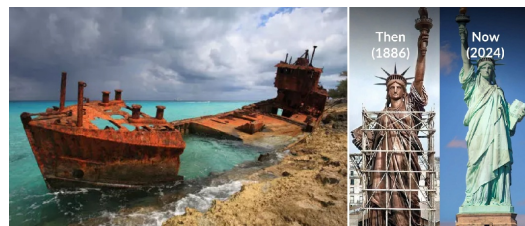


SA5 : Diagrammes potentiels-pH

Comment expliquer que certains objets métalliques s'altèrent avec le temps alors que d'autres sont protégés ? 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 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3_{(s)}$. Dans le cas du fer, la passivation aboutit à la formation de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 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 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 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, des solides poreux et friables. Les diagrammes potentiel-pH permettent de prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées.



Plan du cours

I Qu'est-ce qu'un diagramme potentiel-pH ?	2	III Exemples	7
II Principe de construction	3	III.1 Diagramme potentiel-pH de l'eau	7
II.1 Différents types de frontières	3	III.2 Diagramme potentiel-pH du fer	8
a) Frontière rédox horizontale	3	IV Lecture et utilisation d'un diagramme E-pH	11
b) Frontière rédox oblique	3	IV.1 Prévision qualitative du sens d'une réaction redox	11
c) Frontière verticale	3	IV.2 Application à la stabilité de l'élément fer dans l'eau	13
II.2 Conventions aux frontières	5	IV.3 Stabilité du nombre d'oxydation intermédiaire d'un élément	14
II.3 Continuité du potentiel	5		
II.4 Méthode pour construire un diagramme potentiel-pH	6		

À savoir par ♥

- ✓ Les caractéristiques d'un diagramme potentiel-pH : grandeurs sur les axes, différents types de frontières, domaines de prédominance/d'existence.
- ✓ Connaître le diagramme potentiel-pH de l'eau.
- ✓ Vocabulaire : dismutation et médiamutation.

À savoir faire ✍

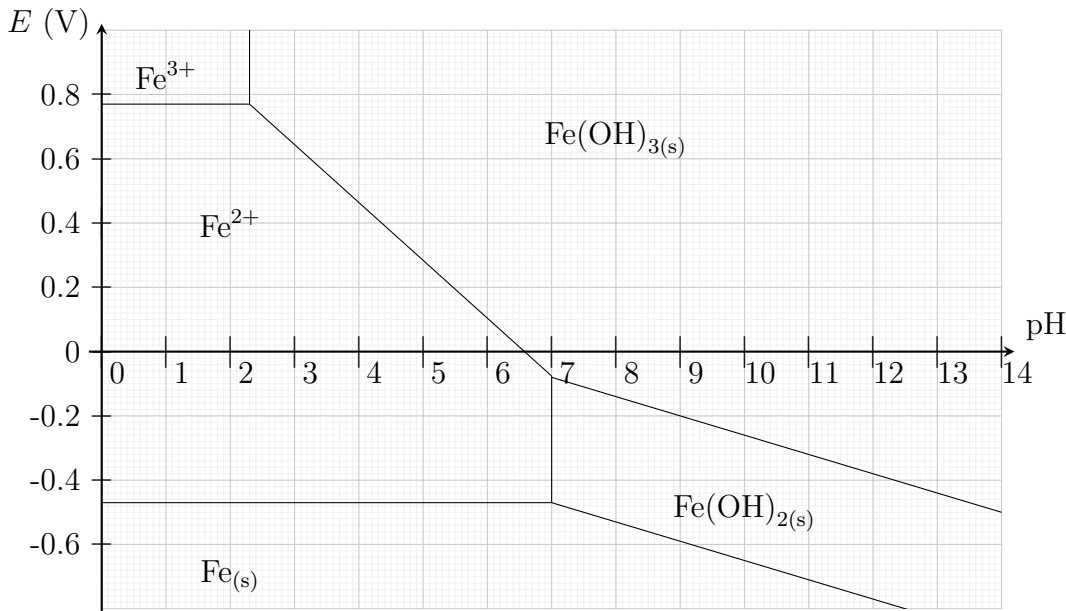
- ✓ Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données.
- ✓ Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
- ✓ Justifier la position d'une frontière verticale.
- ✓ Savoir exploiter une convention donnée pour tracer une frontière.
- ✓ Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
- ✓ Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau.
- ✓ Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.
- ✓ Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.

I Qu'est-ce qu'un diagramme potentiel-pH ?

Quelles grandeurs sont représentées sur ce diagramme ?

Un diagramme potentiel-pH est relatif à **un élément chimique donné**, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Il représente les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces chimiques qui contiennent cet élément.

Exemple : Diagramme potentiel-pH du fer (concentration de tracé $1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



Exercice de cours (A) : Analyse du diagramme potentiel-pH du fer

- Q1. Déterminer le degré d'oxydation (n.o.) du fer dans les 5 espèces chimiques du diagramme.
- Q2. Pour un pH donné, comment sont « rangés » les espèces chimiques en fonction du degré d'oxydation du fer ?
- Q3. Quel équilibre traduit la frontière verticale entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$?
- Q4. Identifier les domaines de prédominance et les domaines d'existence parmi les 5 zones.

♥ Propriétés

- Les espèces de plus haut degré d'oxydation se trouvent aux potentiels les plus élevés.
- Plusieurs zones peuvent correspondre au même degré d'oxydation de l'élément (mais il est présent dans des espèces chimiques différentes).
- Les espèces dissoutes (ions, gaz) sont caractérisées par un domaine de prédominance et sont toujours présentes en solution, les solides sont caractérisés par un domaine d'existence, ils sont absents en dehors de leur zone.
- Les espèces acides prédominent à pH faible, les espèces basiques à pH élevé.

Comment tracer un diagramme potentiel-pH ? → partie II

Ces diagrammes ont été mis au point par le chimiste belge Pourbaix. Pour le tracer, il faut établir les variations du potentiel d'oxydoréduction des différents couples rédox mis en jeu, en fonction du pH.

À quoi sert un diagramme potentiel-pH ? → partie III

La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents réactifs.

II Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH

II.1 Différents types de frontières

Deux types de frontières sont à distinguer :

- frontières entre les domaines de 2 espèces de n.o. différents = frontières « redox » ou « horizontales » (mais peuvent être aussi obliques)
- frontières entre les domaines de 2 espèces de même n.o. : frontières « acido-basiques » ou « verticales » (qui peuvent aussi traduire des équilibres de précipitation et de complexation)

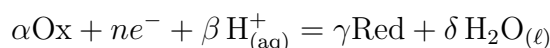
a) Frontière redox horizontale

Lorsque pour un couple redox, la demi-équation électronique ne fait pas intervenir d'ions H^+ , son potentiel d'oxydoréduction, déterminé avec la formule de Nernst, est indépendant du pH

→ frontière horizontale

b) Frontière redox oblique

On considère un couple redox de la forme Ox/Red en solution aqueuse, de demi-équation électronique :



D'après la formule de Nernst (à 298 K) : $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \times ([\text{H}^+]/c^\circ)^\beta}{a_{\text{Red}}^\gamma \times a_{\text{H}_2\text{O}}^\delta} \right)$

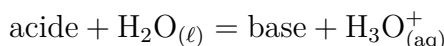
Or par définition : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, on a donc : $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\gamma} \right) - \frac{0,06 \beta}{n} \text{pH}$

→ $E = f(\text{pH})$ est une relation affine (de pente négative car H^+ est du côté de l'oxydant).

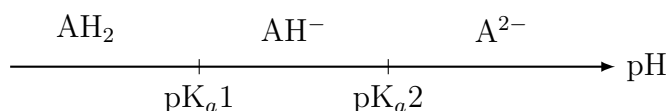
c) Frontière verticale

Si des échanges d'ions H^+ ou OH^- interviennent entre plusieurs espèces au même n.o., alors des frontières verticales doivent apparaître entre ces espèces.

- Dans le cas d'un élément non métallique, ces frontières traduisent des équilibres acido-basiques. Il faut déterminer quelle espèce est la plus basique et donc prédomine à pH élevé (ou forme acide à bas pH). Pour cela, il faut écrire l'équation du couple acide-base entre ces deux espèces :

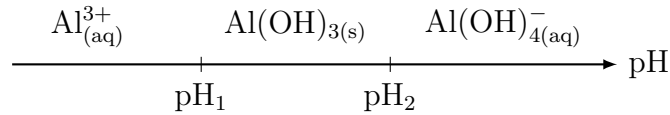


En se déplaçant sur une ligne droite horizontale sur le diagramme, on retrouve les domaines de prédominance des acides et des bases mis en jeu. L'égalité des concentrations à la frontière conduit en général à une frontière verticale pour $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple acido-basique mis en jeu.



Domaines de prédominance d'une espèce acidobasique en fonction du pK_a (exemple d'un diacide)

- Dans le cas d'un élément métallique, ces frontières traduisent, le plus souvent, des équilibres de précipitation et/ou de complexation. Lorsque le degré d'oxydation correspond à celui du cation métallique M^{n+} , on aura souvent à prendre en compte la précipitation de l'hydroxyde $M(\text{OH})_{n(s)}$ et parfois à la formation d'un complexe $M(\text{OH})_p^{(p-n)-}$ (avec $p > n$) lorsque l'hydroxyde se dissout en présence d'un excès de base. Les abscisses des frontières verticales correspondent alors au pH d'apparition (ou de disparition) du précipité lorsque la concentration du soluté est égale à la concentration C_0 choisie pour le tracé du diagramme.



Frontières verticales du diagramme potentiel-pH de l'aluminium

★ Méthode

Précipitation des hydroxydes (domaine d'existence d'un précipité → SA4) :

- ❶ Écrire l'équation de la réaction de dissolution du précipité et sa constante d'équilibre K_e qui fait intervenir $[\text{HO}^-]_{\text{éq}}$.
- ❷ Utiliser la relation $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ}$ et la convention de tracé (voir II.2)
- ❸ Calculer le pH correspondant à la précipitation.

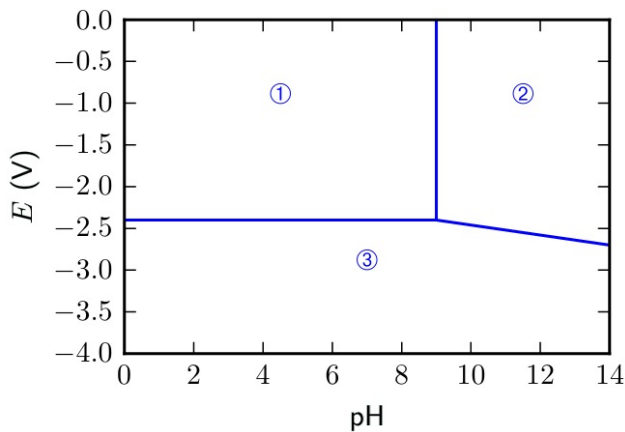
💣 Exercice de cours (B) : Diagramme potentiel-pH du magnésium

On considère les espèces $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mg}_{(\text{s})}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ pour construire le diagramme potentiel-pH du magnésium. Pour chacun des couples rédox $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mg}_{(\text{s})}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Mg}_{(\text{s})}$:

- Écrire la demi-équation électronique du couple.
- En déduire la pente de la frontière correspondante sur le diagramme potentiel-pH.
- Identifier l'espèce présente au dessus de la frontière et celle en dessous.

Écrire l'équation de l'équilibre faisant intervenir $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, et en déduire le type de la frontière correspondante.

Puis identifier les zones du diagramme fourni ci-dessous.



II.2 Conventions aux frontières

Pour prendre en compte l'influence de la concentration molaire des espèces dissoutes sur les différents domaines, ce sont les potentiels de Nernst et non les potentiels standard qui interviennent dans les diagrammes potentiel-pH. Il faut donc se fixer des règles, on parle de convention de tracé.



Conventions de tracé

- À la frontière entre espèces dissoutes, il existe différentes conventions (la convention de tracé choisie sera toujours précisée) :
 - **Concentration simple en espèce** : À la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales entre elles et égales à la concentration de tracé $C_{\text{tracé}}$.
Exemple pour I_2/I^- : à la frontière $[\text{I}^-] = [\text{I}_2] = C_{\text{tracé}}$
 - **Concentration totale en espèce** : À la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé $C_{\text{tracé}}$.
Exemple pour I_2/I^- : à la frontière $[\text{I}^-] = [\text{I}_2]$ et $[\text{I}^-] + [\text{I}_2] = C_{\text{tracé}}$
 - **Concentration en élément** : À la frontière, les concentrations en élément en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé $C_{\text{tracé}}$.
Exemple pour I_2/I^- : $[\text{I}^-] = 2[\text{I}_2]$ et $[\text{I}^-] + 2[\text{I}_2] = C_{\text{tracé}}$.
- À la frontière entre une espèce en solution et une phase condensée pure, la concentration molaire de l'espèce en solution est égale à $C_{\text{tracé}}$.
- À la frontière avec un gaz, la pression partielle du gaz est prise égale à $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.



Remarques

- La frontière entre deux espèces dissoutes définit leur domaine de prédominance ; les deux espèces existent de chaque côté de la frontière.
- La frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide définit le domaine d'existence de l'espèce solide ; elle correspond à la limite d'apparition (ou disparition) de cette espèce.
- Les différentes conventions conduisent à des valeurs de potentiel de frontière légèrement différentes, mais globalement proches. La convention est choisie en fonction de la situation :
 - Pour étudier la corrosion, on choisit généralement $C_{\text{tracé}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ car on estime que la corrosion d'un métal devient marquée quand le métal a été dissous à ce niveau de concentration.
 - Les industriels utilisent la convention atomique pour le traitement des minerais.

II.3 Continuité du potentiel



Propriété

Continuité du potentiel : Sur un diagramme potentiel-pH, la frontière entre deux degrés d'oxydation apparaît comme une succession de droites : cette frontière est toujours une fonction continue du pH.



Exercice de cours © : Diagramme potentiel-pH du magnésium (suite)

Écrire la relation traduisant la continuité du potentiel frontière au point commun entre les trois frontières impliquant les n.o. 0 et +II du magnésium.



Remarque

La continuité du potentiel permet de déterminer des grandeurs inconnues (par exemple $E^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Mg}_{(s)})$ dans l'exemple du magnésium).

II.4 Méthode pour construire un diagramme potentiel-pH

Le principe de construction d'un diagramme potentiel-pH est au programme de MPSI, mais vous n'aurez jamais à le construire en totalité. Cependant, il faut être capable de réaliser les différentes étapes.

★ Méthode

- 1 Classer toutes les espèces par degré d'oxydation (n.o.) croissant de l'élément étudié, et les rassembler dans un tableau avec les espèces rangées par n.o. croissant de bas en haut et par stabilité en fonction du pH de gauche à droite :



- 2 Pour chaque degré d'oxydation, déterminer les frontières verticales séparant les domaines d'existence/prédominance des différentes espèces. Pour cela, il faut identifier la relation chimique entre les deux espèces en jeu (couple acide-base, réaction de précipitation, de complexation), écrire son bilan, et en déduire le pH à la frontière.
- 3 Déterminer les frontières entre les degrés d'oxydation successifs. Il faut identifier les couples redox à envisager en fonction du pH, et commencer à déterminer la frontière en partant de $\text{pH} = 0$. Pour chaque couple, il faut écrire la demi-équation redox en milieu acide même en présence d'hydroxydes (ou se laisser guider par le texte si la demi-équation est à écrire en milieu basique) et en déduire la formule de Nernst correspondante.
- 4 Étudier les éventuelles dismutations (\rightarrow IV.3) : si, dans un domaine de pH, une espèce Y, oxydant d'un couple Y/X et réducteur d'un couple Z/Y a deux domaines de prédominance disjoints, elle se dismute pour donner les espèces X et Z ; il faut alors reprendre l'étude dans ce domaine de pH en considérant le couple Z/X (cas des éléments chlore, iode, etc.).

💣 Exercice de cours ① : Diagramme potentiel-pH du fer (suite)

Construire un tableau pour classer les différentes espèces chimiques pour l'élément chimique fer (n.o. en fonction du pH).

III Exemples

III.1 Diagramme potentiel-pH de l'eau

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un cas un peu particulier : normalement, un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique, et pas à une espèce chimique. Ceci s'explique par le fait que l'eau est un solvant très souvent utilisé.

L'eau est à la fois un oxydant et un réducteur : on dit que c'est un ampholyte redox. Elle est stable dans un certain domaine. Pour représenter ce domaine, il faut partir des réactions d'oxydo-réduction et en déduire l'expression du potentiel associé.

L'eau comme oxydant :

L'eau intervient comme oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$, c'est l'hydrogène H qui change de n.o.

Demi-équation rédox associée :



Remarque

Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$ est exactement équivalent au couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$. Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient comme référence dans l'électrode standard à hydrogène.

Formule de Nernst :

Frontière :

L'eau comme réducteur :

L'eau intervient comme réducteur dans le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$), c'est l'oxygène O qui change de n.o.

Demi-équation rédox associée :

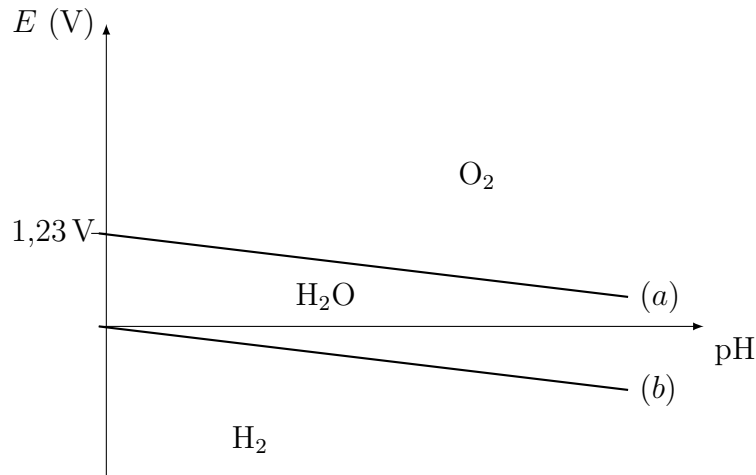
Formule de Nernst :

Frontière :



Diagramme potentiel-pH de l'eau

Le diagramme potentiel-pH de l'eau se présente donc sous la forme de deux droites parallèles de même pente :



Analyse du diagramme :

On distingue trois zones :

- Zone de prédominance de l'eau, de largeur 1,23 V (largeur indépendante du pH), domaine compris entre les droites (a) et (b). C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.
- Au dessus de (a) : zone de prédominance de O_2
- En dessous de (b) : zone de prédominance de H_2



Remarque

En réalité, la zone de stabilité couvre une bande plus large, d'environ 2 V, à cause des blocages cinétiques rendant les réactions de décomposition de l'eau très lentes.

III.2 Diagramme potentiel-pH du fer

Données :

— On utilise la convention simple en espèce (à une frontière entre deux espèces en solutions, leur concentrations sont égales et valent la concentration de tracé), avec $C_{\text{travail}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on se place à $T = 298 \text{ K}$

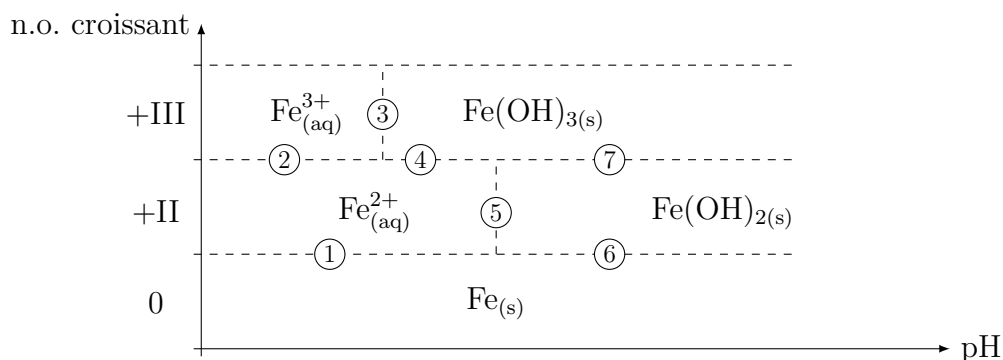
— Potentiels standards à 298 K : $E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

— Produits de solubilités à 298 K : $\text{p}K_{s1} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = 36$

$$\text{p}K_{s2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}) = 15$$

On numérote les frontières pour chercher leurs équations :



On exploite les produits de solubilité pour déterminer les pH de précipitation des deux hydroxydes :

Pour déterminer le pH sur la frontière ③ :

Pour déterminer le pH sur la frontière ⑤ :

Frontière	Couple	Bilan	Équation sur la frontière
①			
②			
③			
④			
⑤			
⑥			
⑦			

On exploite la continuité du potentiel sur une frontière entre deux n.o. pour déterminer les potentiels standards non connus :

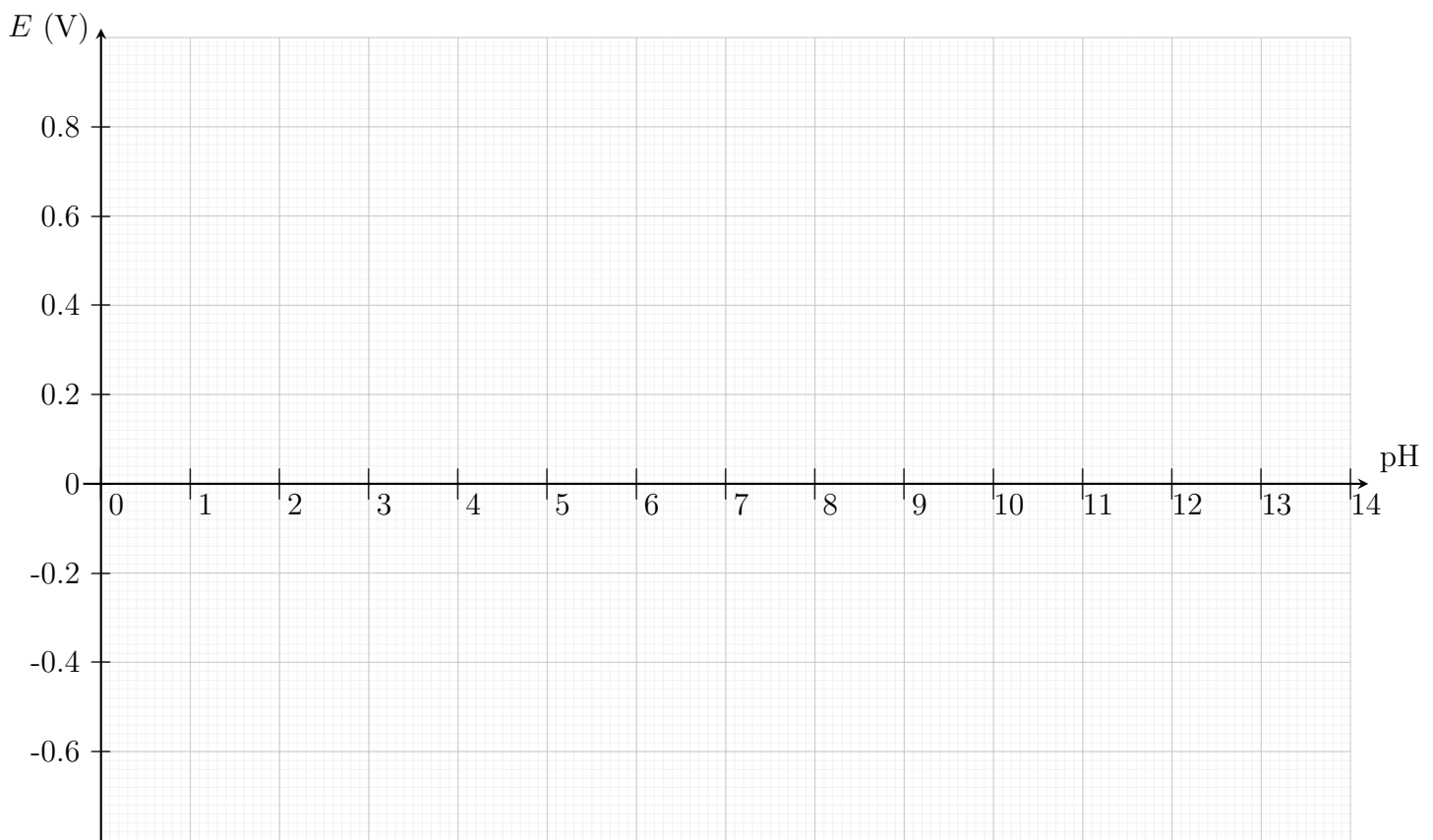
Pour déterminer E_4° :

Pour déterminer E_6° :

Pour déterminer E_7° :

Exercice de cours (E) : Diagramme potentiel-pH du fer (suite)

Utiliser les équations de frontières pour construire le diagramme potentiel du fer → auto-correction avec le diagramme de la page qui est construit avec les mêmes conventions.



IV Lecture et utilisation d'un diagramme E-pH

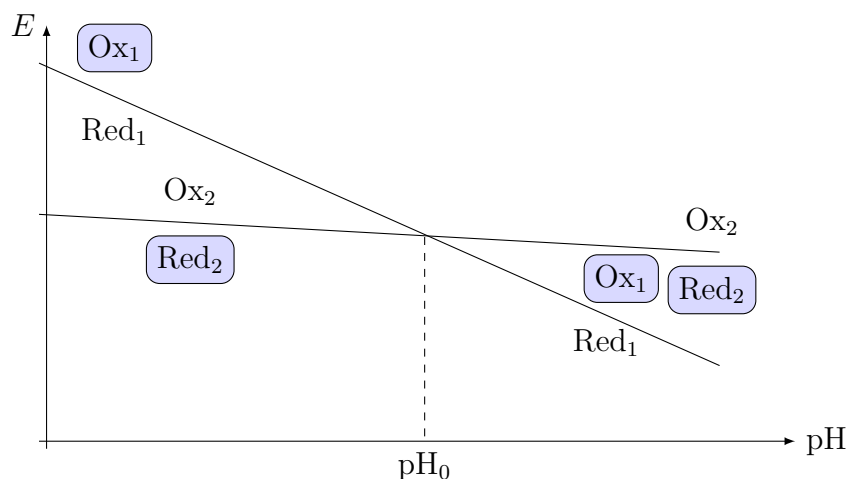
IV.1 Prévision qualitative du sens d'une réaction redox

Un diagramme potentiel-pH d'un élément ne s'utilise pas seul, mais en lui superposant le diagramme potentiel-pH d'un autre élément, ou le domaine de stabilité de l'eau. Comme lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples redox présents sont au même potentiel, deux espèces ne peuvent coexister que si elles ont une partie de leurs domaines en commun. Si les domaines de deux espèces susceptibles de réagir sont disjoints, elles réagissent de façon quantitative.

★ Méthode

Prévision de réactions avec les diagrammes potentiel-pH :

- ❶ Superposer les diagrammes potentiel-pH des deux éléments concernés.
- ❷ Pour savoir si l'oxydant Ox_1 d'un couple est susceptible de réagir quantitativement sur le réducteur Red_2 d'un autre couple, il suffit de superposer les diagrammes potentiel-pH des deux couples
 - Pour $pH < pH_0$, Ox_1 oxyde Red_2 (ce qui revient à dire que Red_2 réduit Ox_1) puisque leurs domaines respectifs sont disjoints.
 - Pour $pH > pH_0$, Ox_1 et Red_2 peuvent coexister. La réaction entre eux sera peu favorable aux produits (la réaction est thermodynamiquement peu favorisée).



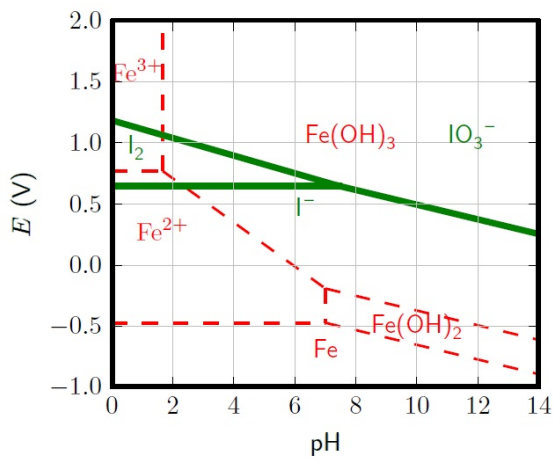
- ❸ Pour utiliser la règle du gamma : Lire les potentiels des couples qui peuvent intervenir au pH déterminé, puis tracer l'axe des potentiels : placer à gauche les formes oxydées et à droite les formes réduites. L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

🧪 Exercice de cours (F) : Prévision de la réaction entre Fe^{2+} et I_2

La figure page suivante donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode (celui du fer en traits pointillés, celui de l'iode en traits épais).

Q1. Du diiode peut-il coexister avec des ions Fe^{2+} ?

Q2. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre ces deux espèces à pH 4.



Remarques

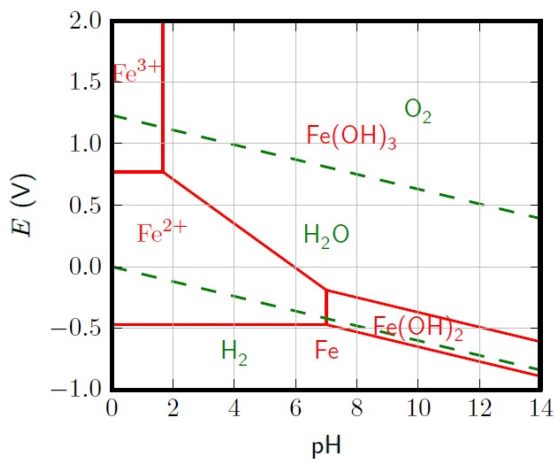
- Les diagrammes potentiel-pH sont construits à partir de données thermodynamiques; ils n'apportent donc aucune information sur la vitesse des réactions envisageables. Une réaction peut être quantitative mais très lente.
- La position des frontières dépend du choix de la concentration molaire de travail de l'élément considéré, et d'un certain nombre de conventions. On se gardera bien de tirer des conclusions hâtives lorsque deux frontières sont très proches.
- La position des frontières dépend de la température.
- On ne prend en général en compte qu'un nombre limité d'espèces (ions simples, oxydes), mais dans la réalité, il peut y avoir des éléments complexant pouvant réagir avec l'élément étudié.

IV.2 Application à la stabilité de l'élément fer dans l'eau

Exercice de cours © : Stabilité de l'élément fer dans l'eau

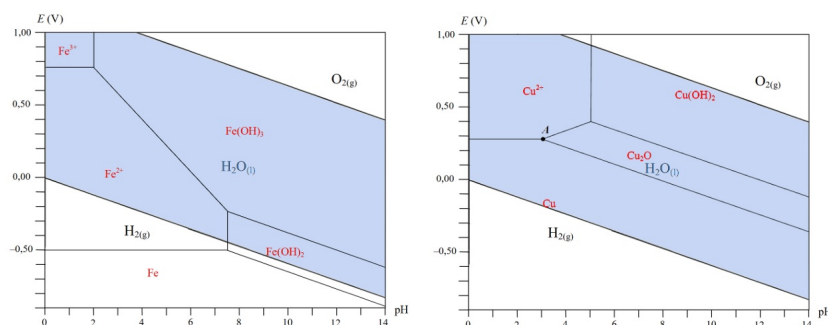
La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et de l'eau (celui du fer en traits pointillés, celui de l'eau en traits épais).

- Q1. Quelle est l'action d'une solution acide sur du fer métallique ?
- Q2. Que se passe-t-il à pH neutre ou basique ?
- Q3. Pourquoi n'arrive-t-on pas à conserver des ions Fe^{2+} ou un précipité d'hydroxyde de fer II en solution aqueuse sans précaution ?
- Q4. Justifier que l'ajout d'un clou en fer permet une bonne conservation.



Remarque

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.

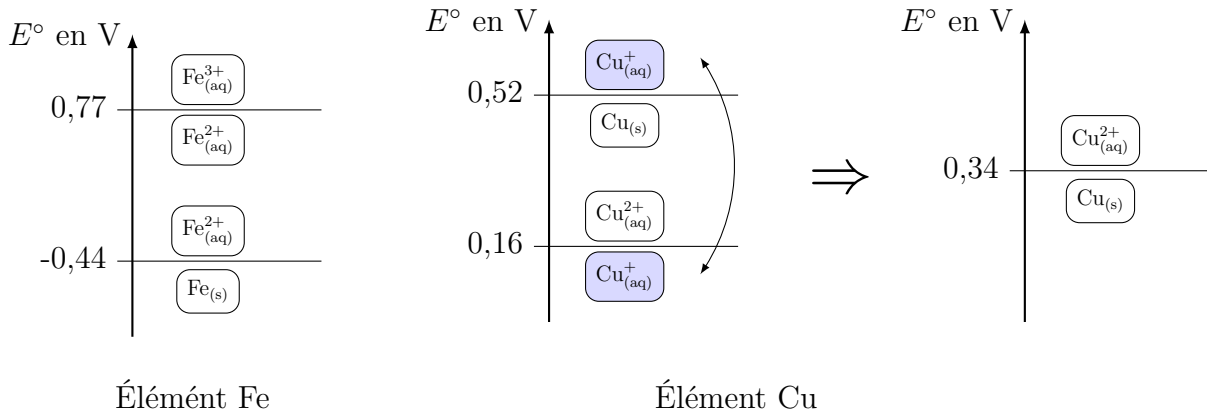


IV.3 Stabilité du nombre d'oxydation intermédiaire d'un élément

Lorsqu'un élément présente plus de deux degrés d'oxydation (n.o.), la superposition de ses différents couples sur un diagramme permet de savoir si les n.o. intermédiaires sont thermodynamiquement stables.

Exemples :

- Élément fer aux no 0, +II et +III dans les espèces $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$
Potentiels standard redox (à 298 K) : $E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- Élément cuivre aux no 0, +I et +II dans les $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(aq)}^+$ et $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$
Potentiels standard redox (à 298 K) : $E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(aq)}^+) = 0,16 \text{ V}$



Grâce aux diagrammes de prédominance/existence, on est donc en mesure de prévoir que, dans les conditions standard :

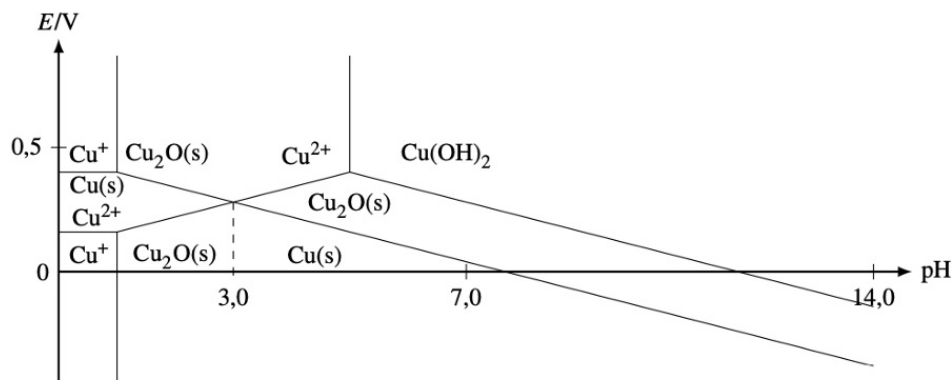
- Les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ sont stables ;
- Les ions $\text{Cu}_{(aq)}^+$ sont instables : le diagramme doit être simplifié afin de ne tenir compte que des espèces stables : $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.



Rappels

- **Dismutation** : réaction au cours de laquelle une espèce contenant un élément à un nombre d'oxydation intermédiaire se transforme en deux autres espèces à des nombres d'oxydation différents. Exemple : $2\text{Cu}_{(aq)}^+ = \text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.
- **Médiamutation** : réaction au cours de laquelle deux espèces contenant un élément à des nombres d'oxydation différents donnent naissance à une espèce au nombre d'oxydation intermédiaire. Exemple : $\text{ClO}_{(aq)}^- + \text{Cl}_{(aq)}^- + 2\text{H}_{(aq)}^+ = \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

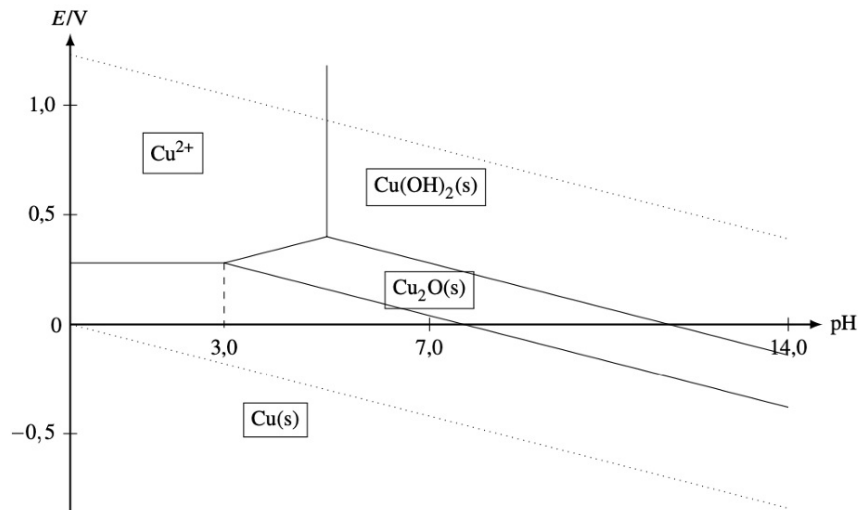
En suivant la méthode donnée au II.4, le tracé des frontières entre les domaines des différents n.o. du cuivre donne le résultat suivant :



Pour $\text{pH} < 3$ on remarque les espèces au degré d'oxydation +I ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$) sont « incompatibles » avec elles-mêmes (leurs domaines sont disjoints). Elles vont donc subir une dismutation donnant $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Pour $\text{pH} < 3$, seules les espèces $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ présentent un domaine de stabilité. Il faut donc envisager l'existence d'une frontière entre ces deux zones. Le couple oxydant-réducteur considéré est le couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, de la demi-équation électronique : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$

Avec la formule de Nernst, la continuité du potentiel et la convention de tracé on peut déterminer le potentiel frontière (= potentiel d'équilibre du couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$), et le tracé définitif du diagramme est présenté ci-dessous (sur lequel est superposé le diagramme potentiel-pH de l'eau).



Remarque

On peut prévoir une médismutation ou une dismutation lorsqu'un diagramme potentiel-pH présente un point d'intersection entre trois espèces ayant des n.o. différents.