

Chapitre II : Diagramme potentiel-pH (Diagrammes de Pourbaix), Applications

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent aussi du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels peut se trouver le métal.

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse).

I. LES TROIS ETATS POSSIBLES D'UN METAL

Un métal peut se trouver dans trois états vis-à-vis de son milieu ambiant :

- **Domaine d'immunité** : C'est la région E-pH de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement et ne peut donc pas se produire.

L'absence de corrosion n'est pas due à la formation d'une « barrière » matérielle entre le métal et le milieu, mais à l'absence de réactivité.

Dans la pratique, cette situation se rencontre essentiellement avec les métaux nobles (or, platine, ...)

- **Domaine de passivité** : C'est la région E-pH où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur.

Ce film (appelé couche passive ou de passivation) doit être stable vis-à-vis du milieu extérieur et ne pas présenter de faiblesse locale (ou totale).

L'aluminium, le titane, l'acier inoxydable, le cuivre ... doivent leur résistance à la corrosion à leur comportement passif.

- **Domaine de corrosion** : C'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble. Le métal n'est pas stable et n'est pas recouvert d'un film protecteur.

La corrosion est habituellement généralisée, c'est à dire répartie quasi uniformément sur toute la surface du métal.

II. PRINCIPES DE CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME E-PH

II. 1- Méthode :

Le diagramme E-pH d'un élément chimique fait figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales.

1ère étape : Identifier les espèces mises en jeu, et calculer le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'entre elles.

Remarques : Les espèces sont placés sur la diagramme par nombre d'oxydation croissant selon l'axe des potentiels croissants (plus le n.o est élevé, plus l'espèce est en haut). Deux espèces au même n.o seront séparées par des frontières verticales.

2ème étape : Identifier le type d'équilibre existant entre les différentes espèces :

Les équilibres de solubilité et acido-basiques feront apparaître des frontières verticales dans le diagramme.

Les équilibres d'oxydo-réduction font apparaître des frontières horizontales ou obliques dont l'équation est donnée par la loi de Nernst.

On peut à ce stade du raisonnement, tracer un diagramme de situation, qui est une ébauche du diagramme potentiel-pH.

3ème étape : Choix des conventions frontières : Les conventions de tracés sont fixées par l'énoncé. Lorsqu'on écrit la loi de Nernst ou lorsqu'on étudie les équilibres de solubilités, il convient de connaître les concentrations de certaines espèces.

- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée c_{tra} (énoncé).
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à P_{tra} (souvent 1bar)
- La frontière entre deux espèces en solution implique l'équirépartition de l'élément (égalité des concentrations à la frontière).

4ème étape : Examiner les équilibres un à un pour établir l'équation des différentes frontières.

Pour chaque couple oxydant-réducteur, on suivra la méthode suivante :

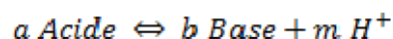
- annonce du couple oxydant/réducteur étudié
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple
- écriture de l'équation de Nernst pour le couple étudié
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de Nernst.

- Exprimer E en fonction du pH

II. 2. Différents équilibres mis en jeu :

II. 2.1. Equilibre acide-base

Lorsque les espèces ont le même degré d'oxydation on a affaire à un couple acido-basique :



La condition d'équilibre est la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{Base}]^b \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{acide}]^a}$$

$$pH = \frac{1}{m} \cdot pK - \frac{1}{m} \log \frac{[\text{Base}]^b}{[\text{acide}]^a}$$

II. 2.2. Equilibre de solubilité



Le produit de solubilité K_s du solide $M_q X_n (s)$ correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide :

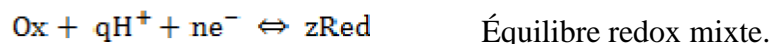
$$\text{soit : } K_s = [X^{q-}]^n [M^{n+}]^q$$

Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s .

$$pK_s = -\log K_s \quad \text{donc} \quad K_s = 10^{-pK_s}$$

II. 2.3. Equilibre oxydoréduction

Lorsque les espèces ont des degrés d'oxydation différents il s'agit de couples oxydoréducteurs :



La condition d'équilibre entre forme oxydée et forme réduite est donnée par la loi de Nernst :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^y [H^+]^q}{[red]^z}$$

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} - 0.059 \left(\frac{q}{n}\right) pH + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]^y}{[red]^z}$$

Pour établir les diagrammes E-pH, on trace pour une concentration donnée les courbes représentatives des équations ci-dessus.

III- Exemples d'application

III.1- Diagramme E-pH de l'eau

Données : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00\text{V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$, $T= 298\text{K}$

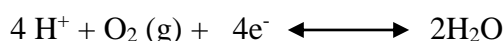
Convention de tracé : $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$.

Espèces des couples de l'eau et n.o :

	H ₂	H ₂ O	O ₂
n.o (H)	0	+I	/
n.o (O)	/	-II	0

On peut déjà dire que H₂ sera en bas dans le diagramme, H₂O sera au milieu (espèce amphotère) et O₂ en haut.

Etude du couple O₂/H₂O :



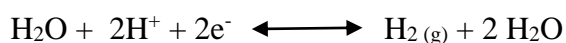
Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

$$E_f = E_1^\circ + \frac{0.06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ} \right) \dots\dots\dots(1)$$

$$\mathbf{E = 1,23 - 0,06\text{ pH}}$$

La frontière est donc une droite, de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine 1,23V.

Etude du couple H₂O/H₂ :



Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

$$E_f = E_2^\circ + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{p^\circ [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \dots\dots\dots(2)$$

$$\mathbf{E = - 0,06\text{ pH}}$$

La frontière est une droite de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine 0,00V.

On trace deux droites correspondantes à l'équation (1) et l'équation (2) :

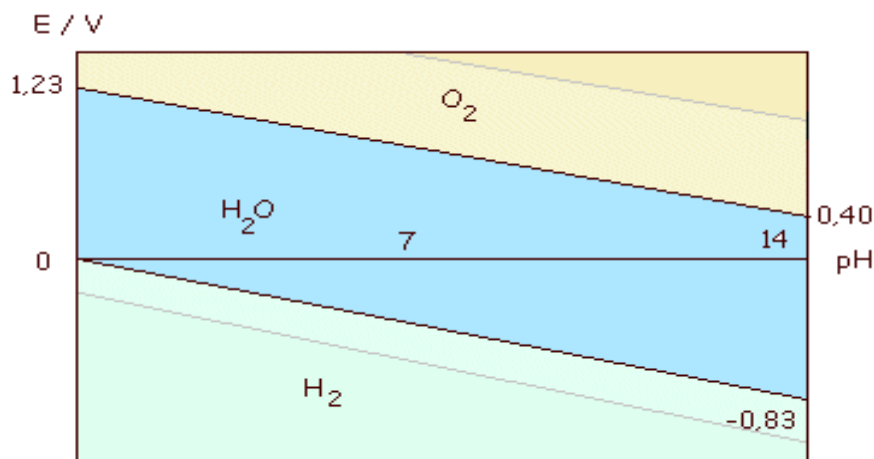


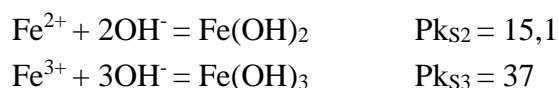
Figure 1. Diagramme E-pH de l'eau (T=25°C)

On constate sur cette figure trois domaines distincts séparés par deux droites parallèles de pente négative à 0.059 V. le domaine de stabilité de l'eau est compris entre ces deux droites. De part et d'autre de ce domaine, l'eau est décomposée, soit, oxydée avec dégagement d'oxygène pour les valeurs les plus élevées de potentiel, soit, réduite avec dégagement d'hydrogène pour les plus faibles valeurs du potentiel.

III.2- Diagramme potentiel-pH du fer

On considère les espèces suivantes : Fe(s), Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq), Fe(OH)₂(s) et Fe(OH)₃(s). On fixe les concentrations telles que : [Fe²⁺] = [Fe³⁺] = 10⁻² mol.L⁻¹.

Il y a deux équilibres de précipitation :



Il y a deux équilibres d'oxydoréduction :



pH de début de précipitation de Fe(OH)₃

Équilibre de précipitation :



Expression de la constante de précipitation :

$$K_{\text{S}3} = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3, \quad \text{on a} \quad K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{\text{S}3} = [\text{Fe}^{3+}] \times K_e^3 / [\text{H}_3\text{O}^+]^3$$

$$[H_3O^+] = ([Fe^{3+}] \times Ke^3 / K_{S3})^{1/3}$$

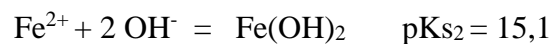
$$pH = pKe - 1/3 pK_{S3} - 1/3 \log [Fe^{3+}]$$

$$pH = 14 - 37/3 - 1/3 \log 10^{-2}$$

$$(I) pH = 2,33$$

pH de début de précipitation de Fe(OH)₂

Équilibre de précipitation :



Expression de la constante de précipitation :

$$K_{S2} = [Fe^{2+}] \times [OH^-]^2$$

$$K_{S2} = [Fe^{2+}] \times Ke^2 / [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = ([Fe^{2+}] \times Ke^2 / K_{S2})^{1/2}$$

$$pH = pKe - 1/2 pK_{S2} - 1/2 \log [Fe^{2+}]$$

$$pH = 14 - 15,1 / 2 - 1/2 \log 10^{-2}$$

$$(II) pH = 7,45$$

Donc on peut tracer le diagramme du fer pour les trois degré d'oxydation :

pH	2,33	7,45
Fer (III)	Fe ³⁺	Fe(OH) ₃
Fer (II)	Fe ²⁺	
Fer (0)	Fe	

Potentiel du couple Fe³⁺ / Fe²⁺

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,06 / 1 \times \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

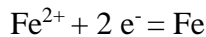
On prend comme valeur de potentiel celui de l'équilibre pour : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$

Soit :

$$(III) E = 770 \text{ mV}$$

Potentiel du couple Fe^{2+} / Fe

L'équilibre est :



$$E^\circ(Fe^{2+} / Fe) = - 440 \text{ mV}$$

L'équation de Nernst est :

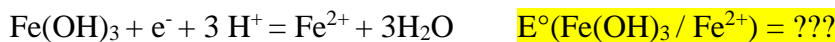
$$E = E^\circ + 0,06 / 2 \times \log [Fe^{2+}]$$

$$E = - 0,44 + 0,03 \times \log 0,01$$

$$(IV) E = - 500 \text{ mV}$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) + 0,06 / 1 \times \log ([H_3O^+]^3 / [Fe^{2+}])$$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) - 3 \times 0,06 \text{ pH} - 0,06 \log [Fe^{2+}]$$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) - 0,06 \log 0,01 - 0,18 \text{ pH}$$

$$E = C1 - 0,18 \text{ pH}$$

❖ Par continuité, on détermine la constante C1.

$$\text{A pH} = 2,3 \quad E = 0,77 \text{ V}$$

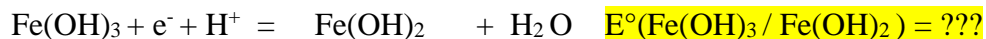
En remplaçant dans l'équation ci-dessus on obtient :

$$0,77 = C1 - 0,18 \times 2,3 \quad \Longrightarrow \quad C1 = 1,18 \text{ V}$$

$$(V) E = 1,18 - 0,18 \text{ pH}$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) + 0,06 \times \log ([H_3O^+])$$

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E = C2 - 0,06 \text{ pH}$$

❖ Par continuité, on détermine la constante C2.

$$\text{A pH} = 7,5 \quad E = -0,166 \text{ V}$$

En remplaçant dans l'équation ci-dessus on obtient :

$$-0,166V = C2 - 0,06 *7,5 \quad \Longrightarrow \quad C2=0,284 V$$

$$(VI) E = 0,284 - 0,06 pH$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple Fe(OH)₂/ Fe

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ (Fe(OH)_2/ Fe) + 0,06/2 \times \log ([H_3O^+]^2)$$

$$E = E^\circ (Fe(OH)_2/ Fe) - 0,06 pH$$

$$E = C3 - 0,06 pH$$

❖ Par continuité, on détermine la constante C3 :

A pH= 7,5 E= -0,5V

En remplaçant dans l'équation ci-dessus on obtient :

$$-0,5 = C3 - 0,06 *7,5 \quad \Longrightarrow \quad C3 = -0,05V$$

$$(VII) E = -0,05 - 0,06 pH$$

Tableau récapitulatif des différents équilibres

Couples mis en jeu	Fe(OH) ₃ / Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ / Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ / Fe
Expression du potentiel / V	E = 1,18 - 0,18 pH	E = 0,284 - 0,06 pH	E = - 0,05 - 0,06 pH
Expression de E pour : pH < 2,33	-	-	-
Valeur de E pour : pH = 2,33	1,18 - 0,18 × 2,33 = 0,76	-	-
Expression de E pour : 2,33 < pH < 7,45	1,18 - 0,18 pH	-	-
Valeur de E pour : pH = 7,45	1,18 - 0,18 × 7,45 = - 0,16	0,284 - 0,06 × 7,45 = - 0,16	- 0,05 - 0,06 × 7,45 = - 0,5
Expression de E pour : pH > 7,45	-	0,3 - 0,06 pH	- 0,05 - 0,06 pH
Valeur de E pour : pH = 14	-	- 0,54	-0,89

Avec les résultats précédents, on trace le diagramme potentiel-pH du fer ci-dessous :

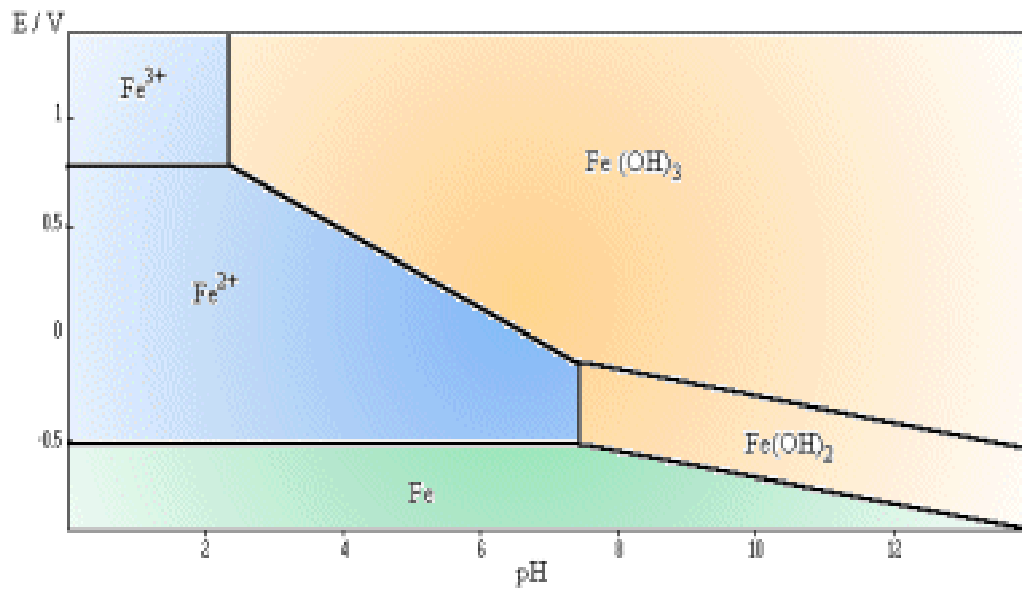





Figure 2. Diagramme E-pH du fer ($T=25^{\circ}\text{C}$).

On distingue sur le diagramme potentiel-pH du fer les zones de :

-  Passivation : les oxydes et hydroxydes insolubles en phase aqueuse ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
-  Corrosion : les ions solubles en phase aqueuse (Fe^{2+} et Fe^{3+}).
-  Immunité : la forme métallique (Fe).

IV- Utilisation du diagramme pour prévoir une réaction ou la stabilité d'une espèce :

Un diagramme potentiel-pH est utilisé en superposition. Ceci signifie que deux diagrammes sont superposés afin de permettre la lecture de réactions favorables.

Application:

- 1- Rajouter les droites relatives au couple de l'eau sur le diagramme du Fer.

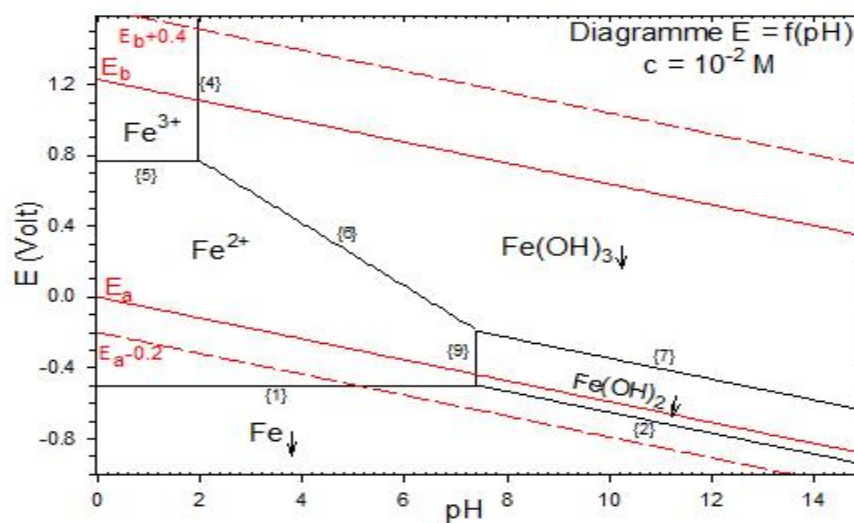


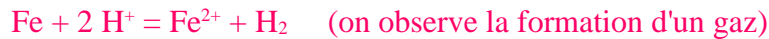
Figure 3. Diagramme E-pH de l'eau superposé à celui du fer ($T=25^{\circ}\text{C}$).

2- Quelles espèces du fer sont stables dans l'eau ?

Celles qui ont un domaine commun avec H₂O : Fe³⁺, Fe²⁺, Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃

3- Que se passe-t-il si l'on met du fer solide en contact d'eau en milieu basique ? Ecrire l'équation de réaction.

Le Fer solide et l'eau ne possèdent pas de domaine commun. Le fer est donc instable en présence d'eau, en milieu acide (pH faible) la réaction suivante à lieu :



4- Même question en milieu basique.

La aussi le fer est instable, il se formera de l'hydroxyde de fer.



5- Que se passe-t-il si l'on place de l'hydroxyde de fer (II) dans l'air ambiant (humide)?

L'hydroxyde de fer (II) n'est pas stable en présence de dioxygène. Il s'oxyde en hydroxyde de fer (III) (rouille)



Remarque :

Les diagrammes potentiel-pH permettent d'étudier la thermodynamique des systèmes chimiques, ils disent simplement si une réaction est possible ou non. Il est possible que pour des raisons cinétiques une réaction soit bloquée. Pour étudier la cinétique des réactions d'oxydoréduction, il faut étudier les courbes intensité-potentiel.