

Électrochimie des solutions

Diagramme de Pourbaix: addendum

11.11.2025

Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

paradis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch

Diagramme de Pourbaix

- Une question qui se pose souvent lorsqu'il faut construire un diagramme de Pourbaix est celle **des frontières à considérer**.
- Malheureusement, **il n'y a pas de méthode «automatique»** qui permettrait d'y arriver sans risque d'erreur.
- Néanmoins, on peut montrer qu'**une approche systématique mène à la bonne solution**.

Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Pour illustrer cette approche, reprenons l'exemple du diagramme de Pourbaix du cuivre, donné en exercice (**Série 6**):

Exercice 1

Diagramme de Pourbaix du cuivre.

Dans cet exercice on se propose de construire le diagramme de Pourbaix du cuivre. On considère les espèces suivantes : Cu , $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2,(\text{s})}$ et l'on travaille avec une concentration en espèces solubles de 0.1M.

On donne les valeurs suivantes : $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus = 0.52V_{\text{SHE}}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus = 0.16V_{\text{SHE}}$, $pK_{s1} = 28$ (pour la réaction $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$), $pK_{s2} = 19$ (pour la réaction $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$)

À la vue des potentiels standards donnés, que peut-on dire de l'ion Cu^+ ? Esquisser ensuite un schéma du diagramme de Pourbaix en plaçant approximativement les différentes espèces. Trouver ensuite toutes les équations frontière et tracer le diagramme final.

- Dans cet exercice, il faut considérer **5 espèces**:
 - Cu , Cu^+ , Cu^{2+} , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- Cependant, on trouve que **Cu^+ n'est pas stable en solution** (dismutation):
 - **Il n'y a donc que 4 espèces à considérer.**

Diagramme de Pourbaix: cuivre

- À partir de la liste des espèces à considérer, on peut construire **un tableau de tous les équilibres possibles**:

	Cu	Cu ₂ O	Cu ²⁺	Cu(OH) ₂
Cu	✗			
Cu ₂ O	✗	✗		
Cu ²⁺	✗	✗	✗	
Cu(OH) ₂	✗	✗	✗	✗

- On peut omettre **les termes diagonaux car il ne s'agit pas d'équilibres**.
- On peut aussi omettre les termes au-dessus ou au-dessous de la diagonale, car **le sens de l'équilibre n'importe pas**.
- Sur les 16 interactions possibles, il n'y en a donc en réalité **que 6 à calculer**:

Diagramme de Pourbaix: cuivre

- On a donc:

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

	Cu	Cu_2O	Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Cu	✗			
Cu_2O	✗	✗		
Cu^{2+}	✗	✗	✗	
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	✗	✗	✗	✗

- Les équilibres non rédox sont:

- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ → Droite verticale

- Les équilibres rédox indépendants du pH sont:

- Cu/Cu^{2+} → Droite horizontale

- Les autres équilibres seront des droites obliques:

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les équations de toutes les droites sont (détail dans les corrections des exercices):
 - $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$: $E = 0.52 - 0.059\text{pH}$
 - Cu/Cu^{2+} : $E = 0.34$
 - $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$: $E = 0.61 - 0.059\text{pH}$
 - $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$: $E = 0.101 + 0.059\text{pH}$
 - $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$: $E = 0.691 - 0.059\text{pH}$
 - $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$: $\text{pH} = 5$
- On peut maintenant tracer les droites sur le diagramme.

Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le diagramme brut est tracé ci-dessous:
- Pour déterminer les limites des droites, nous allons considérer **les espèces les unes après les autres:**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

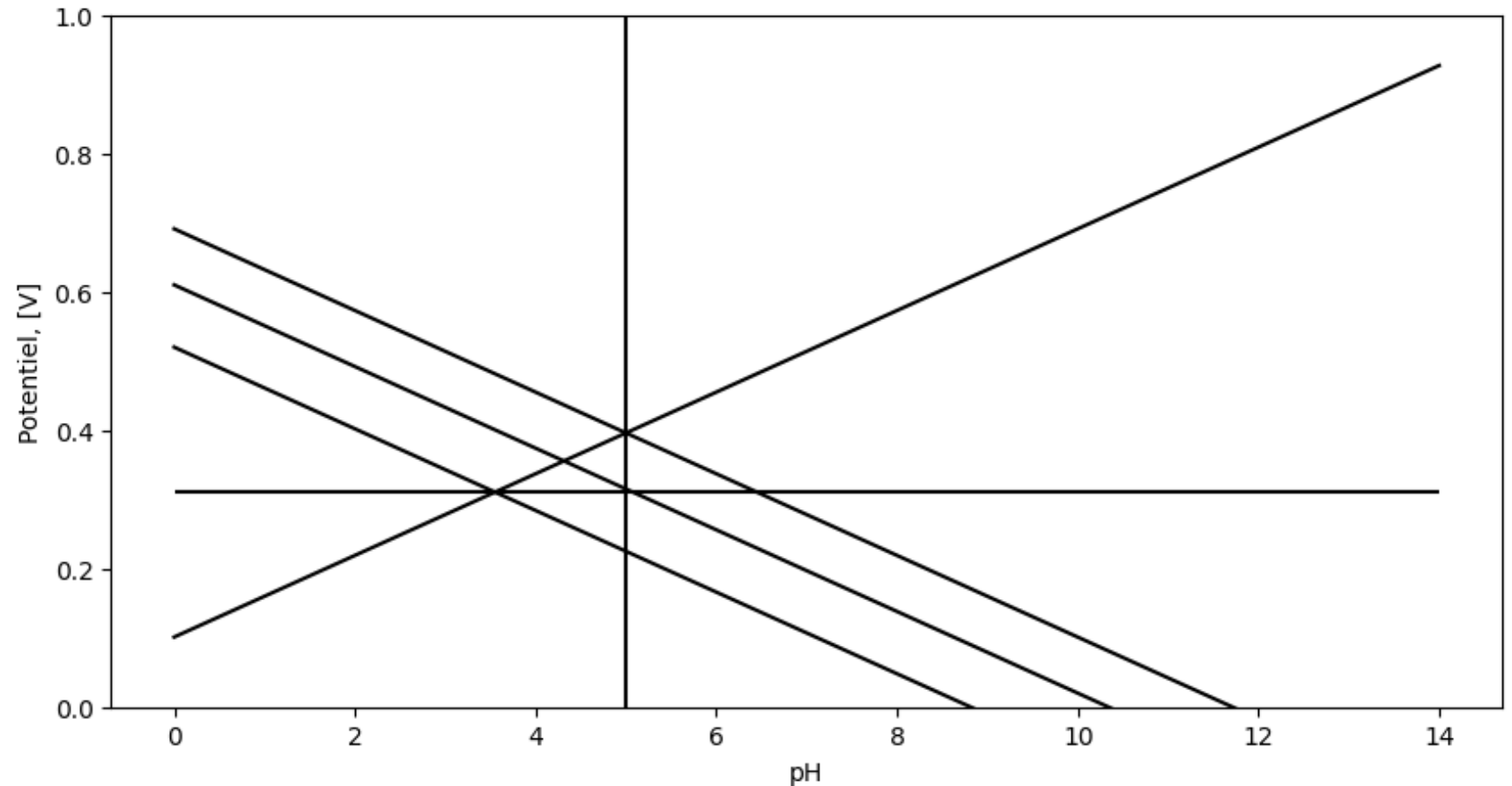


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les droites qui impliquent Cu sont:
 - **Cu est en bas à gauche** (espèce la plus réduite, pas d'oxyde ou d'hydroxyde).
 - Partant de la zone Cu, **on supprime toutes les droites en dehors de la première frontière.**

- **Cu/Cu₂O**
- **Cu/Cu²⁺**
- **Cu/Cu(OH)₂**
- Cu₂O/Cu²⁺
- Cu₂O/Cu(OH)₂
- Cu²⁺/Cu(OH)₂

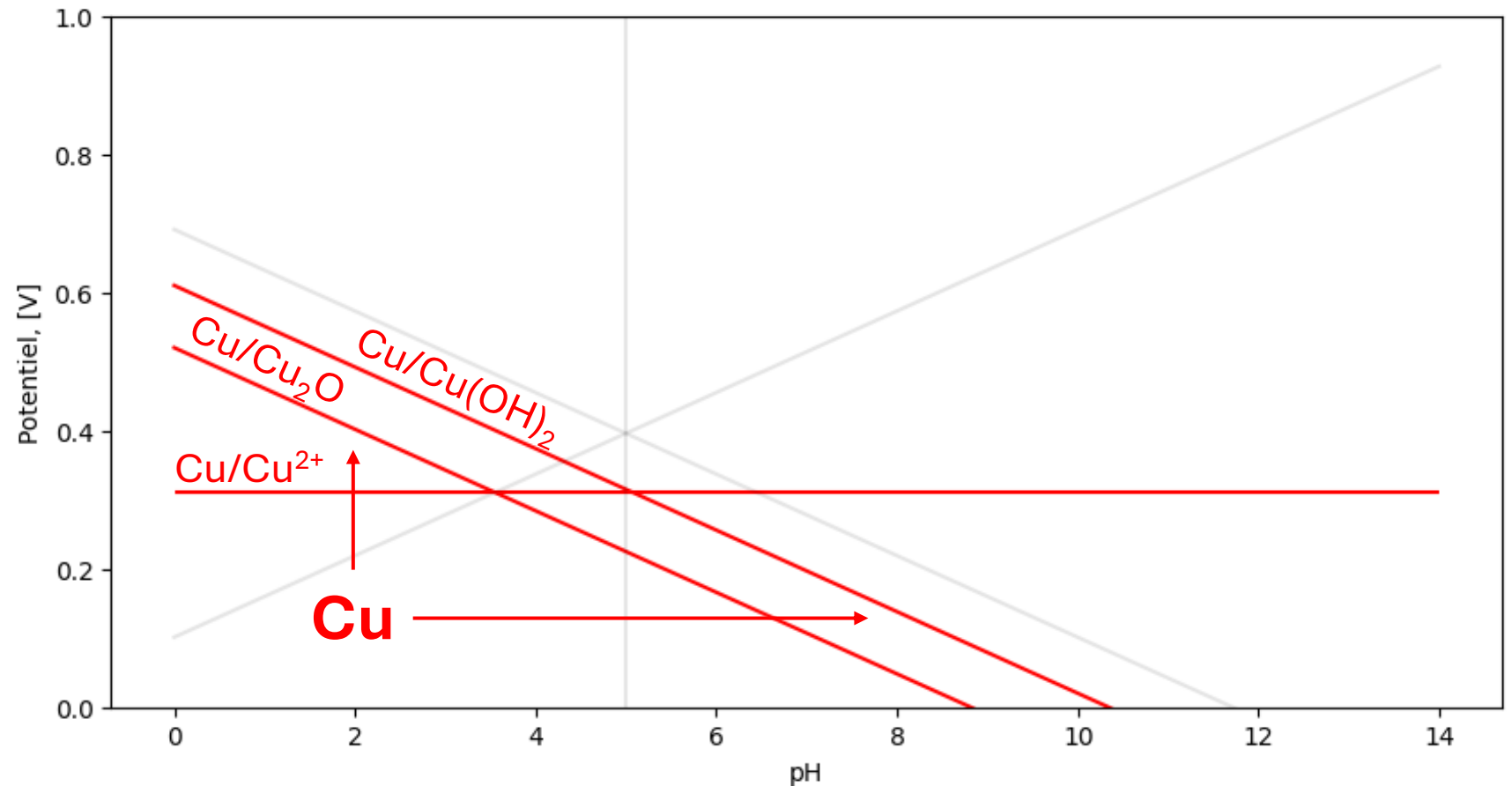


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les droites qui impliquent Cu sont:
 - **Cu est en bas à gauche** (espèce la plus réduite, pas d'oxyde ou d'hydroxyde).
 - Partant de la zone Cu, **on supprime toutes les droites en dehors de la première frontière.**
 - **On voit que Cu/Cu(OH)₂ n'était pas pertinente et est exclue de fait.**

- **Cu/Cu₂O**
- **Cu/Cu²⁺**
- **Cu/Cu(OH)₂**
- Cu₂O/Cu²⁺
- Cu₂O/Cu(OH)₂
- Cu²⁺/Cu(OH)₂

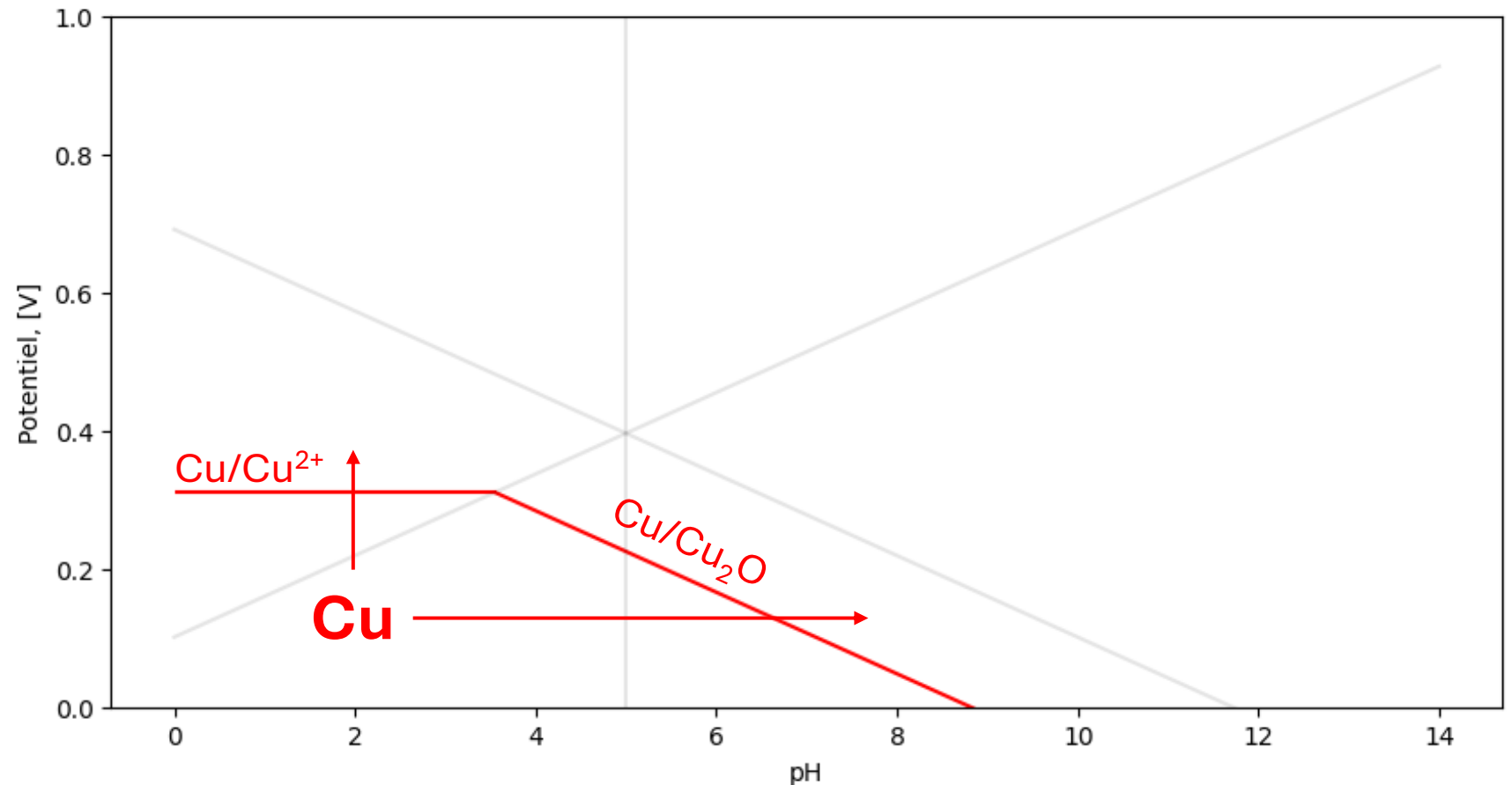


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les droites qui impliquent Cu_2O sont tracées en rouge:
 - Cu_2O est forcément **sous la droite de pente positive** ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$) car il est l'espèce réduite du couple. Cu_2O est forcément **sous la droite de pente négative** ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$) car il est l'espèce réduite du couple. **Cu_2O est donc dans la zone oblique légèrement à droite de Cu.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$**
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

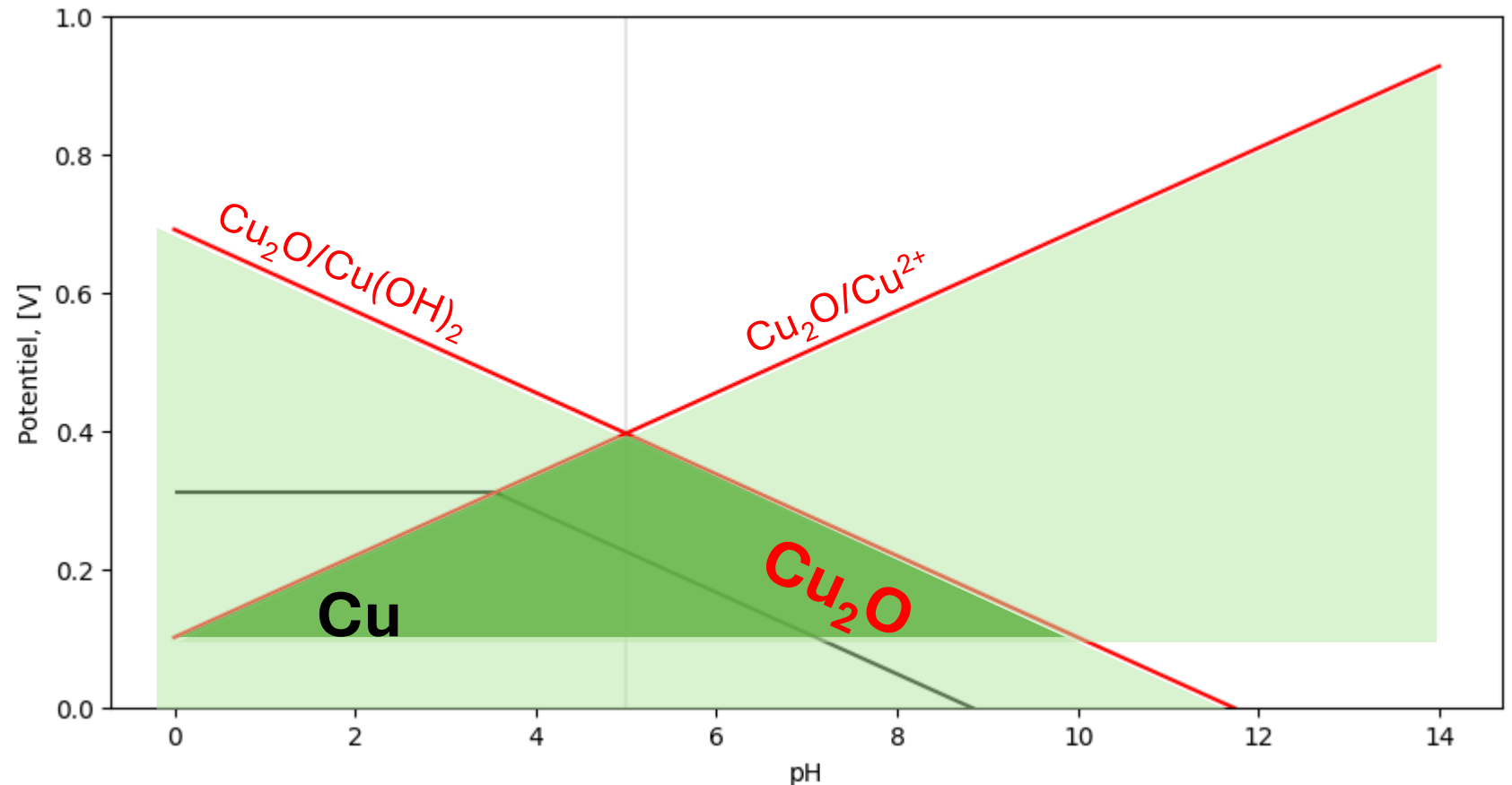


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les droites qui impliquent Cu_2O sont tracées en rouge :
 - **Cu_2O est dans la zone oblique légèrement à droite de Cu.**
 - Partant de la zone Cu_2O , on supprime toutes les droites en dehors de la première frontière.

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$**
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

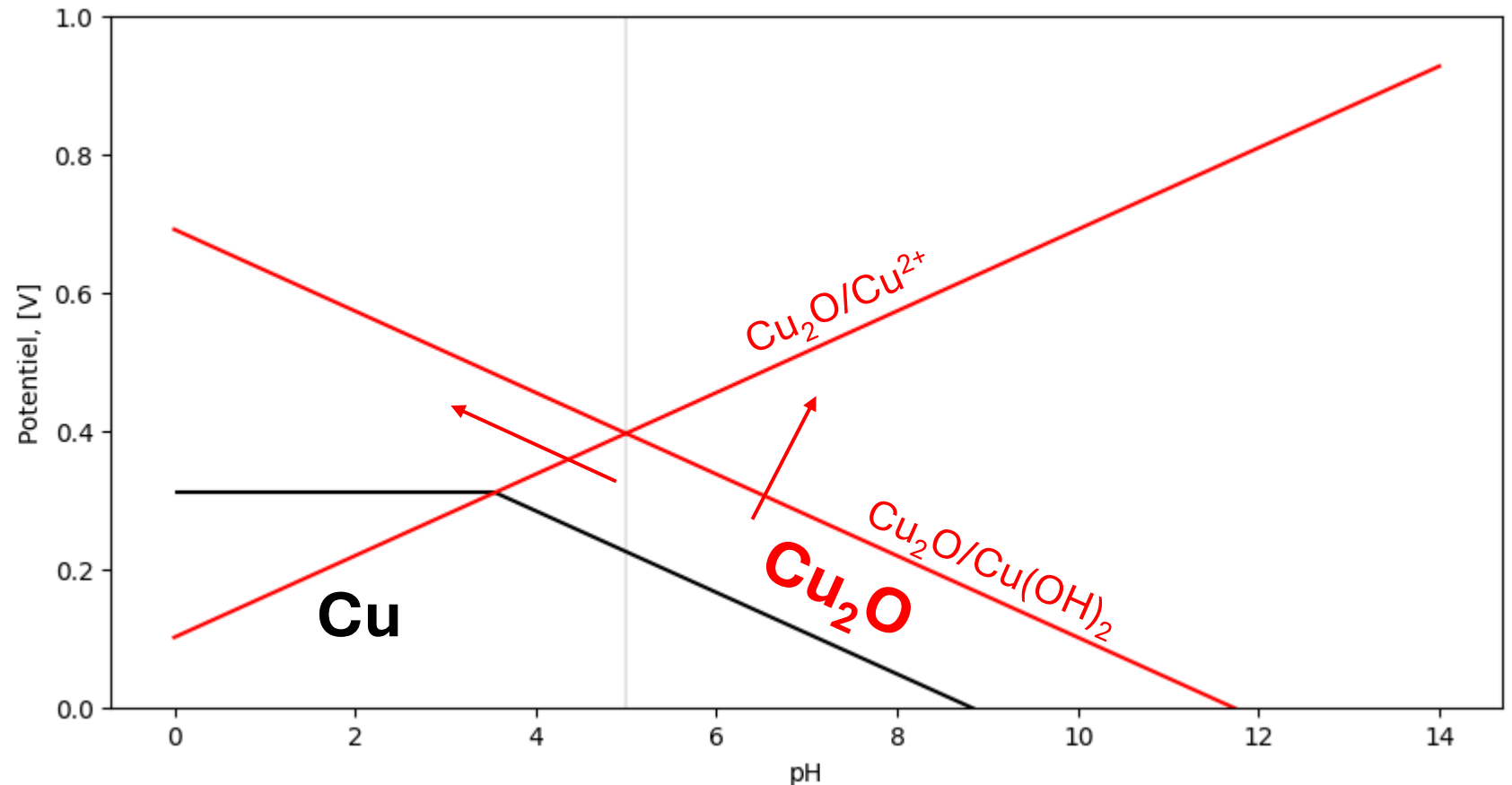


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Les droites qui impliquent Cu_2O sont:
 - **Cu_2O est dans la zone oblique légèrement à droite de Cu.**
 - **Partant de la zone Cu_2O , on supprime toutes les droites en dehors de la première frontière.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$**
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

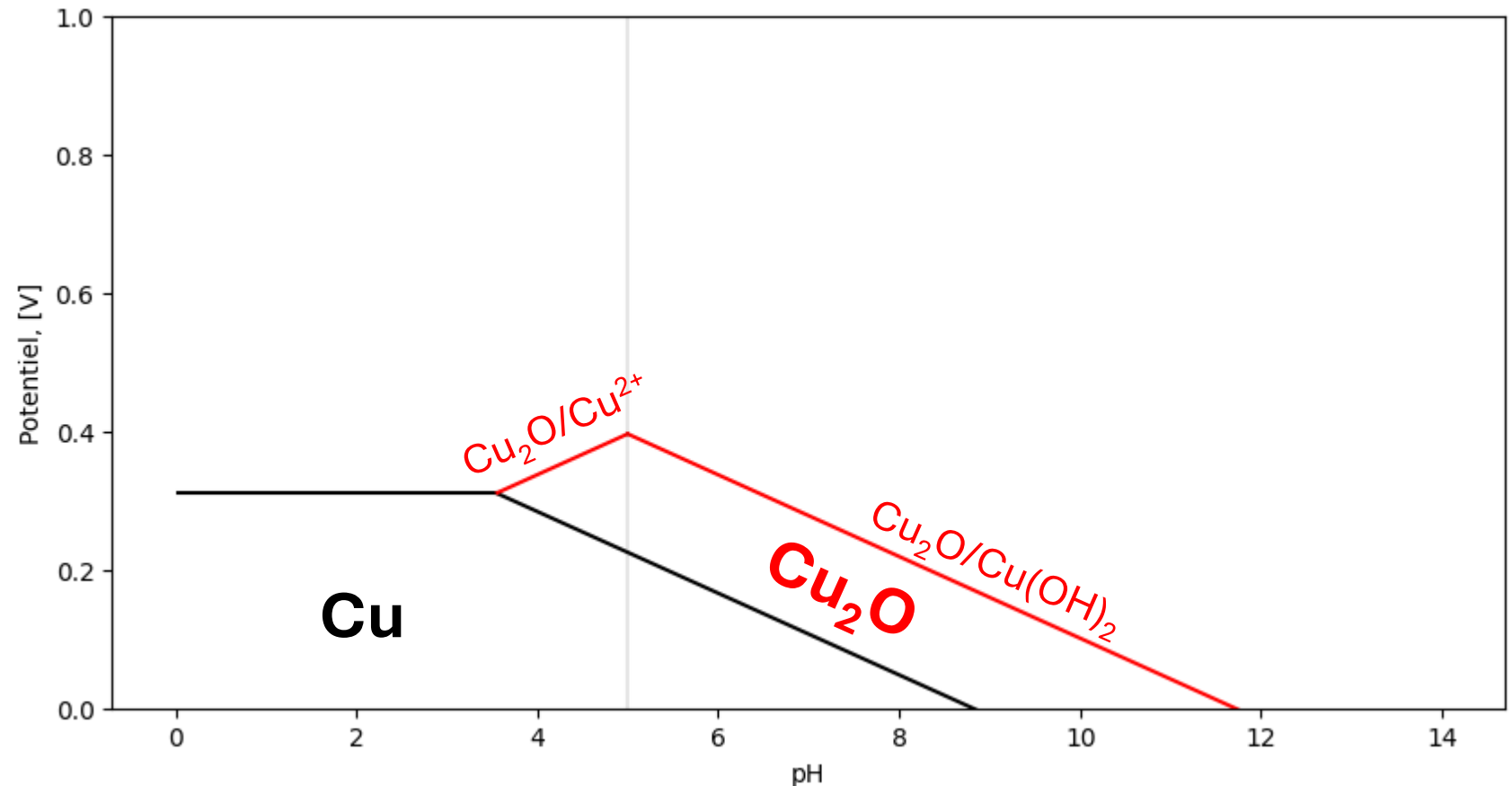


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- La dernière droite implique directement:

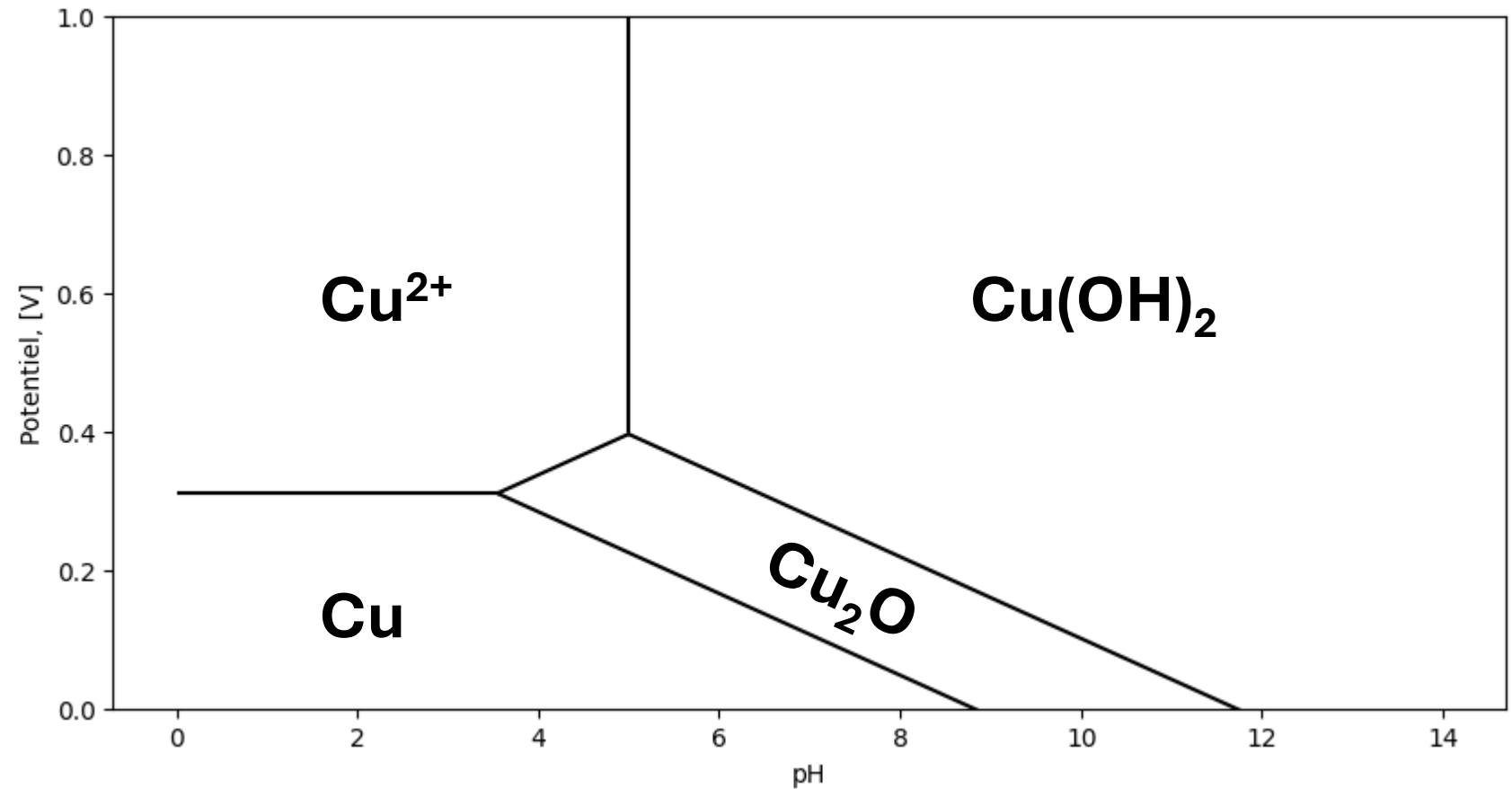


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

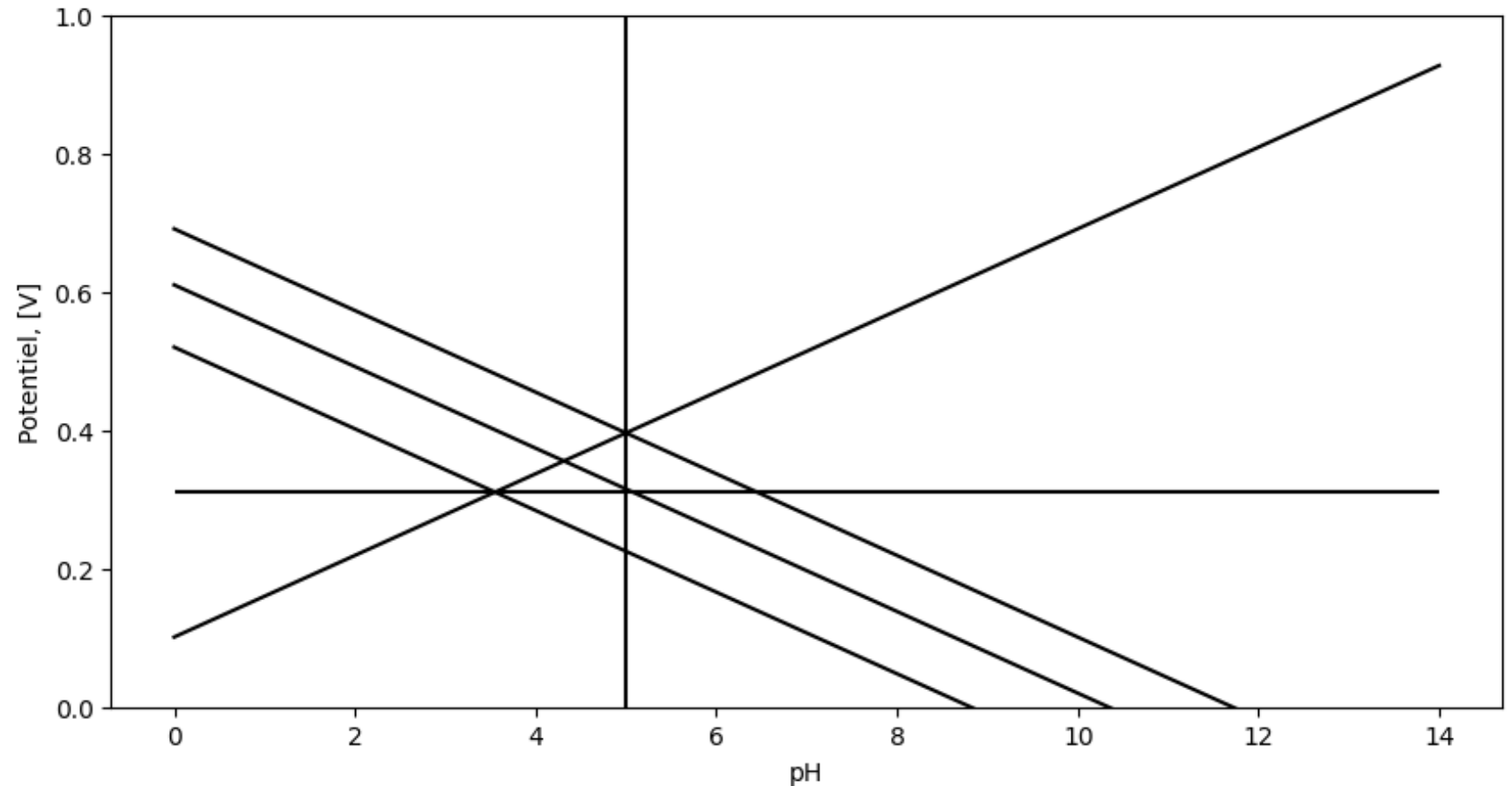


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- **$\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- **$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**

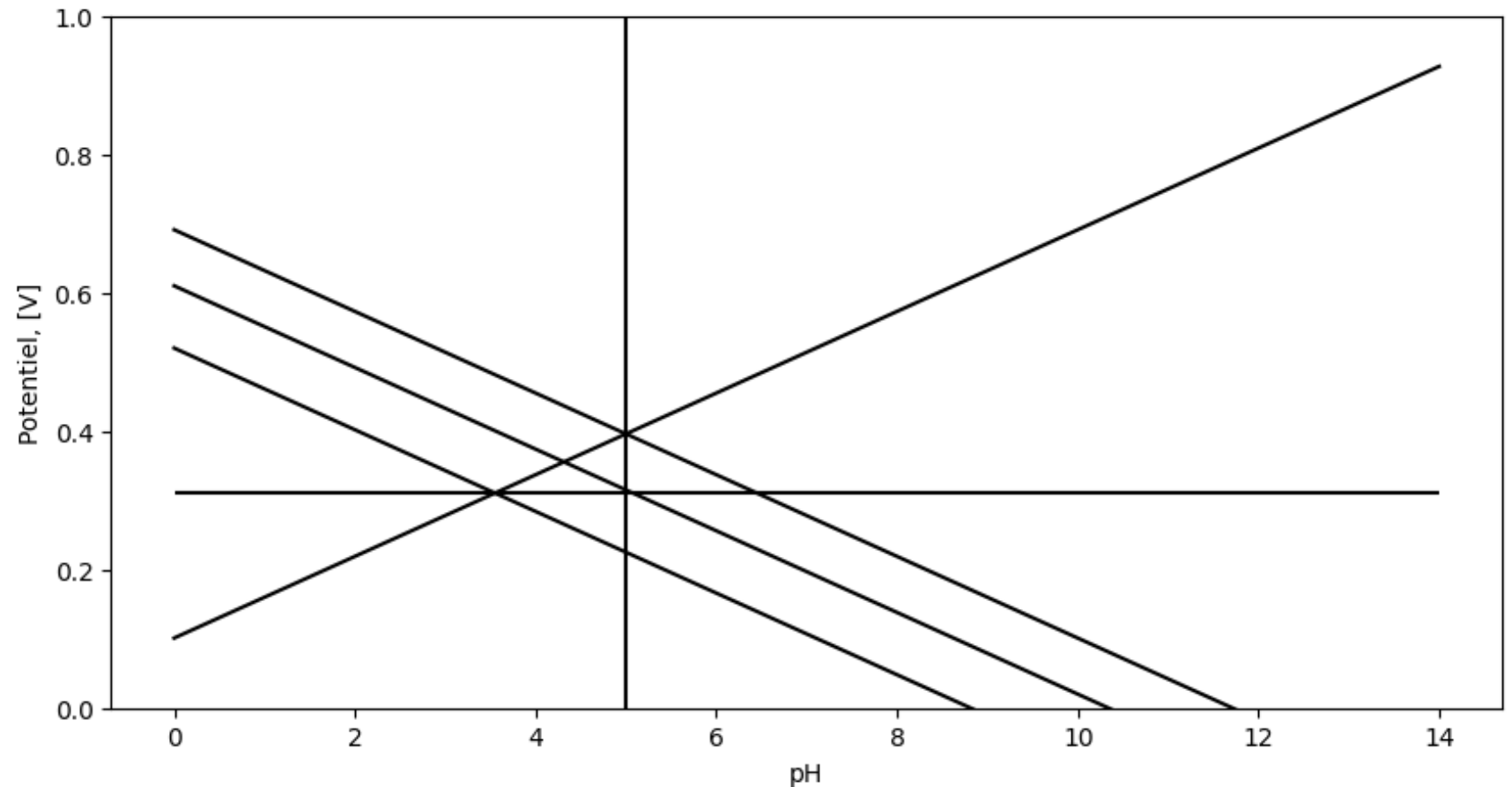


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- **$\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- **$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**

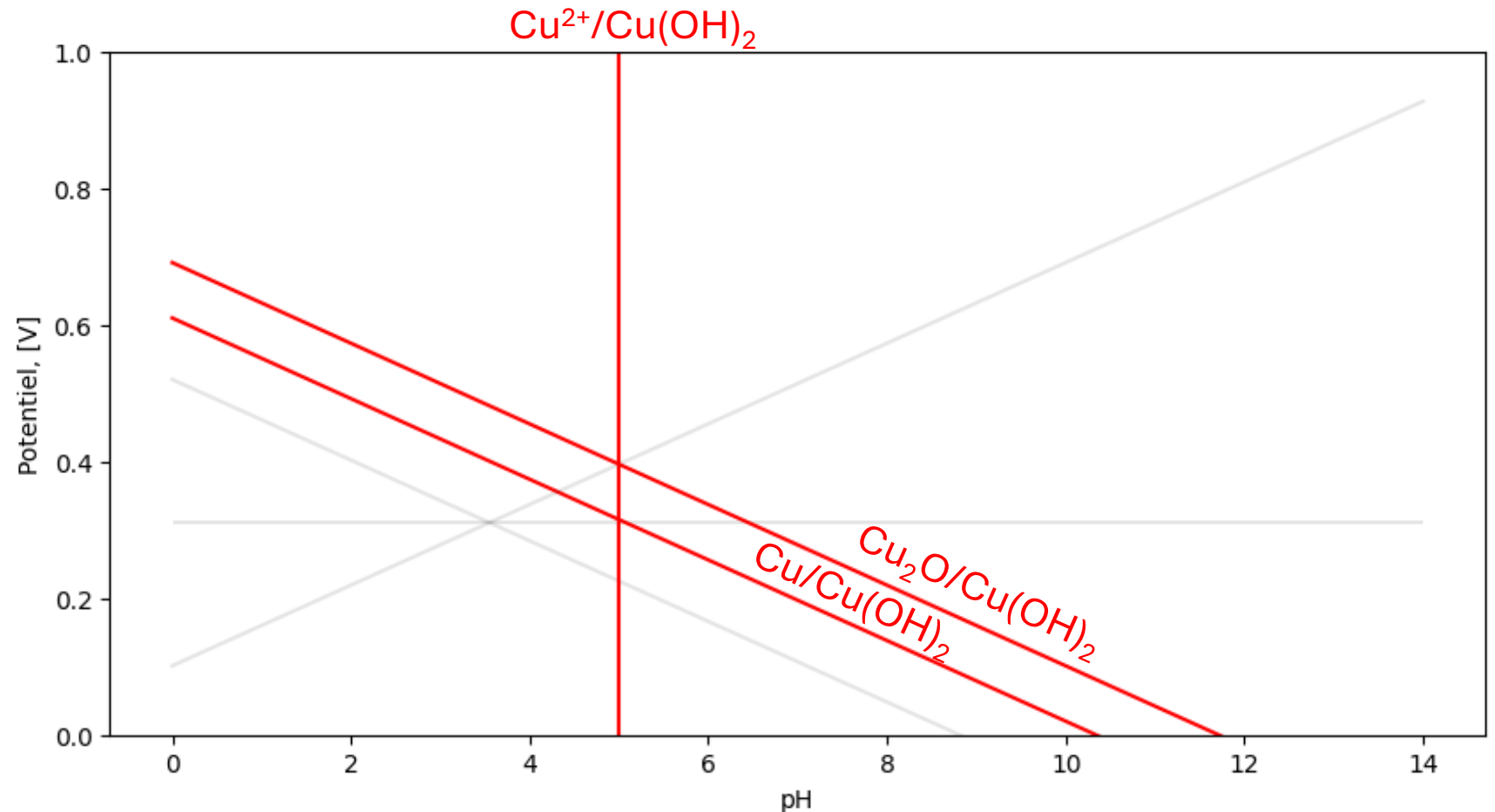


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- **$\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- **$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**
- **$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$**

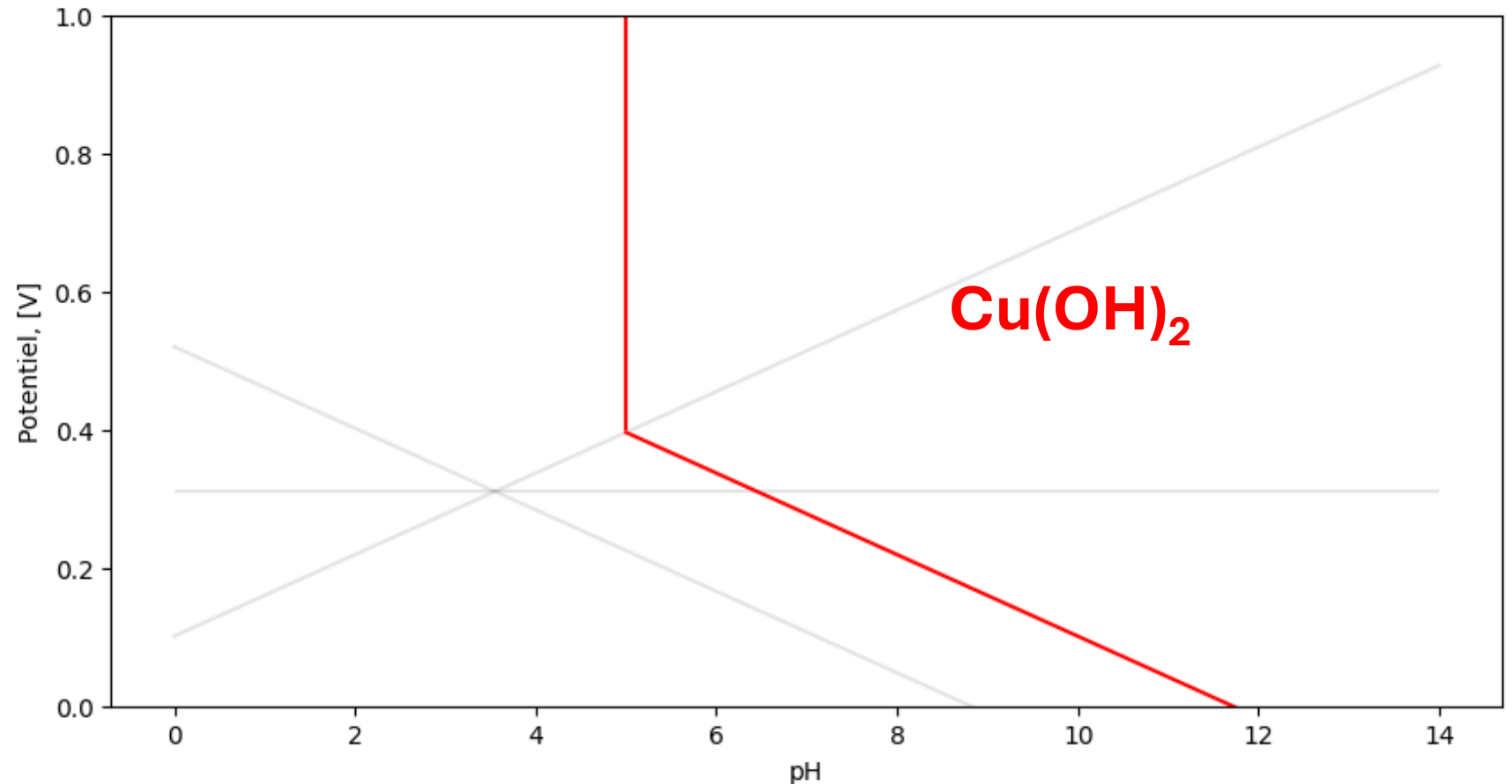


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**
- **Continuer avec Cu**

- **Cu/Cu₂O**
- **Cu/Cu²⁺**
- Cu/Cu(OH)₂
- Cu₂O/Cu²⁺
- Cu₂O/Cu(OH)₂
- Cu²⁺/Cu(OH)₂

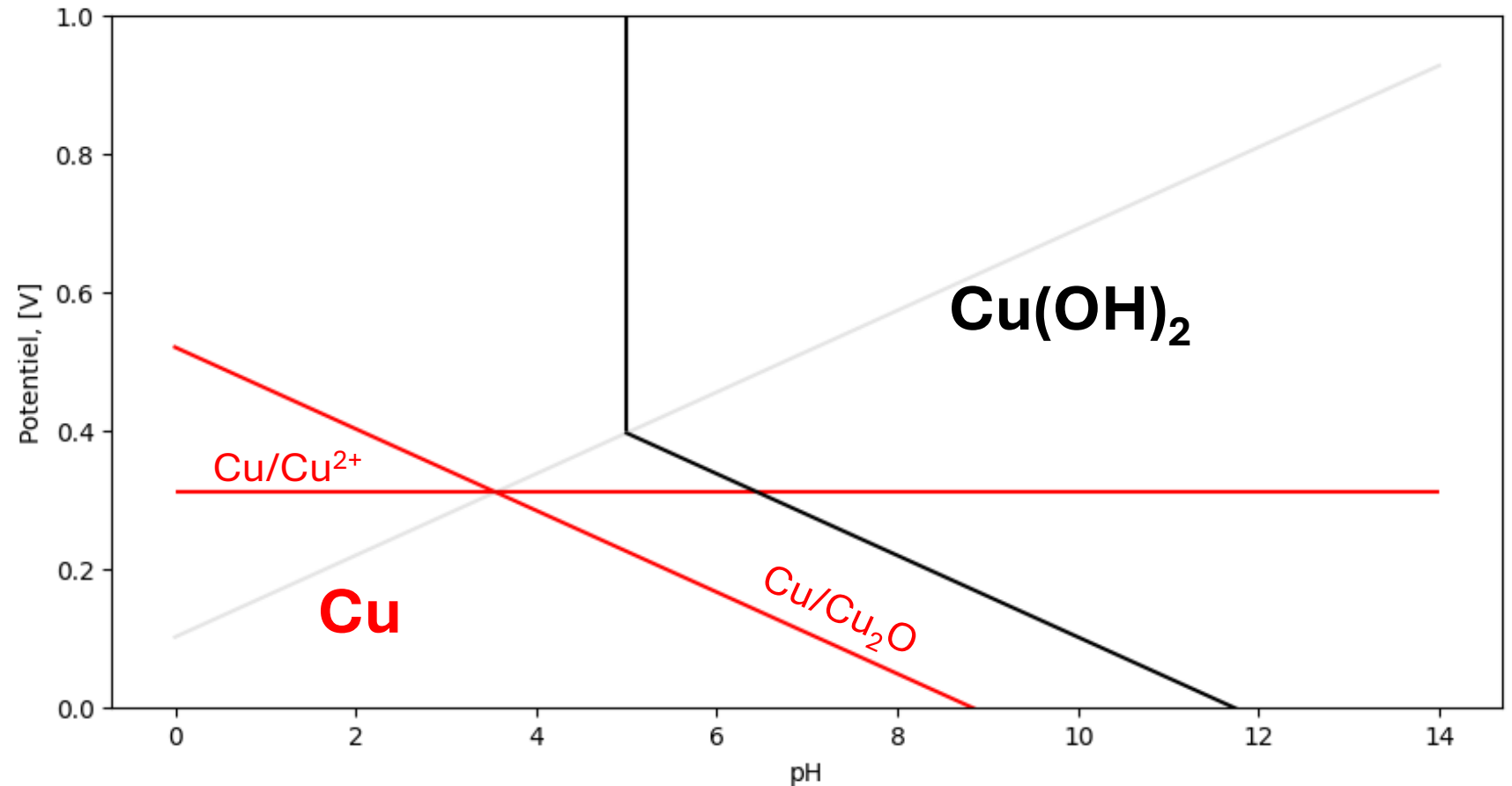


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**
- **Continuer avec Cu**

- **Cu/Cu₂O**
- **Cu/Cu²⁺**
- Cu/Cu(OH)₂
- Cu₂O/Cu²⁺
- Cu₂O/Cu(OH)₂
- Cu²⁺/Cu(OH)₂

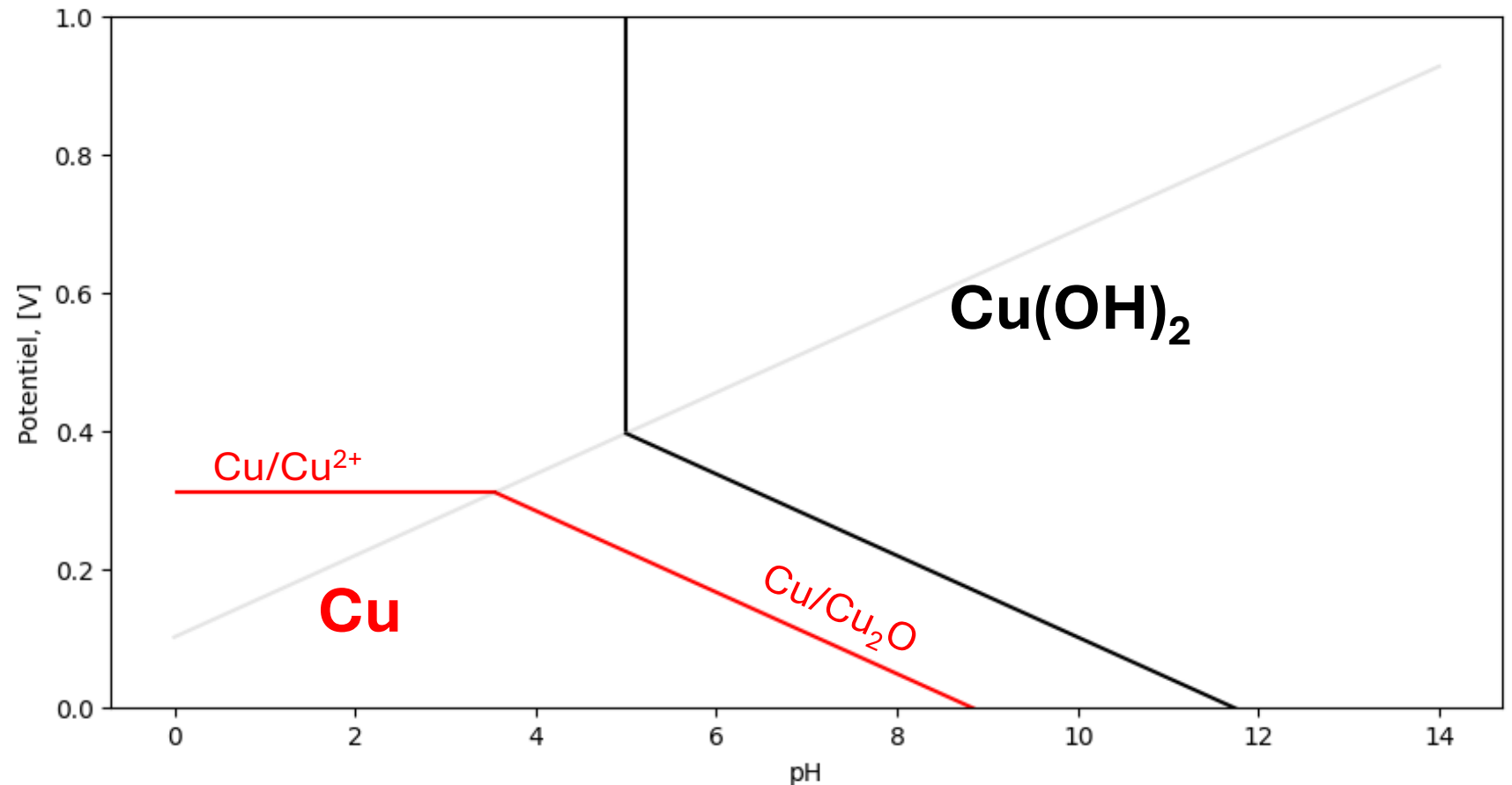


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le choix de commencer avec Cu est arbitraire. **On aurait pu tout aussi bien commencer avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**
- **Continuer avec Cu**
- **Et terminer**

- $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$
- Cu/Cu^{2+}
- $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$

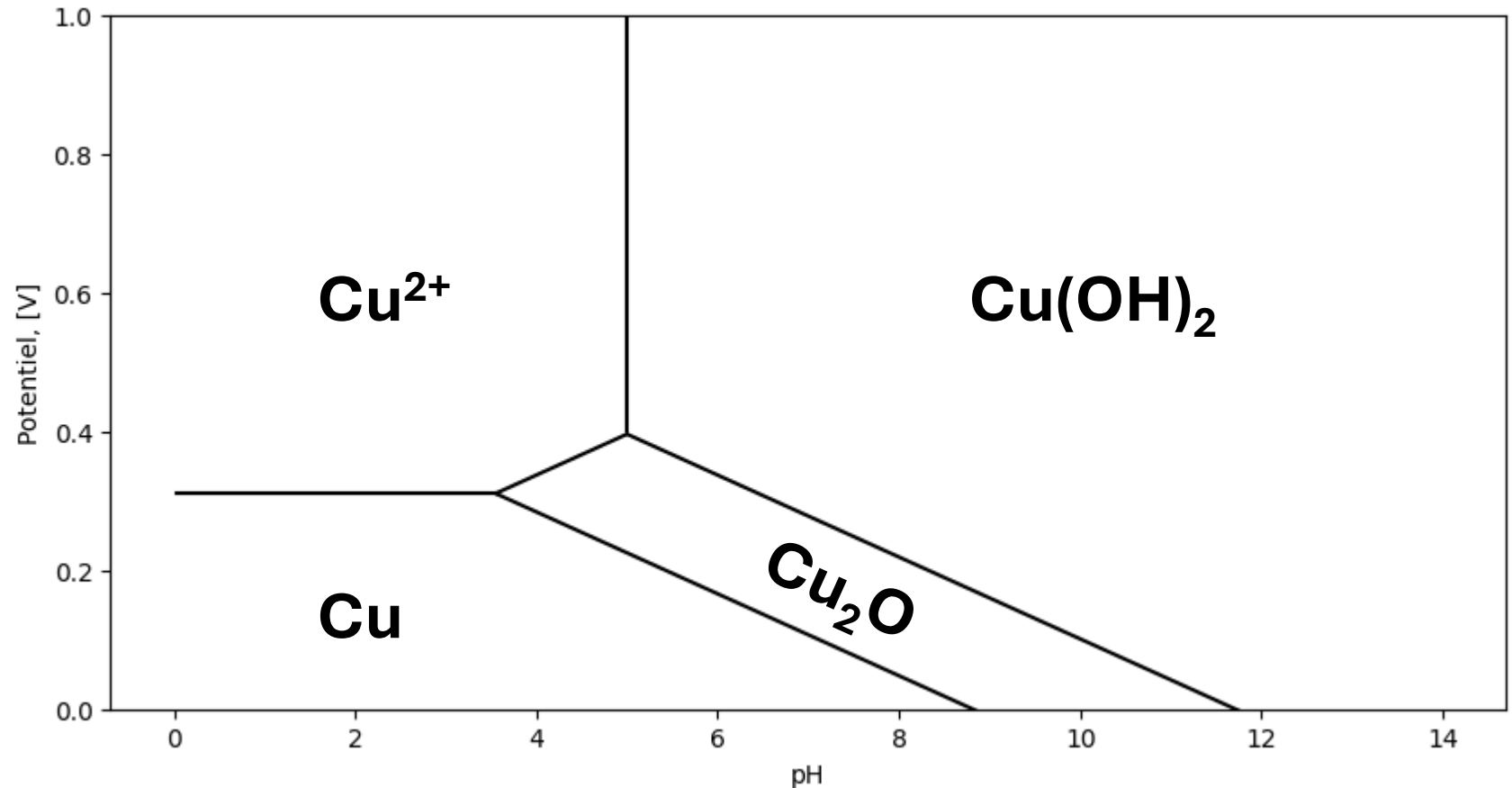


Diagramme de Pourbaix: cuivre

- Le nombre total d'équilibre est (combinaisons sans répétitions):

$$C_n^2 = \frac{n!}{2!(n-2)!}$$

- Où n est le nombre d'espèces.
- Dans le cadre d'un exercice ou d'un examen, $n = 4$ ou $n = 5$.
- On aura donc **6 ou 10 équilibres à considérer** au maximum.
- Sans connaissance *a priori* des équilibres chimiques pertinents, **une approche «par force brute» consistant à tracer tous les équilibres mène au bon résultat.**
- A posteriori* on voit que Cu/Cu(OH)₂ n'était pas pertinent.

	Cu	Cu ₂ O	Cu ²⁺	Cu(OH) ₂
Cu	✗			✗
Cu ₂ O	✗	✗		
Cu ²⁺	✗	✗	✗	
Cu(OH) ₂	✗	✗	✗	✗

Diagramme de Pourbaix: fer

- Dans le cas du fer (vu en exemple en classe) nous avons considéré 5 espèces.
- Une approche par «force brute» mène donc en principe à calculer 10 équilibres.
- Néanmoins, sur ces 10 équilibres, seuls 7 sont pertinents.
 - Sur les 3 équilibres non-pertinents, certains peuvent être éliminés d'office.
 - Il en reste 2 que l'on risque de calculer inutilement.

	Fe	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃
Fe	✗	●	●	✗	▲
Fe ²⁺	✗	✗	●	●	●
Fe(OH) ₂	✗	✗	✗	▲	●
Fe ³⁺	✗	✗	✗	✗	●
Fe(OH) ₃	✗	✗	✗	✗	✗