

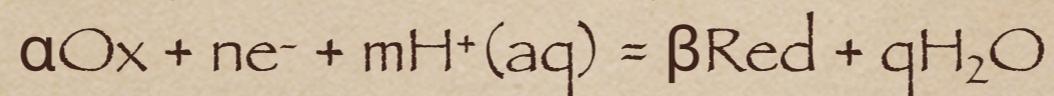
Chapitre 5
COURBE POTENTIEL-pH

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr

◆ Document 1 : Lecture et utilisation des diagrammes E-pH

◆ 1) Lecture d'un diagramme E-pH

- ▀ Il est fréquent que l'on fournisse un diagramme E-pH ainsi que la liste des espèces à prendre en compte ; il est alors demandé d'attribuer, à ces espèces, leurs domaines d'existence ou de prédominance.
 - ▀ L'identification de l'espèce prédominante relative aux différents domaines d'un diagramme découle de la formule de Nernst.
- 1/ Rappeler la formule générale de Nernst, à 298 K, pour le couple rédox correspondant à la demi-équation électronique :



▀ La considération de la pente $m.0,059/n$ des différents segments-frontières permet de préciser la relation existant entre les espèces séparées par cette frontière.

2/ Sur un diagramme E-pH, à quelle valeur de n correspondent les verticales ? préciser la nature des échanges entre "particules".

3/ Dans le cas d'un équilibre acido-basique, préciser l'endroit où se trouve le domaine de prédominance de l'acide, et celui de la base par rapport à une verticale donnée :

4/ Sur un diagramme E-pH, à quelles valeurs de n correspondent les horizontales et les obliques ? préciser la nature des échanges entre "particules".

5/ Lorsque l'on parcourt le diagramme E-pH de bas en haut, comment varie le n.o de l'élément étudié ?

◆ 2) Exemple d'utilisation des diagrammes E-pH

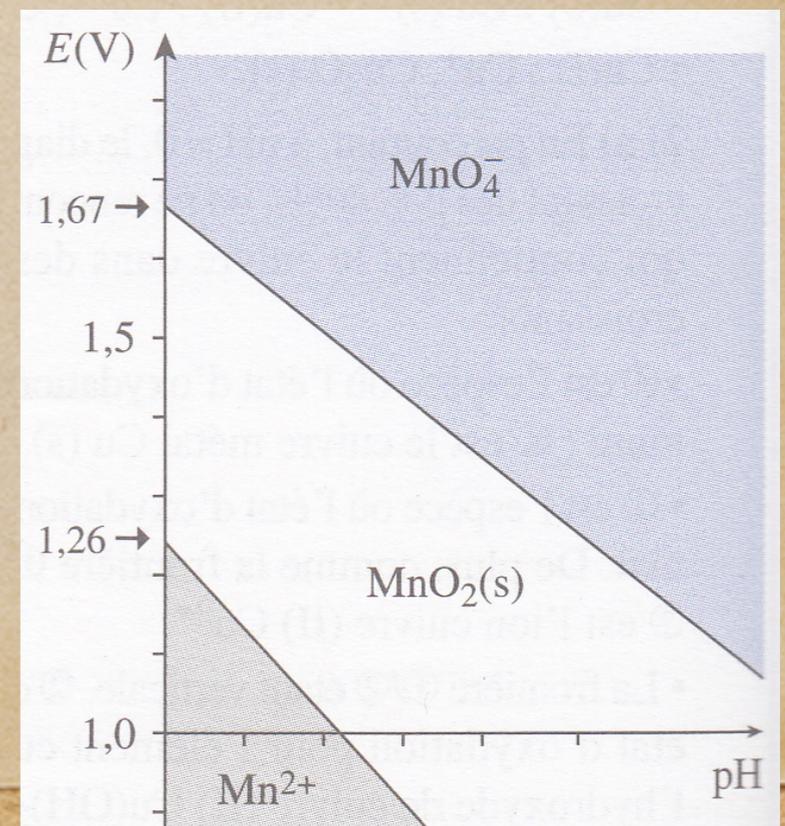
◆ 2.1 Utilisation du diagramme d'un seul élément

Un tel diagramme permet d'évaluer la stabilité des différentes espèces qui correspondent à cet élément.

■ Si chacune des espèces étudiées possède un DP par rapport à ses voisines, aucune d'elles n'a tendance à se dismuter.

■ Deux espèces n'ayant pas de frontière commune ne pourront pas coexister et réagiront l'une sur l'autre.

Q/ Que dire des ions MnO_4^- et Mn^{2+} ?



◆ 2.2 Superposition de plusieurs diagrammes

En superposant plusieurs diagrammes correspondant à différents éléments, il est possible de déterminer les espèces ne pouvant pas cohabiter dans la solution, et donc prévoir les réactions qui peuvent s'y dérouler.

▀ Stabilité de la solution aqueuse des espèces :

En superposant le diagramme d'un élément à celui de l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau.

▀ Stabilité de la solution aqueuse aérée :

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène.

◆ 3) Limite d'utilisation des diagrammes E-pH

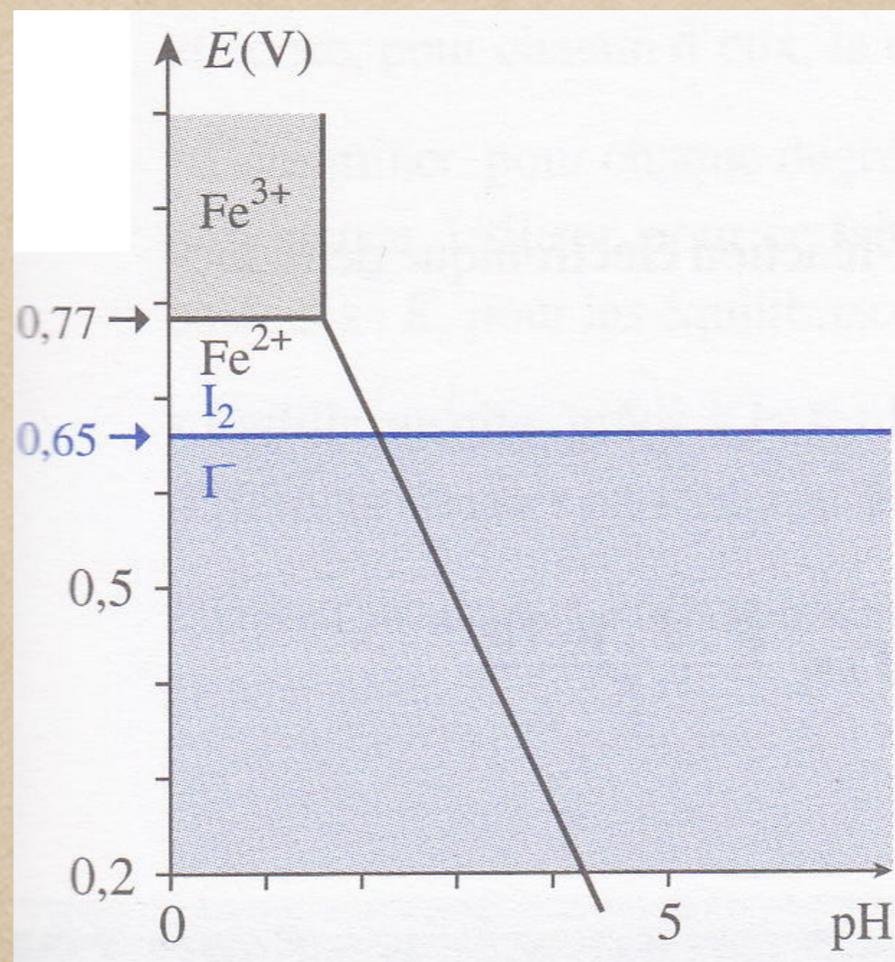
■ Il se peut que les réactions prévues à partir des diagrammes E-pH ne soient pas observées, car, dans les conditions de l'expérience, leurs vitesses sont très faibles.

L'expérience montre que le **blocage cinétique** se rencontre très fréquemment lors des phénomènes rédox.

■ Il se peut aussi que d'autres réactions soient observées, si elles mettent en jeu des espèces qui n'ont pas été prises en compte lors de l'établissement du diagramme.

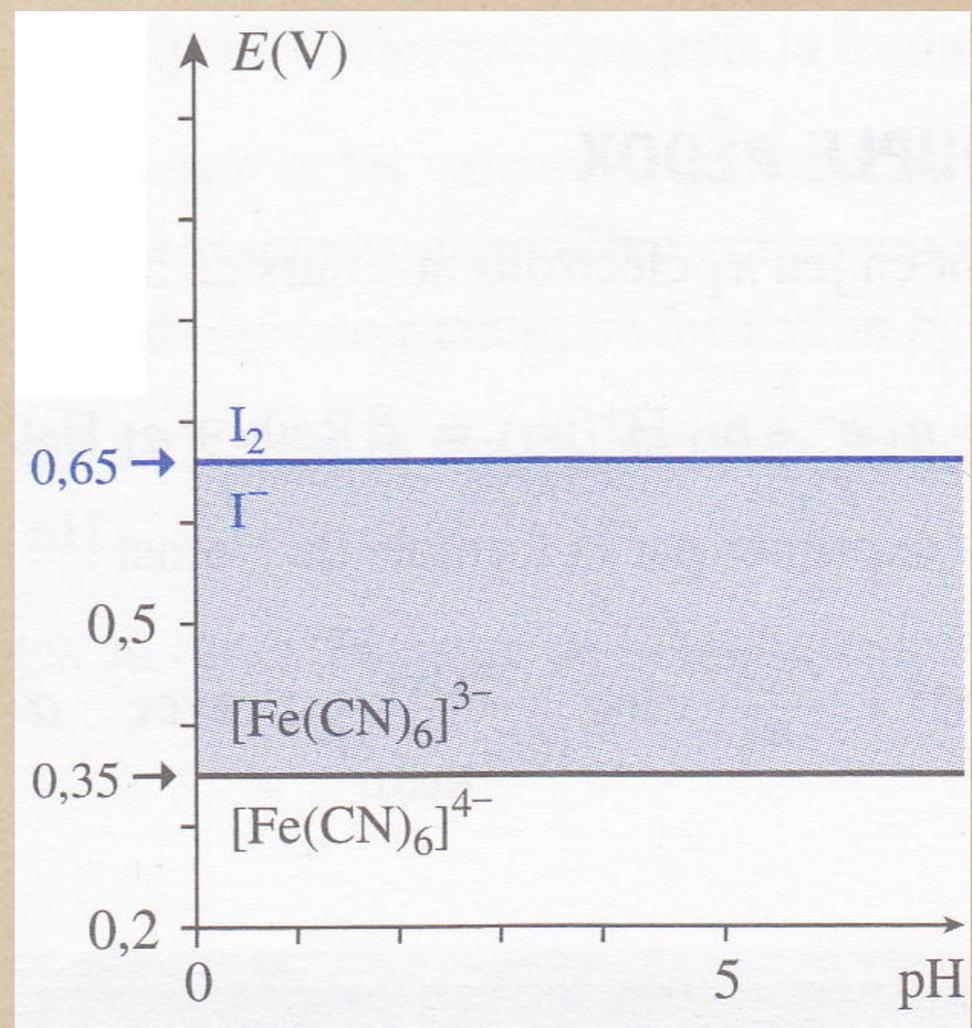
C'est le cas lorsque la solution contient des substances susceptibles de former des complexes ou des précipités.

■ On a superposé, ci-dessous, des extraits de diagrammes du Fer et de l'iode :



1/ Que dire des ions Fe^{3+} et I^- ?

■ En présence d'ions cyanure CN^- , les propriétés rédox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sont fortement modifiées par suite des réactions de complexation conduisant aux ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



2/ Que dire des ions Fe^{3+} et I^- ?

◆ Document 2 : Corrosion humide

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Elle est dite sèche lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution ; elle est dite humide, dans le cas contraire.

◆ 1) Facteurs de corrosion humide

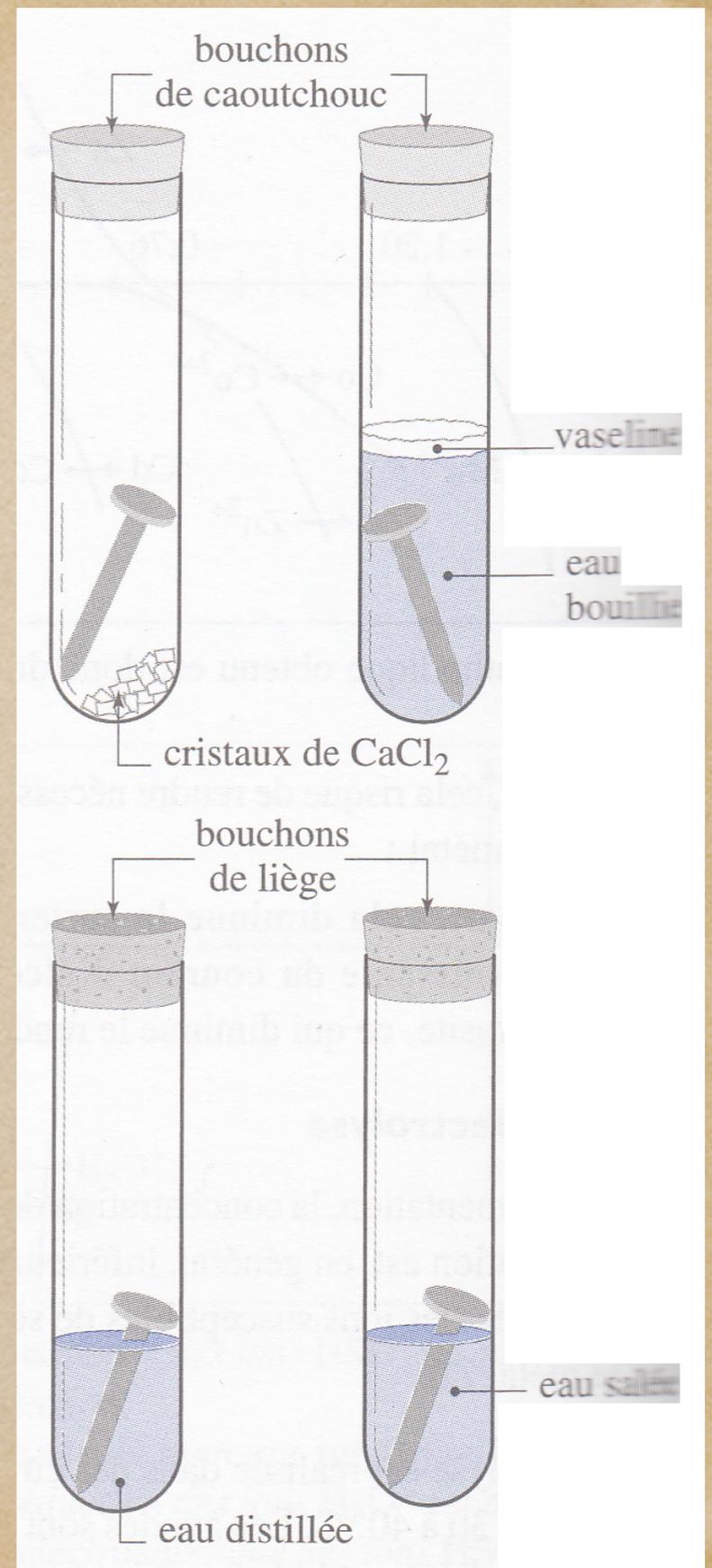
■ Quatre clous en acier sont placés chacun dans un tube à essai. On ajoute alors :

- 1) Quelques cristaux de CaCl_2 anhydre ;
- 2) De l'eau bouillie afin de la désaérer ;
- 3) De l'eau distillée ;
- 4) De l'eau salée.

■ On bouche les deux premiers tubes, plus légèrement les deux autres. La corrosion étant toujours lente, on laisse reposer les tubes pendant au moins 24h, avant d'examiner leur contenu.

■ On constate que le 1^{er} clou est inattaqué ; en revanche, des traces brunes de rouille sont visibles sur les autres. La quantité de rouille formée croît lorsque l'on passe du 2nd au 3^{ème} et du 3^{ème} au 4^{ème}.

Q/ Quelles sont les facteurs favorisant la corrosion ?



◆ 2) Corrosion uniforme

- On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution sous forme de cation, soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.
- La facilité thermodynamique de corrosion d'un métal donné en fonction du pH est bien visualisée par le diagramme E-pH ; la corrosion étant un phénomène étalé dans le temps, les concentrations des espèces métalliques produites sont généralement faibles. Les concentrations de travail sont généralement de l'ordre de $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$.
- Par ailleurs, l'expérience montre que les solides formés sont le plus souvent des oxydes car ils sont plus stables que les hydroxydes. Dans le cas du fer, l'oxyde Fe_2O_3 apparaît à la place de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

◆ Document 3 : Diagramme E-pH du fer pour la corrosion

◆ 1) Données

▣ Celles-ci concernent les différentes espèces.

• **Différentes espèces :**

Au n.o = 0 : Fe(s) ;

Au n.o = + II : Fe²⁺ ;

Au n.o = + III : Fe³⁺, et le pp Fe₂O₃ ;

• **Constantes thermodynamiques :**

$E_1^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

$2\text{Fe}^{3+} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6\text{H}_3\text{O}^+$,

de constante $K_1 = h^6/[\text{Fe}^{3+}]^2$, avec $\text{p}K_1 = -1,44$.

▣ On **choisit la convention sur la concentration totale :**

$C_{\text{tra}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour tout ion.

◆ 2) Domaine de Prédominance

■ Lorsque plusieurs espèces au même degré d'oxydation existent, il convient de déterminer leur DP, la variable étant le pH.

DP des espèces au n.o + III, c'est-à-dire Fe^{3+} et Fe_2O_3

• Calculons le pH de pp de Fe_2O_3 :

1) Pour cela, écrire l'équation de pp, c'est-à-dire l'équilibre de constante K_{s1} :

2) En déduire la valeur du pH :

3) En déduire les expressions de $[\text{Fe}^{3+}]$ selon la valeur du pH :

4) En résumé, représenter le DP du fer au n.o + III :

◆ 3) Diagramme E-pH

▀ Les n.o à étudier étant 0, II et III, nous allons étudier les couples rédox II/0 et III/II (le couple III/0 n'a pas, à priori, à être étudié).

Couple II/0

1) Écrire l'équation électronique correspondante ainsi que la formule de Nernst en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} :

2) Donner l'expression de E :

Couple III/II

1) Écrire l'équation électronique correspondante ainsi que la formule de Nernst en fonction de la concentration en ions Fe^{3+} :

2) Donner l'expression de E , en donnant à $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ la valeur relative au DP déterminé précédemment.

Vérifier, la continuité du potentiel :

■ On constate un problème, puisque pour $\text{pH} > 1,8$, les droites d'équation :
 $E = -0,62$ et $E = 1,09 - 0,18\text{pH}$ vont se couper à la valeur de $\text{pH} = 9,5$!

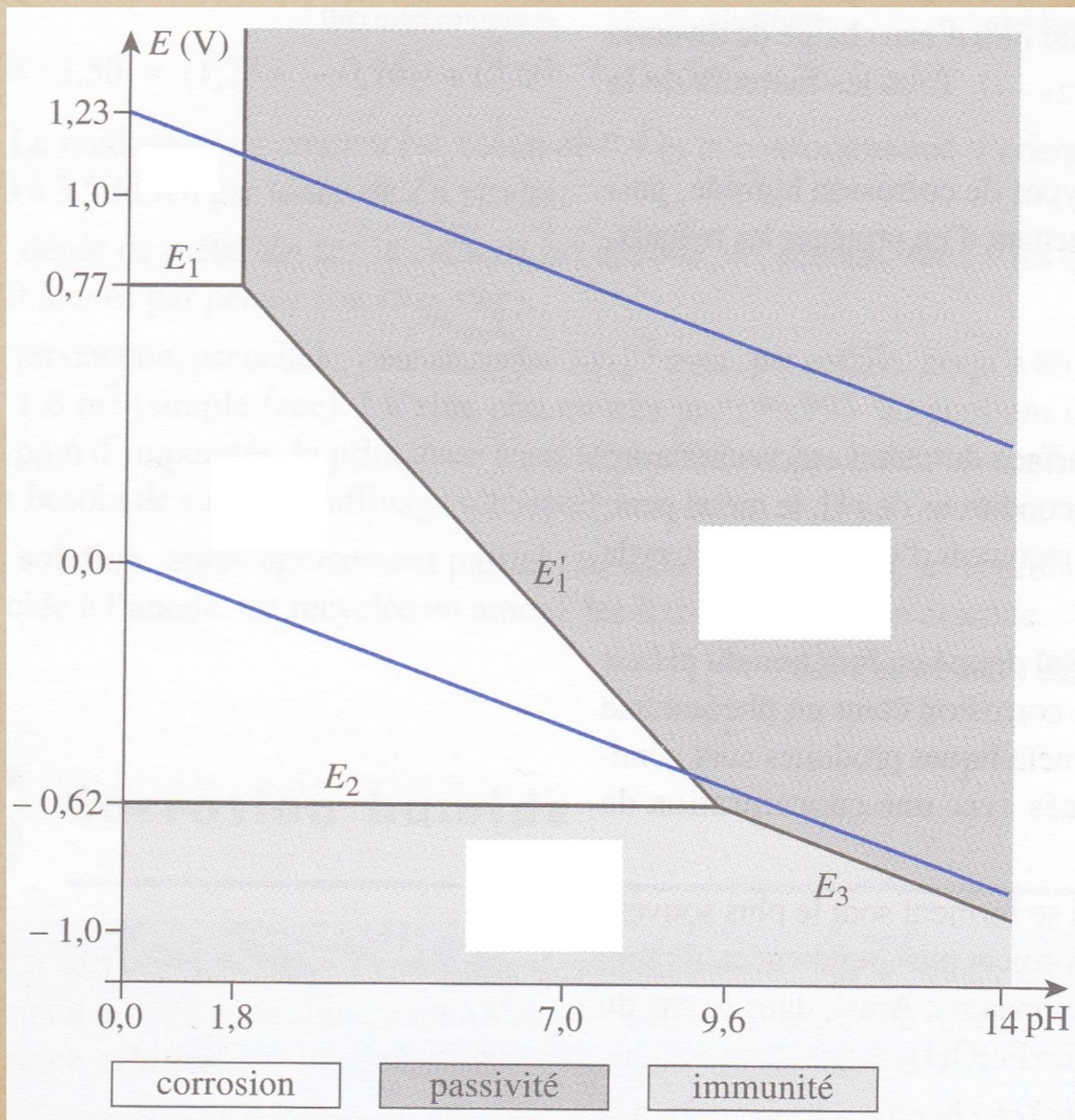
3) Étudier alors le couple III/O pour $\text{pH} \geq 9,5$: Écrire l'équation électronique correspondante ainsi que la formule de Nernst en fonction de la concentration en ions Fe^{3+} :

4) Donner l'expression de E , en donnant à $[\text{Fe}^{3+}]$ la valeur relative au DP déterminé précédemment.

Vérifier, la continuité du potentiel :

On obtient le diagramme E-pH du fer ci-dessous.

5) Indiquer sur le diagramme, les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les domaines d'existence des solides Fe et Fe_2O_3 .



◆ 4) Conclusion

■ Sur le diagramme obtenu, chacune des espèces considérées possède un dp, mais les ions Fe^{2+} ont tendance à se dismuter en milieu basique.

1) Que montre le diagramme E-pH de l'eau en ce qui concerne le fer métal pour cette concentration de tracé très faible ?

2) Comment est le métal fer dans la zone d'existence de Fe_2O_3 (lorsqu'il est sous la forme Fe_2O_3) par rapport à l'eau ? Expliquer.

■ Ce phénomène est assez général :

On peut souvent définir, sur le diagramme E-pH d'un élément métallique, trois domaines :

■ Le domaine d'**immunité** où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine ;

■ Le domaine de **corrosion** où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal ;

■ Le domaine de **passivité** où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.