



CHAPITRE I6

CONSTRUCTION ET UTILISATION DES DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

Le but de ce chapitre est de proposer la mise en place de l'outil thermodynamique permettant de prévoir le sens des réactions électrochimiques, en l'absence de toute contrainte cinétique. Ainsi nous pourrons :

- *visualiser rapidement, du moins dans une certaine mesure, l'influence du pH (ou d'une autre variable de contrainte conditionnant la composition du système – comme le « pL » en présence de complexes) sur la stabilité relative des différentes espèces oxydo-réductrices issues d'un élément chimique,*
- *prévoir a priori le sens d'une réaction d'oxydoréduction dans des conditions à peu près quelconques.*

Nous étudierons les diagrammes E-pH du zinc, du cuivre et du fer, conformément aux indications du programme. Nous envisagerons successivement la construction puis l'utilisation de ces diagrammes.

Seul l'aspect thermodynamique simplifié des réactions d'oxydoréduction est ici envisagé. Toute conclusion, rappelons-le, risque d'être nuancée, sinon infirmée par des considérations d'origine cinétique.

1. INFLUENCE DU pH SUR LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

1.1. Mise en évidence

Le pH peut agir de différentes façons sur les transformations d'oxydoréduction :

- en intervenant explicitement dans l'équation de réaction,
- par changement de l'espèce à caractère acide ou basique impliquée dans la transformation chimique.

Exemple d'intervention explicite du pH

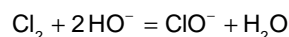
Étudions par exemple la dissolution du dichlore dans l'eau, à la température ambiante de 25°C. Nous n'observons qu'une dissolution partielle – la solubilité du dichlore dans l'eau pure est de l'ordre de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cependant la dispersion des molécules de dichlore n'est pas le seul phénomène observé : les espèces détectées en solution, en concentration notable (espèces prépondérantes) sont des molécules de dichlore solvatées, de l'acide hypochloreux de formule ClOH, des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ et des ions chlorure Cl^- . La solution aqueuse ainsi obtenue, appelée communément « eau de chlore », possède un caractère fortement oxydant, mais n'est pas thermodynamiquement stable (ceci dit, la réaction d'oxydation de l'eau est suffisamment lente pour que nous puissions la négliger, sur une durée d'expérience relativement faible).

Nous pouvons dès lors modéliser la formation de l'eau de chlore par la dispersion dans l'eau des molécules de dichlore, couplée à l'équation de dismutation du dichlore dissous :



Par ailleurs, si nous imposons le pH de la solution par l'intermédiaire d'un tampon de pH, nous observons qu'à partir d'une certaine valeur du pH, dépendant fortement de la concentration totale en élément chlore, les molécules de dichlore disparaissent pratiquement de la solution, ce que nous pouvons traduire par le fait que la réaction de dismutation est devenue totale.

NOTE : pour que l'équation précédente soit réellement représentative des phénomènes se déroulant en solution, il faut se limiter à un pH inférieur à 6. En effet, pour une valeur de pH supérieure à 8, l'acide hypochloreux est majoritairement sous forme d'ion hypochlorite ClO^- et les ions hydrogène ne font plus partie des espèces prépondérantes. L'équation de dismutation, mise en œuvre dans la préparation de l'eau de Javel, mélange équimolaire d'ions chlorure et hypochlorite, s'écrit alors sous la forme :



Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation complète de ces résultats.

Exemple de modification des espèces prépondérantes

Étudions le potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent, dont le pH peut librement varier. Le potentiel E_{Ag} est mesuré par rapport à une « électrode au sulfate mercureux », saturée en sulfate de potassium, plongeant également dans la solution argentique, mais protégée par une allonge (les ions sulfate de l'électrode de référence sont incompatibles avec les ions argent). La courbe $E_{\text{Ag}} = f(\text{pH})$ est représentée ci-après [figure I6.1].

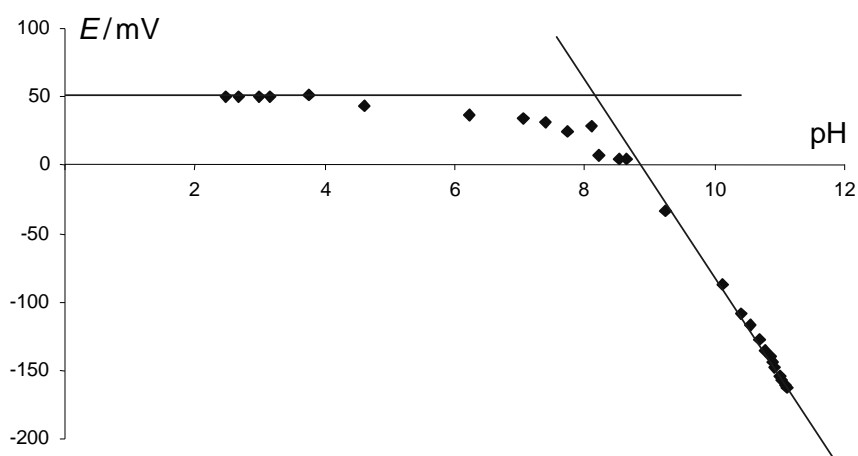


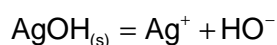
Figure I6.1 – Évolution du potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution d'ions argent, en fonction du pH de la solution

Au delà d'un pH voisin de 8, nous observons une évolution brutale du potentiel, associée à la précipitation d'un solide que nous assimilons à de l'hydroxyde d'argent, de formule stœchiométrique AgOH . Compte tenu de la précipitation de ce composé, la concentration en ions argent est fixée par la valeur du pH de la solution par la relation :

$$c_{\text{Ag}^+} = K_s \cdot \frac{(c^\circ)^2}{c_{\text{HO}^-}}$$

- NOTATIONS : dans la suite de ce chapitre, h représente le rapport – sans dimension – de la concentration molaire en ions $\text{H}^+(\text{aq})$ et de la concentration de référence c° et ω l'expression $c_{\text{HO}^-} / c^\circ$.

Dans cette expression, K_s désigne le « produit de solubilité » de l'hydroxyde d'argent, constante d'équilibre de l'équation de dissolution du solide avec dispersion des ions, pour laquelle nous prenons la valeur $K_s = 1,0 \times 10^{-8}$:



Au delà d'une certaine valeur (notée pH_0) du pH, fixée arbitrairement selon des conventions que nous étudierons plus loin dans ce chapitre et dépendant évidemment de la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde d'argent, nous pouvons considérer que la quantité de matière d'ions argent est négligeable devant la quantité de matière d'hydroxyde d'argent. Ainsi, l'espèce représentative de l'argent(I) devient l'hydroxyde d'argent.

Pour un pH strictement inférieur à pH_0 , l'hydroxyde d'argent ne peut précipiter et le seul couple oxydoréducteur mis en jeu est Ag^+/Ag . Au delà de cette valeur, les ions Ag^+ et l'hydroxyde d'argent sont en équilibre thermodynamique et le potentiel de l'électrode d'argent prend une valeur parfaitement déterminée. Nous pouvons écrire que le potentiel de l'électrode d'argent est égal au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple AgOH/Ag ou à celui du couple Ag^+/Ag , ce qui nous donne deux formulations possibles pour, bien entendu, la même valeur du potentiel.

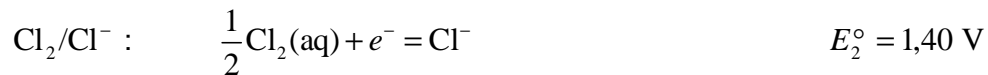
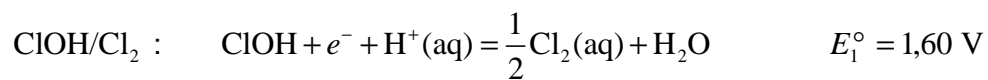
1.2. Étude thermodynamique de l'influence du pH

Dismutation du dichlore en solution aqueuse

Modélisation

Revenons sur la première situation étudiée dans la sous-section précédente. Étudier le sens de la réaction revient à déterminer le signe de l'affinité chimique correspondante ou, ce qui revient au même, comparer les valeurs des deux potentiels thermodynamiques d'oxydoréduction des deux couples intervenant dans l'équation de réaction.

Les couples oxydoréducteurs mis en jeu sont les suivants (les données thermodynamiques sont fournies à la température de 298 K et arrondies) :



Plaçons-nous en solution diluée, ce qui permet d'assimiler l'activité des solutés au rapport de leur concentration molaire à la concentration standard c° . Les potentiels thermodynamiques d'oxydoréduction sont donnés par les expressions ci-après :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{c_{\text{ClOH}} \cdot h}{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^\circ}} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^\circ}}{c_{\text{Cl}^-}}$$

L'usage est d'utiliser le logarithme décimal à la place du logarithme népérien, afin de faire apparaître le pH de la solution. Nous obtenons pour les potentiels d'oxydoréduction les expressions suivantes :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \log \frac{c_{\text{ClOH}}}{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^\circ}} - \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \text{pH} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{2,3 RT}{\mathcal{F}} \log \frac{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^\circ}}{c_{\text{Cl}^-}}$$

À la température de 298 K, la valeur du rapport $\alpha = 2,3 RT / \mathcal{F}$ est égale à 0,0591 V. Compte tenu des approximations que nous faisons systématiquement, notamment de prendre égaux à l'unité les coefficients d'activité, nous adoptons pour ce terme la valeur $\alpha = 0,060 \text{ V}$.

Principe de l'étude

Ce qui nous intéresse dans cette étude est l'influence du pH sur l'évolution du système. Nous allons donc fixer *arbitrairement* les valeurs des concentrations de toutes les espèces, sauf celle des ions hydrogène qui constitue la *variable de contrainte*. Nous définissons alors des « potentiels conditionnels » E^{cd} , appelés encore « potentiels conventionnels » ou, plus traditionnellement, « potentiels apparents », qui sont les valeurs des potentiels thermodynamiques d'oxydoréduction dans des conditions arbitrairement choisies. Nous appelons « potentiel standard conditionnel », ou encore « potentiel standard apparent », noté E^{ocd} , la valeur du potentiel d'oxydoréduction lorsque le pH est nul et que les concentrations des autres espèces prennent les valeurs choisies. Le potentiel conditionnel du couple Cl_2/Cl^- , manifestement indépendant du pH, et le potentiel conditionnel du couple ClOH/Cl_2 ont les expressions suivantes :

$$E_2^{\text{cd}} = E_2^{\circ \text{cd}} \quad \text{avec } E_2^{\circ \text{cd}} = E_2^{\circ} + \alpha \log \frac{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^{\circ}}}{c_{\text{Cl}^-}}$$

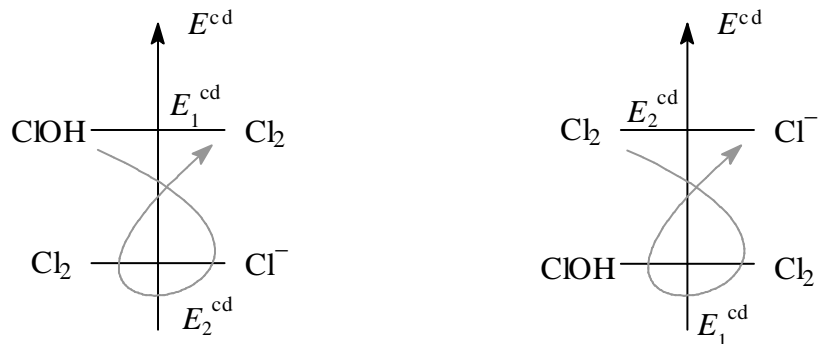
$$E_1^{\text{cd}} = E_1^{\circ \text{cd}} - \alpha \cdot \text{pH} \quad \text{avec } E_1^{\circ \text{cd}} = E_1^{\circ} + \alpha \log \frac{c_{\text{ClOH}}}{\sqrt{c_{\text{Cl}_2} \cdot c^{\circ}}}$$

Par exemple, et pour simplifier les calculs, choisissons les valeurs de toutes les concentrations égales à $c^{\circ}/100$. Les expressions numériques des potentiels conditionnels sont alors les suivantes :

$$E_1^{\text{cd}} / \text{V} = 1,54 - 0,060 \text{ pH} \quad E_2^{\text{cd}} = 1,46 \text{ V}$$

Les deux potentiels conditionnels sont égaux si le pH prend la valeur $\text{pH}_{\text{lim}} = 1,33$. Si le pH est inférieur à cette valeur critique, nous avons $E_2^{\text{cd}} < E_1^{\text{cd}}$ et la réaction est favorable dans le sens (2) : le dichlore est « stable » vis à vis de la dismutation, ce que nous traduisons par le schéma de la figure I6.2.a.

En revanche, nous constatons que, si le pH est supérieur à la valeur limite précédemment calculée, nous avons $E_2^{\text{cd}} > E_1^{\text{cd}}$ et la réaction est favorable dans le sens (1) : le dichlore se dismute en solution aqueuse tamponnée, ce que nous traduisons par le schéma figure I6.2.b.



(a) : $\text{pH} < 1,33$: stabilité du dichlore

(b) : $\text{pH} > 1,33$: dismutation du dichlore

Figure I6.2 – Stabilité et dismutation du dichlore en solution selon le pH

Influence du pH sur le potentiel d'une électrode d'argent

Tant que le pH est inférieur au pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'argent, déterminé par la valeur du « produit de solubilité » de ce solide et par la valeur de la concentration initiale en ions Ag^+ , les seules espèces en présence sont l'argent métallique et les ions argent.

Le potentiel de l'électrode d'argent est assimilé au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple Ag^+/Ag . Son expression, avec les approximations d'usage, est la suivante :

$$E_{\text{Ag}} = E^{\circ} + \alpha \log \frac{c_{\text{Ag}^+}}{c^{\circ}}$$

La concentration en ions argent est fixée (si nous pouvons négliger la variation de volume de la solution) à une valeur que nous choisissons arbitrairement, par exemple $c^0/100$. Sachant que la valeur du potentiel standard du couple Ag^+/Ag est égale à 0,80 V, le potentiel conditionnel s'écrit alors, sous forme numérique : $E_{\text{Ag}}^{\text{cd}} = 0,68 \text{ V}$. Il est indépendant du pH de la solution.

Le potentiel de l'électrode de référence est voisin de 0,62 V et la tension aux bornes des deux électrodes est voisine de 60 mV, valeur comparable au résultat expérimental⁽¹⁾.

Dès que nous dépassons le pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'argent, la concentration en ions Ag^+ , imposée par la valeur du pH, est donnée par la relation suivante, où K_w désigne le « produit ionique de l'eau » :

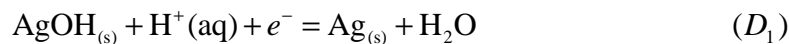
$$c_{\text{Ag}^+} = K_s \cdot \frac{c^0}{\omega} = K_s K_w^{-1} \cdot c^0 h$$

Nous obtenons l'expression du potentiel de l'électrode d'argent sous la forme :

$$E_{\text{Ag}} = E^0 + \alpha \log(K_s K_w^{-1} \cdot h) \text{ ou encore : } E_{\text{Ag}} = E^0 + \alpha \cdot (\text{p}K_w - \text{p}K_s) - \alpha \cdot \text{pH}$$

La courbe expérimentale montre la validité qualitative de notre raisonnement : au delà d'une certaine valeur du pH, la courbe $E_{\text{Ag}} = f(\text{pH})$ est bien une droite dont le coefficient directeur est voisin de $-\alpha$.

Au delà du pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'argent, nous pouvons envisager une autre méthode d'évaluation du potentiel de l'électrode d'argent. En effet, nous pouvons écrire qu'il prend la valeur du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple AgOH/Ag . La demi équation correspondante est la suivante :



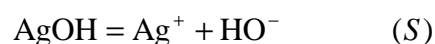
Le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{AgOH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

Avec les approximations usuelles, cette expression prend la forme suivante :

$$E = E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 - \alpha \cdot \text{pH}$$

La valeur du potentiel standard du couple AgOH/Ag s'obtient par la méthode exposée dans le chapitre 15. La demi-équation (D_1) est combinaison linéaire de la demi-équation (D), de l'équation de dissolution de l'hydroxyde d'argent (S) et de l'équation d'auto-protolyse de l'eau (W) :



Nous avons :

$$(D_1) = (D) + (S) - (W) \text{ donc } \Delta_{1/2} G_{(D_1)}^0 = \Delta_{1/2} G_{(D)}^0 + \Delta_r G_{(S)}^0 - \Delta_r G_{(W)}^0$$

⁽¹⁾ Les différences numériques sont atténuées lorsqu'il est tenu compte du fait que la solution n'est pas infiniment diluée.

Nous obtenons la relation : $-\mathcal{F} \cdot E_{\text{AgOH/Ag}}^{\circ} = -\mathcal{F} \cdot E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - RT \ln K_{(S)}^{\circ} + RT \ln K_{(W)}^{\circ}$

que nous transformons en $E_{\text{AgOH/Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{K_s}{K_w}$

Nous vérifions aisément l'unicité de l'expression du potentiel de l'électrode d'argent, dès que l'hydroxyde d'argent précipite.

Nous utiliserons très souvent cette dernière méthode pour obtenir le potentiel du couple car, fréquemment, nous n'aurons pas besoin de déterminer la valeur du potentiel standard. Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence les espèces prépondérantes.

1.3. Représentations graphiques

Plutôt que d'utiliser les représentations usuelles [figure I6.2], nous pouvons représenter les potentiels conditionnels dans un diagramme (E, pH). Ainsi, nous visualisons rapidement l'influence du pH sur le sens de la réaction de dismutation du dichlore [figure I6.3].

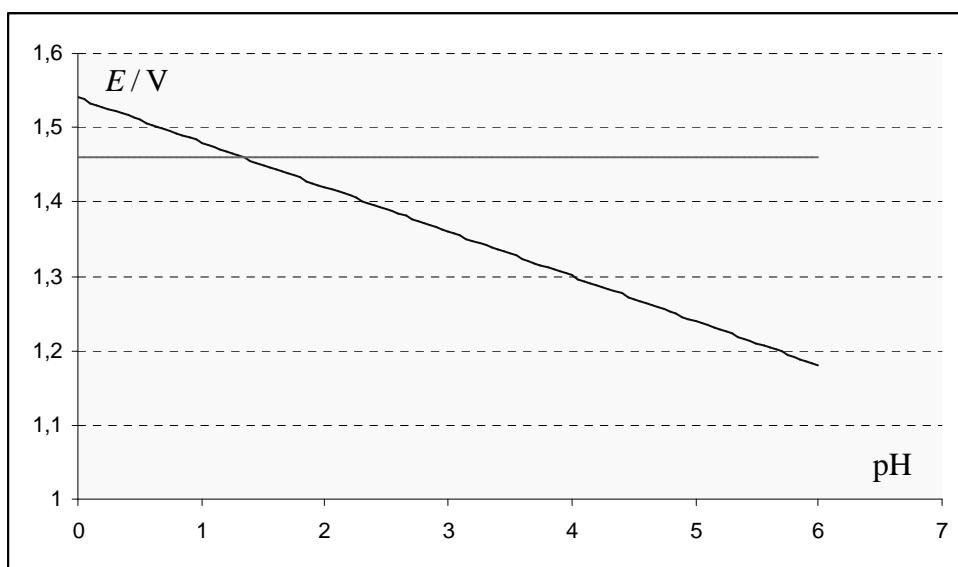


Figure I6.3 – Courbes $E = f(\text{pH})$ pour la dismutation du dichlore

Dans ce diagramme, seuls les points appartenant aux courbes ont une signification, puisque nous y représentons des fonctions numériques.

Il serait intéressant de construire une représentation graphique où nous pourrions visualiser des domaines de prédominance ou d'existence pour les différentes espèces contenant le même élément chimique, pouvant exister à différents degrés d'oxydation, dans une représentation bidimensionnelle faisant apparaître les deux variables de contrainte que sont le potentiel et le pH de la solution. Un tel graphe a été proposé par Marcel Pourbaix et porte le nom de « diagramme potentiel-pH ».

2. DIAGRAMME POTENTIEL-PH

À l'aide des moyens informatiques, par exemple d'un logiciel de calcul formel, il est possible de déterminer, dans un modèle de description donné, les valeurs des concentrations (ou des quantités de matière s'il s'agit d'espèces solides) de toutes les espèces présentes dans le système, en fonction du pH et du potentiel de la solution.

☞ Par exemple, HSC Chemistry™, sous Windows™

Nous nous contentons de déterminer les zones du plan (E, pH) dans lesquelles une espèce est en quantité nettement majoritaire. Pour cela, il nous faut définir des frontières pour ces zones, pour lesquelles nous imposons arbitrairement des conditions. Par ailleurs, la méthode de tracé doit être simple et rapide à mettre en œuvre, puisque des logiciels du commerce ☞ permettent d'obtenir ces représentations.

Nous mettons en application la méthode générale de construction sur les diagrammes potentiel-pH du zinc, du fer et du cuivre.

NOTE : il est possible de tracer des diagrammes analogues (E, pL) quand la variable de contrainte n'est pas le pH mais la concentration c_L d'une espèce complexante. Pour cela nous posons $\text{pL} = -\log(c_L/c^\circ)$



ATTENTION ! La construction et l'utilisation des diagrammes potentiel-pH reposent exclusivement sur la thermodynamique chimique. Elles impliquent aussi la seule considération des espèces choisies. Toutes les conclusions que nous pouvons formuler à l'aide d'un tel diagramme doivent impérativement être confrontées aux résultats expérimentaux et être nuancées, sinon parfois infirmées par des considérations d'origine cinétique.

2.1. Délimitation des zones de prédominance relative

Les zones de prédominance relative (ou d'existence, pour des espèces insolubles dans l'eau) de deux espèces A et B contenant le même élément chimique sont limitées par des frontières, sur lesquelles nous écrivons :

- d'une part une condition d'équilibre thermodynamique,
- d'autre part, éventuellement, une condition *arbitraire* portant sur les concentrations d'une ou des deux espèces solubles.

Nous devons donc définir des *conventions de tracé*, qui font l'objet de la sous-section suivante.

2.2. Conventions de tracé

Conventions générales

La température est fixée et égale, en général, à 298 K. Le coefficient $\alpha = 2,3RT/F$ est pris égal à 0,060 V. Les activités des espèces solubles sont assimilées au rapport de leur concentration molaire à la concentration de référence c° . Les activités des gaz et des espèces insolubles sont, pour simplifier les calculs, systématiquement prises égales à 1 (ce qui ne correspond pas à aux conditions réelles, notamment pour le dioxygène atmosphérique, mais ne change pas grand-chose à l'allure des courbes).

Concentration de tracé

⚠ Cette valeur est proche de la concentration des solutions utilisées en analyse.

La concentration totale en élément dans le système est arbitrairement fixée à une valeur c_T appelée *concentration de tracé*. Sa valeur est souvent prise égale à 0,10 ou 0,010 mol·L⁻¹ ⚠ mais les électrochimistes utilisent souvent, pour l'étude des phénomènes de corrosion, la valeur $c_T = 1,0 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹.

Par exemple, dans le tracé du diagramme potentiel-pH du chlore en solution aqueuse, nous considérons le dichlore dissous, l'acide hypochloreux ainsi que les ions chlorure et hypochlorite. La concentration totale en élément chlore est définie par la relation :

$$c_T = c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{ClOH}} + c_{\text{ClO}^-} + 2c_{\text{Cl}_2}$$

Conventions de frontière

Sur la frontière séparant deux domaines de prédominance relative d'espèces solubles ou délimitant le domaine d'existence d'une espèce insoluble vis-à-vis d'une espèce soluble, nous écrivons les deux conditions suivantes.

Condition d'équilibre thermodynamique

Deux cas se présentent :

- si les deux espèces considérées contiennent l'élément étudié au même degré d'oxydation, nous écrivons sur la frontière que l'équilibre thermodynamique est établi entre elles, sous la forme :
 - $\Pi^f = K_A$ s'il s'agit d'un équilibre entre deux espèces appartenant à un couple acide base,
 - $\Pi^f = K_s$ s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce soluble et une espèce insoluble,
 - $\Pi^f = K^\circ$ s'il s'agit d'un équilibre entre un ion libre et un ion complexe ou entre deux complexes successifs.
- S'il s'agit de deux espèces contenant l'élément chimique à deux degrés d'oxydation différents, nous écrivons que, sur la frontière, le potentiel de la solution est égal au potentiel thermodynamique du couple oxydoréducteur mis en jeu : $E^f = E_{\text{Nernst}}^{\text{couple}}$

Prenons l'exemple simple du diagramme potentiel-pH simplifié du fer et de la frontière séparant les domaines de prédominance relative des ions Fe³⁺(aq) et Fe²⁺(aq), que nous notons, pour simplifier, Fe³⁺ et Fe²⁺. Sur la frontière, nous écrivons que le potentiel (appelé « potentiel frontière » et noté E^f) est donné par la relation de Nernst :

$$E^f = E^\circ + \alpha \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad \text{où } E^\circ \text{ désigne le potentiel standard du couple mis en jeu.}$$

Condition (éventuelle) sur les concentrations

Il apparaît trois situations :

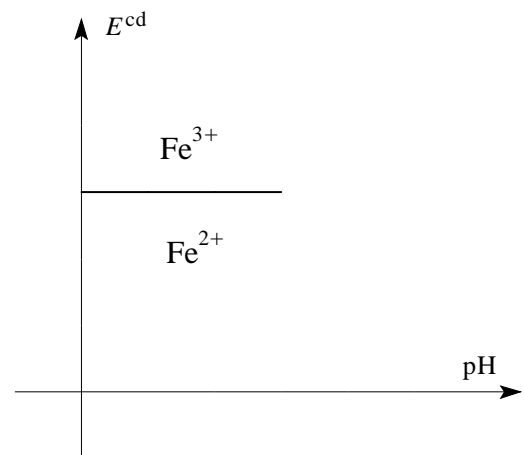
- *frontière séparant les domaines de prédominance relative de deux espèces solubles :*

Nous écrivons *l'égalité des concentrations en élément* dans chaque espèce. Par exemple, dans le diagramme potentiel-pH du chlore, sur la frontière entre les

domaines de prédominance relative du dichlore dissous et des ions chlorure, nous avons : $c_{\text{Cl}^-} = 2 c_{\text{Cl}_2}$

Pour l'exemple précédent du fer, nous écrivons simplement l'égalité des concentrations des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sur la droite frontière. L'équation de cette dernière est par conséquent : $E^f = E^\circ$

Il est clair qu'un point du plan (E , pH) situé au-dessus de la frontière est caractérisé par une concentration en ions Fe^{3+} supérieure à celle des ions Fe^{2+} . La zone du plan situé au-dessus de la frontière est donc la zone de prédominance relative des ions Fe^{3+} , donc de l'espèce engagée dans le couple étudié qui est la plus oxydée.



- REMARQUE : dans certains cas, pour aller plus vite, nous écrivons simplement l'égalité des concentrations molaires des deux espèces. L'équation de la frontière sera certes légèrement modifiée, mais nous verrons plus loin que cela n'a que très peu d'importance.

- frontière entre le domaine de prédominance d'une espèce soluble et le domaine d'existence d'une espèce insoluble :

Nous écrivons que la concentration en élément présent sous forme soluble est égale à la concentration de tracé. Cela revient à dire qu'une trace de l'espèce insoluble existe, quantité suffisante pour que son activité soit définie et égale à 1, mais négligeable devant la quantité de matière d'élément sous forme soluble.

Comme précédemment, la zone du plan située au-dessus de la frontière est la zone où prédomine (ou existe, selon les cas) l'espèce la plus oxydée.

- frontière entre le domaine de prédominance d'une espèce soluble et celui d'une espèce gazeuse

Nous écrivons que la concentration en élément présent sous forme soluble est égale à la concentration de tracé.

En outre, la fugacité du gaz prend la valeur p° de la pression standard.

En ce qui concerne la frontière séparant les zones d'existence de deux espèces insolubles, il n'y a aucune condition supplémentaire à écrire puisque les activités des deux espèces sont prises égales à 1 et que leurs quantités de matière n'interviennent en aucune façon dans l'expression du potentiel thermodynamique du couple correspondant.

- REMARQUE : se pose parfois le problème du « raccordement » des droites frontières ainsi obtenues, lorsque les conventions de frontière ne sont pas compatibles. Nous verrons dans l'étude pratique comment nous résolvons ce problème éventuel.

2.3. Méthode pratique de tracé

Pour que l'étude aboutisse rapidement au tracé du diagramme et à la visualisation

des espèces prépondérantes dans les différentes zones délimitées par les frontières, il nous faut procéder de manière ordonnée. La méthode va être exposée sur les exemples du zinc puis du fer.

Recensement des espèces envisagées

Il convient dans un premier temps de recenser les espèces que nous ferons apparaître sur le diagramme et de relever les valeurs des grandeurs thermodynamiques correspondantes, potentiels standard et constantes d'équilibre.



ATTENTION ! Cette étape de modélisation est cruciale. L'incohérence entre prévision et résultats expérimentaux, quand elle n'est pas due à l'absence de prise en compte des phénomènes d'origine cinétique, est souvent liée à un mauvais choix des espèces, en particulier des composés insolubles, oxydes ou hydroxydes métalliques notamment.

Étude des espèces pour un degré d'oxydation donné

Pour une valeur donnée du degré d'oxydation de l'élément, nous recherchons par exemple, les domaines d'existence des hydroxydes métalliques, les domaines de prédominance relative des différents complexes envisageables, etc.

Ceci fait, nous déterminons, dans les différents domaines de pH mis en évidence, les espèces représentatives des différents degrés d'oxydation recensés.

Tracé du diagramme

Nous traçons ensuite les différentes frontières séparant les zones de prédominance relative pour deux espèces solubles (et d'existence des espèces insolubles) et nous indiquons les espèces stables dans les domaines délimités, de façon à définir les zones de prédominance ou d'existence d'une espèce chimique.

Comme nous allons le montrer sur quelques exemples, il convient d'opérer avec méthode sous peine de se perdre dans un fouillis inextricable de segments de droite enchevêtrés.

Comme nous l'y invite le programme officiel, nous nous intéressons successivement aux diagrammes simplifiés du zinc (deux degrés d'oxydation), du fer (trois degrés d'oxydation, sans dismutation du degré intermédiaire) et du cuivre (trois degrés d'oxydation, avec dismutation du degré intermédiaire dans certaines conditions de pH). D'autres situations sont abordées en exercice.

3. EXEMPLE DU ZINC EN SOLUTION AQUEUSE

Le zinc est un métal couramment utilisé dans la lutte contre la corrosion humide des pièces métalliques. Son numéro atomique ($Z=30$) le place dans la quatrième période de la classification de MENDELEIEV, à la fin de la série des métaux de transition. Néanmoins, il n'est pas considéré comme un métal de transition à part entière puisque le niveau $3d$ est complètement peuplé et que le zinc n'existe à l'état oxydé que sous un seul degré d'oxydation, le degré II.

3.1. Données thermodynamiques

Nous limitons l'étude aux espèces suivantes :

- au degré d'oxydation 0 : le zinc métal Zn,
- au degré d'oxydation II :
 - les ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ notés Zn^{2+} ,
 - l'hydroxyde de zinc(II) solide noté $\text{Zn}(\text{OH})_2$, espèce amphotère soluble en milieux acide et basique,
 - l'ion tétrahydroxozincate(II) noté $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

D'autres espèces peuvent être envisagées (notamment le complexe soluble $\text{Zn}(\text{OH})_2$) mais l'étude montre qu'elles n'ont pas de domaine de prédominance dans les conditions de tracé usuellement choisies.

Les données thermodynamiques utiles sont rassemblées ci-après. Les valeurs numériques ont été arrondies.

- potentiel standard du couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: $E^\circ = -0,76 \text{ V}$
- produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc : $K_s = 1,0 \times 10^{-17}$
- constante globale de formation de l'ion $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$: $\beta_4 = 1,0 \times 10^{16}$

Conformément à l'usage, notons $[\text{HO}^-] = \omega c^\circ$ et $[\text{H}^+(\text{aq})] = h c^\circ$ les concentrations respectives en ions hydroxyde et en ions hydrogène.

Choisissons la valeur de la concentration de tracé : $c_T = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3.2. Diagramme de prédominance pour le zinc au degré +II

L'expérience montre que l'ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium à une solution acidifiée d'ions Zn^{2+} se traduit par l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de zinc (vers un pH voisin de 7) puis par la dissolution de celui-ci en milieu fortement basique.

Il convient donc d'étudier, pour une solution de concentration totale en élément zinc égale à $c_T = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde de zinc et les domaines de prédominance relative des ions Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

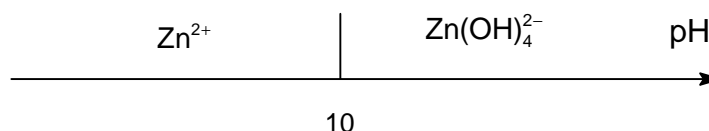
Domaines de prédominance relative des ions Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

Traduisons que les ions Zn^{2+} sont prédominants devant les ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$:

$$c_{\text{Zn}^{2+}} > c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$$

et reportons cette relation dans l'expression de la condition d'équilibre correspondante. Nous obtenons aisément : $\beta_4 \cdot \omega^4 > 1$ soit $\text{pH} < 10$.

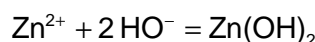
Le diagramme de prédominance relative des deux ions prend alors la forme ci-après :



Limites de l'existence de l'hydroxyde de zinc

Vis-à-vis des ions Zn^{2+}

L'expérience a montré que, lors de l'augmentation de pH d'une solution d'ions Zn^{2+} , le précipité d'hydroxyde de zinc apparaît à un pH voisin de la neutralité. En première approximation, nous pouvons considérer que, dans cette zone de pH, la concentration en ions $Zn(OH)_4^{2-}$ est négligeable devant celle des ions Zn^{2+} . L'équation de formation de l'hydroxyde de zinc s'écrit alors :



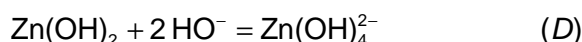
Lorsque la première trace de solide apparaît, nous pouvons écrire que l'affinité chimique de la réaction est nulle (l'équilibre est établi entre les trois constituants) ou, ce qui revient au même, que l'affinité chimique de la réaction opposée est nulle. Nous avons alors la relation :

$$\frac{c_{Zn^{2+}}}{c^\circ} \omega^2 = K_s \quad \text{avec} \quad c_{Zn^{2+}} = c_T$$

Tous calculs faits, nous obtenons $pH = 6,5$, valeur tout à fait en cohérence avec l'hypothèse faite en début de calcul (à ce pH, la concentration en ions $Zn(OH)_4^{2-}$ est environ 10^{-14} fois plus petite que celle des ions Zn^{2+} !)

Vis-à-vis des ions $Zn(OH)_4^{2-}$

Lors de la dissolution de l'hydroxyde de zinc en milieu fortement basique, nous négligeons la concentration des ions Zn^{2+} devant celle des ions $Zn(OH)_4^{2-}$. L'équation de dissolution, notée (D), est alors :



Calculons la valeur de la constante d'équilibre $K_{(D)}^\circ$. Nous constatons que (D) est combinaison linéaire des équations de dissolution (S) de l'hydroxyde de zinc et de formation (F) de l'ion $Zn(OH)_4^{2-}$:

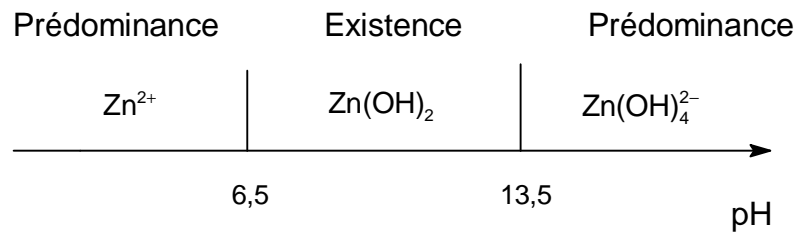
$$(D) = (F) + (S) \quad \text{ce qui entraîne la relation : } K_{(D)}^\circ = \beta_4 \cdot K_s$$

Lorsque la dernière trace d'hydroxyde de zinc disparaît, l'affinité chimique de la réaction est encore nulle et nous écrivons $\frac{c_{Zn(OH)_4^{2-}}}{c^\circ} \omega^{-2} = K_{(D)}^\circ$ avec $c_{Zn(OH)_4^{2-}} = c_T$

Tous calculs faits, nous obtenons $pH = 13,5$. À ce pH, il est tout à fait légitime de négliger la contribution des ions Zn^{2+} à la solubilité de l'élément zinc.

NOTE : il est clair qu'à cette valeur du pH, les corrections de non dilution infinie devraient être prises en compte et que la valeur calculée a toutes les chances d'être sensiblement différente d'une valeur expérimentale, elle-même difficile à obtenir précisément.

Le diagramme final de prédominance et d'existence des espèces, pour le zinc au degré d'oxydation II, est alors le suivant :



Nous pouvons aisément vérifier qu'entre pH 6,5 et 13,5 , l'essentiel de l'élément zinc est sous forme d'hydroxyde de zinc, les valeurs des concentrations en ions Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$ étant très faibles devant celle de la concentration de tracé.

3.3. Diagramme potentiel-pH du zinc

Il nous reste à établir l'équation de la frontière séparant les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces du zinc aux degrés d'oxydation 0 et II. Pour cela nous étudions le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple $Zn(II)/Zn(0)$ en fonction du pH, en utilisant les conventions de frontière indiquées dans la section précédente.

Quelle que soit la valeur du pH, il est donné par la relation de Nernst appliquée au couple Zn^{2+}/Zn , où l'activité du zinc est prise égale à 1 quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} \quad \text{soit} \quad E = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \log \frac{c_{Zn^{2+}}}{c^{\circ}}$$

Néanmoins, il est clair que dans les zones où l'ion Zn^{2+} n'est pas l'espèce représentative du zinc au degré d'oxydation II, la valeur de sa concentration ne peut être choisie arbitrairement et se révèle imposée par la valeur du pH de la solution.

Premier cas : $0 \leq pH < 6,5$

À pH < 6,5, le rapport $\frac{c_{Zn(OH)_4^{2-}}}{c_{Zn^{2+}}}$ est inférieur à 10^{-14}

Dans cette zone de pH, l'hydroxyde de zinc n'existe pas et le zinc au degré II est essentiellement sous forme d'ions Zn^{2+} . Sur la frontière délimitant le domaine d'existence du zinc vis-à-vis de l'ion Zn^{2+} , nous prenons la concentration en ions Zn^{2+} égale à la concentration de tracé.

Le potentiel frontière E^f est alors donné par l'expression suivante :

$$E^f = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \ln \frac{c_T}{c^{\circ}}$$

Numériquement nous obtenons $E^f = -0,82 \text{ V}$

Deuxième cas : $6,5 \leq pH < 13,5$

Dans cette zone de pH, l'hydroxyde de zinc précipite et la concentration en ions Zn^{2+} est imposée par la valeur du pH, selon la relation :

$$\frac{c_{Zn^{2+}}}{c^{\circ}} \omega^2 = K_s$$

Nous en déduisons les expressions de la concentration en ions Zn^{2+} et du potentiel frontière en fonction du pH :

$$c_{Zn^{2+}} = c^{\circ} \frac{K_s}{K_w^2} h^2 \quad E^f = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \log \frac{K_s}{K_w^2} - \alpha \cdot pH$$

Numériquement, nous obtenons $E^f/V = -0,43 - 0,060 \times pH$

- REMARQUE : les deux segments de droite se raccordent par un point anguleux à $pH = 6,5$ ($E^f = -0,82 V$) car le potentiel, tout comme l'affinité chimique d'une réaction, ne subit pas de discontinuité quand une espèce change d'état physique.

Troisième cas : $pH > 13,5$

Dans cette zone de pH, l'hydroxyde de zinc ne précipite pas mais l'espèce représentative du zinc au degré d'oxydation (+ II) est l'ion $Zn(OH)_4^{2-}$. Sa concentration est égale à la concentration de tracé c_T et la concentration en ions Zn^{2+} est donc déterminée par la relation :

$$\beta_4 = \frac{c_{Zn(OH)_4^{2-}}}{c_{Zn^{2+}} \cdot \omega^4}$$

Nous en déduisons comme précédemment les expressions de la concentration en ions Zn^{2+} et du potentiel frontière en fonction du pH :

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{c_T}{\beta_4 \cdot K_w^4} h^4 \quad E^f = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \log \frac{1}{\beta_4 K_w^4} + \frac{\alpha}{2} \log \frac{c_T}{c^{\circ}} - 2\alpha \cdot pH$$

Numériquement, nous obtenons $E^f/V = 0,38 - 0,12 \times pH$. Les portions de droite se raccordent au point d'abscisse $pH = 13,5$ ($E^f = -1,26 V$) puisque le potentiel ne subit pas de discontinuité.

Nous pouvons alors tracer la courbe $E^f/V = f(pH)$, avec les conventions de tracé choisies initialement. Nous indiquons aussi les frontières verticales limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de zinc.

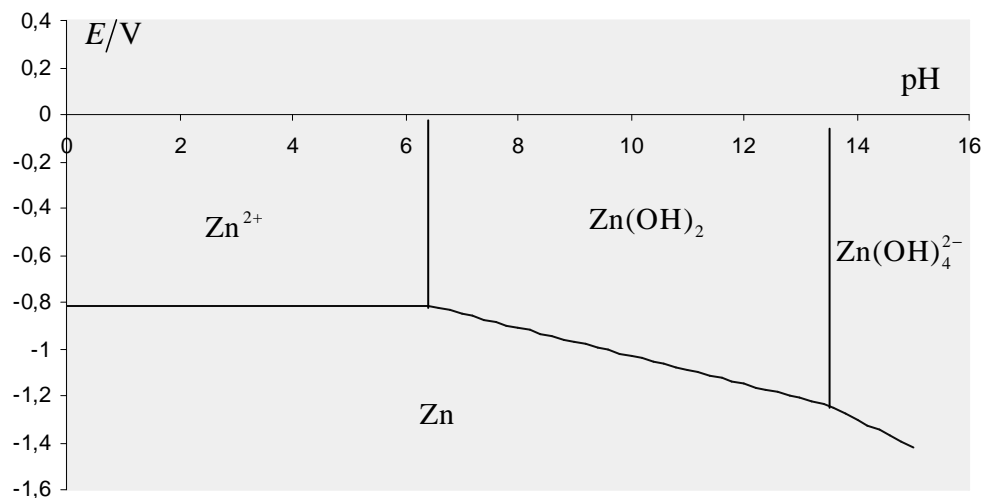


Figure I6.4 – Diagramme E-pH du zinc

Au-dessous de la courbe se trouve le domaine d'existence du zinc métallique. Cette zone est aussi appelée *domaine d'immunité électrochimique*. En effet, si nous portons une lame de zinc à un potentiel (mesuré par rapport à l'ESH) inférieur au potentiel frontière, il n'y a pas d'oxydation du métal.

Au dessus de la courbe, nous trouvons le domaine d'exclusivité du zinc au degré d'oxydation II (dès que nous passons au-dessus de la frontière, compte tenu des conventions de frontière adoptées, le zinc métal ne peut plus subsister). Ce domaine est appelé *domaine de corrosion* puisque le métal est oxydé.

Compte tenu de la répartition des espèces en fonction du pH, nous pouvons donc placer les zones de prédominance des ions Zn^{2+} et des ions $Zn(OH)_4^{2-}$, ainsi que le domaine d'existence de l'hydroxyde de zinc [figure I6.4].

NOTE : dans certaines circonstances, il peut apparaître un domaine de *passivation*, correspondant à la formation d'une mince couche protectrice d'oxyde métallique (d'aire spécifique supérieure à celle du métal), qui empêche mécaniquement l'oxydation ultérieure du métal. Ici, l'hydroxyde de zinc n'est qu'un solide colloïdal et ne peut donc empêcher la corrosion du zinc.

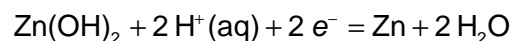
3.4. Méthode rapide de tracé

Dans la sous-section précédente, nous avons étudié la variation du « potentiel-frontière » en fonction du pH à l'aide du potentiel d'oxydoréduction du seul couple Zn^{2+}/Zn et nous avons obtenu pas à pas les équations des frontières séparant les domaines d'existence ou de prédominance des diverses espèces considérées.

Il est possible de procéder différemment, en étudiant directement le potentiel d'oxydoréduction du couple considéré. Nous pourrions ainsi déterminer les valeurs des potentiels standard de tous les couples mis en jeu et, après avoir écrit les demi équations correspondantes, trouver l'équation de la frontière. Cette méthode présente l'avantage de faire apparaître, dans chaque domaine de pH précédemment déterminé, les espèces réellement représentatives de chaque degré d'oxydation.

De manière à limiter les calculs, remarquons que, lors du changement de représentant de l'élément à un degré d'oxydation, il y a continuité du potentiel. Par exemple, il suffit, pour déterminer l'équation de la droite séparant les domaines d'existence du zinc et de l'hydroxyde de zinc, de calculer la valeur du coefficient directeur du segment de droite puisque le premier point de ce segment est connu (le potentiel prend la même valeur pour $pH = 6,5$, qu'il soit exprimé à l'aide du couple Zn^{2+}/Zn ou du couple $Zn(OH)_2/Zn$).

La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



⚡ En outre, un potentiel standard n'est défini qu'à $pH = 0$, pour une activité unitaire des ions hydrogène.

Elle est bien entendu ajustée avec des ions hydrogène et non des ions hydroxyde, car nous voulons obtenir le plus rapidement possible la variation du potentiel-frontière avec le pH ⚡. Notons E_1° le potentiel standard du couple considéré. La formule de Nernst nous donne directement l'expression du potentiel-frontière puisque les deux espèces envisagées sont des solides insolubles. Nous obtenons la relation :

$$E^f = E_1^\circ + \frac{\alpha}{2} \log h^2 \quad \text{soit} \quad E^f = E_1^\circ - \alpha \cdot pH$$

Il est inutile de déterminer l'expression du potentiel standard puisque nous savons que, pour $pH = 6,5$, le potentiel frontière est égal à $-0,82 V$.

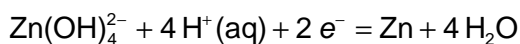
NOTE : si nous devons le faire, nous utiliserions la méthode exposée dans le chapitre I5.

Nous en déduisons l'expression numérique du potentiel frontière sous la forme :

$$E^f/V = -0,82 - 0,060 \times (\text{pH} - 6,5) \text{ soit } E^f/V = -0,43 - 0,060 \times \text{pH}$$

Pour $\text{pH} = 13,5$, la valeur numérique du potentiel frontière est de $-1,24 \text{ V}$.

Déterminons maintenant l'équation de la frontière limitant le domaine d'existence du zinc métal vis-à-vis des ions Zn(OH)_4^{2-} , en écrivant la demi équation du couple $\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}$:



Seul nous intéresse le coefficient directeur de la droite $E^f = f(\text{pH})$. Nous écrivons par conséquent la relation :

$$E^f = C^{\text{te}} + \frac{\alpha}{2} \log h^4 \quad \text{soit} \quad E^f = C^{\text{te}} - 2\alpha \cdot \text{pH}$$

Dans cette relation, la « constante » rassemble le potentiel standard du couple considéré et un terme contenant la concentration de tracé, déterminé en appliquant les conventions de travail choisies. Nous en déterminons la valeur par continuité, sachant que le potentiel frontière à $\text{pH} = 13,5$, où les espèces Zn(OH)_2 et Zn(OH)_4^{2-} sont en équilibre, peut être calculé aussi bien par l'intermédiaire du couple $\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}$ que par l'intermédiaire du couple $\text{Zn(OH)}_2 / \text{Zn}$. Nous avons ainsi :

$$E^f/V = -1,24 - 0,12 \times (\text{pH} - 13,5) \text{ soit } E^f/V = -0,38 - 0,12 \times \text{pH}$$

Nous trouvons bien entendu les mêmes expressions par l'un ou l'autre méthode de tracé.

Une fois la représentation graphique achevée, il faut exploiter le diagramme et obtenir des informations utiles sur le comportement des différentes espèces en présence d'eau. Il nous faut donc tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau et le superposer à celui de l'élément étudié.

3.5. Diagramme potentiel-pH de l'eau

Tous les phénomènes étudiés ayant lieu systématiquement en présence de l'eau, il est impératif de s'intéresser aux couples oxydoréducteurs mettant en jeu ce composé.

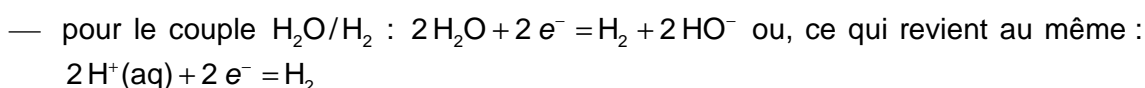
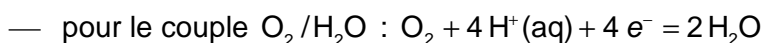
Courbes représentatives

⚠ C'est pourquoi les solutions « d'eau oxygénée » vendues en pharmacie disposent d'une date de péremption et sont conservées en flacons bruns, à l'abri de la lumière qui accélère la réaction.

L'eau peut être oxydée en dioxygène O_2 et réduite en dihydrogène H_2 . Dans certaines circonstances, il est possible d'obtenir par oxydation limitée du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , mais l'expérience et le calcul montrent que ce composé est thermodynamiquement instable en solution aqueuse ⚠ : il se dismute en eau et en dioxygène.

Par conséquent, nous ne considérons que les deux couples $\text{O}_{2,\text{gaz}} / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2,\text{gaz}}$ que nous noterons plus simplement $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$.

Les demi équations mises en jeu sont les suivantes :



Les potentiels standard associés, à la température de 298 K, sont respectivement $E_{\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$ et $E_{\text{H}}^{\circ} = 0,00 \text{ V}$

NOTE : rappelons que le potentiel standard du couple H^+ / H_2 est nul quelle que soit la valeur de la température.

Les gaz sont considérés comme parfaits. Compte tenu des conventions de frontière choisies (sur la frontière, la pression partielle des gaz est égale à la pression standard), nous obtenons aisément les expressions des potentiels conditionnels :

$$E_{\text{O}}^{\text{cd}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \alpha \cdot \text{pH} \quad \text{et} \quad E_{\text{H}}^{\text{cd}} = -\alpha \cdot \text{pH}$$

Les équations numériques correspondantes sont :

$$E_{\text{O}}^{\text{cd}} / \text{V} = 1,23 - 0,060 \times \text{pH} \quad \text{et} \quad E_{\text{H}}^{\text{cd}} / \text{V} = -0,060 \times \text{pH}$$

Nous représentons ces droites dans le diagramme (E, pH) , figure I6.5.a.

Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau

Les deux droites délimitent trois zones dans le plan.

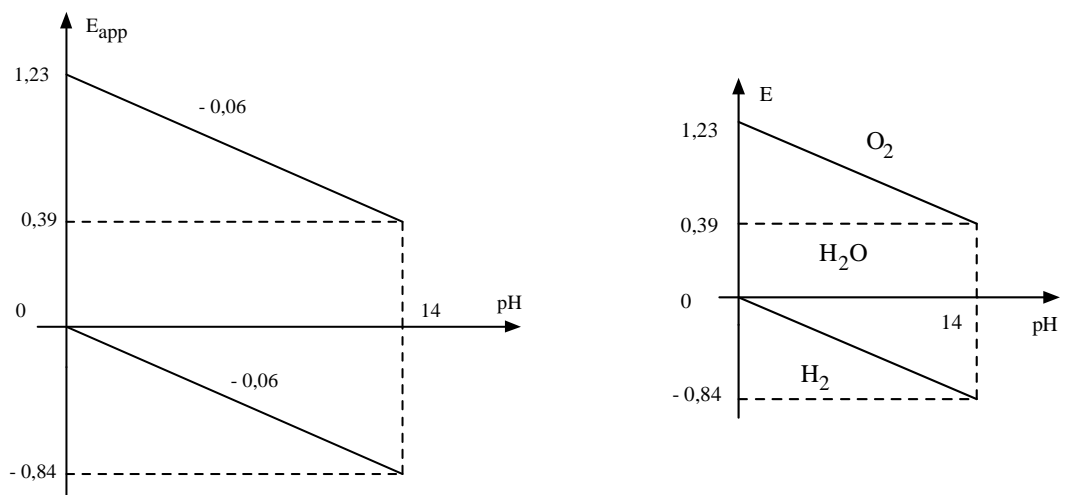


Figure I6.5 – Diagramme potentiel-pH de l'eau

Considérons un point situé au-dessus des deux droites. Si, à une solution aqueuse de pH fixé, nous imposons dans les conditions choisies pour le tracé un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, l'eau va être oxydée en dioxygène. La zone située au-dessus des droites est donc un domaine où l'eau n'est pas stable du point de vue de l'oxydation. L'espèce formée étant le dioxygène, nous lui attribuons ce domaine.

- REMARQUE : il est difficile ici de parler de domaine d'existence ou de prédominance pour le dioxygène. Il s'agit simplement d'un domaine où l'eau va être oxydée en dioxygène.

De même, un point situé au-dessous des deux droites correspond à un état où l'eau va être réduite en dihydrogène : l'eau n'y est pas stable vis-à-vis de la réduction et nous attribuons ce domaine au dihydrogène.

Un point situé entre les deux courbes correspond à un état stable de l'eau, pour lequel ni l'oxydation, ni la réduction ne sont favorables. Le domaine du plan situé entre les deux droites est le domaine de stabilité de l'eau vis-à-vis de l'oxydoréduction.

Nous rassemblons ces résultats sur la figure I6.5.b, où sont indiqués le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et les espèces obtenues par oxydation ou réduction de celle-ci.



ATTENTION ! En réalité, le domaine de stabilité de l'eau est plus étendu qu'il n'y paraît. D'une part, nous avons négligé tous les phénomènes cinétiques (la réduction et l'oxydation électrochimiques de l'eau sont souvent des réactions difficiles). Par ailleurs, il est impossible de tirer des conclusions brutales au voisinage immédiat des courbes.

3.6. Interaction du zinc et de l'eau

Superposons les diagrammes potentiel-pH de l'eau et du zinc [figure I6.6]. Nous constatons que le domaine de stabilité thermodynamique du zinc (domaine d'immunité électrochimique) est totalement disjoint du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

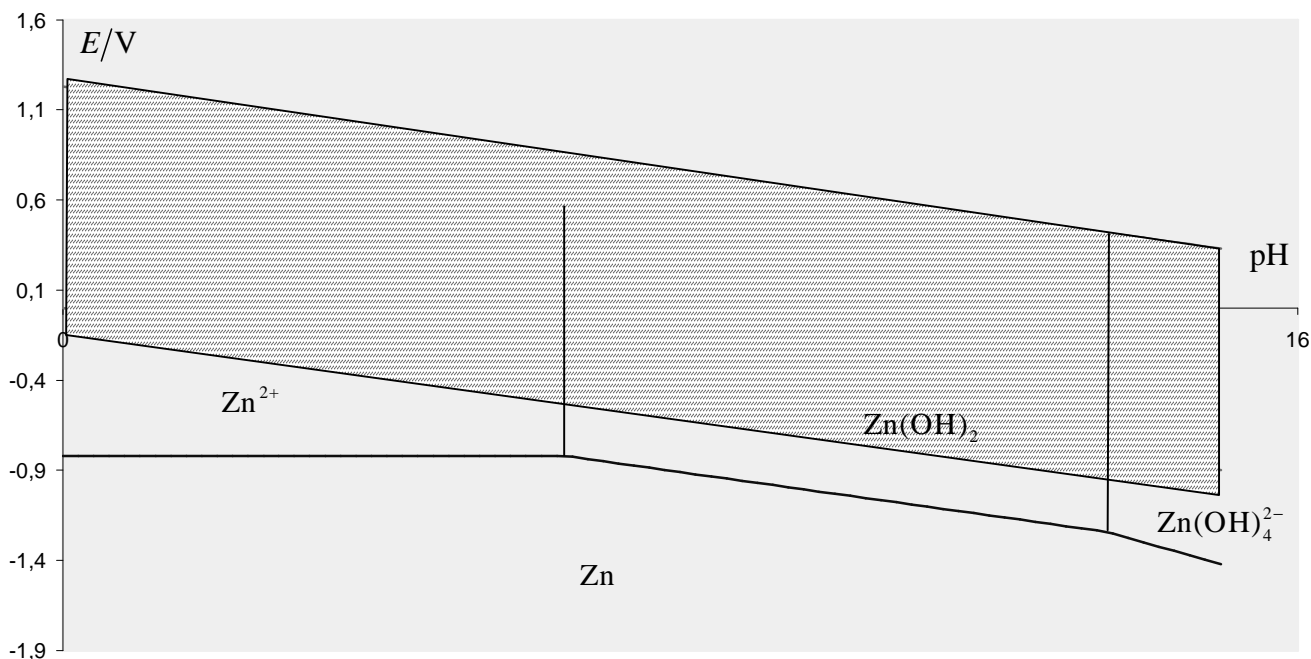


Figure I6.6 – Diagramme E-pH du zinc en présence d'eau

Du point de vue thermodynamique, le zinc métal ne peut donc exister en milieu aqueux sans être irrémédiablement oxydé en Zn(II), soluble ou non. L'introduction de zinc en milieu aqueux se traduirait donc par une réaction thermodynamiquement totale, conduisant à l'oxydation du zinc et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



ATTENTION ! Heureusement pour la survie de nombreuses toitures, ces résultats sont infirmés par des considérations cinétiques, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Le diagramme potentiel-pH du zinc sera utilisé [chapitre I7] pour justifier quelques opérations essentielles dans l'élaboration électrochimique de ce métal.

4. DIAGRAMME POTENTIEL-PH SIMPLIFIÉ DU FER

Le fer est un métal de transition ($Z = 26$) extrêmement utilisé pour ses propriétés mécaniques. Son élaboration par voie thermique ne pose pratiquement pas de problème (mis à part la formation d'alliages fer-carbone). Mais il s'agit d'un métal assez réducteur (le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe vaut $E^\circ = -0,44 \text{ V}$) donc facilement corrodable, comme nous le verrons dans l'étude qui suit.

⚡ Cette situation se produit dans le cas du cuivre, que nous étudions à la section 5 de ce chapitre.

Ce diagramme présente une nouvelle difficulté, à savoir la présence de trois degrés d'oxydation, ici 0, II et III. Il est alors impératif, pour des raisons techniques, d'étudier les couples II/0 et III/II avant de se poser la question d'une éventuelle dismutation ⚡. Nous serons aussi confrontés aux problèmes de raccordement des différentes frontières.

Pour tracer ce diagramme, nous utilisons la méthode de tracé rapide exposée à la sous-section 3.4.

4.1. Données thermodynamiques

Nous limitons l'étude aux degrés d'oxydation les plus courants : 0, II et III.

NOTE : le degré d'oxydation maximal est atteint pour l'ion ferrate FeO_4^{2-} (+VI) et le degré minimal (-II) pour l'ion $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$. Mais ces espèces sont thermodynamiquement instables en solution aqueuse, étant soit trop oxydante, soit trop réductrice.

Au degré d'oxydation 0, nous considérons uniquement le fer α cristallisé parfait, que nous notons Fe.

Au degré d'oxydation II, nous considérons les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ que nous pouvons assimiler à des aqua-complexes de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, eux-mêmes solvatés par des molécules d'eau. En milieu aqueux acide, en l'absence de toute espèce complexante, les solutions de ces ions sont de couleur verte très peu intense.

L'augmentation du pH de ces solutions conduit à la formation d'espèces partiellement déprotonées, de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-k}(\text{HO})_k^{2-k}$. L'espèce neutre ($k = 2$) est peu soluble dans l'eau et précipite sous forme d'un colloïde⁽²⁾ dont la formule simplifiée sera notée (D) déprotonée soluble.

NOTE : contrairement à ce que nous avons observé pour le zinc, l'hydroxyde de fer(II) ne se dissout pas en milieu basique aqueux, dans les conditions ordinaires de travail.

Au degré d'oxydation III, nous considérons les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ que nous pouvons assimiler à des aqua-complexes de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, eux-mêmes solvatés par des molécules d'eau. En milieu aqueux très acide, en l'absence de toute espèce complexante, les solutions de ces ions sont incolores.

L'augmentation du pH de ces solutions conduit à la formation d'espèces partiellement déprotonées, de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-k}(\text{HO})_k^{3-k}$, conférant à la solution une couleur jaune-ocre. L'espèce neutre ($k = 3$) est très peu soluble dans l'eau et précipite sous forme d'un colloïde de couleur orangée dont la formule simplifiée est notée $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

⁽²⁾ L'hydroxyde de fer(II) est blanc, mais il est particulièrement difficile à préparer, pour des raisons qui apparaîtront au cours de l'étude. Lorsque sont mélangées une solution d'ions fer(II) et une solution d'hydroxyde de sodium, il est observé la formation d'un colloïde verdâtre, qui n'est pas formé exclusivement d'hydroxyde de fer(II) et qui s'oxyde très rapidement en hydroxyde de fer(III), comme nous le verrons plus loin.

Comme précédemment, nous ne tenons compte d'aucune espèce déprotonée soluble.

Rassemblons les données thermodynamiques utiles (à la température de 298 K) :

— potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$: $E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$

— potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$

— produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(II) : $K_s = 1,0 \times 10^{-15}$

— produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III) : $K'_s = 1,0 \times 10^{-38}$

La concentration de tracé est prise égale à : $c_T = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



ATTENTION ! L'étude expérimentale de ce diagramme est très délicate. Pour obtenir des résultats compatibles avec les calculs que nous allons développer, il conviendrait de travailler en présence d'eau désaérée, sous atmosphère inerte, en l'absence de toute espèce complexante. En particulier, la détermination du potentiel standard du couple fer(III)/fer(II), dans une solution d'acide sulfurique demi-molaire, conduit à une valeur proche de 0,69 V par suite de la formation d'ions sulfatofer(II) et (III).

4.2. Domaines d'existence des hydroxydes de fer

Comme pour le zinc, nous déterminons les zones d'existence de chaque hydroxyde de fer vis-à-vis du cation correspondant. Pour cela, écrivons la condition de frontière usuelle, à savoir que, sur la frontière limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer, la concentration en cation libre est égale à la concentration de tracé.

Degré II

L'équation de formation de l'hydroxyde de fer(II) s'écrit :



Lorsque la première trace de solide apparaît, nous écrivons, comme lors de l'étude de la précipitation de l'hydroxyde de zinc, la relation :

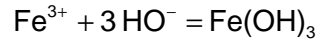
$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c^\circ} \omega^2 = K_s \quad \text{avec} \quad c_{\text{Fe}^{2+}} = c_T$$

Tous calculs faits, nous obtenons $\text{pH} = 7,5$. En deçà de cette valeur, l'hydroxyde de fer(II) ne précipite pas et l'ion Fe^{2+} est exclusif. Au delà de cette valeur, l'hydroxyde est le représentant majoritaire (en quantité de matière) du fer au degré d'oxydation II. Nous rassemblons ces résultats sur le diagramme suivant :



Degré III

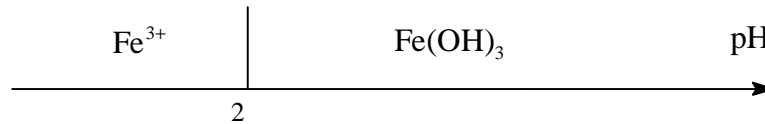
Nous procédons de même pour l'hydroxyde de fer(III), dont l'équation de formation s'écrit :



La condition de frontière se traduit par la relation :

$$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c^\circ} \omega^3 = K'_s \quad \text{avec} \quad c_{\text{Fe}^{3+}} = c_T$$

Tous calculs faits, nous obtenons $\text{pH} = 2$. En deçà de cette valeur, l'hydroxyde de fer(III) ne précipite pas et l'ion Fe^{3+} est exclusif. Au delà de cette valeur, l'hydroxyde est le représentant majoritaire (en quantité de matière) du fer au degré d'oxydation III. Nous rassemblons ces résultats sur le diagramme suivant :



Nous distinguons par conséquent trois zones de pH, pour lesquelles les espèces représentatives de chaque degré d'oxydation sont indiquées dans le *tableau I6.1*.

Tableau I6.1 – Espèces majoritaires du fer en fonction du pH

	pH < 2	2 < pH < 7,5	pH > 7,5
degré 0	Fe	Fe	Fe
degré II	Fe ²⁺	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂
degré III	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃

4.3. Étude du couple II/0

Nous procédons selon la méthode exposée au paragraphe 3.4. L'étude est tout à fait analogue à celle que nous avons menée pour le zinc.

Premier cas : $\text{pH} < 7,5$

La demi équation mise en jeu est : $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$. Le potentiel frontière s'écrit, compte tenu de la convention de frontière usuelle :

$$E_1^f = E_1^\circ + \frac{\alpha}{2} \ln \frac{c_T}{c^\circ}$$

Numériquement nous obtenons $E_1^f = -0,50 \text{ V}$

Deuxième cas : $\text{pH} > 7,5$

La demi équation mise en jeu est : $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Notons E_1° le potentiel standard du couple considéré. La formule de Nernst nous donne directement l'expression du potentiel-frontière puisque les deux espèces envisagées sont des solides insolubles. Nous obtenons la relation :

$$E_1^f = E_1^{\circ} + \frac{\alpha}{2} \log h^2 \quad \text{soit} \quad E_1^f = E_1^{\circ} - \alpha \cdot \text{pH}$$

Il est inutile de déterminer l'expression du potentiel standard puisque nous savons que, pour $\text{pH} = 7,5$, le potentiel frontière est égal à $-0,50 \text{ V}$.

NOTE : si nous devions le faire, nous utiliserions la méthode exposée au chapitre 4.

Nous en déduisons l'expression numérique du potentiel frontière sous la forme :

$$E^F/\text{V} = -0,50 - 0,060 \times (\text{pH} - 7,5) \quad \text{soit} \quad E^F/\text{V} = -0,05 - 0,060 \times \text{pH}$$

Nous traçons sur la figure I6.7 les courbes frontière. Sous la frontière se trouve le domaine d'existence du fer(0), au-dessus de la frontière celui du fer(II).

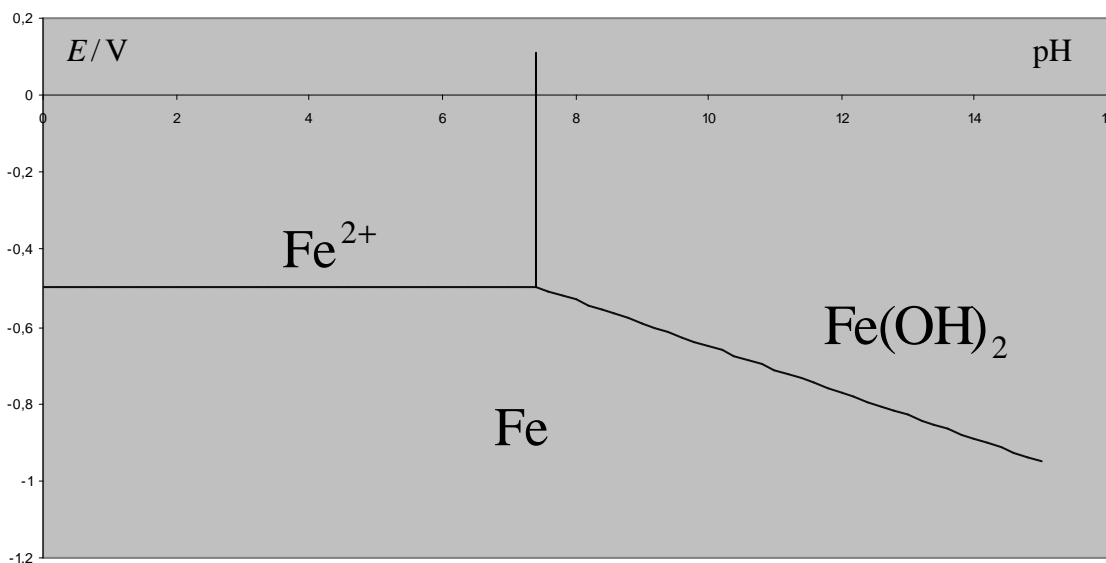


Figure I6.7 – Potentiel frontière du couple II/0

4.4. Étude du couple III/II

Premier cas : $\text{pH} < 2$

Dans ces conditions, seuls existent les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . La demi équation s'écrit : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$. Sur la frontière, la convention usuelle nous donne :

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{c_T}{2}$$

L'équation de la frontière est donnée par l'application de la formule de Nernst :

$$E_2 = E_2^{\circ} + \alpha \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad \text{soit} \quad E_2^f = E_2^{\circ}$$

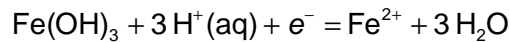
Le problème est que, pour $\text{pH} = 2$, les deux conventions de frontière relatives respectivement aux couples $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sont incompatibles : la première impose $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_T$ et la seconde $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_T/2$

Les frontières limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer(III) vis-à-vis de l'ion Fe^{3+} et les domaines de prédominance relative des deux cations ne se raccordent donc pas pour la valeur $\text{pH} = 2$. En effet, il est inexact de considérer, juste au-dessus de la frontière horizontale, que l'ion Fe^{3+} est la seule espèce soluble présente, ce que nous admettons implicitement quand nous déterminons l'équation de la frontière relative au couple $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{3+}$ (cette approximation est légitime à mieux que 1 % près, compte tenu de l'expression du potentiel, si le potentiel est supérieur à 0,89 V).

Les frontières que nous avons obtenues sont donc correctes loin de leur point d'intersection [figure I6.8] et nous pouvons indiquer quelles espèces existent ou prédominent dans les domaines qui apparaissent. Nous envisageons plus loin l'ensemble des problèmes de raccordement puisque cette difficulté va se reproduire pour les autres frontières.

Deuxième cas : $2 < \text{pH} < 7,5$

Les espèces représentatives sont Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La demi-équation est ajustée sous la forme suivante :



Sur la frontière nous égalons la concentration des ions fer(II) avec la concentration de tracé et nous prenons l'activité de l'hydroxyde de fer(III) égale à 1.

- REMARQUE : ces conditions sont compatibles avec les conventions adoptées pour la frontière relative au couple $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}^{2+}$, mais ne le sont pas avec celles adoptées pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Laissant momentanément de côté cette difficulté, nous écrivons l'expression du potentiel frontière sous la forme :

$$E_2^f = E_2'^{\circ} - \alpha \cdot \log \frac{C_T}{C^{\circ}} + \alpha \cdot \log h^3$$

Du fait des difficultés liées au raccordement des frontières, nous ne pouvons pas (du moins, en principe) utiliser la continuité du potentiel pour obtenir l'expression numérique de l'équation précédente. Il nous faut donc calculer la valeur du potentiel standard $E_2'^{\circ}$ du couple considéré, par la méthode exposée au chapitre 5. Nous laissons au lecteur le soin de vérifier que ce dernier est donné par la relation suivante :

$$E_2'^{\circ} = E_2^{\circ} - \alpha \cdot (\text{p}K'_s - 3 \text{p}K_w)$$

L'expression du potentiel frontière est alors :

$$E_2^f = E_2^{\circ} - \alpha \cdot (\text{p}K'_s - 3 \text{p}K_w) - \alpha \cdot \log \frac{C_T}{C^{\circ}} - 3\alpha \cdot \text{pH}$$

NOTE : nous aurions pu tout aussi bien obtenir cette expression en utilisant le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et en écrivant la relation qui lie la concentration en ions fer(III) et le pH, compte tenu de la précipitation de l'hydroxyde de fer(III).

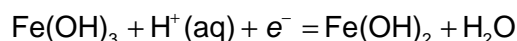
Numériquement, nous obtenons, tous calculs faits : $E_2^f / \text{V} = 1,13 - 0,18 \text{pH}$

NOTE : pour $\text{pH} = 2$ nous obtenons $E_2^f = 0,77 \text{ V}$. Pour $\text{pH} = 7,5$, le potentiel frontière prend la valeur $E_2^f = -0,22 \text{ V}$

Nous traçons cette frontière entre les deux valeurs de pH, jusqu'à la valeur 7,5 puisqu'il y a compatibilité avec la convention de frontière relative au couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}$.

Troisième cas : $\text{pH} > 7,5$

Les espèces représentatives sont $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La demi équation est écrite sous la forme suivante :



Sur la frontière nous prenons les activités des deux hydroxydes de fer égales à 1.

➤ REMARQUE : ces conditions sont compatibles avec les conventions adoptées pour les frontières relatives aux couples $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$.

Nous écrivons l'expression du potentiel frontière sous la forme :

$$E_2^f = E_2^{\circ} + \alpha \cdot \log h \quad \text{soit} \quad E_2^f = E_2^{\circ} - \alpha \cdot \text{pH}$$

Utilisant la continuité du potentiel frontière pour $\text{pH} = 7,5$ nous écrivons l'expression numérique du potentiel frontière dans cet intervalle de valeurs du pH :

$$E^f/\text{V} = -0,22 - 0,060 \times (\text{pH} - 7,5) \quad \text{soit} \quad E^f/\text{V} = 0,23 - 0,060 \text{pH}$$

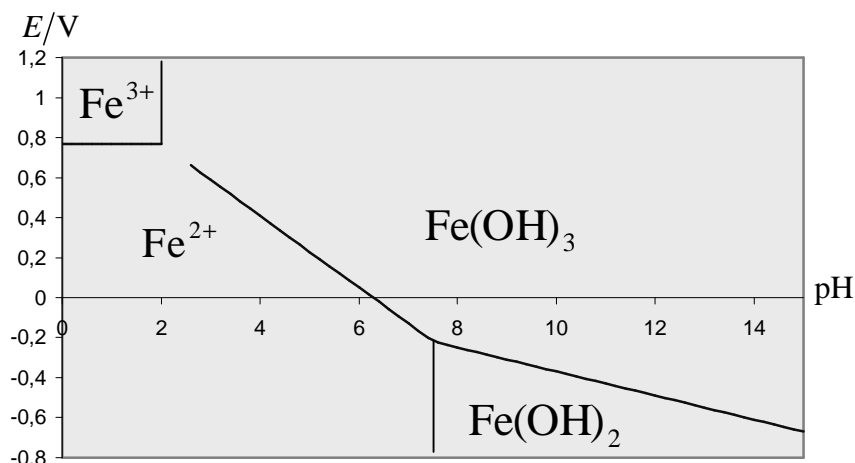


Figure I6.8 – Potentiel frontière du couple (III/II)

Nous traçons cette frontière [figure I6.8] et nous indiquons quelles espèces existent ou prédominent dans les domaines qui apparaissent.

4.5. Tracé du diagramme

Diagramme asymptotique

Le diagramme « asymptotique » complet, avec les espèces existantes ou prédominantes dans les différents domaines, est représenté sur la figure I6.9.

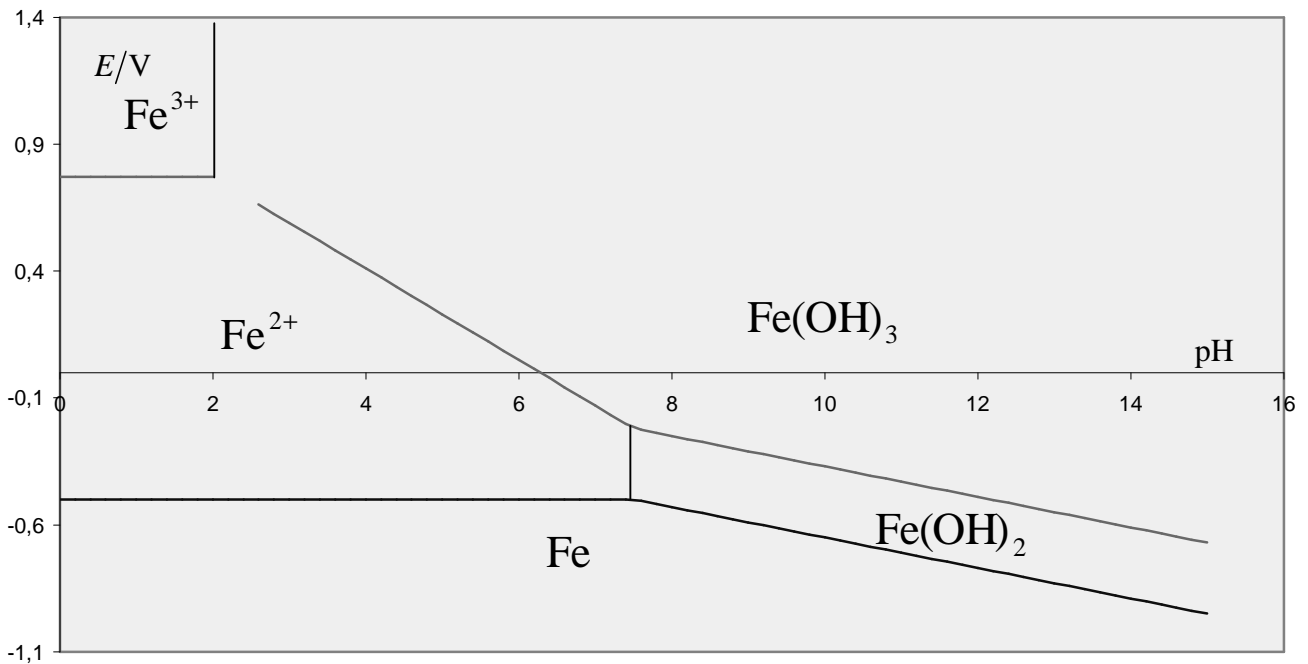


Figure I6.9 – Diagramme « asymptotique » du fer

Raccordement des frontières

Comme nous l'avons constaté, le problème du raccordement des frontières est lié aux différences entre les conventions de frontière pour deux couples. Prenons l'exemple du raccordement entre les frontières (F_1) et (F_2) relatives aux couples $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Si les ions Fe^{3+} constituent la seule espèce soluble présente en solution, ce qui, nous l'avons vu, est légitime dès que le potentiel est supérieur à 0,89 V, nous avons $c_{Fe^{3+}} = c_T$. Entre cette valeur et celle du potentiel sur la frontière (F_2), la concentration en ions Fe^{3+} varie continûment entre c_T et $c_T/2$. Ainsi, la frontière (F_1) limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer(III) vis-à-vis des ions Fe^{3+} n'est plus une droite, mais une courbe qui coupe la frontière (F_2) en un point dont l'abscisse est définie par la condition de début de précipitation de l'hydroxyde de fer(III) dans une solution d'ions Fe^{3+} de concentration égale à $c_T/2$.

Tous calculs faits, en utilisant la condition de précipitation indiquée au paragraphe 4.2, nous obtenons la valeur $pH = 2 + \frac{1}{3} \log 2$. L'écart est donc très faible (environ 0,1 unité de pH, et, compte tenu de toutes les approximations faites, concernant notamment l'omission des écarts à l'idéalité des solutions aqueuses, peut être parfaitement négligé.

De même, considérons la frontière (F_3) limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer(III) vis-à-vis des ions Fe^{2+} . Sur cette frontière, tant que nous pouvons considérer que les ions Fe^{2+} constituent la seule espèce soluble présente en solution, ce qui est légitime (à mieux que 1 % près) dès que le potentiel est inférieur à 0,65 V, nous avons $c_{Fe^{2+}} = c_T$. Entre cette valeur et celle du potentiel sur la frontière (F_2), la concentration en ions Fe^{2+} varie continûment entre c_T et $c_T/2$. Ainsi, la frontière (F_3) limitant le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer(III) vis-à-vis des

ions Fe^{3+} n'est plus une droite, mais une courbe qui coupe la frontière (F_2) en un point dont l'abscisse est définie par la relation :

$$E_2^{\circ} = E_2^{\circ} - \alpha \cdot (\text{p}K'_s - 3 \text{p}K_w) - \alpha \log \frac{c_T}{2c^{\circ}} + \alpha \log h^3$$

Le calcul montre encore une fois que l'écart avec la valeur $\text{pH} = 2$ est très faible et peu tout à fait être négligé. En pratique, compte tenu de la faiblesse des écarts observés, nous ne préoccuperons pas de cette difficulté mineure et nous raccorderons sans états d'âme les droites asymptotiques pour obtenir le diagramme représenté figure I6.10.

- **REMARQUE :** cette observation nous permet d'utiliser dans toutes les circonstances la continuité du potentiel pour tracer très rapidement les différents segments de droite, sans avoir à calculer, comme nous l'avons fait, les valeurs des potentiels standard des différents couples mis en jeu dans les différents intervalles de valeurs de pH.

Tracé du diagramme final

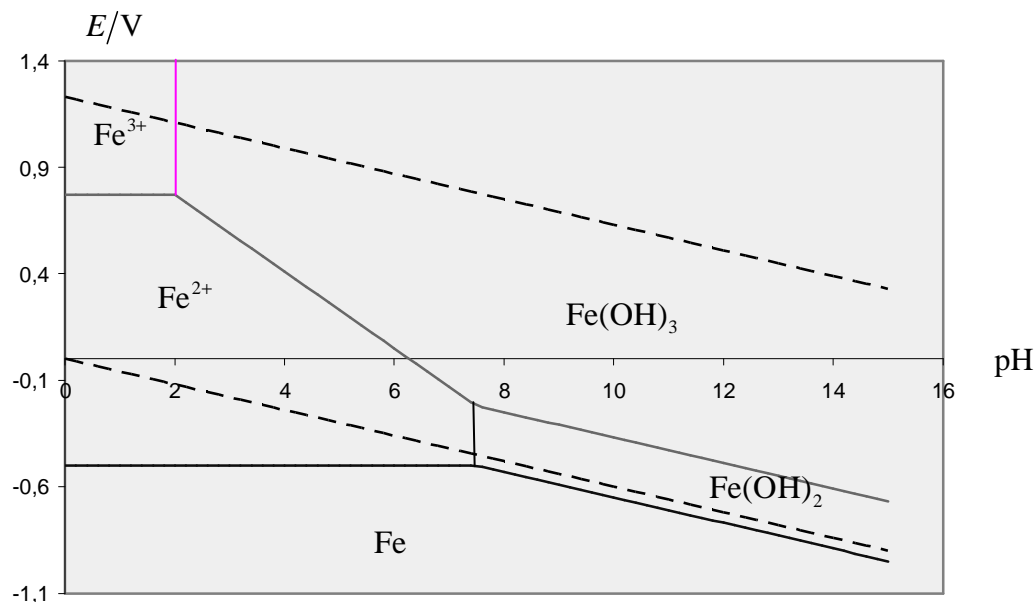


Figure I6.10 – Diagramme potentiel-pH simplifié du fer

Le diagramme final du fer est représenté à la figure I6.10. Y figurent les domaines d'existence ou de prédominance relative des diverses espèces considérées. Nous y superposons le diagramme potentiel-pH de l'eau (courbes tracées en pointillés).

4.6. Exploitation



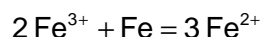
ATTENTION ! Nous nous limitons, dans cette sous-section, uniquement à des prévisions thermodynamiques. N'oublions pas que toute explication de résultats expérimentaux doit prendre en compte les contraintes cinétiques [chapitre I5]. Par ailleurs, le diagramme potentiel-pH a été construit dans des conditions bien précises et seules certaines espèces ont été prises en compte. En particulier, la formation d'oxydes éventuellement protecteurs a été négligée et il est impossible de rendre

compte d'éventuels phénomènes de passivation. De même, la présence d'espèces complexantes peut considérablement modifier les propriétés oxydoréductrices des divers composés.

Lecture du diagramme

Nous constatons que chaque espèce considérée possède un domaine d'existence ou de prédominance relative. En particulier, le fer au degré II ne se dismute dans aucune condition de pH.

Corrélativement, nous constatons que le domaine du fer métal et celui du fer au degré III sont totalement disjoints. Il n'existe par conséquent aucune valeur du pH qui permette la coexistence, par exemple, du fer métal et des ions Fe^{3+} . Cette observation est mise à profit pour la conservation des solutions d'ions Fe^{2+} qui, nous allons le voir plus loin, sont très facilement oxydables. Il suffit d'y ajouter un excès de limaille de fer et ainsi, tous les ions Fe^{3+} qui se formeraient par oxydation sont réduits en ions Fe^{2+} selon l'équation de réaction :



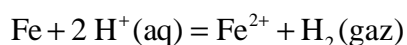
Par ailleurs et pour la même raison, l'oxydation du fer par un oxydant introduit en défaut ne peut conduire qu'à la formation d'ions Fe^{2+} en milieu acide ou à la formation d'hydroxyde de fer(II) en milieu basique. Ainsi, la réduction du nitrobenzène par le fer dans une solution concentrée de chlorure d'hydrogène conduit à la formation d'ions fer(II) et d'ion phénylammonium.

Nous pouvons aussi remarquer que le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer(II) est très réduit, ce qui est compatible (entre autres phénomènes) avec la difficulté de son obtention.

Interactions avec le solvant

Oxydation du métal en milieu acide

Nous constatons à la lecture du diagramme que le domaine d'existence du fer, en milieu acide, est disjoint du domaine de stabilité de l'eau. La thermodynamique prévoit alors l'oxydation du métal en ions Fe^{2+} selon l'équation bilan suivante :

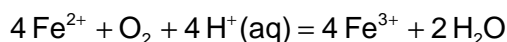


Effectivement, l'introduction de limaille de fer dans une solution d'acide sulfurique molaire se traduit par un intense dégagement gazeux de dihydrogène, accompagné de la formation d'ions Fe^{2+} que nous pouvons mettre en évidence grâce à la formation, en présence d'ions hexacyanoferrate(III) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, d'un précipité bleu de formule stœchiométrique $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Oxydation du fer au degré (II) par le dioxygène

Nous constatons que le domaine d'existence ou de prédominance du fer au degré d'oxydation II est disjoint du domaine de stabilité du dioxygène dans l'eau. Cette observation permet de comprendre pourquoi les solutions aqueuses d'ions Fe^{2+} s'oxydent spontanément et ce d'autant plus facilement que le pH est élevé (l'écart de potentiel entre les deux couples augmente avec le pH).

En milieu fortement acide, l'équation de réaction s'écrit comme suit :



Si les ions hydrogène sont en défaut, le pH de la solution augmente et il se forme de l'hydroxyde de fer(III).

En suspension aqueuse basique, l'hydroxyde de fer(II) s'oxyde à l'air et prend rapidement la couleur orangée de l'hydroxyde de fer(III).

5. DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CUIVRE

Tout comme le fer, le cuivre est un métal de transition ($Z=29$). Il précède le zinc dans la classification périodique. Les degrés d'oxydation essentiels sont :

- le degré 0, représenté par le cuivre métal noté Cu (à l'état solide, le cuivre adopte une structure de type cubique centré),
- le degré I, représenté par l'oxyde de cuivre(I) de formule Cu_2O , solide de couleur rouge, et par l'ion $\text{Cu}^+(\text{aq})$ que nous notons Cu^+ ,
- le degré II, représenté par l'hydroxyde de cuivre(II) de formule $\text{Cu}(\text{OH})_2$, qui existe sous forme d'un colloïde bleuâtre, et les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ que nous notons Cu^{2+} , dont les solutions sont de couleur bleue. Comme pour les ions du fer, cette espèce est un aqua-complexe à structure octaédrique déformée (ce dont rend compte la théorie du champ cristallin), lui-même solvaté par des molécules d'eau.

Indiquons tout de suite la différence essentielle de comportement par rapport au fer : les ions Cu^+ ne sont pas stables vis-à-vis de la dismutation.

NOTE : le cuivre au degré d'oxydation III a été mis en évidence dans des complexes à ligands organiques, notamment dans des intermédiaires réactionnels apparaissant dans l'addition 1,4 des organocuprates lithiés sur les α -étones (se reporter au cours de chimie organique).

5.1. Données thermodynamiques

Les valeurs numériques sont recensées ci-après à la température de 298 K.

- potentiel standard du couple Cu^+ / Cu : $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$
- potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$
- produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre(II) : $K_s = 1,0 \times 10^{-20}$
- pour l'équation de dissolution de l'oxyde de cuivre(I)



NOTE : ces données thermodynamiques sont obtenues par le calcul, puisque nous verrons dans l'étude que les ions cuivre(I) ne peuvent exister en quantité notable en solution aqueuse.

La concentration de tracé est prise égale à $c_T = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

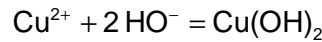
- REMARQUE : il est aisé de vérifier que les ions Cu^+ se dismutent en solution aqueuse, dans les conditions standard, compte tenu des valeurs des potentiels standard. Néanmoins, comme nous l'avons déjà indiqué, il est plus astucieux, dans un premier temps, de ne pas se préoccuper de ce phénomène et d'étudier

séquentiellement les frontières mettant en jeu les espèces des couples (I/0) et (II/I). Ce n'est qu'ensuite que nous tiendrons compte de la dismutation.

Par ailleurs, nous ne nous posons pas le problème des incompatibilités éventuelles des conventions de frontière et nous traçons directement le diagramme asymptotique.

5.2. Domaines d'existence des solides

Nous opérons comme dans le cas du fer. L'équation de formation de l'hydroxyde de cuivre(II) s'écrit :



Lorsque la première trace de solide apparaît, nous écrivons la relation :

$$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c^\circ} \omega^2 = K_s \quad \text{avec} \quad c_{\text{Cu}^{2+}} = c_T$$

Tous calculs faits, nous obtenons pH=5,0. En deçà de cette valeur, l'hydroxyde de cuivre(II) ne précipite pas et l'ion Cu²⁺ est exclusif. Au delà de cette valeur, l'hydroxyde est le représentant majoritaire (en quantité de matière) du cuivre au degré d'oxydation II.

En ce qui concerne l'oxyde de cuivre(I), les calculs sont analogues. Lorsque la première trace de solide apparaît, nous avons la relation :

$$\left(\frac{c_{\text{Cu}^+}}{c^\circ} \right)^2 \omega^2 = K'_s \quad \text{avec} \quad c_{\text{Cu}^+} = c_T$$

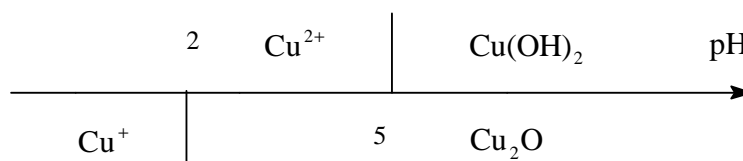
Tous calculs faits, nous obtenons pH=2,0. En deçà de cette valeur, l'oxyde de cuivre(I) ne précipite pas et l'ion Cu⁺ est exclusif. Au delà de cette valeur, l'oxyde est le représentant majoritaire (en quantité de matière) du cuivre au degré d'oxydation I.

Nous distinguons par conséquent trois zones de pH, pour lesquelles les espèces représentatives de chaque degré d'oxydation sont indiquées dans le *tableau I6.2*.

Tableau I6.2 – Espèces majoritaires ou exclusives en fonction du pH

	pH < 2,0	2,0 < pH < 5,0	pH > 5,0
degré 0	Cu	Cu	Cu
degré I	Cu ⁺	Cu ₂ O	Cu ₂ O
degré II	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu(OH) ₂

Nous rassemblons ces résultats sur le diagramme ci-après :



5.3. Étude du couple I/0

Procédons selon la méthode exposée au paragraphe 3.4 pour déterminer l'équation de la frontière (F_1).

Premier cas : $\text{pH} < 2,0$

La demi-équation mise en jeu est : $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$. Le potentiel-frontière s'écrit, compte tenu de la convention de frontière usuelle :

$$E_1^f = E_1^\circ + \alpha \ln \frac{c_{\text{T}}}{c^\circ}$$

Numériquement nous obtenons $E_1^f = 0,40 \text{ V}$

Deuxième cas : $\text{pH} > 2,0$

La demi équation mise en jeu est : $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

Notons $E_1'^\circ$ le potentiel standard du couple considéré. La formule de Nernst nous donne directement l'expression du potentiel-frontière puisque les deux espèces envisagées sont des solides insolubles. Nous obtenons la relation :

$$E_1^f = E_1'^\circ + \frac{\alpha}{2} \log h^2 \quad \text{soit} \quad E_1^f = E_1'^\circ - \alpha \cdot \text{pH}$$

Il est inutile de déterminer l'expression du potentiel standard puisque nous savons que, pour $\text{pH} = 2,0$, le potentiel-frontière est égal à $0,40 \text{ V}$.

➤ REMARQUE : l'équation littérale exacte est : $E_1^f = E_1^\circ - \alpha \cdot \text{pH}$

Nous en déduisons l'expression numérique du potentiel-frontière sous la forme :

$$E_1^f / \text{V} = 0,40 - 0,060 \times (\text{pH} - 2) \quad \text{soit} \quad E_1^f / \text{V} = 0,52 - 0,060 \text{ pH}$$

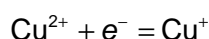
Nous traçons sur la figure I6.11 la courbe frontière. Sous la frontière se trouve le domaine d'existence du cuivre(0), au-dessus de la frontière celui du cuivre(I).

5.4. Étude du couple II/I

Nous cherchons l'équation de la frontière (F_2) en procédant par continuité.

Premier cas : $\text{pH} < 2,0$

Dans ces conditions, seuls existent les cations Cu^{2+} et Cu^+ . La demi équation s'écrit :



Sur la frontière, la convention usuelle nous donne :

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{Cu}^+} = \frac{c_{\text{T}}}{2}$$

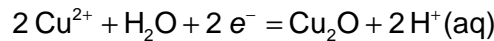
L'équation de la frontière est donnée par l'application de la formule de Nernst :

$$E_2 = E_2^\circ + \alpha \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \text{ soit } E_2^f = E_2^\circ. \text{ Numériquement : } E_2^f = 0,16 \text{ V}$$

Deuxième cas : $2,0 < \text{pH} < 5,0$

Les espèces représentatives sont Cu^{2+} et Cu_2O .

La demi équation est écrite sous la forme suivante :



Sur la frontière nous égalons la concentration des ions cuivre(II) avec la concentration de tracé et nous prenons l'activité de l'oxyde de cuivre(I) égale à 1.

Nous écrivons l'expression du potentiel frontière sous la forme :

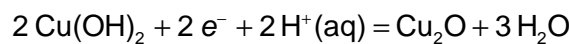
$$E_2^f = C^{te} - \frac{\alpha}{2} \log h^2 \quad \text{soit} \quad E_2^f = C^{te} + \alpha \cdot \text{pH}$$

Utilisant la continuité du potentiel-frontière pour $\text{pH} = 2,0$, nous obtenons numériquement, tous calculs faits : $E_2^f/\text{V} = 0,040 + 0,060 \times \text{pH}$

NOTE : pour $\text{pH} = 5,0$ nous obtenons $E_2^f = 0,58\text{V}$

Troisième cas : $\text{pH} > 5,0$

Les espèces représentatives sont $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O . La demi-équation est écrite sous la forme suivante :



Sur la frontière nous prenons les activités des deux solides égales à 1.

Nous écrivons l'expression du potentiel frontière sous la forme :

$$E_2^f = E_2^{\prime\prime\circ} + \alpha \log h \quad \text{soit} \quad E_2^f = E_2^{\prime\prime\circ} - \alpha \cdot \text{pH}$$

Utilisant la continuité du potentiel frontière pour $\text{pH} = 5,0$ nous écrivons l'expression numérique du potentiel frontière dans cet intervalle de valeurs du pH :

$$E_2^f/\text{V} = 0,58 - 0,060 \times (\text{pH} - 5) \text{ soit } E_2^f/\text{V} = 0,88 - 0,060 \times \text{pH}$$

Nous traçons cette frontière [figure I6.11].

5.5. Tracé du diagramme

Nous observons sur la figure I6.11 que les frontières (F_1) et (F_2) se coupent pour une valeur du pH notée pH_d comprise entre 2,0 et 5,0, solution de l'équation $0,52 - 0,060 \text{pH} = 0,040 + 0,060 \text{pH}$ et voisine de 4,67.

Au delà de cette valeur, les courbes frontière que nous avons obtenues ont une signification puisque l'oxyde de cuivre(I) existe sous la frontière (F_2) et au-dessus de la frontière (F_1). En revanche, en deçà de cette valeur, les courbes tracées n'ont aucune signification puisque, comme le montre la figure I6.12, le cuivre au degré I se dismute spontanément (si la cinétique le permet) en cuivre métal et en ions Cu^{2+} .

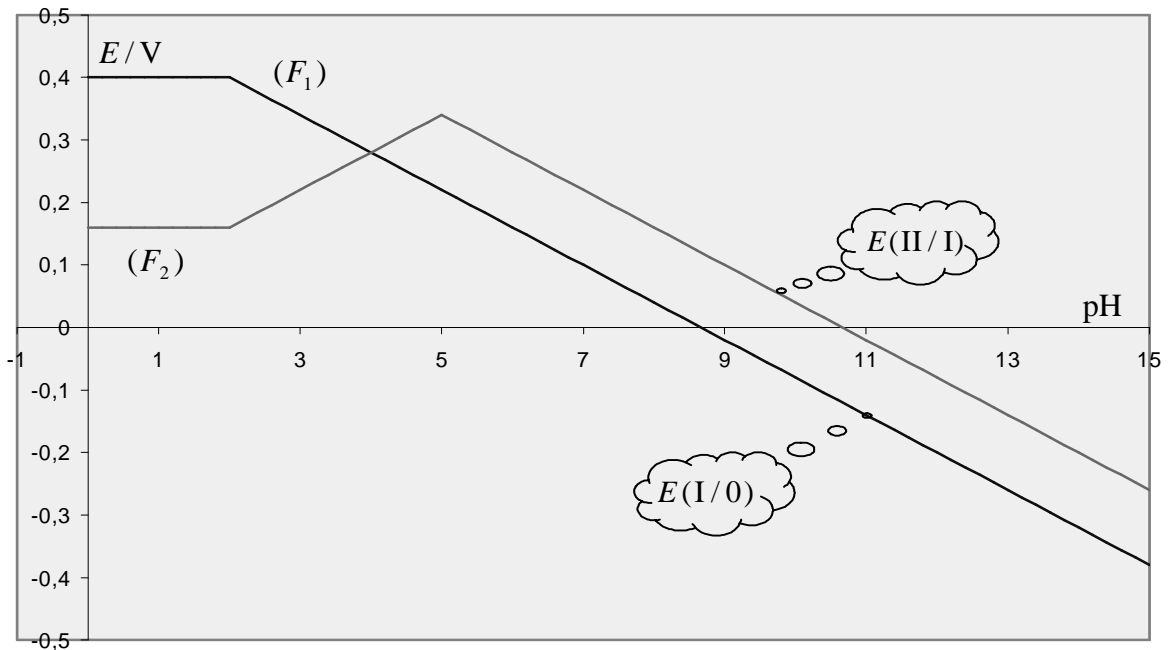


Figure I6.11 – Potentiel-frontière des couples (I/0) et (II/I)

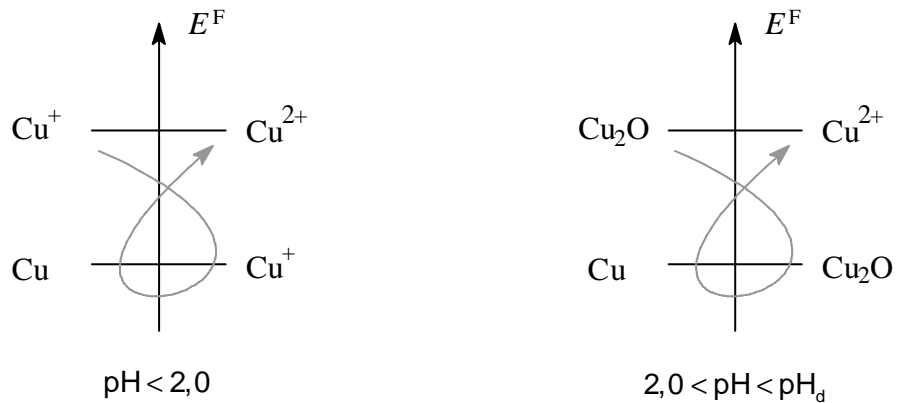


Figure I6.12 – Dismutation du cuivre(I)

- REMARQUE : ce résultat s’obtient aussi en observant que le cuivre(I) devrait exister à la fois sous la frontière (F_1) et au-dessus de la frontière (F_2) : les deux domaines étant disjoints, le cuivre(I) n’est pas stable vis-à-vis de la dismutation.

☞ Le pH est inférieur à 5,0 et l’hydroxyde de cuivre(II) ne peut exister.

Il nous reste maintenant, pour achever la construction du diagramme, à étudier les phénomènes d’oxydoréduction pour $pH < pH_d$. Dans cette zone, seuls interviennent les ions Cu^{2+} ☞ et le cuivre métal.

La demi-équation est la suivante : $Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$. La frontière correspondante est horizontale car le potentiel frontière ne dépend manifestement pas du pH. Par ailleurs, elle passe par le point d’intersection des frontières (F_2) et (F_1), toujours pour des raisons de continuité du potentiel (mis à part les problèmes d’incompatibilité des conditions de frontière, que nous laissons de côté).

NOTE : le potentiel standard du couple correspondant se calcule aisément par la méthode exposée au chapitre 4. Il est égal à la demi somme des potentiels standard fournis, soit 0,34 V.

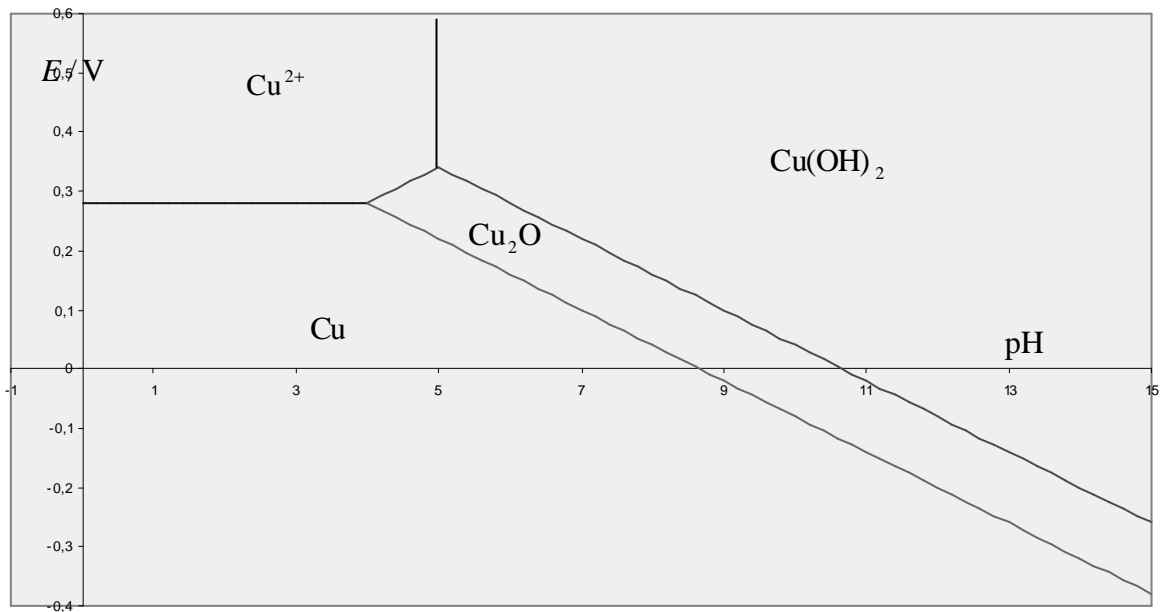


Figure I6.13 – Diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre en solution aqueuse

Nous achevons le tracé et nous indiquons [figure I6.13] les diverses espèces stables dans les domaines qui apparaissent sur le diagramme.

Nous constatons qu'il n'existe aucune valeur du pH et du potentiel pour lesquels les ions Cu^+ seraient une espèce en quantité importante.

La superposition du diagramme potentiel pH de l'eau montre que tous les degrés d'oxydation du cuivre sont stables en présence d'eau. En particulier, le cuivre n'est pas corrodé par l'eau, quelle que soit la valeur du pH de la solution aqueuse.

Tous ces résultats vont nous être utiles pour étudier l'élaboration du zinc dans le chapitre suivant.