

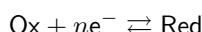
Diagrammes Potentiel- pH ou $E - pH$

Le diagramme $E - pH$ consiste à tracer le potentiel rédox E d'un certain nombre de couples rédox dans un plan $E = f(pH)$. L'objectif de ce diagramme est de pouvoir prévoir si certaines réactions rédox sont possibles thermodynamiquement. On n'oubliera pas que toute prévision thermodynamique peut être mise en défaut si sur le plan cinétique il y a blocage, c'est-à-dire si la cinétique de la réaction prévue par la Thermodynamique est beaucoup trop lente pour être observée. Les diagrammes $E - pH$ sont particulièrement utilisés pour prévoir le comportement des métaux vis à vis de la corrosion par le dioxygène dissous dans l'eau ou par les ions hydroniums H^+ qu'elle contient.

1 Principe du tracé

1.1 Formule de Nernst

La formule de NERNST donne l'expression du potentiel E d'un couple rédox Ox/Red en fonction des activités des espèces intervenant dans l'écriture de la demi-équation rédox conventionnelle :



La formule de NERNST est :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

À la température de 25 °C ou 298 K, le facteur $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ où $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ peut s'écrire $\frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ en V où on a utilisé le logarithme à base 10 tel que $\ln x = \log x \ln 10$. Souvent, on propose l'approximation $0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$ afin de faciliter la division par l'entier n représentant le nombre d'électrons transférés entre l'oxydant et le réducteur.

1.2 Lien avec les données thermodynamiques

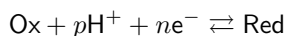
Nous avons démontré que l'enthalpie libre standard est liée au potentiel standard d'un couple rédox par la formule :

$$\Delta_{1/2} G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$$

Ainsi, grâce aux données thermodynamiques tabulées, on peut calculer le potentiel standard d'un couple.

1.3 Influence du pH sur le potentiel E

Il existe de très nombreuses situations où l'écriture de la demi-équation rédox fait intervenir les ions H^+ du côté de l'oxydant. Dans ces conditions, l'écriture conventionnelle prend la forme :



La formule de NERNST devient :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox} [H^+]^p}{a_{Red} c^\circ{}^p} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} h^p = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} - \frac{p}{n} 0,059 pH$$

où on a posé $h = [H^+]/c^\circ$ et $pH = -\log h$.

Pour effectuer le tracé d'un diagramme $E - pH$, on utilise une convention pour les valeurs des activités des oxydants et des réducteurs. Deux conventions sont en général pratiquées, elles sont décrites plus loin. Lorsque le choix est effectué, le facteur $\frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ est donc fixé. Nous noterons $E_{conv} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$. On constate alors que dans le diagramme $E - pH$, le potentiel du couple envisagé est donné par :

$$E = E_{conv} - \frac{p}{n} 0,059 pH$$

C'est l'équation d'une droite, ici décroissante. Ce cas est très courant, mais il existe des situations où les ions H^+ interviennent du côté du réducteur à ce moment, on a affaire à une droite croissante.

1.4 Exemple

Cet exemple concerne le couple rédox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ de potentiel standard $E^\circ = 1,33 \text{ V}$ à 25°C . Écrivons la demi-équation rédox de ce couple :



Le potentiel est représenté par une droite décroissante à la figure ??.

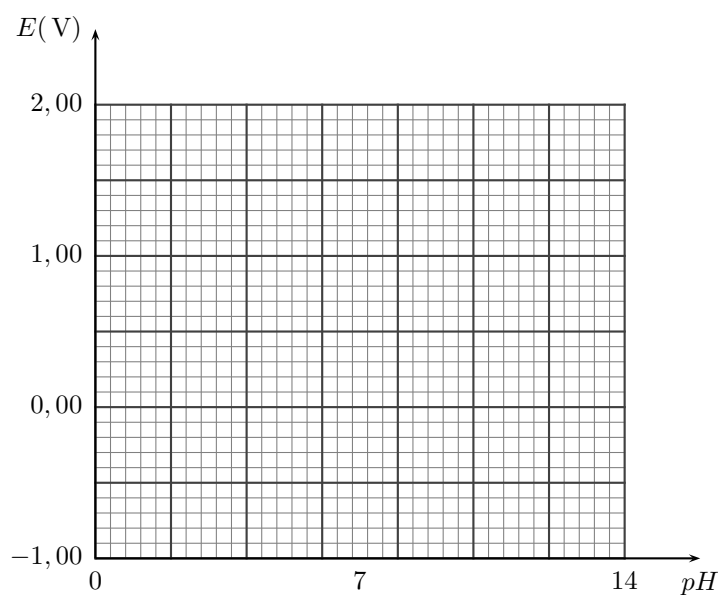


FIGURE 1 – Principe du diagramme $E - pH$

1.5 Domaines de prédominance

La droite de la figure ?? délimite deux zones du plan qui correspondent aux domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur. En effet, pour un pH donné, si l'activité de l'oxydant est supérieure à celle de la convention choisie alors $E > E(pH)$ puisque cette activité intervient au numérateur. Ainsi toute la partie du plan située au-dessus de la droite $E = f(pH)$ est le domaine de prédominance de l'oxydant. On comprend alors aisément que le domaine de prédominance du réducteur est situé sous la droite. Le diagramme est donc celui de la figure ??.

1.6 Conventions

Deux conventions sont fréquemment utilisées pour le tracé des diagramme $E-pH$. Toutes les deux attribuent une pression égale à la pression standard à savoir $p = p^\circ$ à toutes les espèces présentes à l'état gaz. L'activité des gaz est donc toujours égale à 1. Pour les phases solides ou liquides existant seules dans leur phase, on prend naturellement toujours une phase égale à 1. Pour les solutés, les activités sont assimilées aux concentrations : $a_{A_i} = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est ensuite que les deux conventions divergent :

- Si c est la concentration de tracé, alors on attribue à tous les solutés cette concentration : $[A_i] = c \forall i$.
- Si c est la concentration de tracé, alors on effectue l'équirépartition de cette concentration entre les deux solutés séparés par une droite frontière. Cette équirépartition porte sur l'élément chimique dont on effectue le diagramme potentiel- pH .

Prenons un exemple : une valeur courante de concentration de tracé est $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans le premier cas pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, on a $E_{\text{conv}} = 1,33 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] c^\circ}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + 0,01 \log 10^2 = 1,35 \text{ V}$

Dans le second cas, il faut répartir équitablement la concentration entre la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et la forme Cr^{3+} . Ici, la stoechiométrie rend un peu délicate cette équirépartition car la présence du coefficient 2 sur l'élément chrome nous oblige à tenir de la plus forte représentativité du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que dans Cr^{3+} , on écrit $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$. La conservation de la matière en élément chrome est $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi, on obtient : $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'ordonnée à l'origine de la droite frontière est alors $E_{\text{conv}} = 1,33 + 0,01 \log 10^2 = 1,35 \text{ V}$.

On retiendra de ce calcul par l'équirépartition que cela ne change rien ou quasiment rien en général et qu'il est toujours plus simple, et tout aussi valable, d'attribuer la concentration de tracé à chaque soluté. Toutefois certains énoncés d'épreuves de concours font pratiquer l'équirépartition. En ce qui nous concerne, nous ne pratiquerons pas cette convention sauf avis contraire explicite.

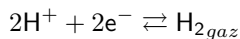
2 Diagramme de l'eau

2.1 Une situation particulière

L'eau est le solvant dans lequel on étudie les réactions d'oxydo-réduction grâce au diagramme potentiel- pH . L'eau a donc un rôle fondamental dans la lecture des diagrammes. De plus, tracer un diagramme $E-pH$ consiste à considérer un élément chimique de la classification périodique et de placer les zones de prédominance de ses diverses formes oxydées (ou réduites). Par exemple pour le chrome, nous avons pris en compte deux formes de l'élément chrome, l'une au degré d'oxydation *III* à savoir Cr^{3+} et l'autre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ au degré d'oxydation *VI*. Pour l'eau (H_2O), les choses sont différentes car on va s'intéresser à la fois à l'élément hydrogène à travers le couple rédox $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$ que l'on peut encore écrire sans dénaturer le problème d'oxydo-réduction $\text{HO}^-/\text{H}_{2\text{gaz}}$ ou encore $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2\text{gaz}}$. Afin de simplifier les expressions, on privilégie le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$ de potentiel standard $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

2.2 Calcul des potentiels

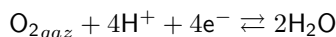
Écrivons la demi-équation rédox qui concerne couple $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$:



La loi de NERNST donne :

Cette droite constitue la première droite frontière des couples de l'eau. Le domaine de prédominance de l'eau H_2O (représentée par H^+ dans notre calcul) se situe au-dessus de la droite et celui du dihydrogène $\text{H}_{2\text{gaz}}$ en dessous. Nous reviendrons à la fin de notre étude sur l'utilisation de l'ion H^+ .

Le second couple à étudier est le couple $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$ de potentiel standard $E^\circ = 1,23 \text{ V}$. Sa demi-équation rédox est :



La loi de NERNST donne :

Le domaine de prédominance de l'eau est situé en-dessous de cette droite et celui du dioxygène $\text{O}_{2\text{gaz}}$ au-dessus.

Il reste un point à éclaircir : celui de l'utilisation de H^+ , ou de HO^- pour représenter l'eau. L'eau peut-être représentée par H_2O dans son diagramme de prédominance quel que soit le pH . Ce n'est pas le cas de ses ions. En effet, en milieu acide ($pH < 7$) c'est l'ion H^+ qui est prédominant. En milieu basique ($pH > 7$) au contraire ce sera HO^- . D'une façon générale, lorsqu'une espèce pourra être représentée par plusieurs formes de même degré d'oxydation mais différentes du point de vue acido-basique, on établira une droite verticale frontière au niveau de laquelle la constante de leur équilibre est vérifiée. Ici, il s'agit du produit ionique de l'eau : $K_e = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{c^{\circ 2}} = h\omega = 10^{-14}$ en ayant posé $h = \frac{[\text{H}^+]}{c^{\circ}}$ et $\omega = \frac{[\text{HO}^-]}{c^{\circ}}$. La frontière sera déterminée pour $[\text{H}^+] = [\text{HO}^-]$. On trouve immédiatement que cette frontière verticale est $pH = 7$. Ceci nous permet de tracer le diagramme $E - pH$ de l'eau comme on peut le voir sur la figure ??.

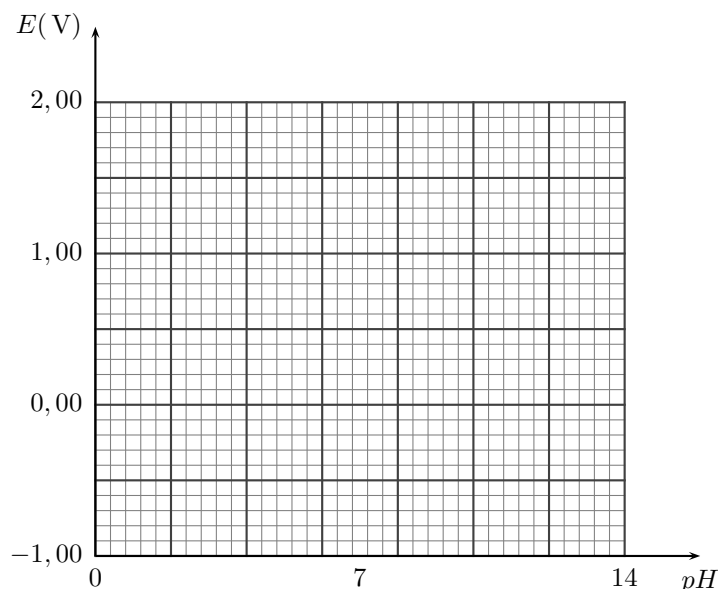


FIGURE 2 – Diagramme de l'eau

3 Construction du diagramme du fer

3.1 Formes de l'élément fer prises en compte

Ce diagramme est très important à cause de la prépondérance du fer et de ses alliages (aciers) dans la métallurgie. Le diagramme étudié sera limité aux degrés d'oxydation 0, II et III. Il concerne les formes suivantes :

- Degré 0 : le fer métallique solide Fe_s
- Degré II : les ions Fe^{2+} dissous en solution et le précipité solide correspondant $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$
- Degré III : les ions Fe^{3+} dissous en solution et le précipité solide correspondant $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$

Les données que nous allons utiliser sont : $pK_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_{2s}) = 15,0$, $pK_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_{3s}) = 38,0$, $E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s) = -0,44 \text{ V}$, $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. La concentration de tracé sera $c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 Méthodologie

Il est essentiel lors de la construction d'un diagramme $E - pH$ de procéder avec méthode. Tout d'abord, on commencera par une classification des espèces en terme de degré d'oxydation de bas en haut. En effet, les espèces les plus oxydantes sont celles qui existent aux potentiels élevés et ce sont celles qui possèdent le plus grands degrés d'oxydation. Ensuite, il faut prendre en compte l'influence du pH . On classera les acides aux pH faibles et les bases aux pH élevés. Dans le cas des précipités des ions du fer, on comprend aisément que le domaine de prédominance des ions Fe^{i+} est celui des pH faibles alors que celui des solides $\text{Fe}(\text{OH})_{is}$ est celui des pH élevés puisque la présence d'ions hydroxydes HO^- est indispensable.

Les couples qui sont liés par une relation d'acido-basicité donnent une frontière verticale. Il faudra commencer par évaluer le pH de cette frontière. Le classement des espèces est donné sur la figure ??.

3.3 Détermination des frontières verticales

La frontière se détermine à l'aide de la constante de l'équilibre entre les deux formes présentes. Il s'agit, ici, d'un produit de solubilité.

FIGURE 3 – Classement des formes rédox de l'élément fer

Pour le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$, on a : $K_{s1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^3} = 10^{-15}$. Or, la convention veut que $[\text{Fe}^{2+}] = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve donc que :

Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$, on a : $K_{s2} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^4} = 10^{-38}$. Or, la convention veut que $[\text{Fe}^{2+}] = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve donc que :

On peut alors observer les différents couples rédox qui permettront de trouver l'ensemble des frontières figurant dans le diagramme $E - pH$, voir la figure ?? . Il y a 5 frontières à déterminer.

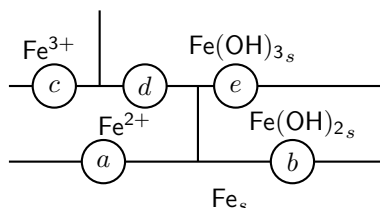


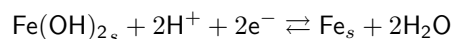
FIGURE 4 – Frontières à déterminer

3.4 Détermination des frontières séparant un oxydant d'un réducteur

La frontière a correspond au couple rédox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s$ de demi-équation électronique : $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_s$. Son potentiel rédox est donné par :

$$E_a =$$

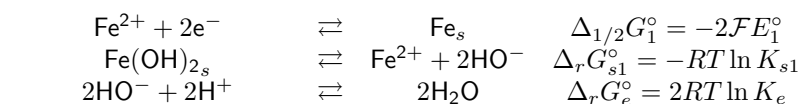
Nous avons donc une frontière horizontale d'équation $E_a = -0,47 \text{ V}$ valable jusqu'à $pH = 7,0$. Au-delà de cette valeur, il faut considérer le couple rédox $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s$. On peut constater que l'on ne possède pas le potentiel standard de ce couple. Cela n'est pas indispensable, car nous raisonnerons par continuité du potentiel au niveau de la frontière $pH = 7,0$. La deuxième difficulté que l'on rencontre est l'écriture de la demi-équation rédox. Son équilibrage se fera à l'aide d'ions H^+ même s'ils ne sont pas l'espèce majoritaire aux pH envisagés. En effet, par convention et par souci de simplification, la loi de NERNST sera toujours écrite avec un potentiel standard défini $pH = 0$. Dans le cas présent, on écrira :



Avec une activité du solvant égale à 1, la loi de NERNST donne :

Le potentiel E_3° n'étant pas donné comme nous l'avons vu, on déterminera sa valeur par continuité du potentiel en $pH = 7,0$:

Ouvrons une parenthèse pour montrer que l'on pouvait calculer directement E_3° . En effet la demi-équation du couple $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}/\text{Fe}_s$ peut être considérée comme la combinaison linéaire suivante :



La combinaison linéaire nous permet d'écrire que : $\Delta_{1/2}G_3^\circ = \Delta_{1/2}G_1^\circ + \Delta_rG_{s1}^\circ + \Delta_rG_e^\circ$. Le potentiel standard recherché vérifie alors l'équation : $-2\mathcal{F}E_3^\circ = -2\mathcal{F}E_1^\circ - RT \ln K_{s1} + 2RT \ln K_e$. On effectue le calcul à $T = 298\text{ K}$ et, aux approximations numériques près, on trouve : $E_3^\circ = -0,05\text{ V}$.

La droite frontière c concerne le couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, sa demi-équation rédox est : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. On a donc $E_c = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$. Chaque concentration valant $c = 0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on arrive à :

$$E_c = 0,77\text{ V}$$

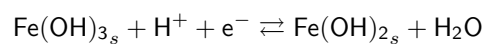
On obtient une frontière horizontale qui est valable pour $pH \leq 1,7$. Au-delà de cette valeur, il faut envisager le couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}^{2+}$:

L'équation de la frontière est alors :

$$E_d =$$

Cette frontière est valable pour $1,7 \leq pH \leq 7,0$.

Au-delà, on termine la construction du diagramme par l'étude du couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}/\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ de demi-équation rédox :



Finalement, on obtient :

$$E_e = 0,24 - 0,06pH$$

3.5 Tracé du diagramme

L'ensemble des équations précédentes nous permet de tracer le diagramme du fer à la figure ??.

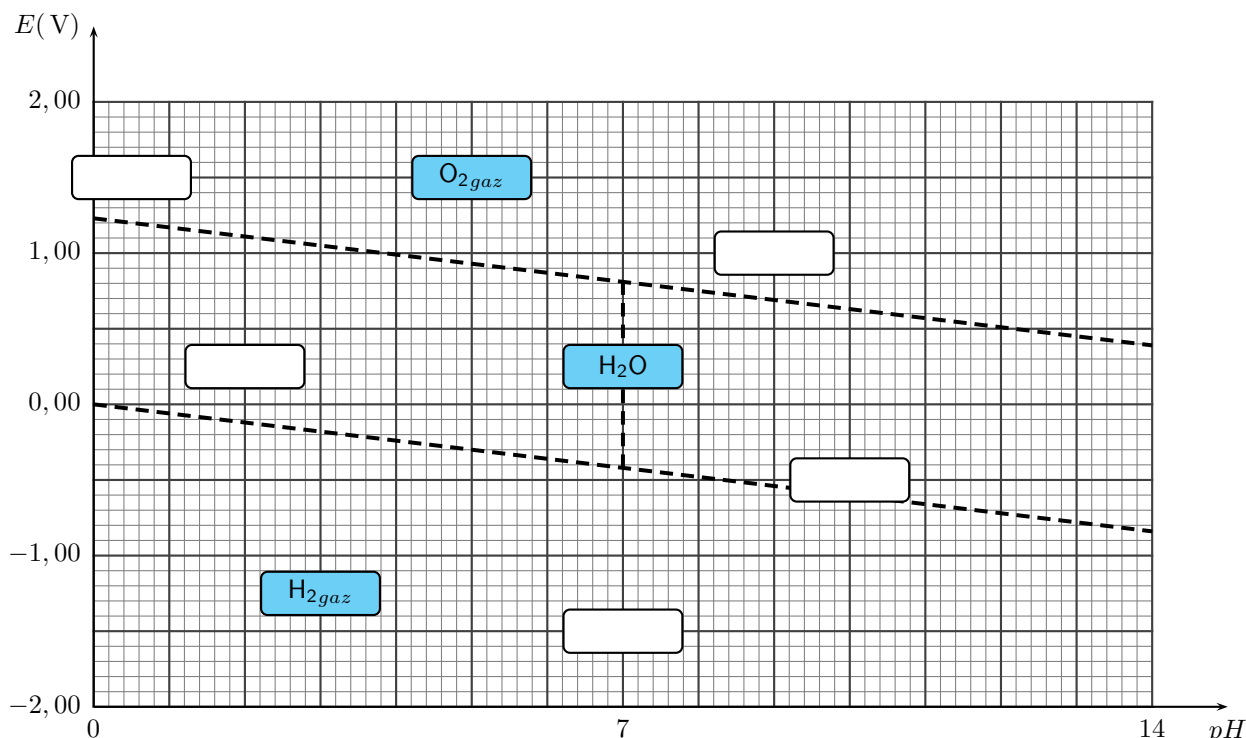


FIGURE 5 – Diagrammes du fer et de l'eau

4 Utilisation du diagramme

4.1 Prédiction de réactivité

Le tracé de plusieurs diagrammes dans le même plan (E, pH) permet de prévoir la réactivité des diverses formes oxydées et réduites présentes. Comme cela a été vu en première année pour les acides et les bases en particulier, des formes qui partagent un même domaine du plan vont pouvoir coexister *pacifiquement*. C'est par exemple le cas des ions Fe^{2+} qui ont un domaine commun avec l'eau H_2O , voir la figure ??. Les solutions aqueuses des ions Fe^{2+} sont donc stables vis à vis de l'eau. En pratique, on constate toutefois qu'elles évoluent en quelques heures pour former progressivement une solution contenant des ions Fe^{3+} . Ceci peut se prévoir par lecture sur le diagramme car l'eau contient toujours du dioxygène $O_{2(gaz)}$ qui lui ne possède pas de domaine commun avec les ions Fe^{2+} . Ces ions vont être oxydés selon la réaction : $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O$ si le milieu est suffisamment acide. On comprendra aussi pourquoi les solutions d'ions Fe^{3+} (obtenues pour un pH suffisamment bas, $pH = 1,7$ pour $c = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) sont stables.

En conclusion, on retiendra que des espèces qui partagent un domaine ne réagissent pas entre-elles alors que des espèces qui n'ont pas de domaine en commun vont réagir pour former des espèces qui vont partager un même domaine.

Il ne faut pas oublier que ces prévisions sont d'ordre thermodynamique et que si la cinétique est très lente la prévision n'est pas forcément observable en pratique.

4.2 La corrosion

On peut observer sur le diagramme de la figure ?? que le fer métallique Fe_s ne partage pas de domaine avec l'eau, ni avec le dioxygène. Le fer va être oxydé par l'eau (l'eau au sens courant ou bien les acides ou encore les bases) et aussi par le dioxygène. Il rouille ! Ce phénomène bien connu est une des principales causes de fabrication de l'acier. En effet, 30% de l'acier produit dans le monde sert au renouvellement des installations corrodées. La corrosion est un phénomène très courant parmi les métaux, seuls quelques métaux *précieux* y échappent comme l'or ou le platine...

La corrosion d'un métal par l'eau est d'autant plus facile que les produits de l'oxydation sont solubles comme c'est le cas des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les domaines occupés par ces ions constituent le domaine de *corrosion*. À l'opposé, le domaine de stabilité du métal, ici Fe_s , est appelé domaine d'*immunité*. On peut espérer protéger un métal contre l'oxydation si un procédé électrique ou chimique permet d'abaisser le potentiel du métal à protéger. Enfin, il reste le domaine des formes oxydées du fer à l'état solide occupés par $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$. Leur domaine est qualifié de domaine de *passivation*. En effet, ces produits de l'oxydation sont des solides non solubles en solution et qui restent, au moins partiellement, à la surface du métal. Dans certains cas comme pour le zinc ou l'aluminium, il se forme une couche oxydée à la surface du métal pratiquement étanche à la corrosion en profondeur. La cinétique de la réaction de corrosion est alors très lente, c'est pourquoi on emploie le terme de *passivation*. Les différents domaines sont visibles à la figure ???. La passivation n'est pas toujours effective. Pour qu'elle le soit, il faut que le solide soit continu, adhérent et imperméable.

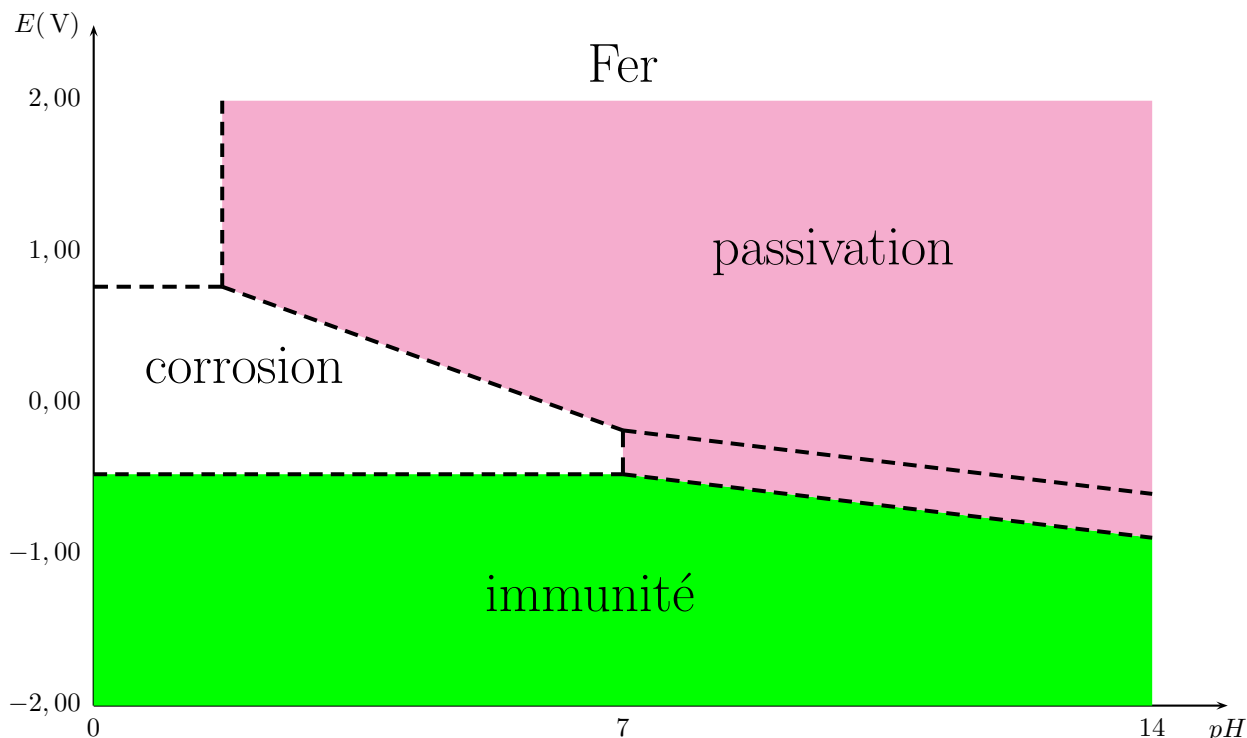


FIGURE 6 – Passivation et immunité du fer