

Diagrammes
E – pH

JR Seigne
MP*,
Clemenceau
Nantes

Principe du
tracé

Formule de Nernst

Diagramme
élémentaire

Conventions de tracé

Diagramme de
l'eau

2 couples

Tracé

Diagramme du
fer

Formes du fer

Méthode

Construction

Corrosion

Diagrammes *E – pH*

JR Seigne MP*, Clemenceau
Nantes

January 14, 2025

1 Principe du tracé

Formule de Nernst

Diagramme élémentaire

Conventions de tracé

2 Diagramme de l'eau

2 couples

Tracé

3 Diagramme du fer

Formes du fer

Méthode

Construction

4 Corrosion

Les diagrammes $E - pH$ ou Potentiel- pH permettent de prévoir le comportement d'un composé sur le plan de l'oxydation ou de la réduction.



Walter Nernst 1864-1941



Marcel Pourbaix 1904-1998

La formule de Nernst donne l'expression du potentiel E d'un couple rédox Ox/Red en fonction des activités des espèces :



$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

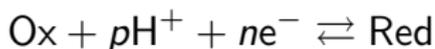
ou bien, à 298 K :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

On fait souvent l'approximation $\frac{0,059}{n} \simeq \frac{0,06}{n}$. On a démontré que $\Delta_{1/2} G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$.

Influence du *pH*

En présence d'ions H^+ , le potentiel E dépend du *pH*.



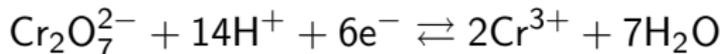
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox} [H^+]^p}{a_{Red} C^{op}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} - \frac{p}{n} 0,059 pH$$

$$E = E_{conv} - \frac{p}{n} 0,059 pH$$

E est une fonction affine du *pH*, l'ordonnée à l'origine sera fonction des conventions de tracé.

Un exemple

Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ a pour demi-équation :



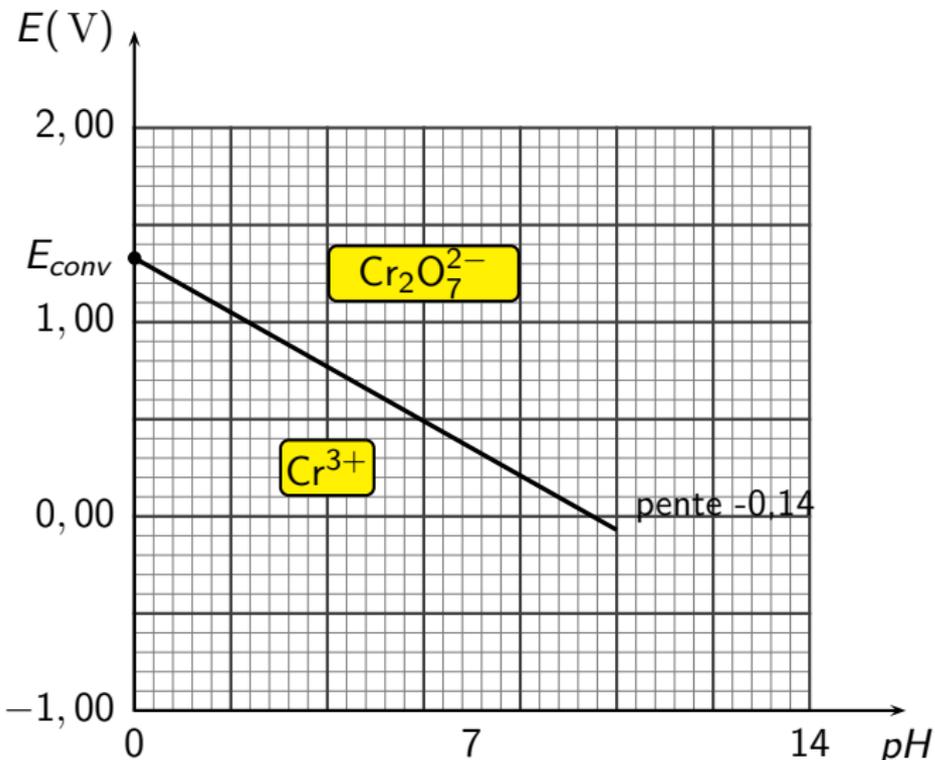
La loi de Nernst donne :

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} - \frac{0,059 \times 14}{6} \text{pH}.$$

On peut donc en déduire que :

$$E = E_{\text{conv}} - 0,14\text{pH}$$

Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



- **Concentration de tracé c** : tous les solutés ont cette concentration : $[A_i] = c \forall i$.

Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, on a $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c$ et $[\text{Cr}^{3+}] = c$.

- **Equirépartition** : c est répartie de façon équivalente sur l'élément chimique des deux solutés du couple.

Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, on a $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{c}{4}$ et $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{c}{2}$.

Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, on a $E = E_{\text{conv}} - 0,14\text{pH}$ avec

$$E_{\text{conv}} = 1,33 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] c^\circ}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

- Concentration de tracé $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E_{\text{conv}} = 1,33 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] c^\circ}{[\text{Cr}^{3+}]^2} =$$

$$1,33 + 0,01 \log 10^2 = 1,35 \text{ V}$$

- Equirépartition $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

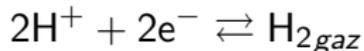
$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$E_{\text{conv}} = 1,33 + 0,01 \log 10^2 = 1,35 \text{ V}.$$

Couple de l'hydrogène

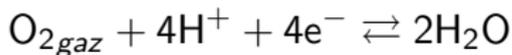
Les couples de l'eau concernent à la fois l'élément H et l'élément O avec les couples $H^+ / H_{2\text{gaz}}$ et $O_{2\text{gaz}} / H_2O$.



$$E_1 = 0,00 + 0,03 \log \frac{[H^+]^2 p^\circ}{p_{H_2} c^{\circ 2}} \text{ avec la convention } p_{H_2} = p^\circ :$$

$$E_1 = 0,00 - 0,06pH$$

Couple de l'oxygène

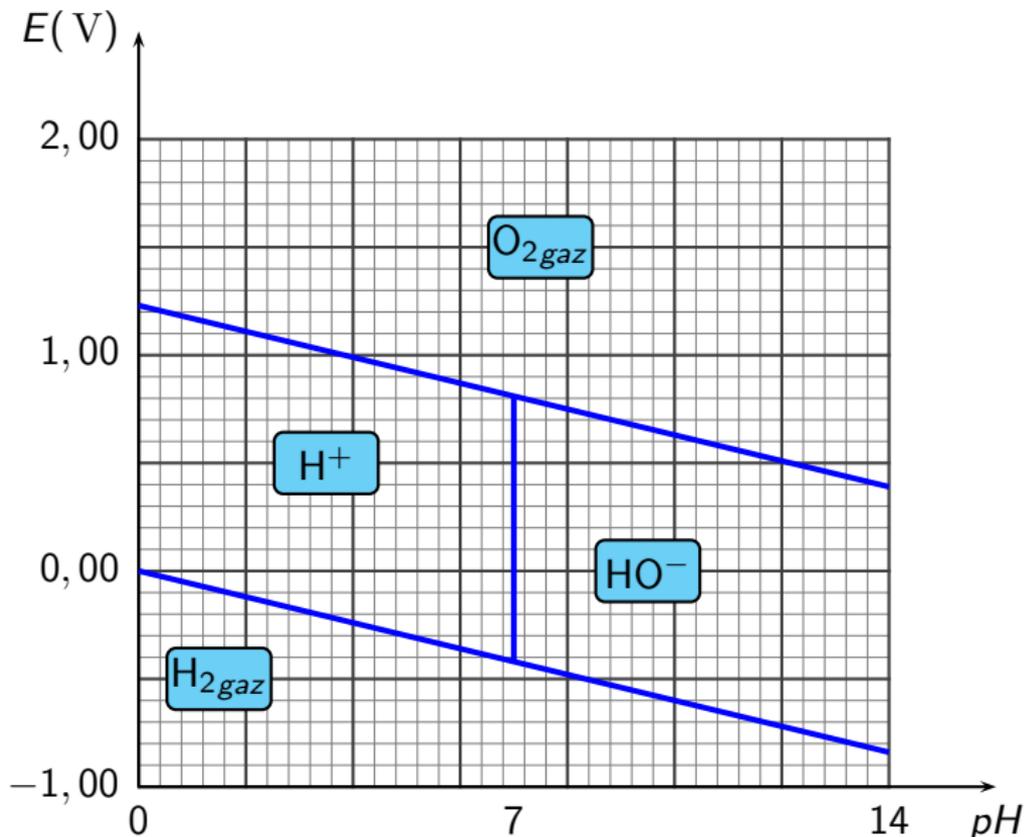


$$E_2 = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{p^\circ a_{\text{H}_2\text{O}}^2 c^{\circ 4}}$$

L'eau étant le solvant $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ et avec la convention $p_{\text{O}_2} = p^\circ$, on a :

$$E_2 = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

Diagramme de l'eau



On retient 3 degrés d'oxydation :

- Degré 0 : le fer métallique solide Fe_s
- Degré II : les ions Fe^{2+} dissous en solution et le précipité solide correspondant $Fe(OH)_{2s}$
- Degré III : les ions Fe^{3+} dissous en solution et le précipité solide correspondant $Fe(OH)_{3s}$

Les données :

$$pK_{s1}(Fe(OH)_{2s}) = 15,0$$

$$pK_{s2}(Fe(OH)_{3s}) = 38,0$$

$$E_1^\circ(Fe^{2+}/Fe_s) = -0,44 \text{ V}$$

$$E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Concentration de tracé sera $c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Classement des espèces

Principe du tracé

Formule de Nernst

Diagramme
élémentaire

Conventions de tracé

Diagramme de l'eau

2 couples

Tracé

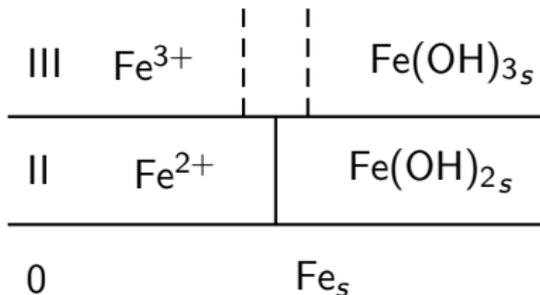
Diagramme du fer

Formes du fer

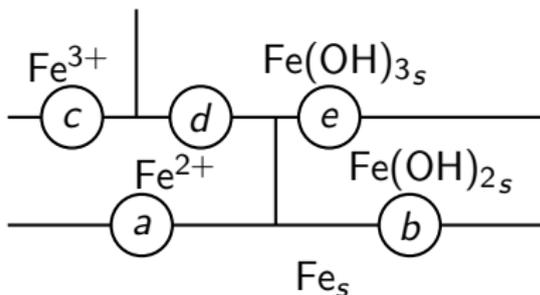
Méthode

Construction

Corrosion



Frontières verticales



Pour le couple $Fe^{2+}/Fe(OH)_{2s}$, on a :

$$K_{s1} = \frac{[Fe^{2+}] [HO^-]^2}{c^{o3}} = 10^{-15}.$$

Pour le couple $Fe^{3+}/Fe(OH)_{3s}$, on a :

$$K_{s2} = \frac{[Fe^{3+}] [HO^-]^3}{c^{o4}} = 10^{-38}.$$

Diagramme du fer

