

1 Introduction

- ☆ Stabilité eau de Javel
- ☆ Corrosion des métaux
- ☆ Hydrométallurgie : exemple du raffinement du zinc à partir d'un minerais de Blende ZnS (cf chapitre cristallographie)

Définition 1 - Diagrammes potentiel-pH (appelé aussi diagrammes de Pourbaix)

Diagramme représentant les domaines de prédominance ou d'existence entre plusieurs espèces chimiques provenant d'un même élément dans une solution de potentiel et de pH donné.

Remarques :

1. La notion de pH indique que les espèces chimiques étudiées se trouvent en solution aqueuse et indique la présence de réactions acido-basiques (réactions de complexation et de précipitation incluses) entre espèces chimiques provenant d'un même élément. La notion de potentiel indique la présence de réactions d'oxydoréduction.
2. Les domaines étudiés correspondent à des **domaines de stabilité thermodynamique**¹. Une espèce chimique peut être instable dans l'eau d'un point de vue thermodynamique mais mettre un temps long à réagir : on parle de **blocage cinétique** lorsque une réaction favorable thermodynamiquement ne se produit pas sur la durée d'une expérience. L'aspect **cinétique** (cf chapitre cinétique chimique) n'est pas pris en compte dans ce chapitre, il sera abordé en deuxième année.
3. Les diagrammes potentiel-pH font partie des diagrammes potentiel-pL où L désigne un ligand et pL relié à la concentration de ce ligand ($pL = -\log_{10}([L]_{eq}/C^\circ)$ où l'indice *eq* indique que la concentration est déterminée à l'équilibre thermodynamique). La méthode de lecture du diagramme potentiel-pH peut être appliquée aux diagrammes potentiel-pL.

Propriété 1 - relation barycentrique

Soit trois espèces dérivant d'une même espèce M notées M_1 , M_2 et M_3 , et ayant respectivement un nombre d'oxydation a, b et c. Les 3 potentiels standards des couples oxydant-réducteurs faisant intervenir ces espèces sont liés par la relation barycentrique :

$$(c - a)E_{M_3/M_1}^\circ = (c - b)E_{M_3/M_2}^\circ + (b - a)E_{M_2/M_1}^\circ$$

Démonstration : cf deuxième année, enthalpie libre standard de réaction d'un couple redox (dépend de E°) peut s'exprimer avec les deux autres (loi de Hess). Autre façon de procéder : combinaison linéaire judicieuse des différentes expressions du potentiel (écrire les relations de Nernst possibles) sachant que le potentiel de la solution est unique.

Exemple



Pour une solution aqueuse contenant des ions ferriques Fe^{3+} , ferreux Fe^{2+} et du fer sous forme solide, le potentiel de cette solution s'écrit de trois manières :

$$\begin{cases} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \\ E_{Fe^{3+}/Fe(s)} &= E_{Fe^{3+}/Fe(s)}^\circ + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{C^\circ} \right) \\ E_{Fe^{2+}/Fe(s)} &= E_{Fe^{2+}/Fe(s)}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^\circ} \right) \end{cases}$$

Le potentiel de la solution est unique : $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe(s)} = E_{Fe^{2+}/Fe(s)}$. Toute combinaison linéaire du type $aE_{Fe^{2+}/Fe(s)} + bE_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = (a + b)E_{Fe^{3+}/Fe(s)}$ est possible. Une combinaison linéaire judicieuse permet d'éliminer les termes dépendant des concentrations pour $a = 2$ et $b = 1$ ce qui permet d'avoir un lien entre les potentiels standards :

$$2E_{Fe^{2+}/Fe(s)}^\circ + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 3E_{Fe^{3+}/Fe(s)}^\circ$$

1. Une reformulation pratique de la définition pourrait être : si on attend un temps suffisamment long pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint pour une solution de potentiel et de pH donné contenant initialement une quantité donnée d'un élément chimique, alors l'espèce chimique sous laquelle apparaît cet élément en solution est donnée par son diagramme potentiel-pH.

2 Construction du diagramme

Méthode de construction et exemple

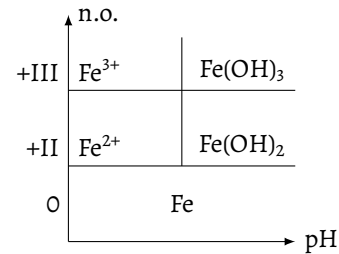
Méthode

- Commencer par faire un pré-classement de chaque espèce présente en fonction de leur nombre d'oxydation et de leur caractère acide ou basique (si l'espèce contient plus de "H" (resp. plus de "OH") qu'une autre au même nombre d'oxydation elle est acide (resp. basique)). On peut déjà voir apparaître le type de frontière (existence ou prédominance) à cette étape.
- Fixer une concentration et pression de tracé arbitraire (généralement donné en exercice). On fixe généralement $C_{\text{tracé}}$ entre $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et $P_{\text{tracé}}$ souvent à 1 bar.
- Identifier et écrire les réactions acido-basiques (précipitation et complexation incluses). Placer sur le pré-classement les frontières verticales : les positions seront liées à la constante d'acidité, le produit de solubilité ou constante de complexation. Ne pas oublier la dépendance en la concentration de tracé si nécessaire ($pC_{\text{tracé}}$).
- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction et potentiels de Nernst associés **aux frontières**. Les potentiels indépendants du pH (ou pOH) donne des frontières horizontales.

▲ Les 1/2 équations rédox sont à écrire en milieu acide : remplacer les hydroxydes par de l'eau et autant d'eau par des ions oxoniums si nécessaire.
- Tracer dans l'ordre les frontières verticales, horizontales puis le reste. Les frontières étant continues, il n'est pas utile de connaître la valeur de tous les potentiels standards.

Exemple

- Pour la liste des espèces Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , voici le pré-classement :



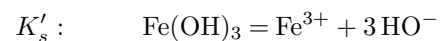
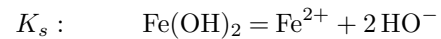
- On fixe arbitrairement $C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Comme il n'y a pas d'espèces sous forme gazeuses dans cet exemple, il est inutile de fixer la pression de tracé. La somme des concentrations des espèces en solution aqueuse est donc fixée à $C_{\text{tracé}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$. **À la frontière** entre les deux espèces solubles, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. Pour les frontières d'existence il faudra faire l'hypothèse $[\text{Fe}^{2+}] \gg$ ou $\ll [\text{Fe}^{3+}]$ pour simplifier.

- pH frontière du couple $\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe}^{3+}$:

$$pH = \frac{1}{3} (pC_{\text{tracé}} - pK'_s) + pK_e$$

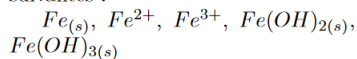
pH frontière du couple $\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe}^{2+}$:

$$pH = \frac{1}{2} (pC_{\text{tracé}} - pK_s) + pK_e$$



Id.	Couple	1/2 équation rédox	Potentiel de Nernst
0	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	pas visible	pas visible
1	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	$E_1 = E_1^\circ$
2	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	$E_2 = E_2^\circ + 0,06pC_{\text{tracé}}$
3	$\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe(OH)}_2$	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3 + e^- + \text{H}^+$	$E_3 = E_3^\circ - 0,06pH$
4	$\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe}$	$\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}^+$	$E_4 = E_4^\circ - 0,06pH$
5	$\text{Fe(OH)}_3 / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3 + e^- + 3 \text{H}^+$	$E_5 = E_5^\circ - 0,18pH$
6	$\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe}^{3+}$	pas visible (tracer frontière verticales avant)	-

On considère le fer sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

On prendra $c_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On précise : à 298K.

- $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$;
- $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$;
- Pour $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$, $pK_s = 15,1$;
- Pour $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, $pK'_s = 37,0$.

Afin de se faire une idée de l'allure d'un diagramme E-pH, nous présentons directement celui du fer avant de détailler sa construction.

-

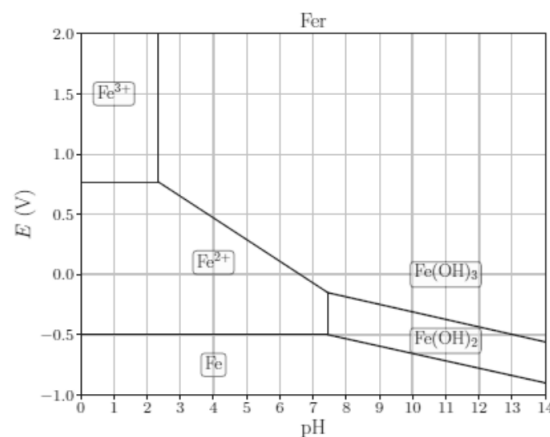
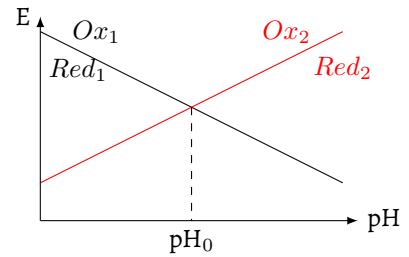


FIGURE 4 – Diagramme E-pH du fer.

3 Superposition des diagrammes

En superposant le diagramme E-pH d'une espèce chimique d'intérêt avec une autre, il est possible de vérifier la stabilité thermodynamique de cette en présence de l'autre.

- Pour $\text{pH} < \text{pH}_0$: les domaines Ox_1 et Red_2 sont disjoints, la réaction à lieu entre ces deux espèces si elles sont présentes.
- Pour $\text{pH} > \text{pH}_0$: les domaines Ox_2 et Red_1 sont disjoints, la réaction à lieu entre ces deux espèces si elles sont présentes.



En superposant le diagramme E-pH du fer à celui de l'eau, nous pouvons constater que les domaines de stabilité du fer et de l'eau sont disjoints : l'introduction de fer dans l'eau conduit à une réaction d'oxydoréduction.

Remarque : l'aspect prédictif du diagramme est limité à l'aspect thermodynamiquement favorable, l'aspect cinétique n'étant pas pris en compte. Par exemple, à $\text{pH} = 0$, le blocage cinétique de l'eau étend son domaine de stabilité sur 2V environ (de -0,2 V et 1,83 V au lieu de 0 V à 1,23 V).

Exercice 12.1

Tracer le diagramme E-pH de l'eau.

Exercice 12.2

On traitera dans cet exercice le zinc et ses oxydes (4 espèces à considérer : Zn , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$).

1. Justifier le fait que le diagramme E-pH du zinc fasse apparaître des frontières verticales. Justifier le fait que le diagramme E-pH de l'eau n'en fasse pas apparaître.
2. Tracer l'allure du diagramme potentiel-pH du zinc en indiquant les pentes des frontières lorsqu'elles ne sont pas verticales et les données manquantes.
3. Prévoir la réactivité d'une eau oxygénée avec le zinc par une superposition des diagrammes E-pH.

On appelle domaine d'**immunité** le domaine de stabilité thermodynamique d'un métal, domaine de **corrosion** le domaine où le métal est oxydé en une forme soluble dans l'eau et domaine de **passivation** le domaine où le métal est oxydé en une forme solide recouvrant et protégeant le métal d'une attaque en profondeur.

4. Attribuer aux différents domaines de stabilité thermodynamique du zinc les termes "corrosion", "passivation" et "immunité".

4 Dismutation

Les frontières de deux couples redox faisant intervenir une espèce identique ne peuvent pas se croiser. Le tracé résultant du croisement fera intervenir une nouvelle 1/2 équation dû à la dismutation de l'espèce chimique commune aux deux couples. L'écart du nombre d'oxydation sera plus important entre les espèces produites par dismutation qu'entre les couples redox initiaux.

Exemple



Dismutation du triiode en iodure et iodate.

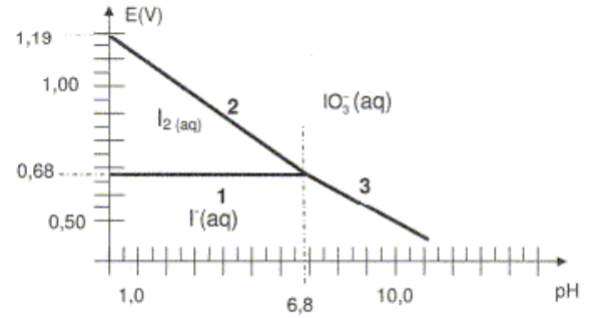
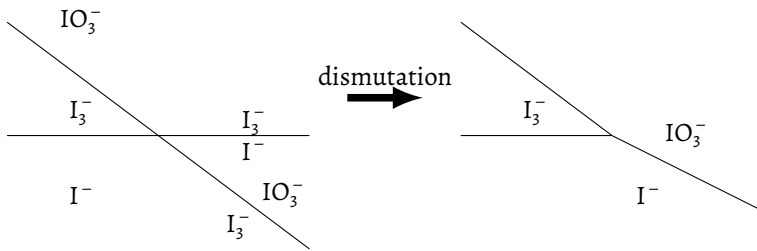


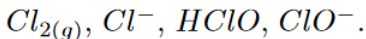
Diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode en solution aqueuse
Concentration de trace : $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Convention de frontière de prédominance : égalité en atomes

Exemple



Dismutation du dichlore en acide hypochloreux et chlorure.

On considère le chlore sous les formes suivantes :



Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

On prendra $c_{tra} = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $p_{tra} = 1,0 \text{ bar}$.

On précise : à 298K .

- $E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_{2(g)}} = E_2^\circ = 1,63 \text{ V}$;
- $E^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-} = E_1^\circ = 1,31 \text{ V}$;
- $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$;

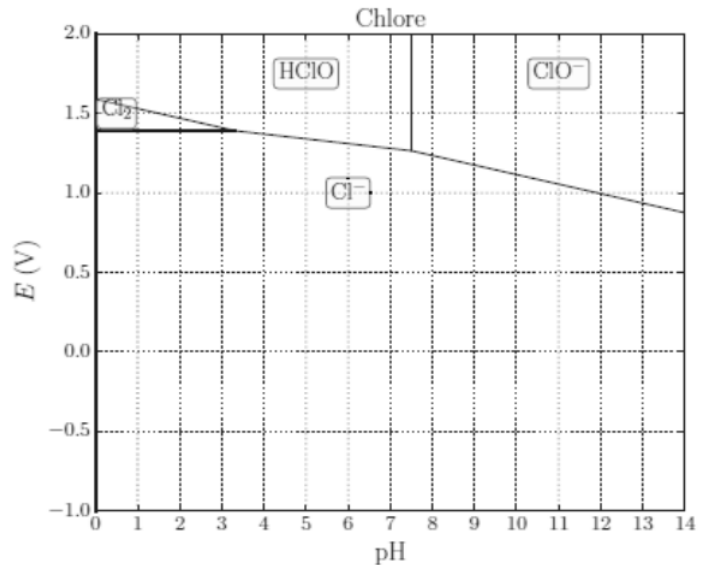


FIGURE 5 – Diagramme E-pH du chlore.

5 Anode sacrificielle

cfTD