

Quelques résultats sur le rôle de la variable concentration dans la construction des diagrammes potentiel-pH

par Jean-Pierre FOULON
Lycée Henri IV, 23 rue Clovis, 75231 Paris Cedex 05

L'ouvrage intitulé «Précis de Thermodynamique et Cinétique électrochimique» de Jean BESSON [1], précise bien, à mon avis, les bases de la construction des diagrammes de POURBAIX [2], dont l'importance est capitale dans la prévision et l'interprétation des réactions d'oxydation, en solution aqueuse notamment.

Le but de cet article est de présenter un aspect particulier sur les conventions préliminaires à l'établissement de ces diagrammes. Au lieu de traiter la question de manière générale et formelle, quelques exemples simples sont choisis pour illustrer les points fondamentaux. Cela doit permettre, à mon avis, de traiter de manière « unitaire » les diagrammes potentiel-pH, des programmes des classes préparatoires et des brevets de technicien supérieur.

Cet article reprend et développe une «Communication par affiche» effectuée lors des Journées de l'Union des Physiciens (1988), [3].

1. DÉFINITIONS

Les solutions étudiées seront supposées suffisamment diluées, pour assimiler, ici, les activités des corps dissous aux concentrations, exprimées en mol.l^{-1} . Les activités des phases solides pures seront prises égale à 1. Il en sera de même pour les phases gazeuses où l'activité de l'espèce gazeuse étudiée sera confondue avec sa pression p : cette dernière étant choisie arbitrairement à 1 bar. L'activité de l'eau, dans ce qui suit (solutions diluées) sera prise toujours égale à 1.

Quand on veut étudier les propriétés red-ox d'une solution aqueuse,

dans des conditions de concentration bien définies, on peut utiliser deux conventions :

– la première consiste à fixer à une valeur constante définie, la concentration de chacune des espèces dissoutes : on obtient alors des diagrammes, appelés généralement, «simplifiés»,

– la seconde convention peut se résumer comme suit :

la concentration totale, en élément dissous, est fixée à une valeur constante C exprimée en mol.l⁻¹ arbitrairement choisie.

On n'utilisera, dans le reste de cet article, que cette deuxième convention.

On envisagera d'abord les équilibres acido-basiques simples et ensuite les équilibres d'oxydo-réduction.

2. ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUE

2.1. Cas où les deux espèces sont solubles

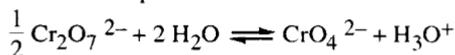
Exemple : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / CrO_4^{2-}
 dichromate chromate

L'équation générale de l'équation de conservation de l'élément chrome (Cr) est alors :

$$2 |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| + |\text{CrO}_4^{2-}| = C \quad (\text{équation 1})$$

(où |X| est la concentration de l'espèce X).

L'équation acido-basique est :



la constante d'acidité K_a s'exprime par :

$$K_a = \frac{|\text{CrO}_4^{2-}| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|^{1/2}}$$

d'où :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{|\text{CrO}_4^{2-}|}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|^{1/2}}$$

L'activité de l'eau sera prise égale à 1, en supposant les solutions diluées. Cette équation permet de calculer le pH de « passage » de CrO_4^{2-} à $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou réciproquement.

Le pH de passage sera défini comme le pH « d'équi-concentration » de ces formes : c'est-à-dire défini comme étant le pH où la concentration de l'élément chrome est le même sous les formes acide et basique.

Dans cet exemple on a donc :

$$2 |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| = |\text{CrO}_4^{2-}| \quad (\text{équation 2})$$

Les deux équations 1 et 2 nous donnent :

$$|\text{CrO}_4^{2-}| = \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| = \frac{C}{4}$$

d'où le pH(p) de passage qui est égal à : $\text{p}K_a + \log \sqrt{C}$.

On « voit » que le pH d'équiconcentration du chrome, dépend de la concentration globale C de l'élément chrome. La représentation graphique est une droite verticale, qui sépare les deux domaines de prédominance d'une espèce, dès que le pH devient légèrement différent de pH(p).

2.2. Cas où une seule des deux formes est soluble

Exemple : Hg^{2+} / $\text{Hg}(\text{OH})_2$

ion mercure (II)

hydroxyde de mercure (II)

L'équation de conservation de l'élément mercure dissous est alors

ramenée à : $|\text{Hg}^{2+}| = C$, quant à la forme insoluble $\text{Hg}(\text{OH})_2$ s., son activité reste prise égale à 1, par définition thermodynamique.

La constante d'équilibre associée au couple précédent est le produit de solubilité K_s ; $K_s = |\text{Hg}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^2$

Le pH de passage d'une forme à l'autre est donnée par :

$$|\text{OH}^-|^2 = \frac{K_s}{C}$$

avec : $K_e = |\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{OH}^-|$

soit : $\text{pH}_{(p)} = \text{p}K_e - \frac{\text{p}K_s}{2} - \frac{1}{2} \log C$

La représentation graphique de ce passage est encore une droite verticale, dont l'abscisse dépend de C.

Cette droite définit le pH de précipitation de la forme insoluble si le pH d'un milieu est supérieur à $\text{pH}_{(p)}$, la concentration de la forme soluble devient négligeable : c'est le domaine d'existence de la phase solide, ici :



2.3.

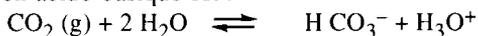
Le cas des deux formes acide et base insolubles n'est pas à envisager : comment équilibrer une équation chimique entre deux espèces solides (neutres) avec des ions hydronium ? Il en est de même pour les deux formes prises à l'état gazeux !!

2.4.

Le cas, où l'une des deux espèces en équilibre acido-basique peut exister à l'état gazeux, est à étudier avec une attention particulière : il est, en effet, d'usage de fixer la pression de la forme gazeuse à la valeur de 1 bar, et de définir le pH de passage d'une forme à l'autre, pour lequel, la concentration de l'élément, sous la forme dissoute à la valeur C, exprimée en mol.l^{-1} et arbitrairement choisie.

Exemple : $\text{CO}_2 \text{ g.} \quad / \quad \text{HCO}_3^- \text{ aqueux}$

L'équation acido-basique est :



La constante d'équilibre K associée est telle que :

$$K = \frac{|\text{HCO}_3^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{CO}_2|} \text{ avec } |\text{HCO}_3^-| = C \text{ et } p\text{CO}_2 = 1 \text{ bar}$$

d'où :
$$\text{pH} = + \text{pK} + \log C$$

3. ÉQUILIBRES D'OXYDO-RÉDUCTION

L'idée générale est identique à celle présentée dans le paragraphe 2.

3.1. Cas où les deux formes sont solubles

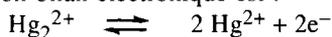
Exemple : Hg_2^{2+} / Hg^{2+}

ions : mercure (I) mercure (II)

L'équation de conservation de l'élément mercure dissous s'écrit :

$$2 |\text{Hg}_2^{2+}| + |\text{Hg}^{2+}| = C$$

La demi-équation-bilan électronique est :



Le potentiel (E) d'oxydo-réduction associé est donné par la loi de Nernst : (si la température est de 25°C)

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{Hg}^{2+}|^2}{|\text{Hg}_2^{2+}|}$$

On définit le potentiel de «passage» de la même manière : égalité de la concentration de l'élément mercure sous les formes oxydée et réduite.

donc :
$$2 |\text{Hg}_2^{2+}| = |\text{Hg}^{2+}|$$

Avec l'équation de conservation, il vient :

$$|\text{Hg}^{2+}| = \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad |\text{Hg}_2^{2+}| = \frac{C}{4}$$

Le potentiel d'équiconcentration est donc donné par :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log C$$

Ce potentiel dépend de la valeur c ; il est décrit graphiquement par une droite horizontale.

Dès qu'on s'écarte de cette valeur, on a la prédominance de la forme oxydée (ou réduite), selon que le potentiel est supérieur (ou inférieur) à ce potentiel de passage.

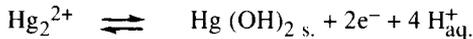
3.2. Cas d'une espèce insoluble :

Soit l'exemple : Hg_2^{2+} / $\text{Hg}(\text{OH})_2 \text{ s.}$

ion mercure (I)

hydroxyde de mercure (II)

La demi-équation-bilan d'oxydo-réduction est :



L'équation de conservation de l'élément mercure dissous se limite à : $2|\text{Hg}_2^{2+}| = C$, l'activité de $\text{Hg}(\text{OH})_2 \text{ s.}$ restant égale à 1, par convention thermodynamique.

Le potentiel de passage d'une forme à l'autre s'exprime donc, par application de la loi de Nerust, par :

$$E = E^0 \text{ Hg}(\text{OH})_2 \text{ s.} / \text{Hg} + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|^4}{\frac{C}{2}}$$

soit :

$$E = E^0 \text{ Hg}(\text{OH})_2 \text{ s.} / \text{Hg} - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log \frac{C}{2}$$

Graphiquement, on obtient une droite oblique de pente $-0,12$; l'ordonnée à l'origine dépend donc encore, ici, de C ; le potentiel de

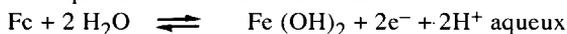
passage de la forme oxydée à la forme réduite nécessite la connaissance de la concentration C.

La droite partage le plan entre 2 domaines, d'existence de $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{s}$, et de prédominance de Hg_2^{2+} .

3.3. Cas où les phases oxydée et réduite sont insolubles

Exemple : Fe_s / $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{s}$
fer hydroxyde de fer (II)

La demi-équation red-ox est la suivante :



L'équation de conservation se limite à énoncer que les activités du fer et de l'hydroxyde de fer (II) sont égales à l'unité ; le potentiel de passage de Fe à $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{s}$, s'exprime simplement par l'application de la loi de Nernst :

$$E = E^0 \text{Fe}(\text{OH})_2\text{s}/\text{Fe}_\text{s} + \frac{0,06}{2} \log (\text{H}_3\text{O}^+)^2$$

l'activité de l'eau pouvant être prise égale à 1, puisqu'il s'agira de solutions diluées.

soit :
$$E = E^0 \text{Fe}(\text{OH})_2\text{s}/\text{Fe}_\text{s} - 0,06 \text{ pH}$$

Le potentiel de passage de Fe à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ne dépend pas de la concentration ; graphiquement, on obtient une droite de pente : - 0,06 pH, séparant les deux domaines d'existence des deux phases solides correspondantes.

3.4. Cas où l'une des espèces (Ox) ou (Rd) est gazeuse

Là encore, il est d'usage, de définir le potentiel de passage en prenant la concentration C de l'élément sous sa forme dissoute, et la pression p de la forme gazeuse sera prise égale à 1 bar.

Exemple : $\text{Cl}_2 \text{ g}$ / $\text{Cl}^- \text{ aqueux}$

dynamiquement possibles avec des concentrations élevées, peuvent ne plus exister, à des concentrations plus faibles !

Toutes les conventions précisées, ici, peuvent se généraliser à d'autres diagrammes ; par exemple (E, pX) de complexation ou de précipitation, où la concentration |X| représente la concentration d'une espèce anionique (halogénure par exemple) ou neutre (ammoniac par exemple).

RÉFÉRENCES

- [1] Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique : Jean BESSON, Éditions Ellipses (1984).
- [2] Leçons de corrosion électrochimique : Marcel POURBAIX (Centre Belge de la Corrosion), (1975).
- [3] Journées Nationales de l'Union des Physiciens de Rouen (novembre 1988).