
Diagrammes potentiel-pH

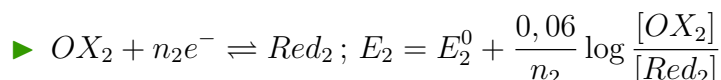
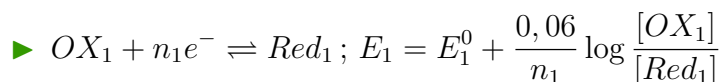
Table des matières

1	Prévision d'une réaction d'oxydo-réduction	2
1.1	Calcul de la constante d'équilibre à partir des potentiels standards . . .	2
1.2	Prévision de la réaction oxydo-réduction à l'aide de l'échelle potentiel .	2
1.3	Diagrammes de prédominance	3
2	Diagramme E-pH	4
2.1	Conventions	4
2.2	Diagramme E-pH de l'eau solvant	5
2.3	Diagramme E-pH du fer	6
2.3.1	Hypothèses	6
2.3.2	Données thermodynamiques	6
2.3.3	Recherche des D.P acido-basiques	6
2.3.4	Mise en équation de chaque couple	7

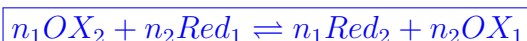
1 Prévision d'une réaction d'oxydo-réduction

1.1 Calcul de la constante d'équilibre à partir des potentiels standards

Soit les couples OX_1/Red_1 et OX_2/Red_2



► Considérons la réaction entre OX_2 et Red_1 :



La constante d'équilibre

$$k^0 = \frac{[OX_1]_{eq}^{n_2} \cdot [Red_2]_{eq}^{n_1}}{[OX_2]_{eq}^{n_1} \cdot [Red_1]_{eq}^{n_2}}$$

à l'équilibre $E_{1eq} = E_{2eq} \Rightarrow E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[OX_1]_{eq}}{[Red_1]_{eq}} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[OX_2]_{eq}}{[Red_2]_{eq}}$

en multipliant par n_1n_2 :

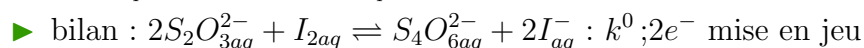
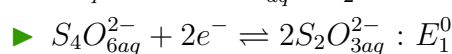
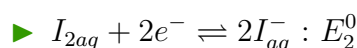
$$n_1n_2E_1^0 + 0,06 \log \frac{[OX_1]_{eq}^{n_2}}{[Red_1]_{eq}^{n_2}} = n_1n_2E_2^0 + 0,06 \log \frac{[OX_2]_{eq}^{n_1}}{[Red_2]_{eq}^{n_1}}$$

$$n_1n_2(E_2^0 - E_1^0) = 0,06 \log \left(\frac{[OX_1]_{eq}^{n_2} \cdot [Red_2]_{eq}^{n_1}}{[OX_2]_{eq}^{n_1} \cdot [Red_1]_{eq}^{n_2}} \right)$$

$$k^0 = 10^{\frac{n_1n_2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$$

n_1n_2 : le nombre des électrons mise en jeu par la réaction bilan des deux couples

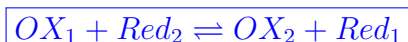
• Exemple



$$k^0 = 10^{\frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}}$$

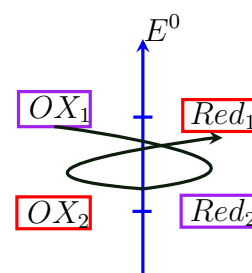
1.2 Prévision de la réaction oxydo-réduction à l'aide de l'échelle potentiel

Une réaction est favorisée thermodynamiquement ($k^0 \geq 1$) est une réaction qui se fait dans le sens de gamma



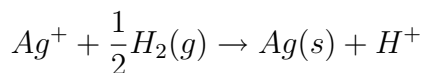
la réaction est favorisée dans le sens 1 (\rightarrow)

• Exemple

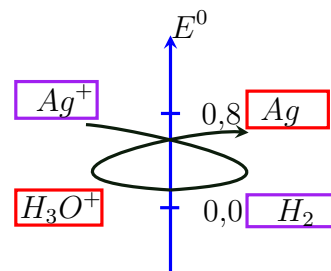


le métal d'argent n'est pas attaqué par les ions H_3O^+ car la réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement

la réaction favorisée thermodynamiquement est

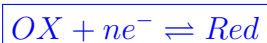


$$k^0 = 10^{\frac{1 \cdot (0,8 - 0,0)}{0,06}} = 2,15 \cdot 10^{13}$$



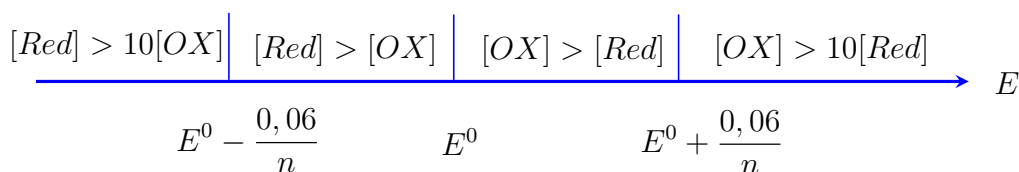
1.3 Diagrammes de prédominance

- ▶ A prédomine devant B si $[A] > [B]$
- ▶ A est majoritaire sur B si $[A] > 10[B]$
- Considérons le couple OX/Red

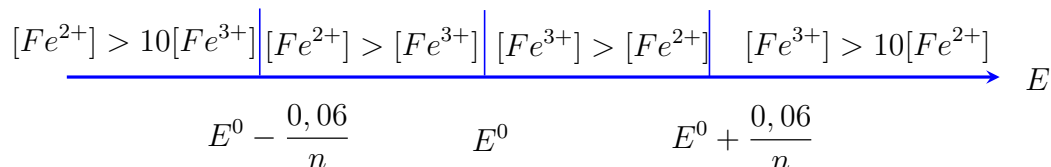


$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]}$$

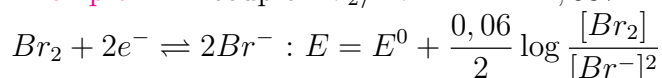
- ▶ si $[OX] > [Red] \Rightarrow E > E^0$: OX prédomine devant le Red
- ▶ si $[OX] > 10[Red] \Rightarrow E > E^0 + \frac{0,06}{n}$: OX est majoritaire
- ▶ si $[Red] > [OX] \Rightarrow E < E^0$: Red prédomine devant l' OX
- ▶ si $[Red] > 10[OX] \Rightarrow E < E^0 - \frac{0,06}{n}$: Red est majoritaire



- Exemple n°1 : Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E^0 = 0,77V$



- Exemple n°2 : couple Br_2/Br^- : $E^0 = 1,08V$



les coefficients stoechiométriques sont différentes pour OX et Red . Dans ce cas on utilise la concentration totale en élément de brome introduite.

$$C_0 = [Br^-] + 2[Br_2]$$

la frontière entre les deux formes correspond à $[Br^0] = [Br^{-I}]$ donc

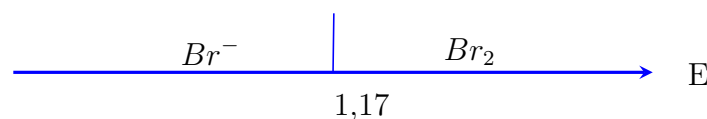
$$[Br^-] = 2[Br_2] = \frac{C_0}{2}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{\frac{C_0}{2}}{\frac{C_0^2}{4}} \right) = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{C_0}$$

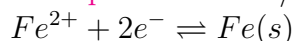
$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{C_0}$$

Le choix de C_0 permet de déterminer les domaines de prédominance

- Si $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow E = 1,08 + 0,09 = 1,17V$



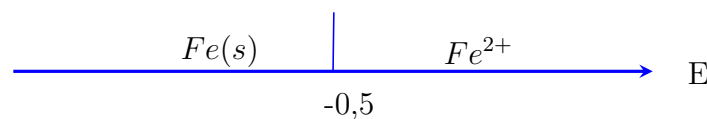
- **Exemple n°3** : $Fe^{2+}/Fe(s) : E^0 = -0,44V$



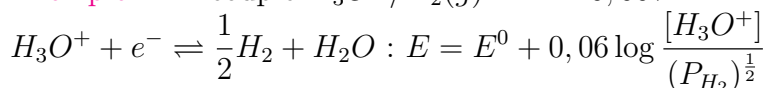
Soit C_0 la concentration totale en élément de fer ,à la limite $C_0 = [Fe^{2+}] \Rightarrow$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{1} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log C_0$$

On prend $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$



- **Exemple n°4** : couple $H_3O^+/H_2(g) : E^0 = 0,00V$



On fixe $P_{H_2} = P^0 = 1bar$ et $pH = 0$



2 Diagramme E-pH

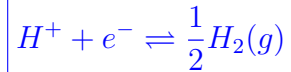
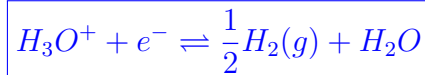
2.1 Conventions

Le but d'un diagramme $E - pH$, ou diagramme de Pourbaix, est de déterminer dans le plan (E,pH) la forme prédominante d'un élément en solution aqueuse .

- La pression des espèces à l'état gazeux est fixée à une pression arbitraire de tracé $P_0 = P^0 = 1bar$
- La concentration de chacune des formes dissoutes dans son domaine de prédominance acido-basique ou rédox est égale à une concentration C_0 fixé dite de tracé .
- Les segments frontières entre une forme en solution, et une forme solide correspondent à la limite de d'apparition de la phase solide ,la forme dissoute ayant la concentration C_0 de tracé .

2.2 Diagramme E-pH de l'eau solvant

- ▶ les couples mis en jeu H_2O/H_2 : $E_1^0 = 0,00V$ et O_2/H_2O : $E_2^0 = 1,23V$
- ▶ couple H_2O/H_2 soit H^+/H^0 équivalent en milieu acide au couple H_3O^+/H_2 où H^+/H_2

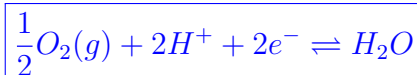


$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{h}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

- ▶ On choisit $P_{H_2} = P^0 = 1bar$ soit $E_1 = E_1^0 - 0,06pH$ avec $E_1^0 = 0,00V$

$$E_1 = -0,06pH$$

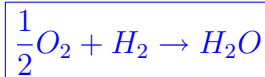
- ▶ le couple O_2/H_2O où O^0/O^{-II} s'écrit en milieu acide



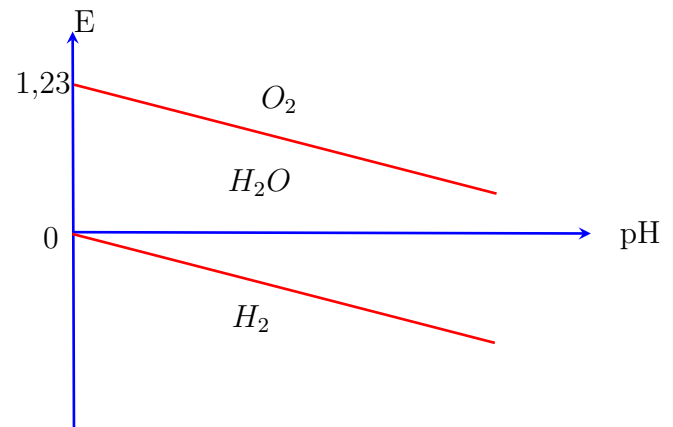
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log(\sqrt{P_{O_2}} \cdot h^2)$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06pH = 1,23 - 0,06pH$$

- l'eau a une grande zone de stabilité thermodynamique . Elle ne peut se dismuter
- H_2 et O_2 ont des domaines de prédominance disjoints donc la réaction



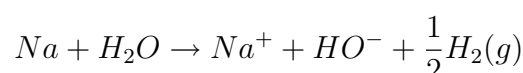
est totale



- Tout couple redox dont le potentiel appartient au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est stable dans l'eau
- Tout couple redox dont le potentiel est à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau doit soit oxyder l'eau en O_2 , soit la réduire en H_2 .

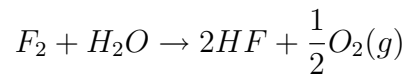
Exemples

- ▶ Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E^0 = 0,77V$
 Fe^{3+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance communs avec l'eau
- ▶ les métaux alcalins sont des réducteurs très forts
 Na^+/Na : $E^0 = -2,71V \Rightarrow$ domaine de prédominance de H_2



- le difluor est un oxydant très fort

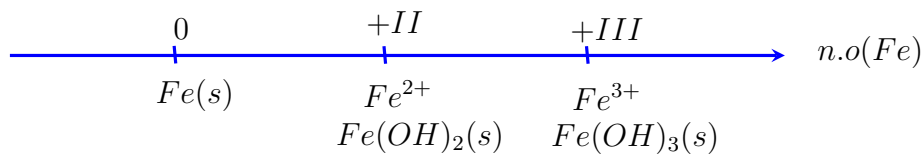
$F_2/F^- : E^0 = 2,87V \Rightarrow$ domaine de prédominance de O_2



2.3 Diagramme E-pH du fer

2.3.1 Hypothèses

- On se limite aux $n.o$: 0, +II, +III



- Chaque forme en solution dans son $D.P$ soit égale à une même concentration C_0 : concentration de tracé

$$C_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1} mol.l^{-1} \text{ (choix arbitraire)}$$

2.3.2 Données thermodynamiques

- les potentiels normaux des couples :
- $Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V$ et $Fe^{2+}/Fe(s) : E_2^0 = -0,44V$
- produits de solubilité des hydroxydes :
- $Fe(OH)_2(s) : pk_s = 15$ et $Fe(OH)_3(s) : pk'_s = 38$

2.3.3 Recherche des D.P acido-basiques

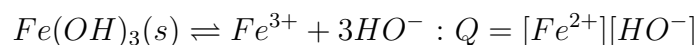
- $Fe^{2+}/Fe(OH)_2(s)$: s'il n'y a pas de trace de précipité : $C_0 = [Fe^{2+}] = 0,1 mol.l^{-1}$



début de précipitation pour $Q = k_s = [Fe^{2+}]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}^2$

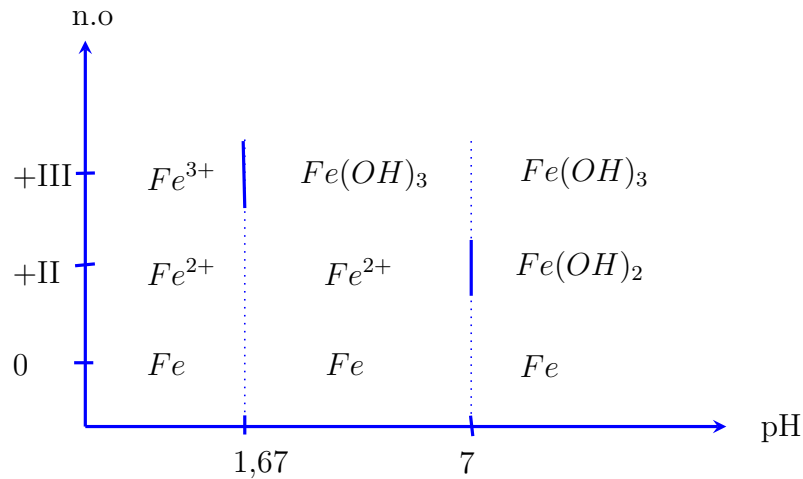
$$k_s = C_0 \cdot \frac{k_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = C_0 \frac{k_e^2}{k_s} \Rightarrow h^2 = 10^{-14} \text{ donc } \boxed{pH = 7}$$

- couple $Fe^{3+}/Fe(OH)_3(s)$:



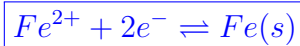
début de précipitation pour $Q = k'_s = [Fe^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3$

$$h^3 = C_0 \frac{k_e^3}{k'_s} = 10^{-5} \Rightarrow \boxed{pH = 1,67}$$



2.3.4 Mise en équation de chaque couple

► Couple II/0



$$E = E_2^0 + 0,03 \log[Fe^{2+}]$$

- si $pH < 7$: $[Fe^{2+}] = C_0 = 10^{-1} mol.l^{-1}$ donc $E = -0,44 - 0,03 = -0,47$

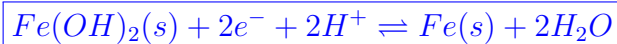
$$E = -0,47V \text{ si } pH < 7$$

- si $pH \geq 7$: $[Fe^{2+}] = \frac{k_s}{\omega^2} = \frac{k_s}{k_e^2} h^2 = 10^{13} h^2$

$$E = E_2^0 + 0,03 \log(10^{13} h^2) = -0,44 + 0,03 \log(10^{13} h^2)$$

$$E = -0,05 - 0,06pH \text{ si } pH \geq 7$$

- On peut vérifier la continuité du potentiel pour $pH = 7$: $E(7) = -0,47V$
En fait Fe^{II} existe sous la forme $Fe(OH)_2$: $Fe(OH)_2/Fe(s)$ de E_3^0 inconnu



$$E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = E_3^0 - 0,06pH$$

$$E_3^0 = -0,05V$$

► couple III/II



$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- si $pH \leq 1,67$: $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_0 = 10^{-1} mol.l^{-1}$

$$E = E_1^0 = 0,77V$$

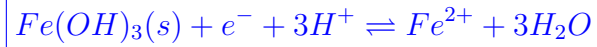
- $1,67 \leq pH \leq 7$: $[Fe^{2+}] = C_0 = 10^{-1} mol.l^{-1}$

$$[Fe^{3+}] = \frac{k'_s}{\omega^3} = \frac{k'_s}{k_e^3} h^3 = 10^4 h^3$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{10^4 h^3}{10^{-1}}$$

$$E = 1,07 - 0,18pH$$

le couple Fe^{III}/Fe^{II} correspond à $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$



$$E = E_4^0 + 0,06 \log \frac{h^3}{[Fe^{2+}]} = E_4^0 + 0,06 - 0,18pH$$

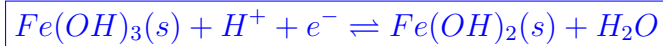
$$E_4^0 = 1,01V$$

- si $pH \geq 7$: $[Fe^{2+}] = \frac{k_s}{\omega^2} = 10^{13}h^2$ et $[Fe^{3+}] = \frac{k'_s}{\omega^3} = 10^4h^3$

$$E = 0,77 + 0,06 \log(10^{-9}h)$$

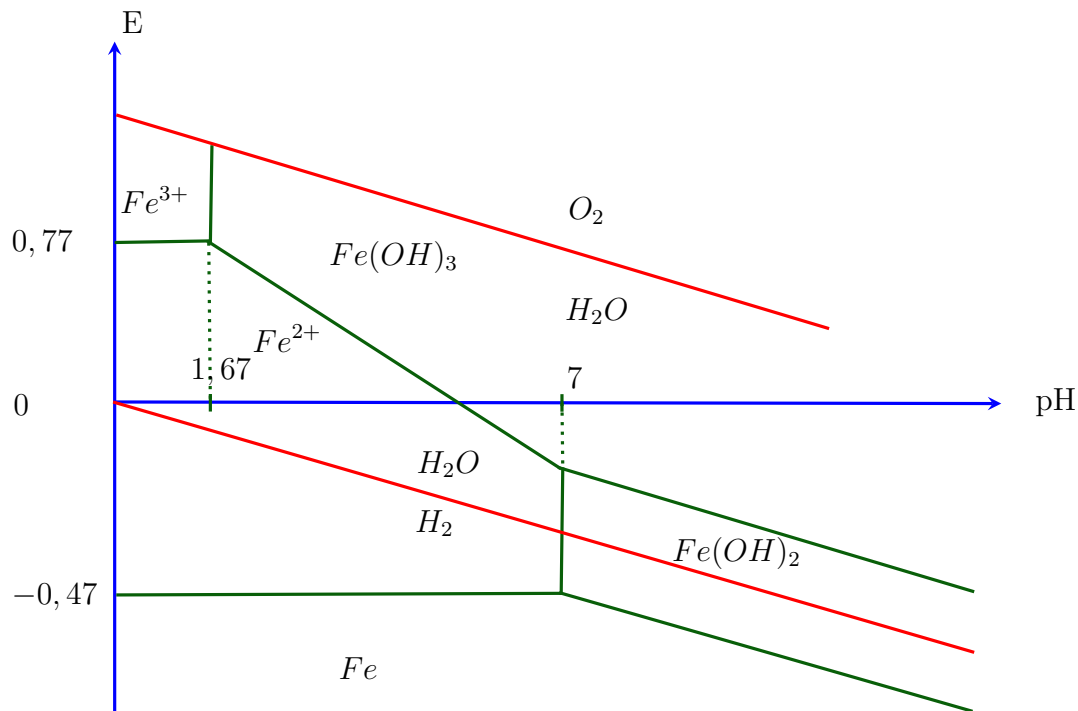
$$E = 0,23 - 0,06pH$$

le couple Fe^{III}/Fe^{II} correspond au couple $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$



$$E = E_5^0 + 0,06 \log h = E_5^0 - 0,06pH$$

$$E_5^0 = 0,23V$$



- Fe^{II} et Fe^{III} ont des D.P recouvrant partiellement le domaine de stabilité de l'eau
- le domaine de $Fe(s)$ est extérieur au domaine de stabilité de l'eau, le fer est donc attaqué par l'eau (corrosion)
- Plus générale le diagramme $E - pH$ fait apparaître trois domaines
 - **immunité** : domaine de stabilité thermodynamique du métal
 - **corrosion** : oxydation du métal sous forme ionique soluble
 - **passivité** : métal oxydé en surface, le film d'oxyde protégeant ensuite d'une attaque en profondeur (Fe_2O_3)