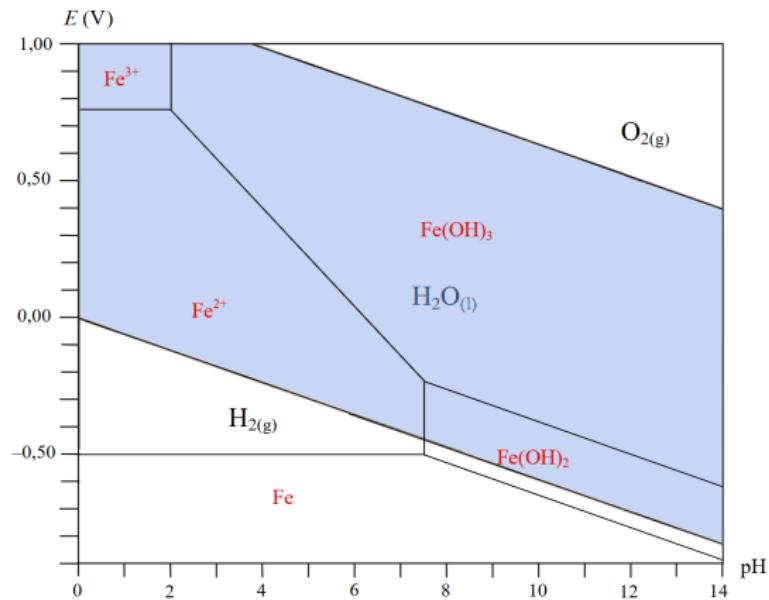
Pour des pH compris entre 0 et 7,5, le fer solide s'oxyde en espèces solubles $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$: on dit que **les domaines de prédominances** de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ sont les **zones de corrosion** du fer. ❤️



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

Pour des pH compris entre 7,5 et 14, le fer solide s'oxyde en espèces solides $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$: on dit que **les domaines d'existences** de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ sont les **zones de passivation** du fer. ❤️

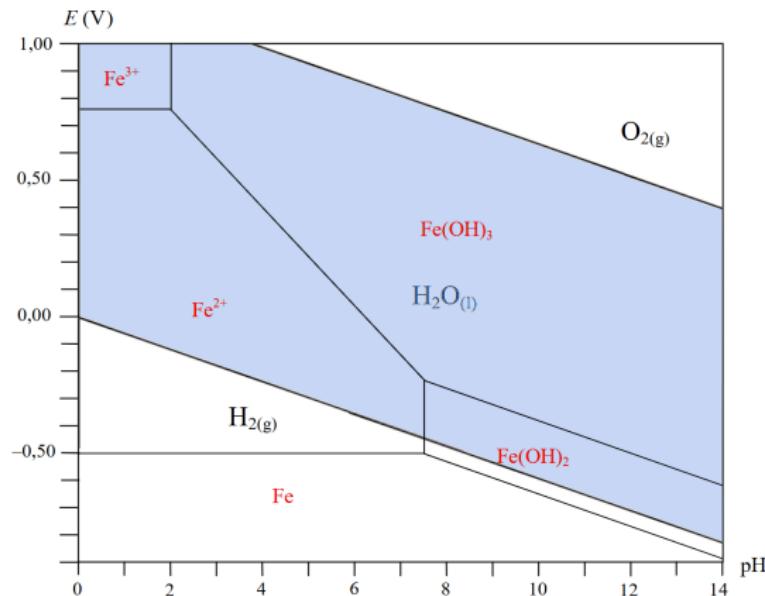


Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

Si le domaine d'un métal, sous forme solide pure, partage le domaine de stabilité de l'eau, alors on dit que le métal se trouve dans une **zone d'immunité**. ❤️

Ce n'est pas le cas du fer mais du cuivre.

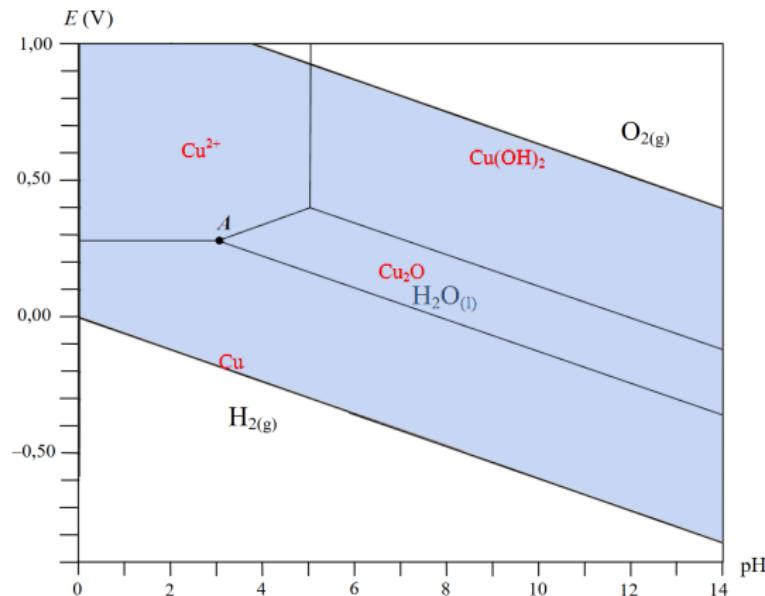


Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

Si le domaine d'un métal, sous forme solide pure, partage le domaine de stabilité de l'eau, alors on dit que le métal se trouve dans une **zone d'immunité**. ❤️

Ce n'est pas le cas du fer mais du cuivre.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

Pour la majorité des métaux, **la passivation a lieu à leur surface et permet de protéger le métal.**

Par exemple, la statue de la liberté, réalisée en cuivre $\text{Cu}_{(s)}$, a vu sa surface s'oxyder au fil du temps. Elle est maintenant recouverte d'un oxyde de cuivre caractéristique nommé vert-de-gris de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3_{(s)}$.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Corrosion humide

Dans le cas du fer, la passivation aboutit à la formation de l'hydroxyde Fe(OH)_{3s} sur la surface. Mais comme **cet oxyde est poreux et friable**, le fer solide n'est pas protégé et **sa transformation continue en profondeur**.

Puis, l'hydroxyde Fe(OH)_{3s} s'oxyde également en oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, un autre composé poreux et friable. Finalement, c'est tout le fer qui se transforme en **rouille** : un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes de fer, soit des **solides poreux et friables**.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On a vu l'année dernière les réactions de **dismuation** et de **médiamutation**.
On avait pris l'exemple des deux couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

La réaction de dismutation correspond à

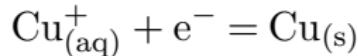
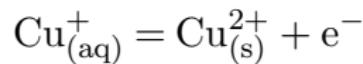
Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On a vu l'année dernière les réactions de **dismuation** et de **médiamutation**.

On avait pris l'exemple des deux couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

La réaction de dismutation correspond à une réaction d'oxydo-réduction entre deux mêmes espèces impliquées dans deux couples oxydant-réducteur en tant qu'oxydant et réducteur ❤



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On a vu l'année dernière les réactions de **dismuation** et de **médiamutation**.
On avait pris l'exemple des deux couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

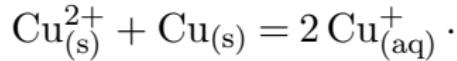
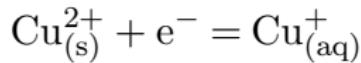
La réaction de médiamutation correspond à

Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On a vu l'année dernière les réactions de **dismuation** et de **médiamutation**.
On avait pris l'exemple des deux couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

La réaction de médiamutation correspond à une réaction de dismutation inverse 



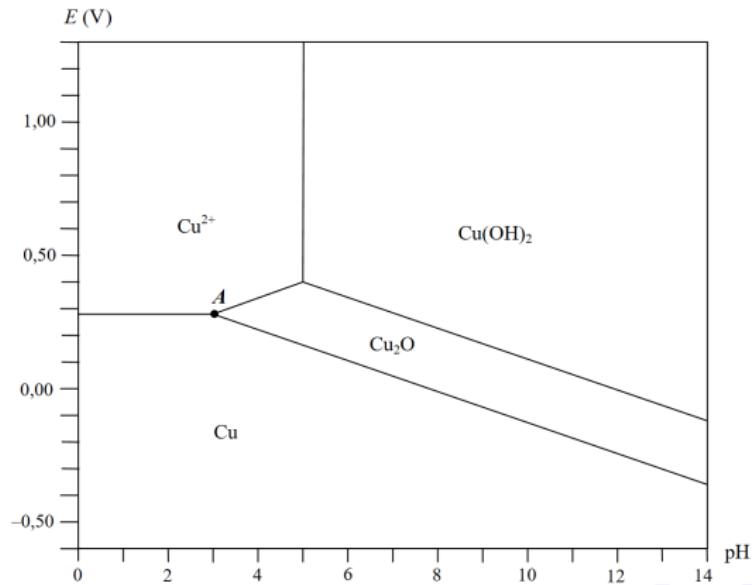
Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On a vu l'année dernière les réactions de **dismuation** et de **médiamutation**.

On avait pris l'exemple des deux couples $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

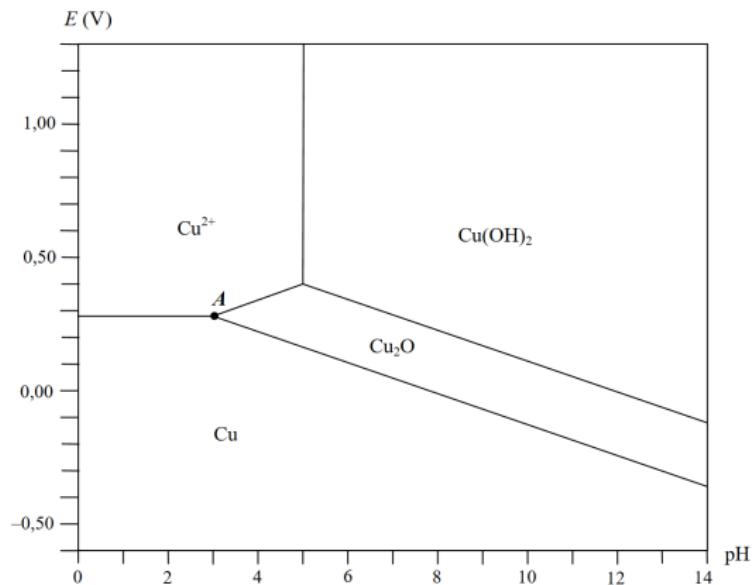
À partir du diagramme E -pH du cuivre, on peut déterminer les conditions de potentiel et de pH pour lesquelles on aura soit une réaction de dismutation, soit une réaction de médiamutation.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

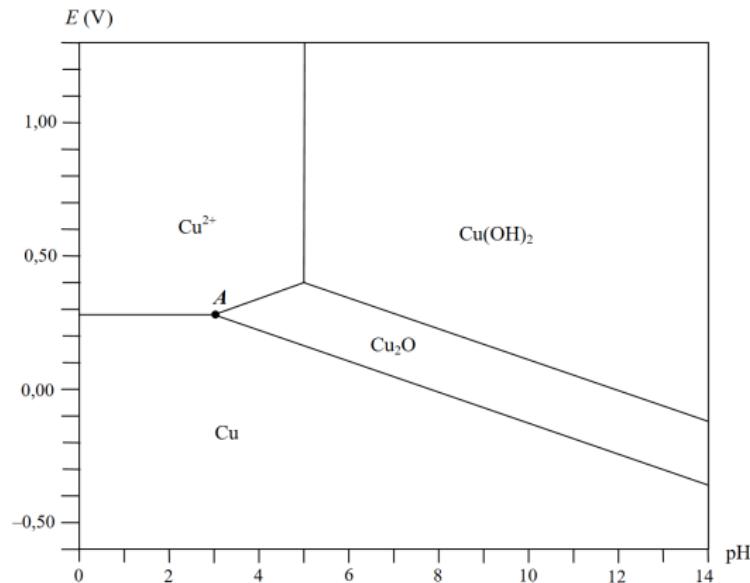
Étudions les nombres d'oxydations des trois espèces $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

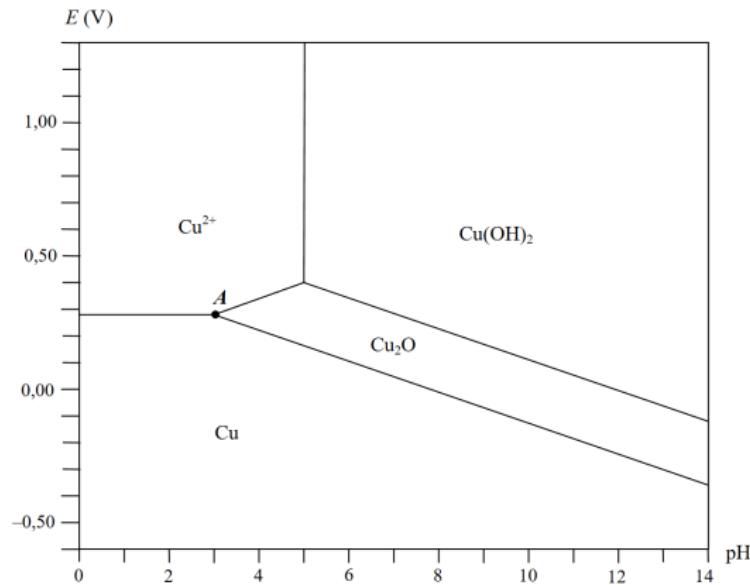
$\text{NO}(\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0$; $\text{NO}(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) = + \text{II}$; $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} = + \text{I}$ car le nombre d'oxydation d'une molécule est nul et on prend $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

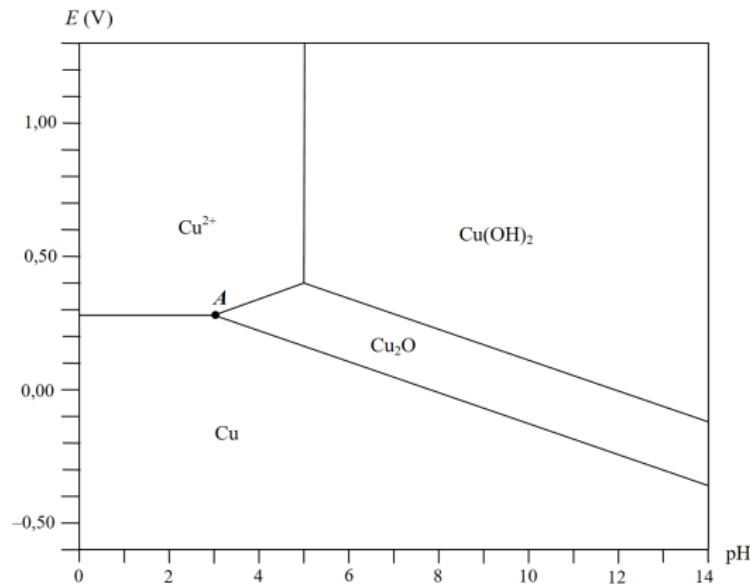
Comme les NO de ces trois espèces pour l'élément cuivre est différent, il y a bien des réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu entre elles. Mais lesquelles ?



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

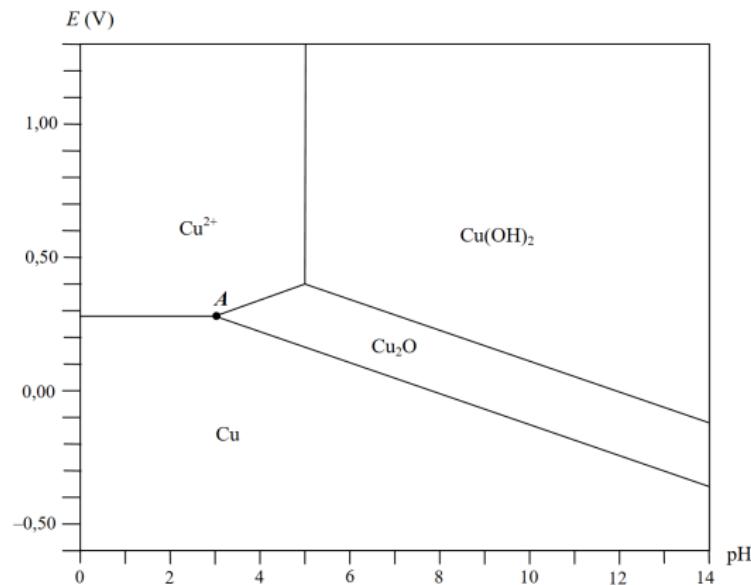
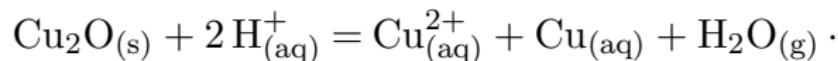
Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 3, $Cu_{(s)}$ et Cu^{2+} possèdent une **frontière commune** : ils sont deux stables pour un potentiel de $\approx 0,3\text{ V}$. Le solide $Cu_2O_{(s)}$ n'a pas de domaine d'existence. Il y a donc **dismutation** de $Cu_2O_{(s)}$.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

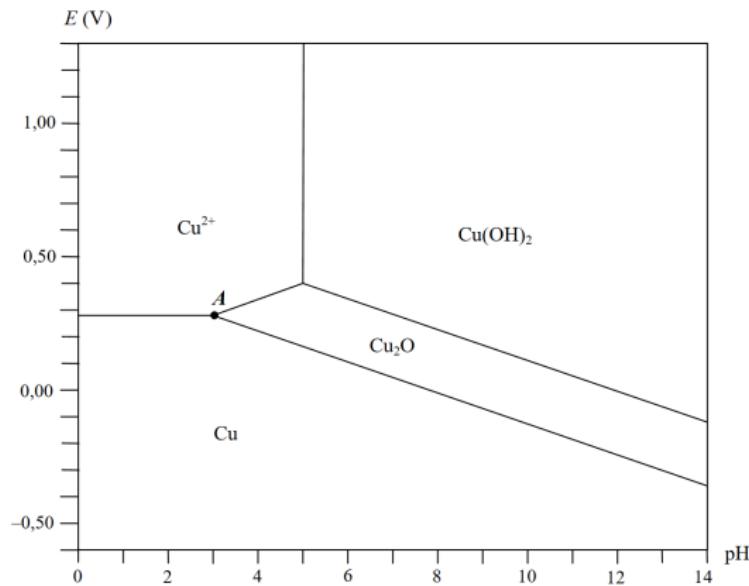
Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

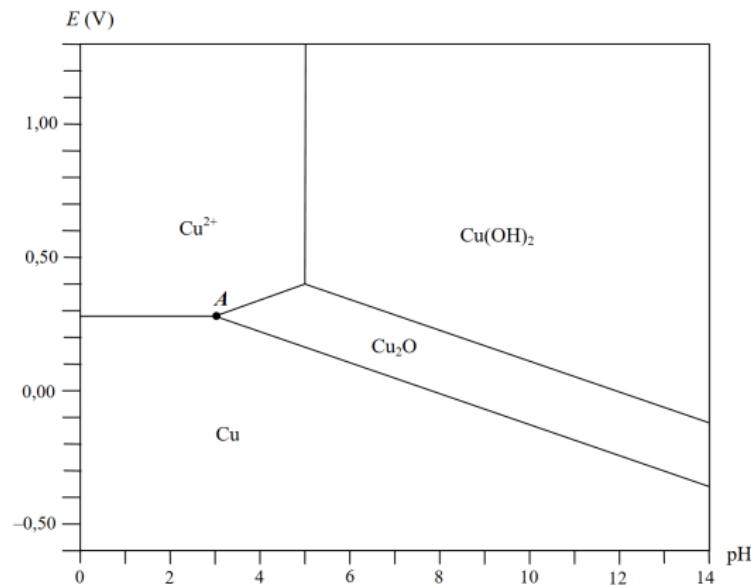
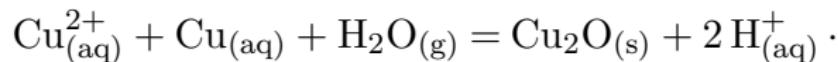
Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

Pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 14, les domaines de stabilité de $\text{Cu}_{(s)}$ et Cu^{2+} sont **disjoints** : ils réagissent sous la forme d'une réaction de **médiamutation**.



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre



Prévision thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Dismutation et médiamutation : exemple du cuivre

On retrouvera que l'on peut repérer les réactions de **dismutation ou de médiamutation** dans un diagramme E -pH à partir de l'existence d'un **point entre 3 frontières de domaines correspondant à des espèces de nombres d'oxydation différents**. L'espèce de NO le plus faible réagit ou est toujours produite avec l'espèce de NO le plus fort. ❤️

