

Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

2.4 détermination de constantes d'équilibre

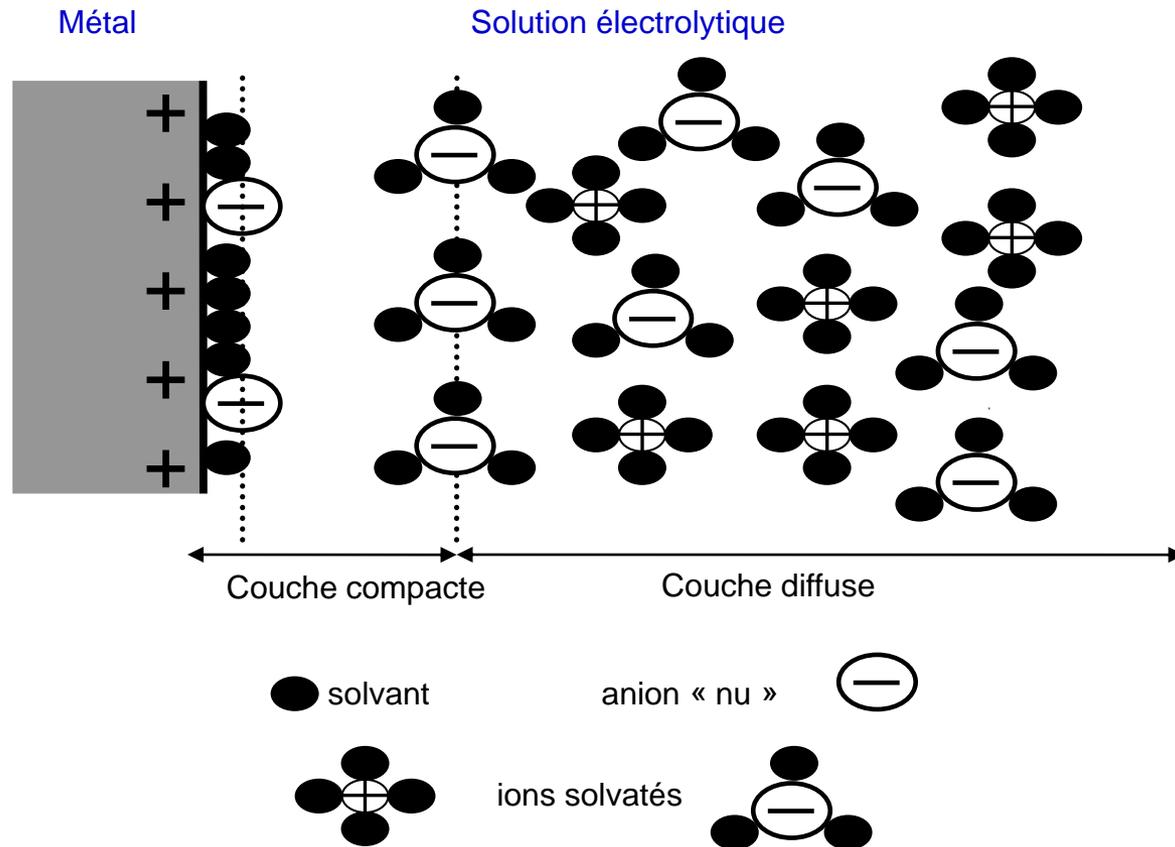
2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

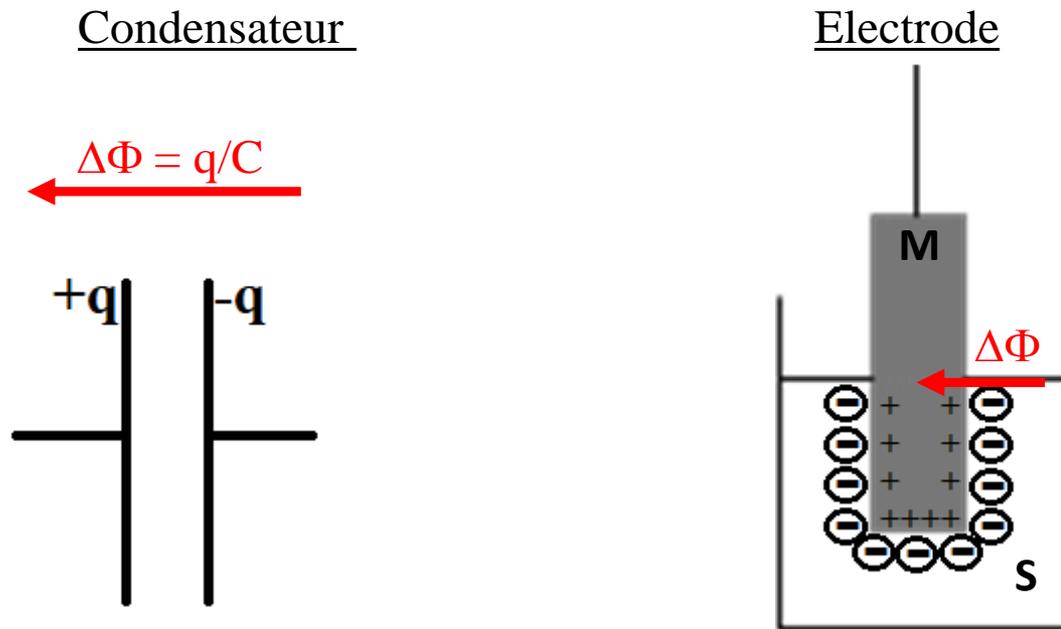
Interfaces électrochimiques

→ Les interfaces électrochimiques sont généralement chargées: elles se comportent comme un **condensateur électrique** avec un excès de charge sur le métal et un excès de charge égal et opposé du côté de la solution (**double-couche électrochimique**).



Potentiel d'électrode

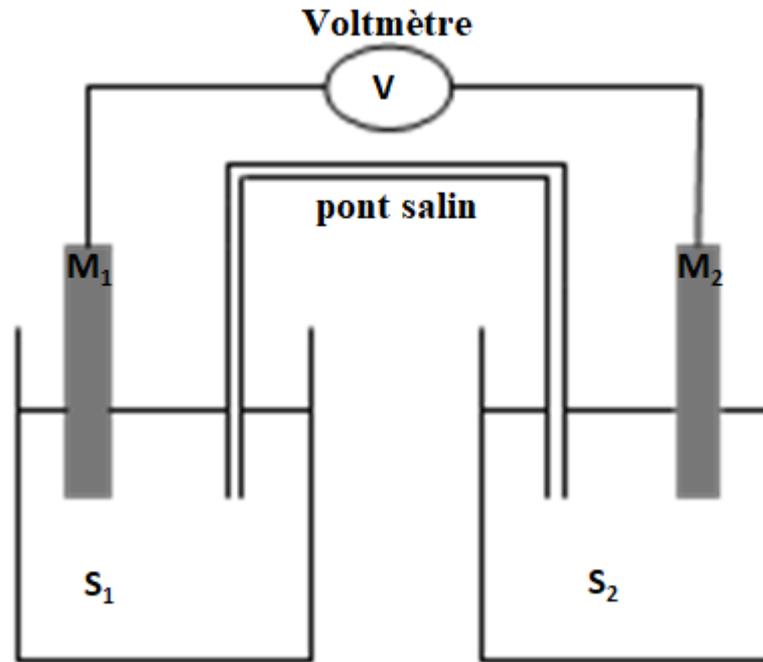
- Comme un condensateur chargé, les interfaces électrochimiques sont le siège d'une **différence de potentiel électrostatique** $\Phi_M - \Phi_S$.
- Cette différence de potentiel est caractéristique de l'interface étudiée.



- Par définition, $\Phi_M - \Phi_S$ est le **potentiel d'électrode**.

Comment mesurer des potentiels d'électrode?

Ce type de dispositif est une pile. V est appelée **force électromotrice (fem)**.



Avec un choix correct de pont salin, le potentiel de jonction peut-être rendu négligeable (avec K^+ , NO_3^- par exemple)

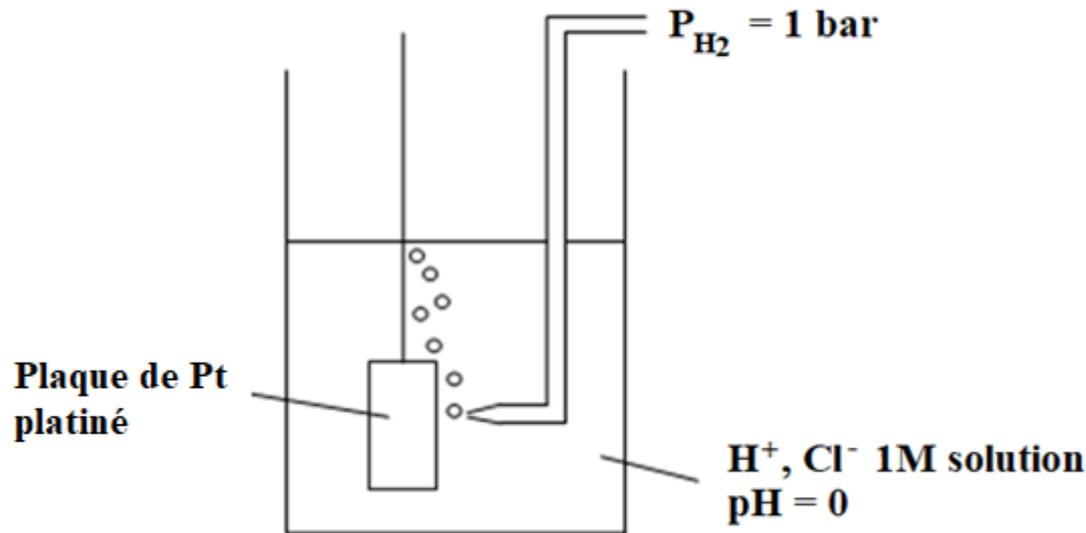
$$V = \Phi_{M_1} - \Phi_{M_2} = (\underbrace{\Phi_{M_1} - \Phi_{S_1}}_{\text{potentiel d'électrode 1}}) + (\underbrace{\Phi_{S_1} - \Phi_{S_2}}_{\text{potentiel de jonction}}) - (\underbrace{\Phi_{M_2} - \Phi_{S_2}}_{\text{potentiel d'électrode 2}})$$

→ Il n'est pas possible de mesurer les potentiels d'électrode « absolus ».
Seule la différence de deux potentiels d'électrode peut être mesurée.

→ On va s'arranger pour que l'électrode 2 ait un potentiel constant:
électrode de référence.

Electrodes de référence

→ L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence universelle.



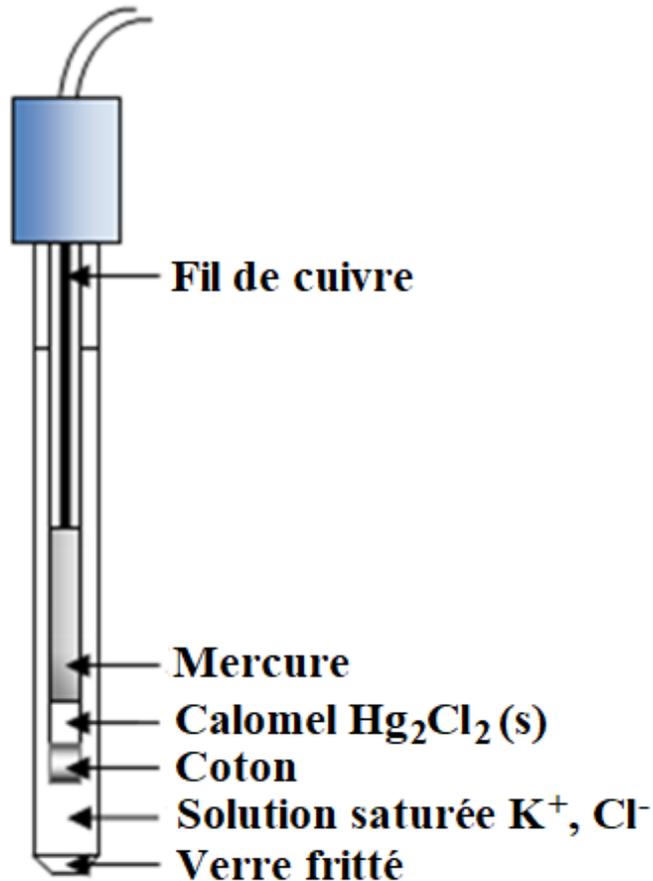
L'ESH est une électrode théorique, pour laquelle par convention le potentiel est nul à toute température.

→ Le potentiel d'une électrode donnée est par convention la différence de potentiel de la cellule assemblée à partir de l'électrode considérée et d'une électrode standard à hydrogène.

Electrodes de référence

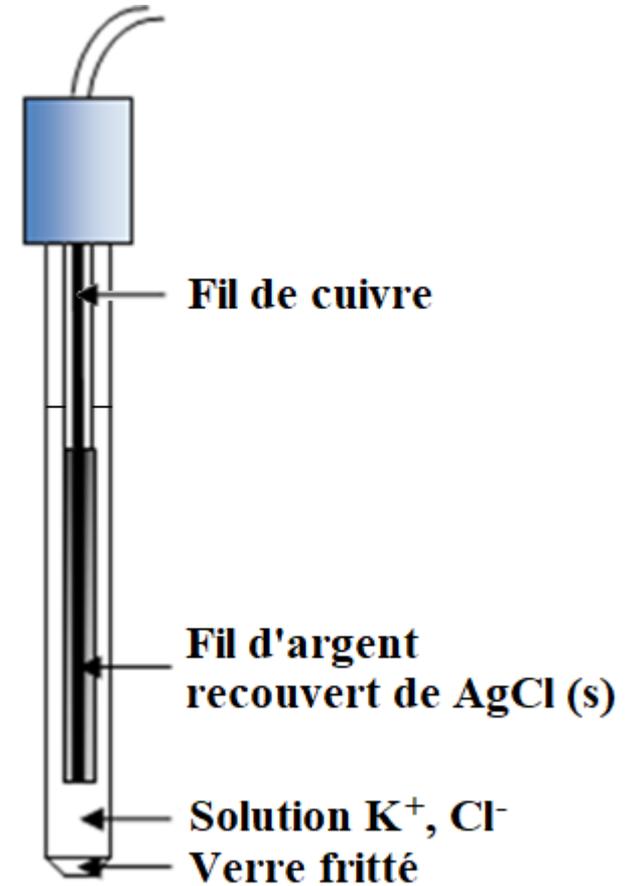
→ Electrodes de référence secondaires couramment utilisées en TP

Electrode au calomel saturé (ECS)



$$E = 0.244 \text{ V vs ESH (298 K)}$$

Electrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl)



$$E = 0.197 \text{ V vs ESH (KCl sat)}$$

$$E = 0.210 \text{ V vs ESH (KCl 3 M, 298 K)}$$

Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

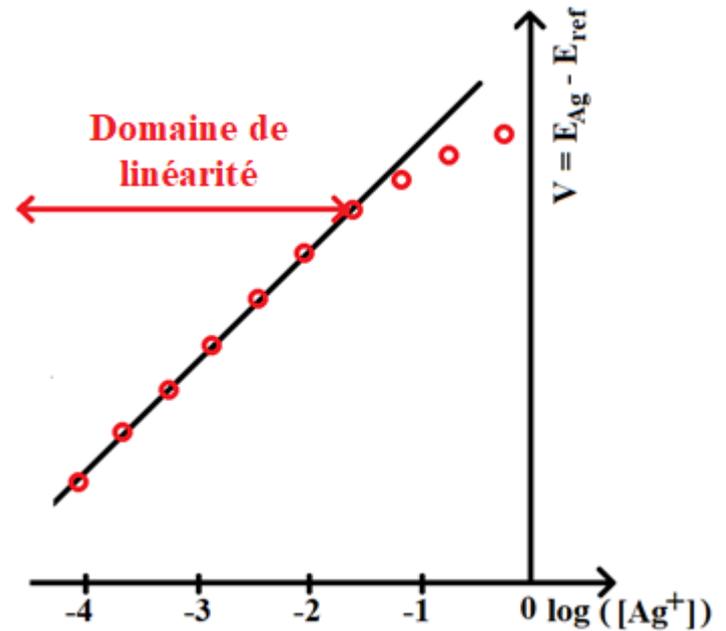
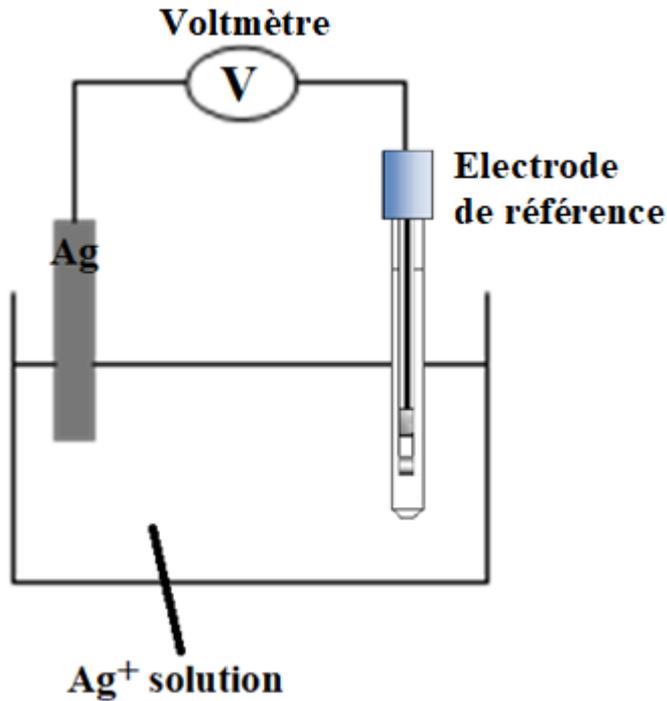
2.4 détermination de constantes d'équilibre

2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

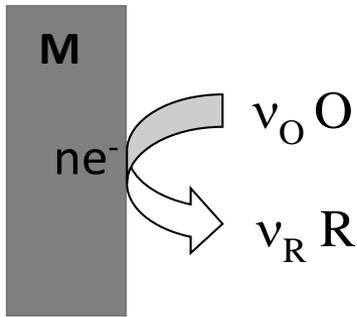
Influence de la concentration



- Dans une certaine gamme de concentrations, il existe une relation affine entre le potentiel de l'électrode d'argent et le logarithme de la concentration en Ag^+ .
- Implication en chimie analytique: les potentiels d'électrode peuvent servir à déterminer la concentration d'analytes.

Loi de Nernst

→ Plus généralement, la loi de Nernst relie le potentiel d'électrode et les activités (souvent assimilées aux concentrations) de toutes les espèces mises en jeu dans la demi-réaction:



$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}}$$

E^o est le potentiel standard. Il s'agit d'un paramètre caractéristique du couple redox (O/R). Les valeurs de E^o sont tabulées.

E est le potentiel d'électrode. Il s'agit aussi du potentiel redox du couple (O/R).

$R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

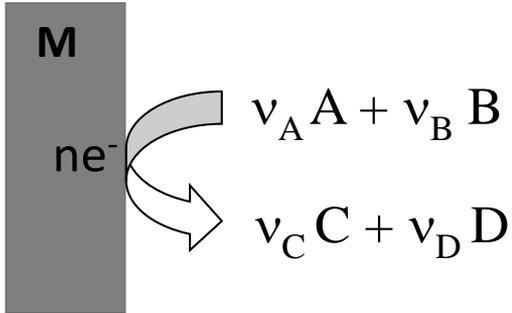
T est la température absolue (K).

F est la constante de Faraday. Il s'agit de la charge d'une mole d'électrons : $F = e \cdot N_A$
 $F = 1.6 \cdot 10^{-19} \times 6.02 \cdot 10^{23} = 96320 \text{ C.mol}^{-1}$.

n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction.

Loi de Nernst

→ Si plusieurs espèces sont mises en jeu dans la demi-réaction :



$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}$$

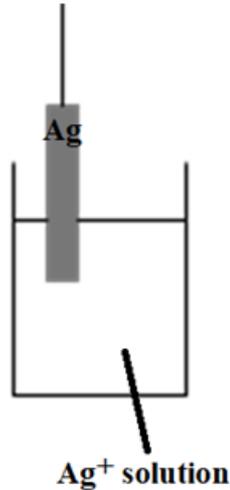
→ Facteur de Nernst:

$$\frac{RT}{nF} \ln X = \frac{RT \ln 10}{nF} \log X$$

$$\frac{RT \ln 10}{F} \approx 0.06 \text{ V at } T = 298 \text{ K}$$

Différents types d'électrodes

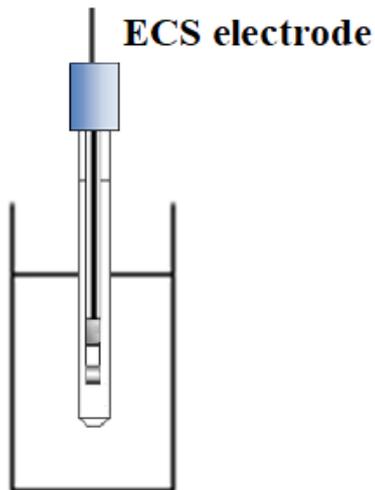
→ Electrode de 1^{ère} espèce



Exemple : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \\ &\approx E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

→ Electrode de 2^{ème} espèce (électrodes de référence secondaires)

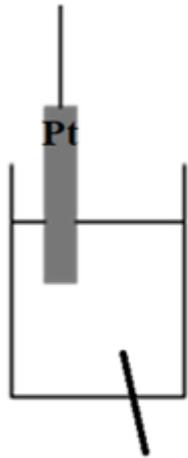


$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$

$$\begin{aligned} E_{\text{ECS}} &= E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 \\ &\approx E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Différent types d'électrodes

→ Electrode de 3^{ème} espèce

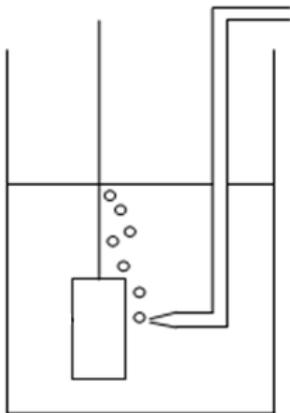


solution contenant Fe^{3+} et Fe^{2+}

Exemple : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$
$$\approx E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

→ ESH



$2H^+ + 2e^- = H_2$

$$E_{SHE} = E^{\circ}_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$
$$= E^{\circ}_{H^+/H_2} \text{ car } a_{H_2} = a_{H^+} = 1 \text{ dans l'ESH}$$
$$= 0 \text{ V (convention)}$$

Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

2.4 détermination de constantes d'équilibre

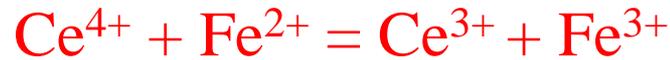
2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

Relation entre $\Delta_r G_{\text{redox}}$ et les potentiels redox

→ Il y a une relation très simple entre l'enthalpie libre de la réaction redox et la différence des potentiels redox des deux couples:



$$\Delta_r G_{\text{redox}} = -F (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} \approx E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \approx 1.74 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \approx E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \approx 0.77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

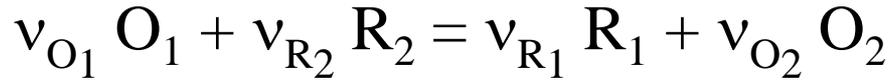
Initialement $[\text{Ce}^{4+}] > [\text{Ce}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$ donc $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ et $\Delta_r G_{\text{redox}} < 0$

La réaction entre Ce^{4+} et Fe^{2+} est spontanée

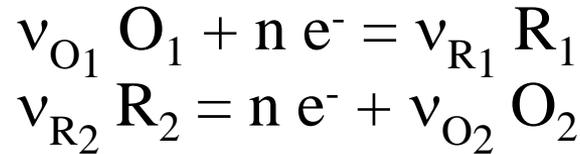
→ La différence de potentiel redox peut donc être vue comme une énergie par unité de charge qui est disponible pour conduire la réaction redox.

Règle du gamma

→ Plus généralement, pour une réaction redox entre O_1 et R_2



qui peut être décomposée entre deux demi-réactions:



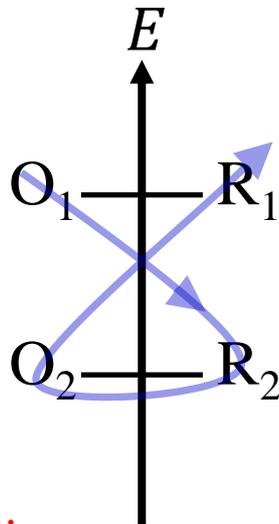
$$\Delta_r G_{\text{redox}} = -nF (E_{O_1/R_1} - E_{O_2/R_2})$$

si $E_{O_1/R_1} > E_{O_2/R_2}$

$$\Delta_r G_{\text{redox}} < 0$$

→ La réaction entre O_1 et R_2 est spontanée

→ O_1 est un oxydant plus fort que O_2 ; R_2 est un réducteur plus fort que R_1 .

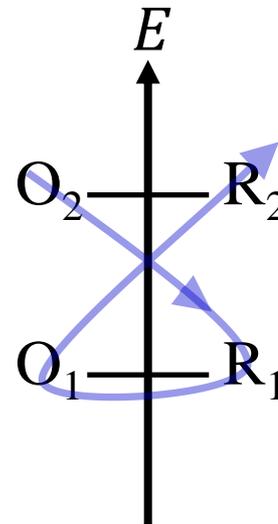


si $E_{O_2/R_2} > E_{O_1/R_1}$

$$\Delta_r G_{\text{redox}} > 0$$

→ La réaction entre O_2 et R_1 est spontanée

→ O_2 est un oxydant plus fort que O_1 ; R_1 est un réducteur plus fort que R_2 .



Equilibre d'oxydoréduction

→ L'équilibre est atteint quand $\Delta_r G_{\text{redox}} = 0$, ce qui implique $E_{O_1/R_1} = E_{O_2/R_2}$

→ Expression de la constante d'équilibre redox:

$$E_{O_1/R_1} = E^{\circ}_{O_1/R_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_1}^{v_{O_1}}}{a_{R_1}^{v_{R_1}}}$$

$$E_{O_2/R_2} = E^{\circ}_{O_2/R_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2}^{v_{O_2}}}{a_{R_2}^{v_{R_2}}}$$

$$\begin{aligned} E_{O_1/R_1} = E_{O_2/R_2} &\Rightarrow E^{\circ}_{O_1/R_1} - E^{\circ}_{O_2/R_2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2,eq}^{v_{O_2}}}{a_{R_2,eq}^{v_{R_2}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_1,eq}^{v_{O_1}}}{a_{R_1,eq}^{v_{R_1}}} \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2,eq}^{v_{O_2}} \cdot a_{R_1,eq}^{v_{R_1}}}{a_{R_2,eq}^{v_{R_2}} \cdot a_{O_1,eq}^{v_{O_1}}} K_{eq} \end{aligned}$$

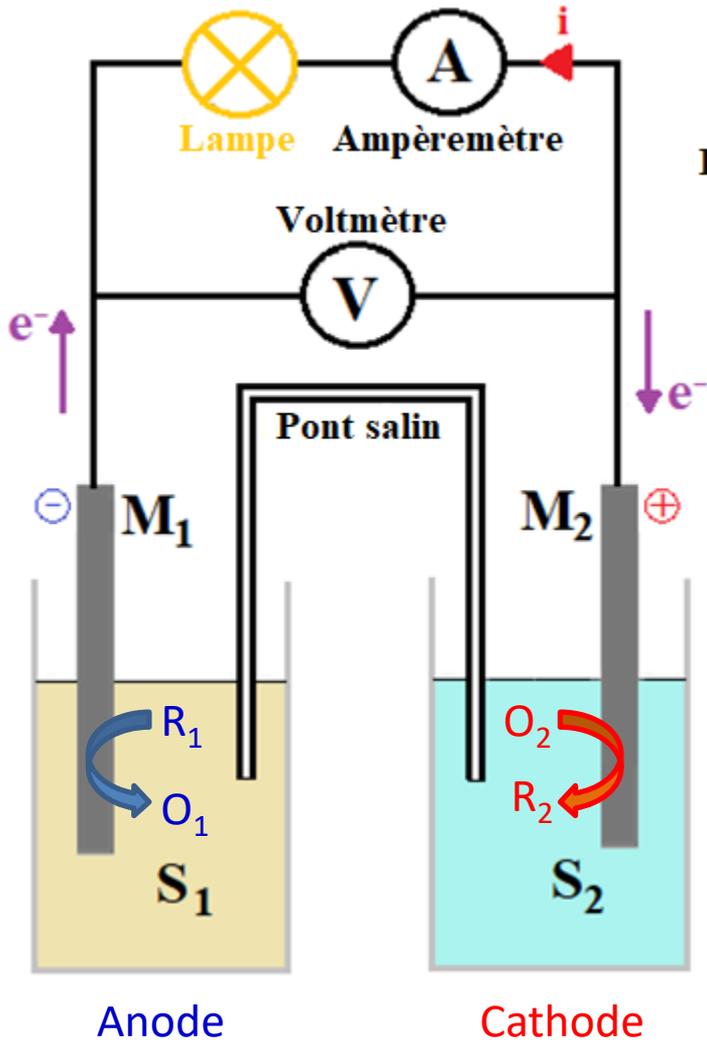
$$\Rightarrow \ln K_{eq} = \frac{nF}{RT} \times (E^{\circ}_{O_1/R_1} - E^{\circ}_{O_2/R_2})$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \exp \left[\frac{nF}{RT} \times (E^{\circ}_{O_1/R_1} - E^{\circ}_{O_2/R_2}) \right]$$

Cellules électrochimiques

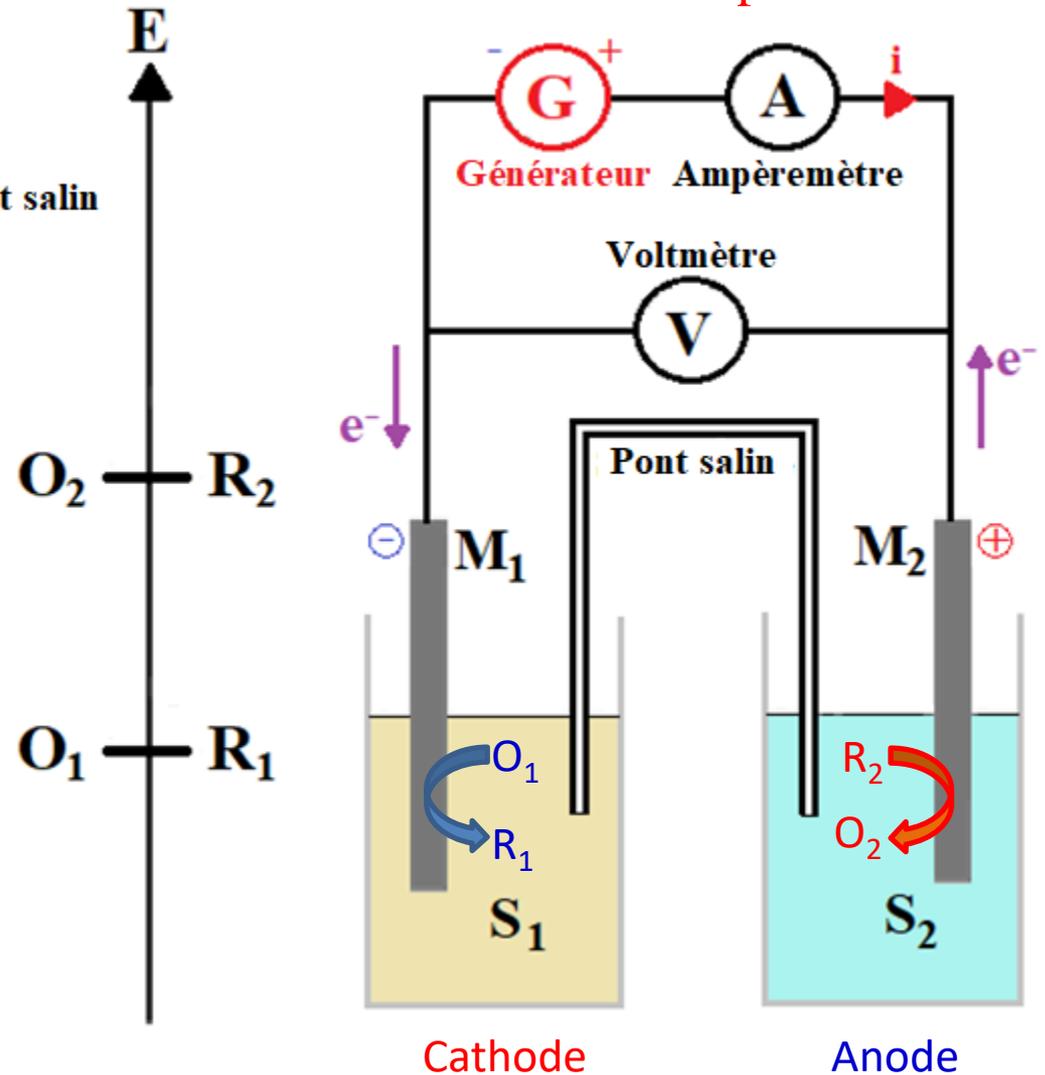
→ Cellules galvaniques (Piles)

réactions redox spontanées



→ Cellules électrolytiques

réactions redox non spontanées



Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

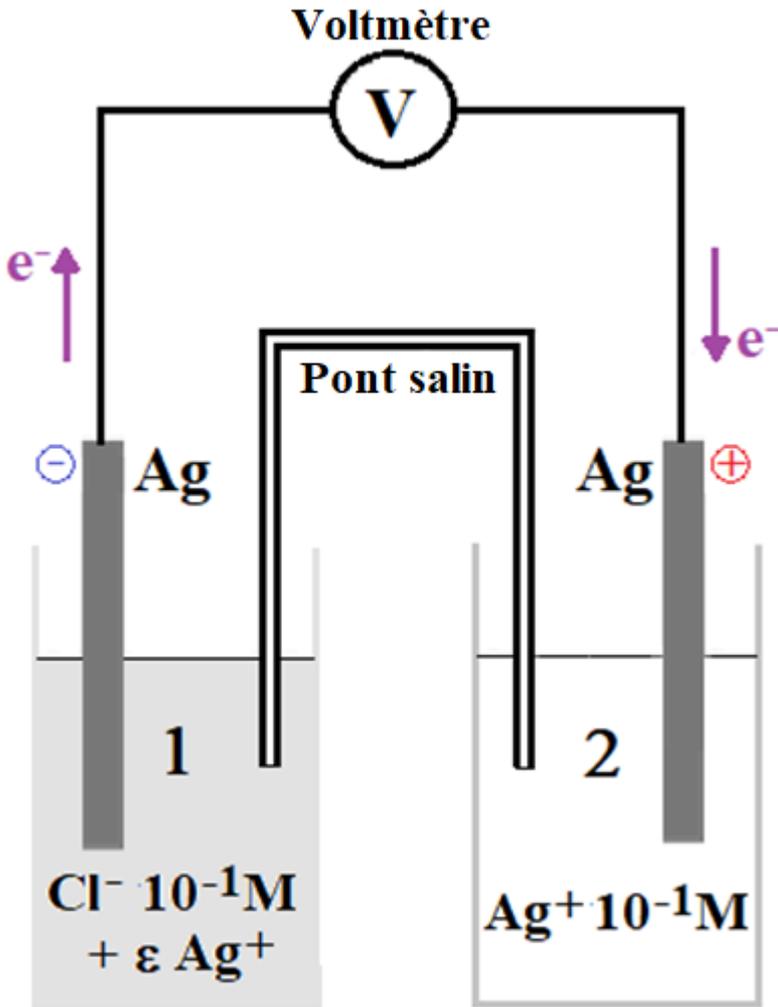
2.4 détermination de constantes d'équilibre

2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

Pile de concentration



→ Cellule constituée de deux électrodes de 1^{ère} espèce avec des concentrations de cation métallique différentes.

ici $[\text{Ag}^+_2] \gg [\text{Ag}^+_1]$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \approx E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$$

donc $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag} 2} > E_{\text{Ag}^+/\text{Ag} 1}$

→ Le pôle + d'une pile de concentration est toujours la demi-pile contenant la plus grande concentration de cation métallique.

Détermination d'un produit de solubilité

→ Dans la demi-pile 1, il y a précipitation de AgCl

$$\text{donc } [\text{Ag}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = K_{S_{\text{AgCl}}} \text{ and } [\text{Ag}^+]_1 = \frac{K_{S_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]_1}$$

→ Expression des potentiels d'électrode

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag } 1} \approx E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]_1 \approx E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{S_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]_1}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag } 2} \approx E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]_2$$

→ Force électromotrice de la cellule

$$\begin{aligned} V = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag } 2} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag } 1} &\approx \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]_2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{S_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]_1} \\ &\approx \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]_2 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]_1 - \frac{RT}{F} \ln K_{S_{\text{AgCl}}} \end{aligned}$$

En mesurant la fem de cette pile, $K_{S_{\text{AgCl}}}$ peut être déterminée

Application numérique: $V = 0.47 \text{ V} \Rightarrow K_{S_{\text{AgCl}}} \approx 10^{-9.8}$

Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

2.4 détermination de constantes d'équilibre

2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

Dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

→ Réaction support du dosage



→ Conditions pour un dosage: la réaction doit être totale et rapide

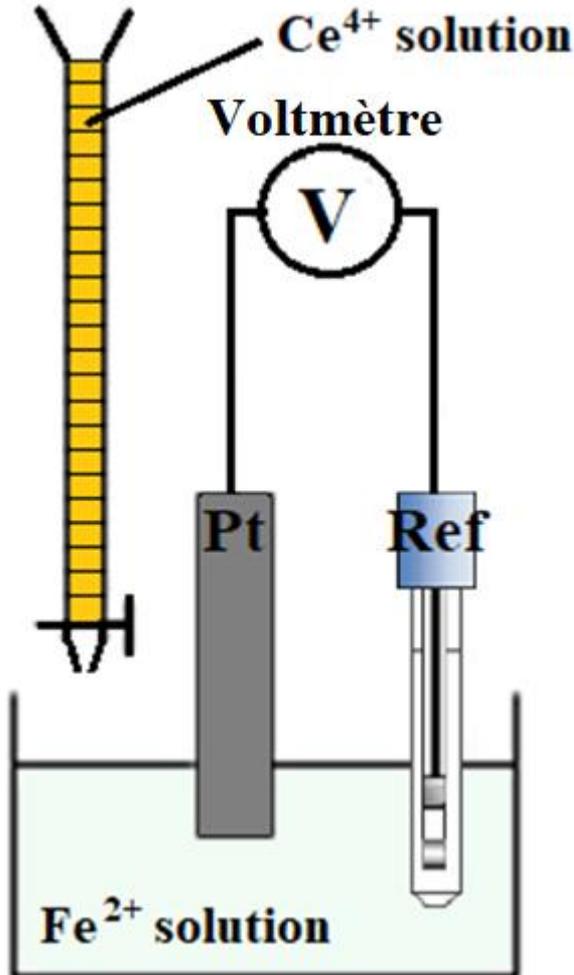
$$K_{eq} = \exp \left[\frac{F}{RT} \times (E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) \right] = \exp \left[\frac{F}{RT} \times (1.74 - 0.77) \right]$$
$$= 1.47 \times 10^{16} \gg 1 \Rightarrow \text{la réaction peut être considérée comme totale!}$$

→ Avancement de la réaction

Equivalence (Eqv)

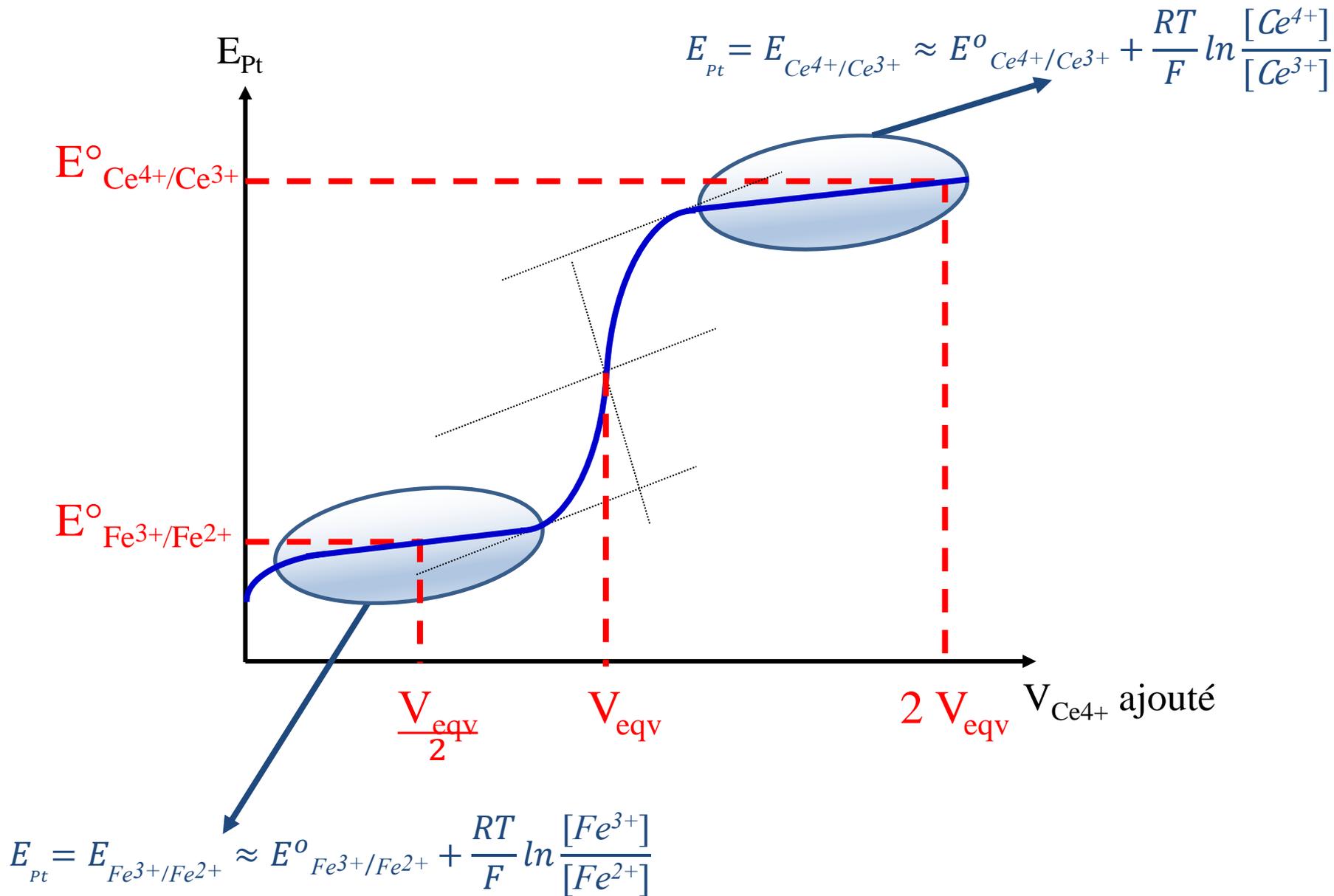
$\chi = \frac{n_{\text{Ce}^{4+} \text{ ajouté}}}{n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initial}}}$	$n_{\text{Fe}^{2+}}$	$n_{\text{Fe}^{3+}}$	$n_{\text{Ce}^{4+}}$	$n_{\text{Ce}^{3+}}$
0	n_0	0	0	0
0.25	$0.75 n_0$	$0.25 n_0$	0	$0.25 n_0$
0.5	$0.5 n_0$	$0.5 n_0$	0	$0.5 n_0$
1	0	n_0	0	n_0
1.5	0	n_0	$0.5 n_0$	n_0
2	0	n_0	n_0	n_0

Mesures potentiométriques



- Comme les potentiels d'électrode dépendent des concentrations d'ions en solution, ils peuvent être utilisés pour suivre la disparition de Fe^{2+} ou l'apparition de Ce^{4+} pendant le titrage et déterminer le point équivalent.
- Avant l'équivalence ($0 < x < 1$), Fe^{2+} et Fe^{3+} sont tous deux présents en solution: **le couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) détermine le potentiel de l'électrode de 3^{ème} espèce de Pt.**
- Après l'équivalence ($x > 1$), Ce^{4+} et Ce^{3+} sont tous deux présents en solution: **le couple ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) détermine maintenant le potentiel de l'électrode de Pt.**

Courbe de titrage



Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

2.4 détermination de constantes d'équilibre

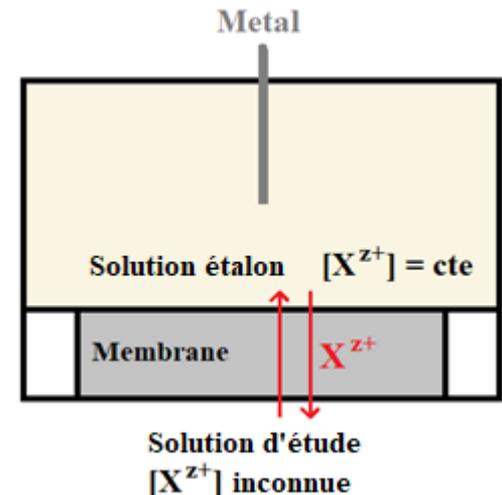
2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

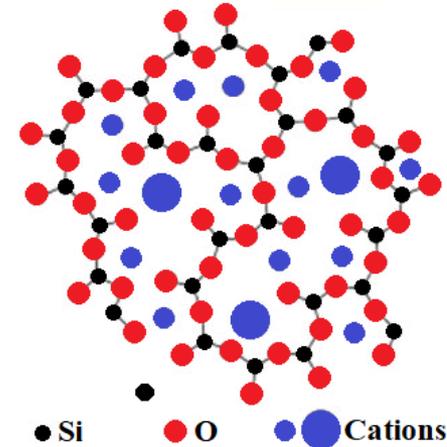
Comment obtenir une électrode sélective?

- Une **électrode sélective** est une électrode indicatrice dont le potentiel dépend uniquement de la concentration d'un certain ion. La présence d'autres ions dans la solution ne doit pas influencer la valeur du potentiel.
- Les électrodes indicatrices décrites jusqu'ici ne sont pas sélectives :
- Le potentiel des électrodes de 1^{ère} espèce (couple M^{n+} / M) est modifié quand des cations plus oxydants que M^{n+} sont aussi présents.
 - Les électrodes de 3^{ème} espèce répondent à toutes les espèces redox.
- Les électrodes sélectives utilisent des membranes qui ne permettent que le transport de l'ion d'intérêt. La membrane sépare deux solutions, l'une la solution d'étude, et l'autre une solution étalon de concentration fixe et connue en ion d'intérêt.

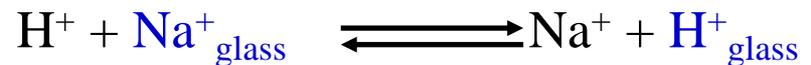


Sonde de pH

→ Membrane de verre



Des échanges d'ions se produisent:

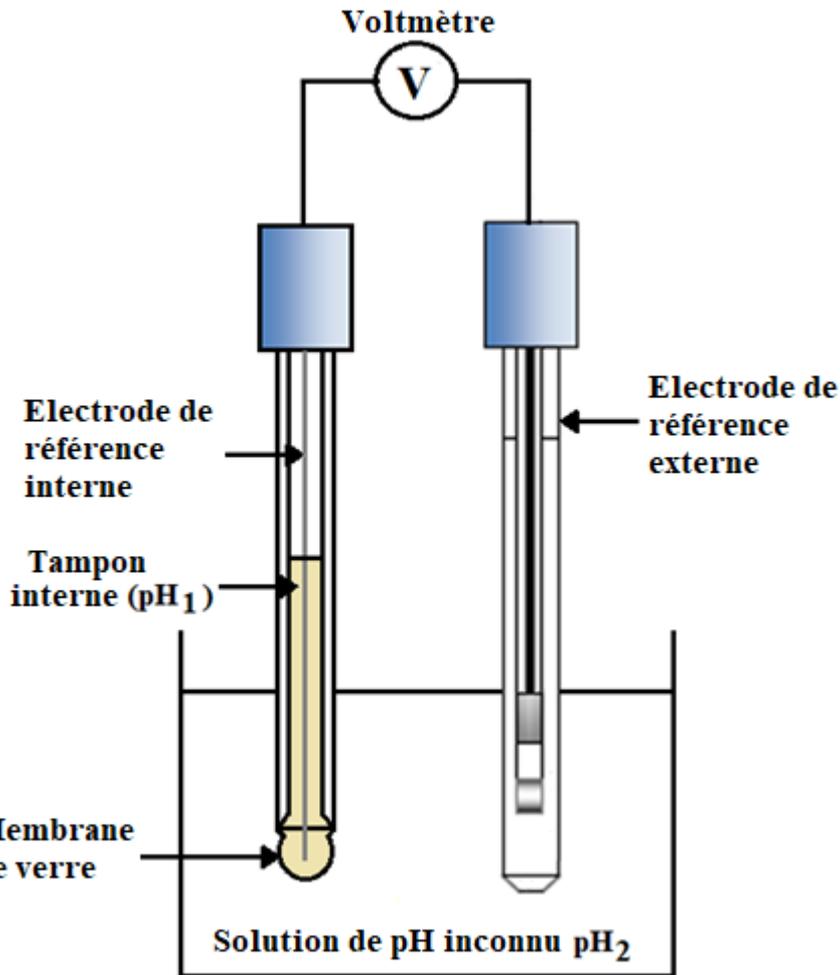


→ Expression du potentiel de la sonde

$$V = \text{cte} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}_1}{a_{\text{H}^+}_2}$$

$$= A + B(T) \times \text{pH}_2$$

Un étalonnage à deux points est nécessaire pour déterminer les paramètres A et B(T).



Autres électrodes sélectives

→ À membranes solides :

- l'électrode sélective aux ions fluorures contient une membrane de LaF_3 dopée à EuF_2 . Il y a donc des lacunes de F^- , ce qui permet le transport de ces ions à travers la membrane solide.

→ À membranes liquides ou polymères :

- l'électrode sélective aux ions calciums contient une membrane liquide lipophile greffée avec un agent chélatant de type alkyle phosphate ester $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-\text{Na}^+$, qui coordine sélectivement les cations Ca^{2+} .

Chapitre 2: Applications des potentiels d'électrode

2.1 définition et mesure des potentiels d'électrode

2.2 loi de Nernst

2.3 évolution des réactions redox

2.4 détermination de constantes d'équilibre

2.5 dosages potentiométriques

2.6 électrodes sélectives

2.7 Influence du pH (diagrammes E-pH)

Influence du pH sur les potentiels d'électrode

→ Le potentiel de certains couples redox dépend du pH



$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \\ &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{8RT}{5F} \ln a_{\text{H}^+} \\ &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT \ln 10}{5F} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{8RT \ln 10}{5F} \log a_{\text{H}^+} \\ &\approx E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0.012 \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - 0.096 \text{ pH} \quad (\text{T} = 298 \text{ K}) \end{aligned}$$

Donc $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} \nearrow$ quand $\text{pH} \searrow$: MnO_4^- est un meilleur oxydant en milieu acide.

Introduction aux diagrammes potentiel-pH

→ Le pH peut interférer sur les réactions redox de deux façons différentes:

- en modifiant les potentiels redox (ex $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).
- en changeant la nature des espèces intervenant dans la réaction redox. Par exemple, en augmentant le pH, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ respectivement. Le couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) est donc remplacé par ($\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$) à pH élevé.

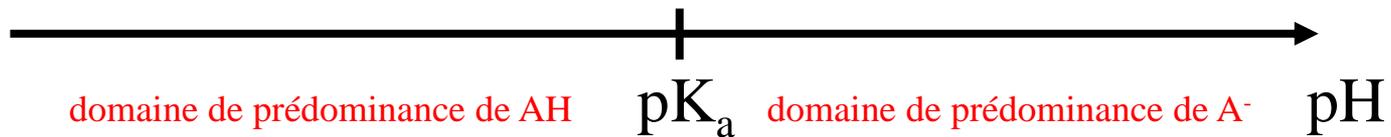
→ Pour rendre compte de cette double influence du pH, on trace des diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix). Ils montrent, pour un élément chimique donné, les domaines de prédominance ou d'existence de toutes les espèces stables qui sont susceptibles de se former en fonction du pH et du potentiel. Le pH est représenté en abscisses et le potentiel en ordonnées.

Domaines de prédominance

→ Couple acide/base (AH/A⁻) avec AH et A⁻ solubles
(ex CH₃COOH/CH₃COO⁻)

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

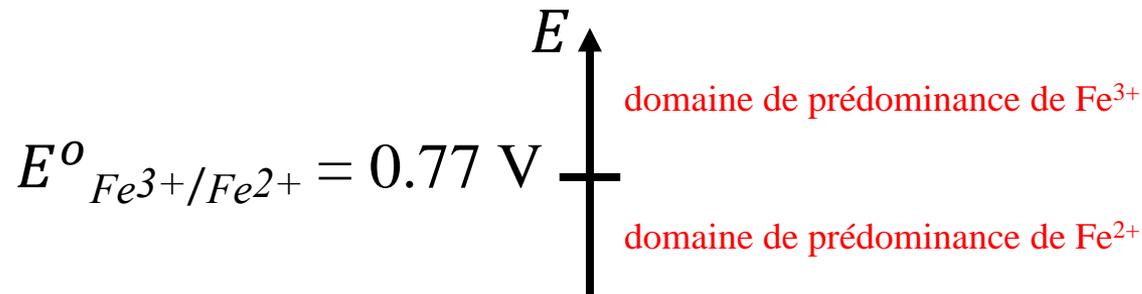
si pH < pK_a [AH] > [A⁻] ; si pH > pK_a [A⁻] > [AH]



→ Couple redox (O/R) avec O,R solubles (ex Fe³⁺/Fe²⁺)

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

si E < E^o_{Fe³⁺/Fe²⁺} [Fe²⁺] > [Fe³⁺] ; si E > E^o_{Fe³⁺/Fe²⁺} [Fe³⁺] > [Fe²⁺]



Domaines d'existence

→ Précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$



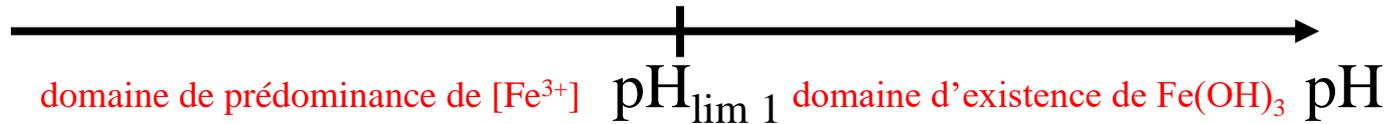
si $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 < K_{\text{SFe}(\text{OH})_3}$ il n'y a pas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Dans les diagrammes E-pH, on fixe la concentration totale des espèces solubles ($[\text{Fe}^{3+}] = C$)

La condition d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est donc: $C \cdot [\text{OH}^-]^3 \geq K_{\text{SFe}(\text{OH})_3}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}, \text{ donc } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ existe si } \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \geq \frac{K_{\text{SFe}(\text{OH})_3}}{C}$$

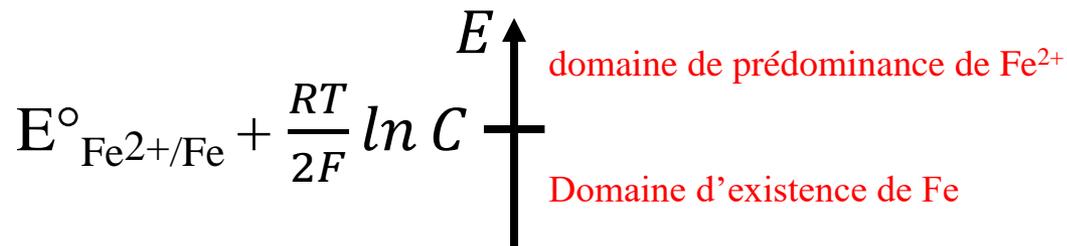
$$\text{Finalement } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ existe si } [\text{H}^+] \leq [\text{H}^+]_{\text{lim } 1} = \sqrt[3]{\frac{C \cdot K_e^3}{K_{\text{SFe}(\text{OH})_3}}} \text{ (ou } \text{pH} \geq \text{pH}_{\text{lim } 1})$$



→ Couple redox (O/R) avec O soluble et R solide (ex Fe^{2+}/Fe)

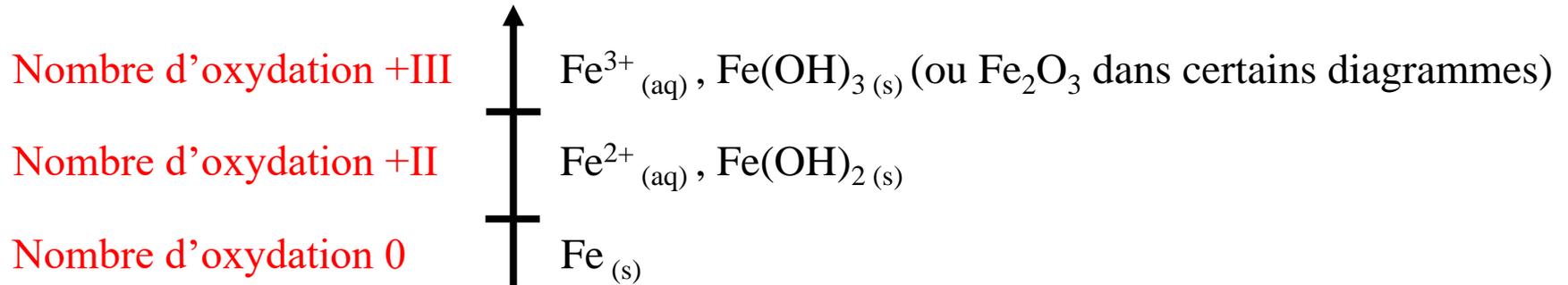
$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{Fe existe si } [\text{Fe}^{2+}] \leq C \text{ donc si } E \leq E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{RT}{2F} \ln C$$



Construction du diagramme E-pH du fer

→ Espèces prises en compte :



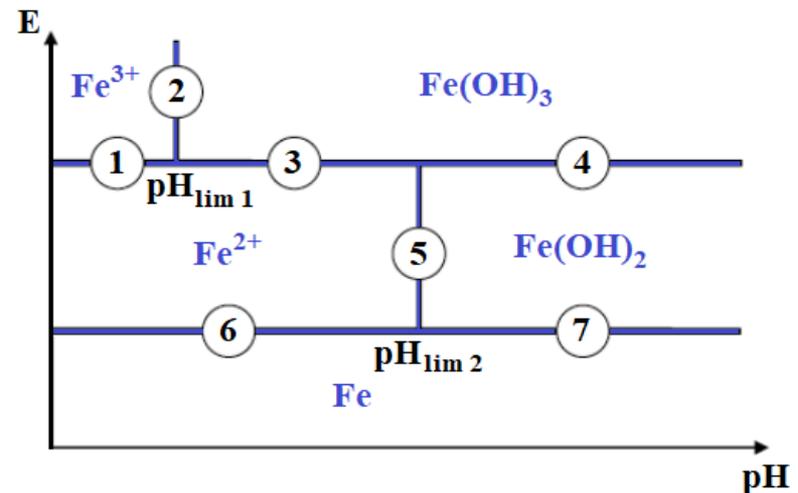
→ Conventions de tracé :

T = 298 K

La concentration totale des espèces solubles est fixée : $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C = 10^{-1}$ M par ex.

A la frontière entre les domaines de prédominance de Fe^{3+} and Fe^{2+} , $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = C/2$

→ Frontières entre domaines à considérer



Construction du diagramme E-pH du fer

→ Détermination de $\text{pH}_{\text{lim } 1}$ et $\text{pH}_{\text{lim } 2}$ (frontières ② and ⑤)

Condition d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$

$$\begin{aligned}\Rightarrow [\text{H}^+]_{\text{lim } 1} &= \sqrt[3]{\frac{\text{C.K}_e^3}{\text{K}_{\text{SFe}(\text{OH})_3}}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{10^{-1} \cdot 10^{-42}}{10^{-38}}} \\ &= 10^{-1.67} \Rightarrow \text{pH}_{\text{lim } 1} = 1.67\end{aligned}$$

Condition d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$

$$\begin{aligned}\Rightarrow [\text{H}^+]_{\text{lim } 2} &= \sqrt{\frac{\text{C.K}_e^2}{\text{K}_{\text{SFe}(\text{OH})_2}}} \\ &= \sqrt{\frac{10^{-1} \cdot 10^{-28}}{10^{-15}}} \\ &= 10^{-7} \Rightarrow \text{pH}_{\text{lim } 2} = 7\end{aligned}$$

→ Les autres frontières sont déterminées en appliquant la loi de Nernst.

Construction du diagramme E-pH du fer

- frontière ① : $+^{\text{III}}\text{Fe}^{3+} + e^- = +^{\text{II}}\text{Fe}^{2+}$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$$

- frontière ③ : $+^{\text{III}}\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+ = +^{\text{II}}\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln C + \frac{3RT}{F} \ln [\text{H}^+] \\ &= 1.01 - 0.06 \log 10^{-1} + 0.18 \log [\text{H}^+] \\ &= 1.07 - 0.18 \text{ pH} \end{aligned}$$

- frontière ④ : $+^{\text{III}}\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + \text{H}^+ = +^{\text{II}}\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \\ &= 0.23 - 0.06 \text{ pH} \end{aligned}$$

- frontière ⑥ : $+^{\text{II}}\text{Fe}^{2+} + 2e^- = {}^0\text{Fe}$

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Fe}^{2+}] \\ &= -0.44 + \frac{RT}{2F} \ln C \\ &= -0.47 \text{ V} \end{aligned}$$

- frontière ⑦ : $+^{\text{II}}\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = {}^0\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 \\ &= -0.05 - 0.06 \text{ pH} \end{aligned}$$

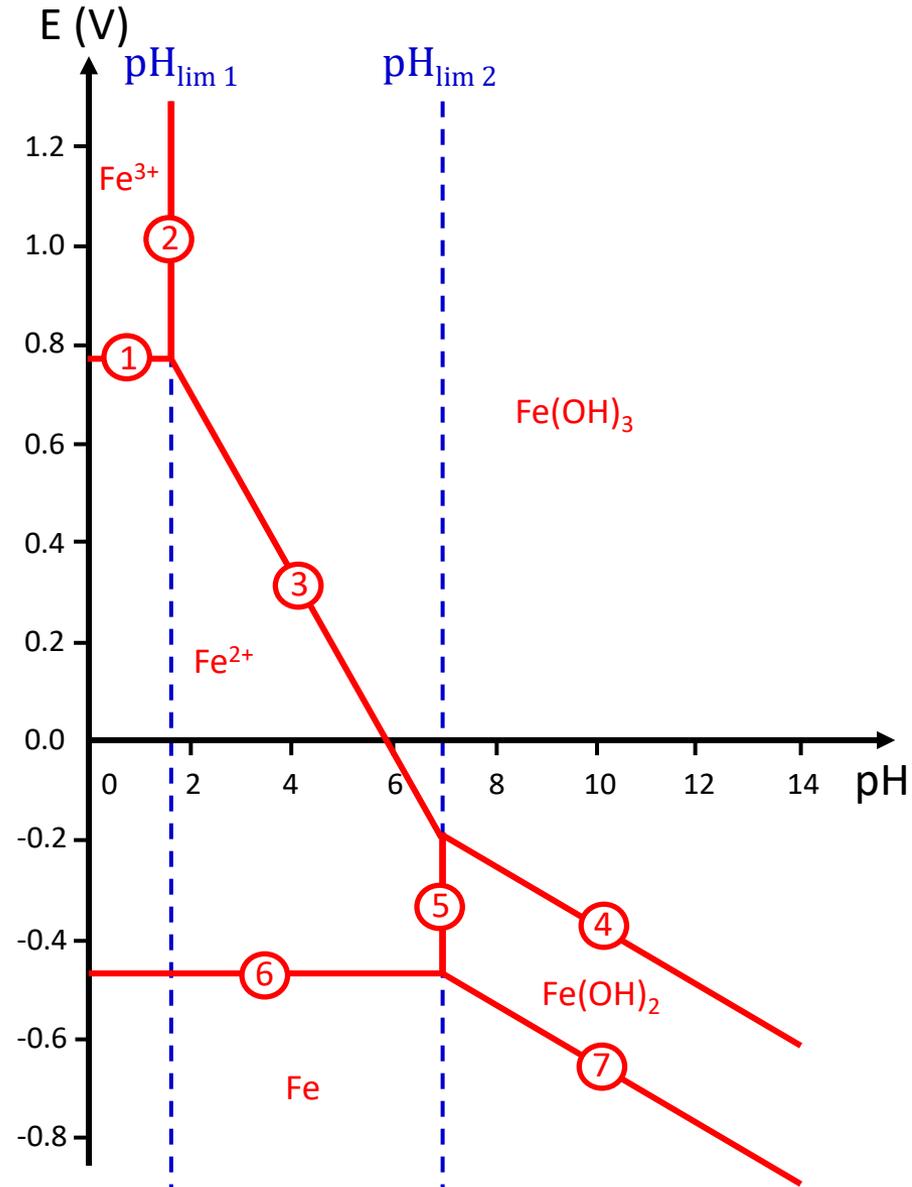
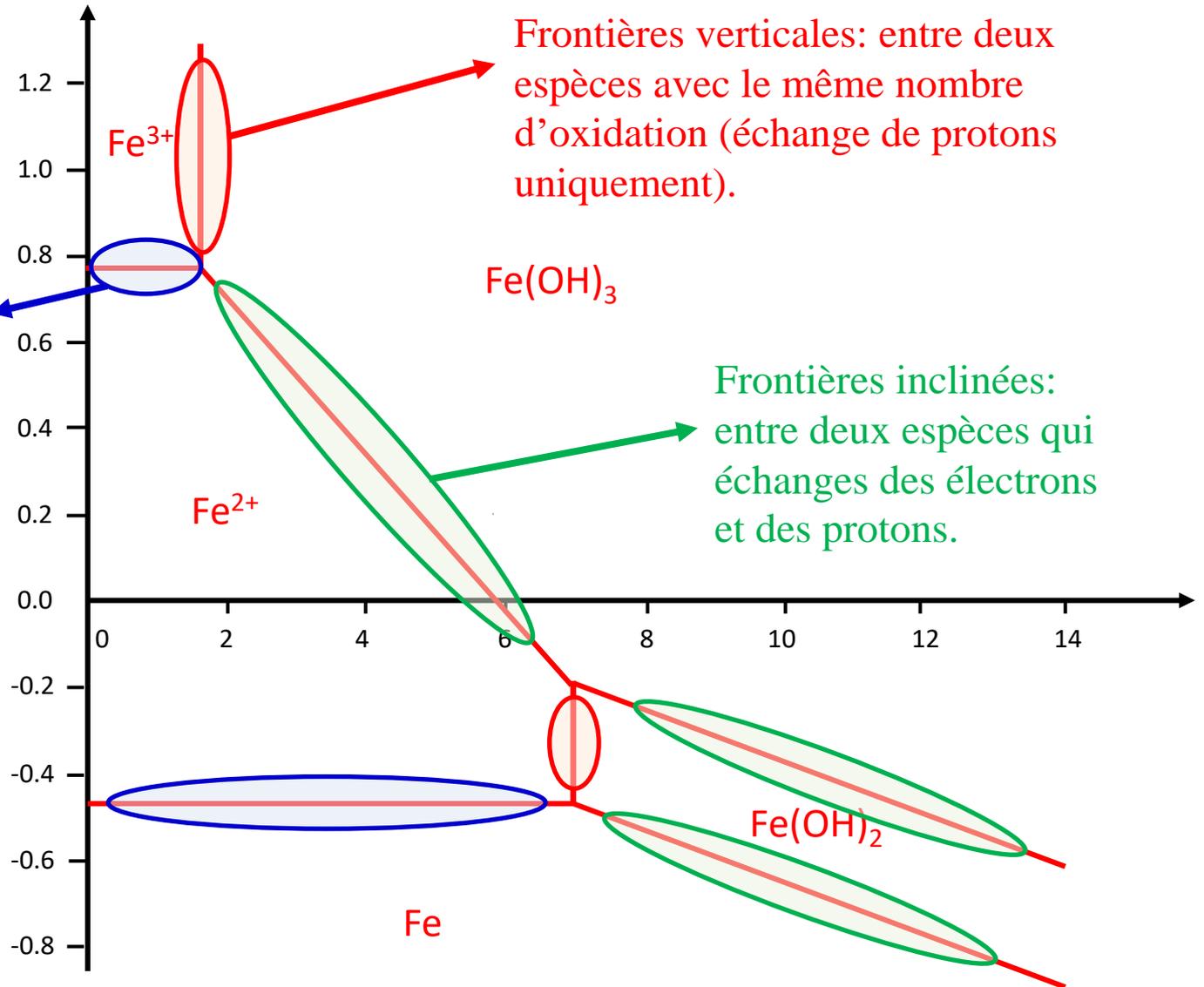


Diagramme E-pH du fer



Frontières verticales: entre deux espèces avec le même nombre d'oxydation (échange de protons uniquement).

Fe(OH)₃

Frontières inclinées: entre deux espèces qui échangent des électrons et des protons.

Fe²⁺

Fe(OH)₂

Fe

Frontières horizontales: entre deux espèces qui échangent des électrons mais pas de proton.

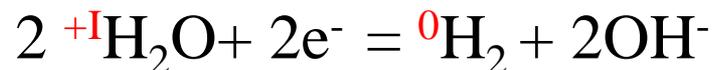
Construction du diagramme E-pH de l'eau

→ H₂O est impliquée dans deux couples redox:

- comme réducteur dans le couple (O₂/H₂O)



- comme oxydant dans le couple (H₂O/H₂)



→ Convention de tracé: quand des espèces gazeuses sont mises en jeu dans un diagramme E-pH, leur pression partielle est prise égale à la pression standard (1 bar).

Construction du diagramme E-pH de l'eau

- frontière ① : ${}^0\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}^{-\text{II}}$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{4F} \ln([\text{H}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2})$$

$$= 1.23 + 0.015 \log p_{\text{O}_2} - 0.06\text{pH}$$

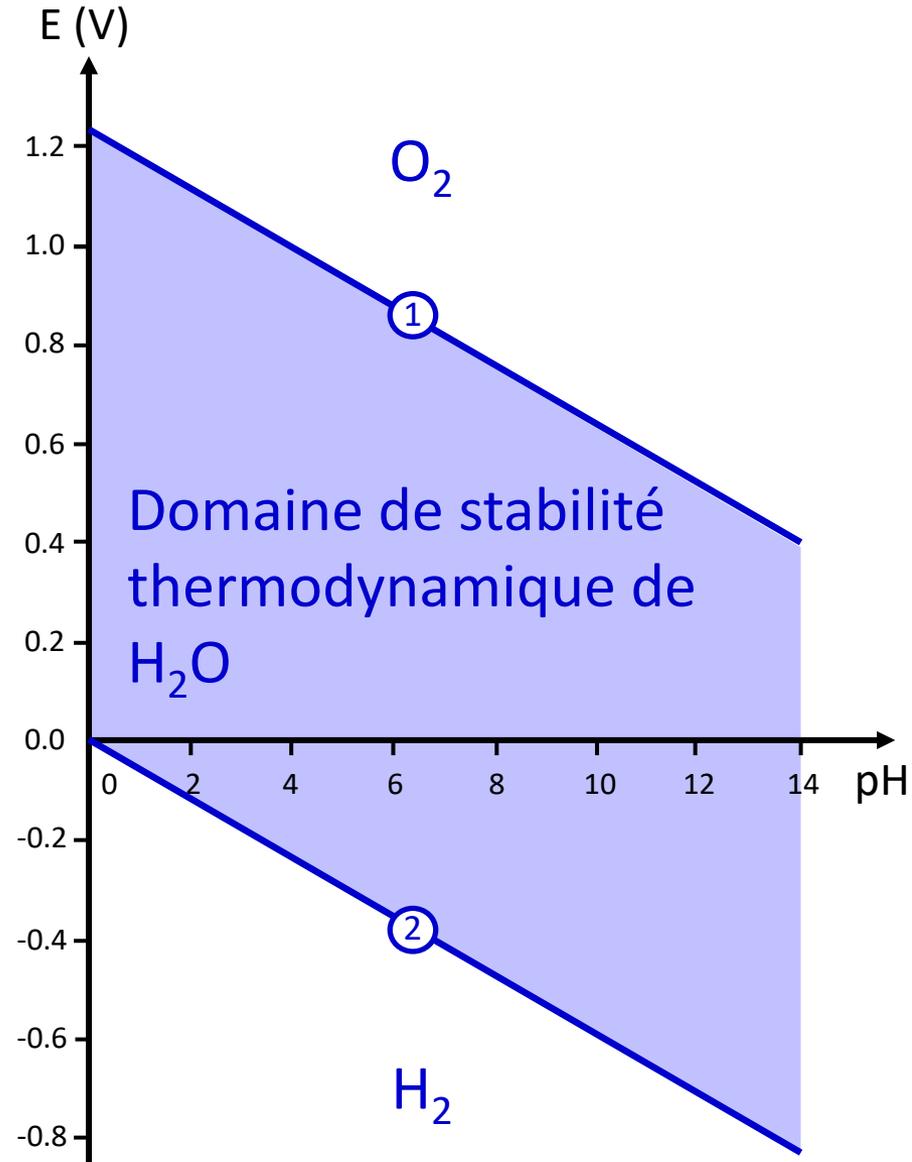
$$= 1.23 - 0.06\text{pH}$$

- frontière ② : $2\text{}^+\text{H}^+ + 2\text{e}^- = {}^0\text{H}_2$

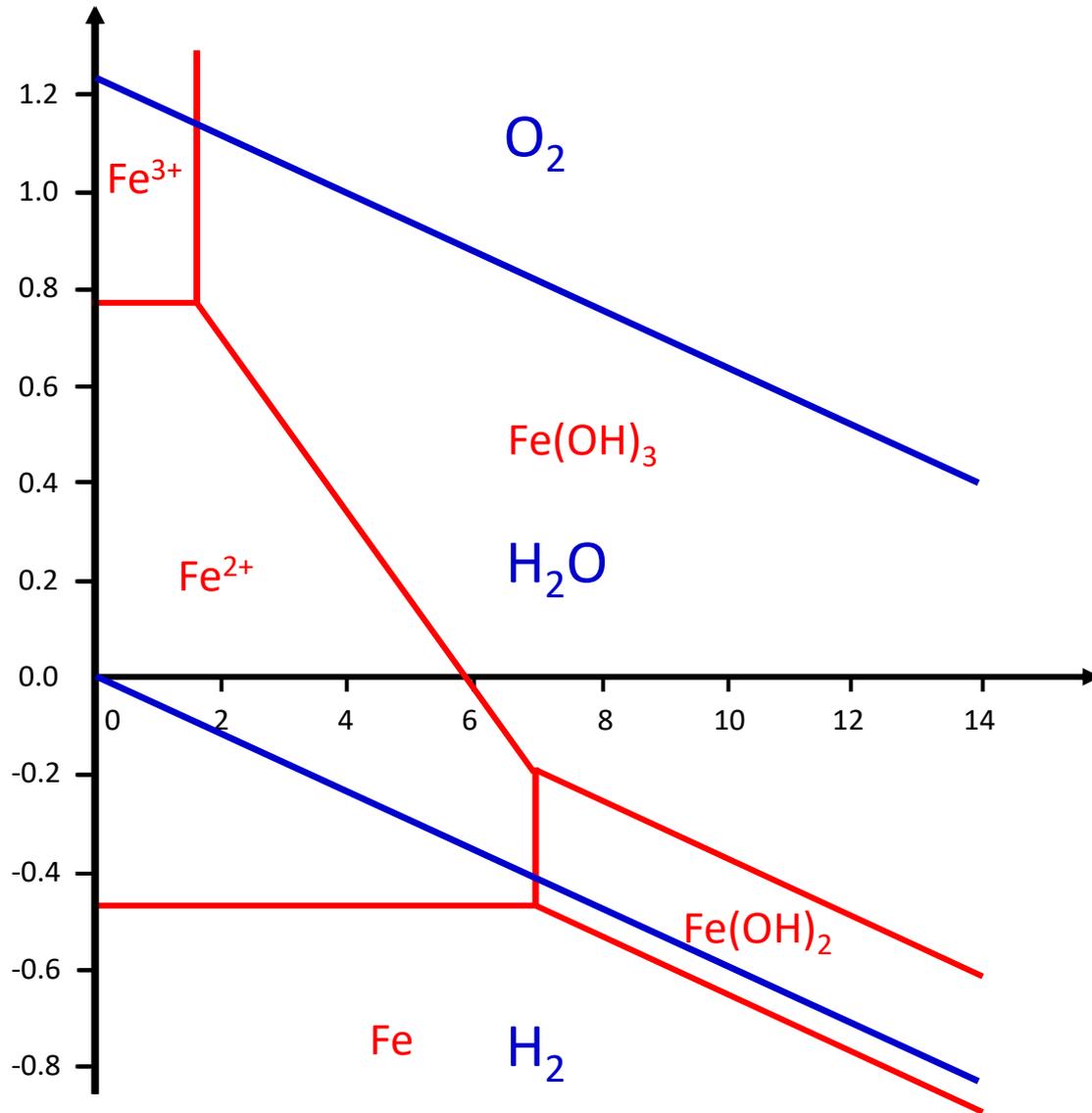
$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$= 0 - 0.03 \log p_{\text{H}_2} - 0.06\text{pH}$$

$$= -0.06\text{pH}$$



Interprétation des diagrammes E-pH

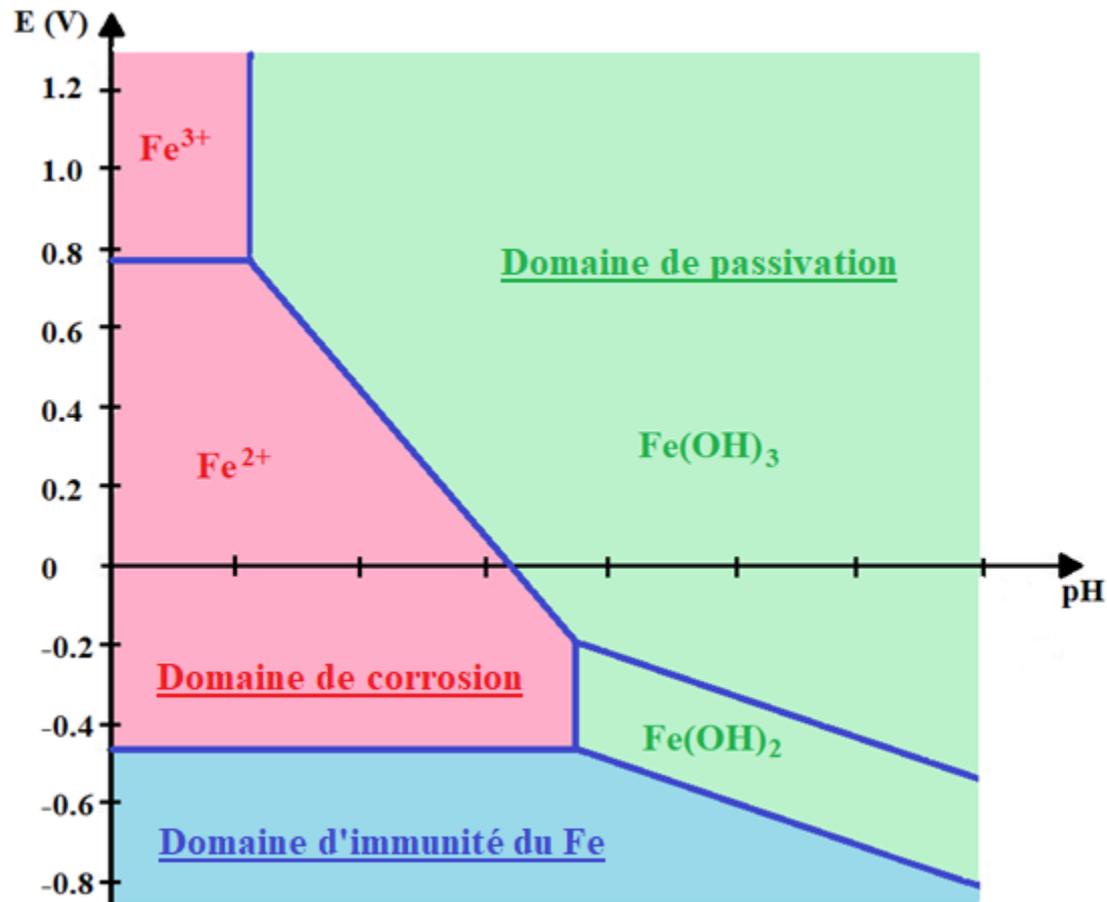


→ Deux espèces redox peuvent coexister si elles ont tout ou une partie de leur domaine de prédominance ou d'existence en commun.

Par exemple, O₂ (ou H₂O) et Fe n'ont pas de domaine commun : Fe n'est pas stable en présence de O₂ ou H₂O (corrosion).

De même, les solutions de Fe²⁺ ne sont pas stables en présence de O₂. Il y a une oxydation en Fe³⁺.

Interprétation des diagrammes E-pH



→ Afin de protéger un métal contre la corrosion, il est nécessaire de choisir des conditions de E et de pH où le métal est soit dans son domaine d'immunité (protection cathodique) soit dans son domaine de passivation (protection anodique).