

22 — THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDO-RÉDUCTION

22.1 – Matériaux métalliques et corrosion

22.1.1 - Historique

Le cuivre est très anciennement utilisé (9000 av. J.-C. en Irak et Turquie), sous forme de cuivre natif. Sa métallurgie (production à partir d'oxydes naturels) date d 5000 av. J.-C.

Le bronze est un alliage de cuivre (90%) et d'étain (10%) qui est, par rapport au cuivre, plus fluide à chaud et plus dur à froid. Il est apparu vers 2600 av. J.-C. en Égypte.

Le fer, beaucoup plus dur, apparaît vers 1000 av. J.-C., en Turquie et en Iran. Les minerais de fer sont très répandus, au contraire de ceux de cuivre et d'étain. Les haut-fourneaux produisent de la fonte (formée de fer Fe et de carbone C), très cassante. Des étapes ultérieures produisent des aciers (alliages de fer et d'autres métaux, plus pauvres en carbone que la fonte). Les qualités mécaniques des aciers sont supérieures à celle de la fonte, et dépendent de leur composition.

22.1.2 - Corrosion des métaux

Le bronze s'oxyde naturellement et assez rapidement en présence de l'oxygène de l'air, particulièrement en atmosphère humide. Le fer, plus difficile à obtenir que le bronze, mais produisant des objets plus durs, s'oxyde aussi encore plus facilement que le bronze.

On estime actuellement que 20% environ de la production mondiale d'acier ne sert qu'au remplacement des objets détruits par la corrosion.

La passivation naturelle de certains métaux (titane, aluminium) les protège de la corrosion : ils se recouvrent d'une mince couche d'oxyde étanche qui arrête la diffusion des oxydants vers l'intérieur du métal.

Cette passivation n'est pas réalisée naturellement pour le fer et les aciers ; l'oxyde de fer Fe_2O_3 qui se forme a une masse volumique beaucoup plus faible que celle du fer ; il forme une couche épaisse qui se détache de la surface du fer, ce qui permet à l'oxydation de progresser.

On appelle *aciers inox* certains alliages (Fe, C, Cr et Ni) qui s'oxydent à l'air, le mélange d'oxydes Fe_2O_3 , NiO et Cr_2O_3 ayant même masse volumique que l'acier dont il est issu :

ce mélange forme donc une couche étanche qui assure la protection de l'inox.

22.2 – Oxydo-réduction en phase sèche

22.2.1 - Diagrammes d'Ellingham

Conventions d'écriture On considère ici un couple rédox formé par exemple d'un métal M et de son oxyde MO_x (donc souvent solides au moins à basse température) et pour lesquels on peut écrire la réaction d'*oxydation* pour une mole du gaz dioxygène :



comme par exemple $2\text{Cu}_{\text{solide}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuO}_{\text{solide}}$, ou $2\text{CO}_{\text{gaz}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2_{\text{gaz}}$, ou encore $4\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{solide}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 6\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{solide}}$ entre deux oxydes métalliques. La réaction (22.1) peut décrire un processus réel (dans le cas de l'oxydation par l'oxygène de l'air par exemple) ou bien n'être qu'une demi-équation fictive (dans le cas de la métallurgie, les réactions étant menées en atmosphère réductrice excluant toute présence de gaz dioxygène).

L'affinité chimique de cette réaction s'écrit $\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}^\alpha}{a_{\text{Ox}}^\beta}$, où les activités a_{Red} et a_{Ox} seront souvent égales (solides ou liquides purs) ou proches (gaz) de l'unité. On appelle *diagramme d'Ellingham* le tracé de $RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$ en fonction de T, en fonction de T et dans le cas où $a_{\text{Red}} = a_{\text{Ox}} = 1$, donc :

$$y(T) = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = \Delta_r G_{\text{ox}}^\circ(T) + \mathcal{A}_{\text{ox}} \quad (22.2)$$

l'indice « ox » indiquant que les grandeurs thermodynamiques sont calculées pour la réaction d'*oxydation* (22.1). Ce diagramme sera en général tracé dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, et donc $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est fonction affine de T.

Diagramme d'Ellingham Le tracé de la plupart des diagrammes d'Ellingham concerne deux espèces solides et/ou liquides, donc l'entropie de l'oxygène est prépondérante et

$\Delta_r S^\circ \sim -S^\circ(\text{O}_2) = -205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; la forme du diagramme est donc représentée fig. 22.1 (à gauche). Sur ce diagramme, la zone d'équilibre est une droite de pente souvent positive (remontant d'environ $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une variation de température de 1 000 K); la zone située *au dessus de la droite* correspond à $\mathcal{A}_{\text{ox}} > 0$ (réaction totalement déplacée dans le sens de l'oxydation) tandis que la zone située *en dessous de la droite* correspond à $\mathcal{A}_{\text{ox}} < 0$ (réaction totalement déplacée dans le sens de la réduction).

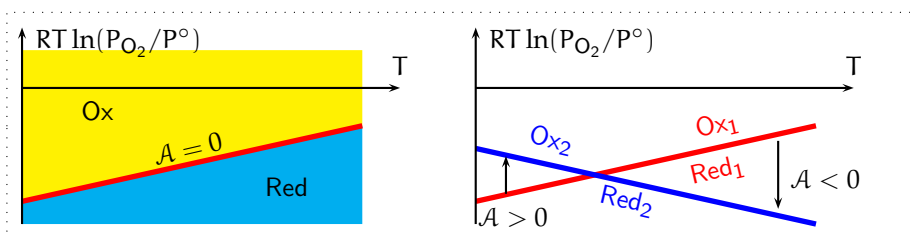


FIG. 22.1 – Diagramme d'Ellingham (à gauche); réactions rédox (à droite)

On peut donc interpréter la coordonnée verticale $RT \ln(P_{\text{O}_2}/P^\circ)$ comme une mesure du *pouvoir oxydant* du milieu, et la droite d'équilibre sépare les domaines de prépondérance (ou d'existence exclusive) des espèces Ox et Red.

Prévision de réactions rédox Considérons maintenant le cas de deux demi-équations rédox $\alpha_1 \text{Red}_1 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \beta_1 \text{Ox}_1$ et $\alpha_2 \text{Red}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \beta_2 \text{Ox}_2$, écrites toutes deux pour une mole d'oxygène, et dont on compare (fig. 22.1 à droite) les deux diagrammes d'Ellingham.

L'équation bilan (1) – (2) ne fait plus intervenir l'espèce O_2 et on peut l'écrire $\alpha_1 \text{Red}_1 + \beta_2 \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \beta_1 \text{Ox}_1 + \alpha_2 \text{Red}_2$, avec pour affinité chimique (toujours si $a_{\text{Ox}_i} = a_{\text{Red}_i} = 1$) $\mathcal{A} = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ$.

Cette affinité ne dépend donc que de la température; elle est négative (et la réaction n'a pas lieu) dans le cas où les domaines d'existence de Red_1 et Ox_2 sont *compatibles* (à haute température sur la fig. 22.1 à droite) et au contraire positive (et la réaction est totale) dans le cas où les domaines d'existence de Red_1 et Ox_2 sont *incompatibles*.

On peut encore affirmer que le réducteur situé le plus bas dans le diagramme (ici, Red_2 à haute température) est le réducteur *le plus puissant*; il agira donc par une réaction fortement favorisée sur l'oxydant le plus puissant (ici, Ox_1 , toujours à haute température).

DOMAINES DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM

Deux espèces dont les domaines d'Ellingham sont, à une certaine température, disjoints, réagissent l'un sur l'autre par une réaction rédox. Celle-ci est totale si les espèces sont présentes sous forme solide ou liquide.

On remarquera que cette interprétation ne dépend pas de la présence ou de l'absence d'oxygène. En particulier, pour un diagramme correspondant par exemple à $T \sim 1\,000 \text{ K}$ avec $RT \ln(P_{\text{O}_2}/P^\circ) \sim -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on aurait $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-11} \text{ bar}$: l'oxygène joue bien ici un rôle fictif et les réactions (22.1) doivent être considérées comme des demi-équations à équilibrer.

Changements d'état Les diagrammes d'Ellingham étant généralement tracés pour des intervalles de température étendus, il n'est pas possible d'exclure, pour une espèce Red ou Ox, l'existence d'une température T_c de changement d'état, avec une enthalpie $\Delta_c H^\circ$ et une entropie $\Delta_c S^\circ = \Delta_c H^\circ / T_c$ de changement d'état.

Supposant que le premier changement d'état étudié concerne la forme réduite Red (c'est souvent le cas, les oxydes métalliques étant « réfractaires », à températures de fusion et d'ébullition plus élevées que les métaux); la réaction (22.1) voit ses caractéristiques varier: $\Delta_r H^\circ(T_c^+) - \Delta_r H^\circ(T_c^-) = -\alpha \Delta_c H^\circ < 0$, $\Delta_r S^\circ(T_c^+) - \Delta_r S^\circ(T_c^-) = -\alpha \frac{\Delta_c H^\circ}{T_c} < 0$, tandis que $\Delta_r G^\circ(T_c^+) - \Delta_r G^\circ(T_c^-) = 0$.

Le raccordement des diagrammes se fait donc par *continuité*, avec augmentation de la pente $-\Delta_r S^\circ$ (elle-même en général positive): le domaine d'existence de la forme réduite est donc augmenté (on peut dire qu'elle est stabilisée par le changement d'état):

CHANGEMENTS D'ÉTAT ET RUPTURES DE PENTE

Le changement d'état d'une des formes d'un équilibre rédox se traduit par un changement de pente (avec continuité) dans le diagramme d'Ellingham. La forme qui change d'état voit son domaine s'étendre (verticalement).

22.2.2 - Application à la métallurgie

Diagrammes courants Les diagrammes d'Ellingham des métaux les plus courants de la métallurgie ont été reportés sur la fig. 22.2. Les ruptures de pente dues à des changements d'état y sont marqués par un point.

La même figure comporte aussi (en traits pointillés) le diagramme relatif aux trois formes du carbone, cf. § 22.2.2.

Pression de corrosion On appelle ainsi la valeur de la pression P_{O_2} pour laquelle $\mathcal{A} = 0$ à la température T . Au-dessus de cette pression, c'est la forme oxydée qui est thermodynamiquement stable, et la forme réduite sera *corrodée*, sous réserve des limites cinétiques bien sûr.

Les pressions de corrosion de divers métaux à 300 K sont reportées dans la table 22.1, montrant l'existence de métaux *nobles* (l'or, l'argent), peu corrodés à température ou pression ordinaire (ou qu'on peut ramener à l'état métallique par simple chauffage) par op-

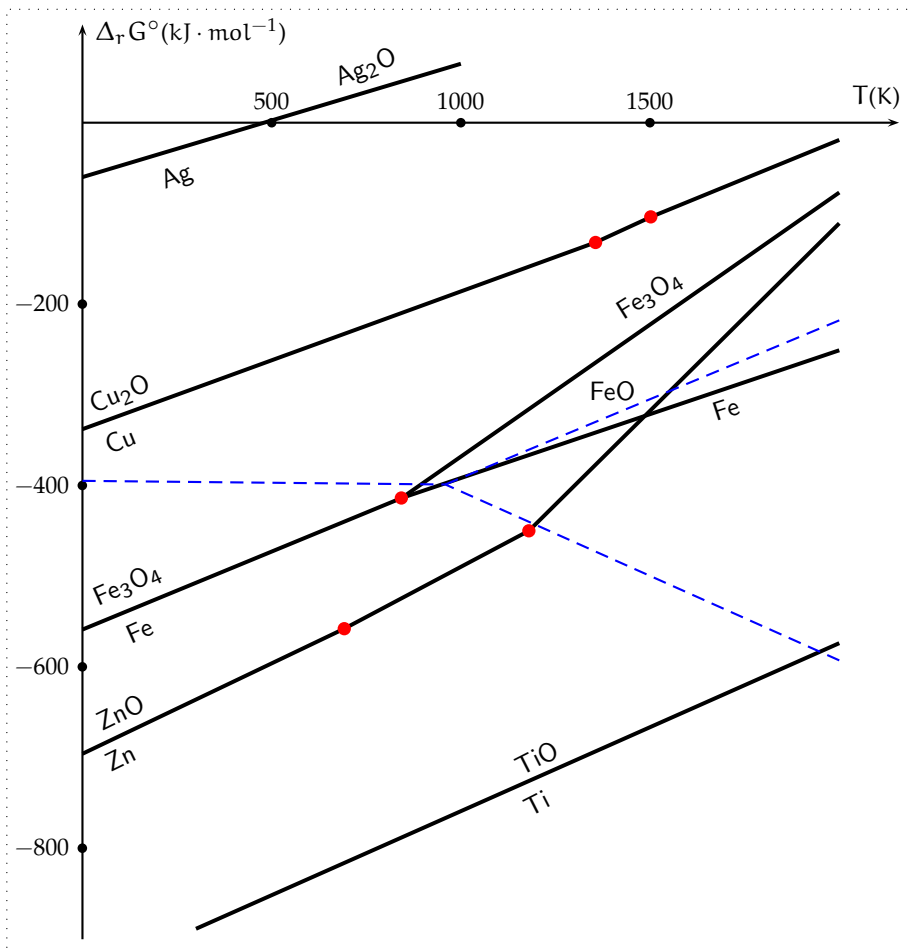


FIG. 22.2 – Diagrammes d'Ellingham de divers métaux

position aux métaux courants, en principe totalement oxydés dans les conditions de l'atmosphère terrestre.

Réduction d'oxydes métalliques La réduction des oxydes métalliques en métaux purs n'est en général pas possible par simple chauffage ; on utilise donc des réducteurs industriels, parmi lesquels H_2 (du couple $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$) et le carbone, qui contribue à trois couples, $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$, $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ et $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$. CO et CO_2 étant des gaz,

Métal Symbole	Or Au	Argent Ag	Cuivre Cu	Fer Fe	Zinc Zn
p_c	10^{15} bar	10^{-4} bar	10^{-45} bar	10^{-88} bar	10^{-111} bar

TAB. 22.1 – Pressions de corrosion

la pente des diagrammes qui les concerne est différente du cas général, cf. fig. 22.3.

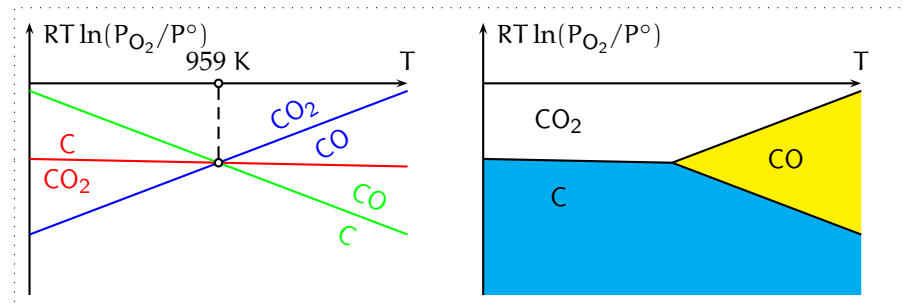


FIG. 22.3 – Diagrammes d'Ellingham des couples du carbone

On remarque que les deux domaines d'existence du gaz CO sont incompatibles pour $T < 959$ K : à basse température, le monoxyde de carbone (un poison violent) est thermodynamiquement instable. La fig. 22.3 reprend donc, à droite, les domaines de prépondérance relatifs des trois formes du carbone. Le diagramme récapitulatif de la fig. 22.2 reprend aussi (en pointillés) les mêmes limites, en montre que le monoxyde de carbone est un réducteur suffisant pour la métallurgie des métaux courants (cuivre, fer, au moins à haute température) tandis que la présence de carbone solide est indispensable pour la production d'autres métaux (le zinc par exemple). Enfin, des métaux très réducteurs (comme le titane) doivent faire l'objet de métallurgies spécifiques.

22.3 – Oxydo-réduction en phase aqueuse

22.3.1 - Loi de Nernst

Demi-pile On réalise une demi-pile au moyen d'une électrode (permettant le transport du courant) en contact avec une solution aqueuse dans laquelle peut avoir lieu la demi-équation rédox :



où les n électrons échangés jouent le même rôle que l'oxygène dans (22.1) : ils ne sont effectivement mis en évidence que dans de rares cas, ou bien sûr dans le circuit électrique relié à la demi-pile.

On remarquera que les conventions de (22.1) et (22.3) sont opposées : dans le cas des réactions en phase aqueuse, on les écrit dans le sens de la réduction. On notera aussi que les charges formelles des espèces Ox et Red sont différentes, avec $z_{\text{Ox}} - n = z_{\text{Red}}$.

Enfin, les notations Ox et Red peuvent elles-mêmes être décrire plusieurs espèces, comme dans $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dans ce dernier cas, on notera

$$a_{\text{Ox}} = a_{\text{MnO}_4^-} \times a_{\text{H}^+}^8 \text{ et } a_{\text{Red}} = a_{\text{Mn}^{2+}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^4, \text{ soit } a_{\text{Ox}} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^\circ} h^8 \text{ et } a_{\text{Red}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{c^\circ}.$$

Toute demi-pile présente une certaine différence de potentiel u entre l'électrode et la solution, $u = V_{\text{électrode}} - V_{\text{solution}}$, de sorte que l'avancement $d\xi$ de la réaction (22.3) se traduit par le passage des charges $N_A \text{end}\xi$ de la solution vers l'électrode ; le courant (en convention récepteur) est donc $i = -n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}$, où on a noté :

$$\mathcal{F} = N_A e = 96\,485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (22.4)$$

la charge d'une mole de charges élémentaires, ou *Faraday*.

Loi de Nernst Le travail reçu par la demi-pile peut s'écrire $\delta W = -PdV + u \text{d}t$, ce qui permet d'écrire $dG \leq -n\mathcal{F}u \text{d}\xi$. Lors d'une évolution isobare et isotherme, on a vu que $dG = -A \text{d}\xi$, ce qui permet d'écrire la condition d'évolution spontanée $A \text{d}\xi \geq 0$, avec pour affinité électrochimique $\tilde{A} = A - n\mathcal{F}u$.

La condition d'équilibre électrochimique d'une demi-pile est alors $A = n\mathcal{F}u$, avec $A = -\sum_i \nu_i \mu_i = A^\circ(T) - RT \ln Q$. Toutefois, on préférera considérer la grandeur $\Delta_r G^\circ = \mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ$ relative à la demi-équation (22.3) écrite *sans les électrons*, pour finalement recopier la condition d'équilibre $-\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} + n\mu_{\text{e}^-} = n\mathcal{F}u$.

Seule la différence de potentiel entre deux électrodes $u_1 - u_2$ peut être mesurée. On fait alors la double hypothèse :

- le potentiel chimique des électrons est uniforme dans tout le circuit électrique qui relie les demi-piles (circulation sans travail des charges dans un conducteur),
- le potentiel électrique des deux solutions est identique, ce qui impose de les relier électriquement (par un pont salin) et ne négliger la tension de jonction aux bornes de ce pont,

pour en déduire la *loi de Nernst* pour une tension de pile à l'équilibre :

$$u_{\text{équilibre}} = u_1 - u_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} u_i = E_i^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \\ \Delta_r G_{\text{réduction}}^\circ(T) = -n\mathcal{F}E^\circ(T) \end{cases} \quad (22.5)$$

Notons la forme pratique à 298 K, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln x \simeq 0,06 \text{ V} \times \lg x$.

Électrodes de référence La relation (22.5) montre que le choix de l'origine des potentiels standard dépend du choix des grandeurs de référence, qui est forcément arbitraire pour au moins un ion en solution aqueuse. Le choix conventionnel de $E^\circ = 0$ correspond au couple H^+/H_2 dans les conditions standard ($\text{pH} = 0$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) à toute température.

Devant les difficultés de réalisation pratique d'une telle demi-pile de référence (ESH, ou électrode standard à hydrogène), on lui préfère parfois d'autres demi-piles, fixant l'activité du réducteur et celle de l'oxydant par des réactions associées. Dans la demi-pile de référence au calomel saturé, le potentiel du couple $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{\text{liq}}$ est-il fixé par la présence de mercure liquide ($a_{\text{Hg}} = 1$) et du précipité de calomel Hg_2Cl_2 en présence de KCl saturé, fixant donc $[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{KCl})}$ puis $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} \ll [\text{Cl}^-]$.

Réactions rédox avec électrodes Une réaction rédox $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ est forcément le bilan de deux demi-équations $\text{Ox}_i + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_i$, supposées écrites pour le même nombre n d'électrons échangés.

Si les deux demi-piles sont effectivement réalisées au moyen de deux électrodes, on forme une *pile* (si le système fonctionne en générateur) ou un *électrolyseur* (s'il fonctionne en récepteur). L'électrode où a lieu la *réduction* $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$ est la *cathode* ; l'électrode fournit les électrons et le courant i part de la cathode. L'électrode où a lieu l'*oxydation* $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$ est l'*anode* ; le courant i y parvient.

Dans les deux cas (pile ou électrolyseur), la puissance échangée s'écrit $P = \left| u n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \right|$; son signe est donné par le sens de fonctionnement des deux demi-piles. Notant $u_0 > 0$ la tension à vide du générateur qu'elles forment (donné par la loi de Nernst), une pile en fonctionnement générateur imposera $u < u_0$ tandis que le fonctionnement en électrolyseur nécessite un générateur externe pour imposer $u > u_0$. Enfin, à l'équilibre, $u = u_0$ et $\frac{d\xi}{dt} = 0$. La relation entre u et $\frac{d\xi}{dt}$ sera analysée dans le prochain chapitre.

Réactions rédox sans électrodes Si la même réaction $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ est réalisée en l'absence de toute électrode, sa constante thermodynamique d'équilibre vérifie $\Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0$ qu'on écrit :

$$\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K = E^\circ - E_2^\circ \quad (22.6)$$

et cette relation permet de réutiliser les données électrochimiques pour l'étude d'une réaction sans circulation de courant. D'après (22.5), l'affinité de la même réaction s'écrit aussi $A = RT \ln \frac{K}{Q}$ qu'on exprime sous la forme $\frac{A}{n\mathcal{F}} = E^\circ - E_2^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$ ou :

$$A = n\mathcal{F} (u_1 - u_2) \quad (22.7)$$

les tensions u_1 et u_2 étant calculées à partir de (22.5). À l'équilibre sans électrode, $u_1 = u_2$.

LOI DE NERNST

Chaque couple rédox $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ a un potentiel standard $E^\circ(T)$, qui permet le calcul du potentiel du couple, $u = E^\circ(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$.

Si on réalise une *pile*, la tension à vide de cette pile est $u_0 = u_K - u_A > 0$, où K est la cathode (réduction, borne + de la pile) et A l'anode (oxydation, borne -).

Si on force la réaction en sens inverse, on réalise un *électrolyseur* de tension à vide $\epsilon = u_A - u_K > 0$, où K est la cathode (réduction, relié à la borne - du générateur extérieur) et A l'anode (oxydation, relié à la borne +).

Enfin, si une réaction bilan $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$ a lieu en réacteur sans électrode, elle vérifie $\mathcal{A} = n\mathcal{F}(u_1 - u_2)$ et donc $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K = E^\circ - E_2^\circ$.

22.3.2 - Diagrammes de Pourbaix

Définitions et conventions Les diagrammes de Pourbaix (ou diagrammes potentiel-pH) constituent les analogues des diagrammes d'Ellingham dans le cas des réactions rédox en solution aqueuse : sur l'axe horizontal, le paramètre intensif contrôlable pH remplace la température, tandis que sur l'axe vertical, les valeurs des potentiels conventionnelles E mesurent le pouvoir rédox des différents couples.

La grandeur tracée est la valeur de u extraites de la loi de Nernst (22.5), pour les seules *frontières* entre domaines de prépondérance des deux formes Ox et Red du même couple.

Considérons la demi-équation $E_O + pH^+ + ne^- \rightleftharpoons E_R$, où les groupes oxydant E_O et réducteur E_R du couple peuvent encore regrouper plusieurs espèces. Pour fixer l'équation $u(pH) = E^\circ(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{E_O} a_{H^+}}{a_{E_R}}$, il faut fixer les activités de ces groupes.

À 298 K, $u(pH) = E^\circ + \frac{0,06}{n} \lg \frac{a_{E_O}}{a_{E_R}} - \frac{p}{n}, 06pH$ est une *droite*; comme de plus souvent $p \geq 0$, cette droite aura en général une pente négative. On fixe enfin les activités des groupes E_O et E_R au moyen des conventions suivantes :

- pour une espèce *hors phase aqueuse* (précipité, gaz, liquide non miscible), son activité sur la droite frontière est prise égale à l'unité ;
- la concentration molaire totale de l'*élément* commun à toutes les formes *en solution aqueuse* est fixée conventionnellement à une valeur c, l'élément étant équiréparti entre les diverses espèces qui cohabitent de part et d'autre de la frontière.

Propriétés Considérons deux diagrammes de ce type, tracés pour les mêmes conventions (cf. fig. 22.4). Le diagramme de gauche est relatif à deux formes acido-basiques différentes du même élément, par exemple dans le cas de l'équilibre entre chromate et dichromate, $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$, avec $K = 3,0 \times 10^{-15}$.

C'est aussi le bilan des deux demi-équations (rédox et acide-base) associées aux couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr_2O_3_{solide}$, $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 4H_2O$ et $CrO_4^{2-}/Cr_2O_3_{solide}$,

$2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 5H_2O$, avec donc $\frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln K = E_2^\circ - E^\circ$.

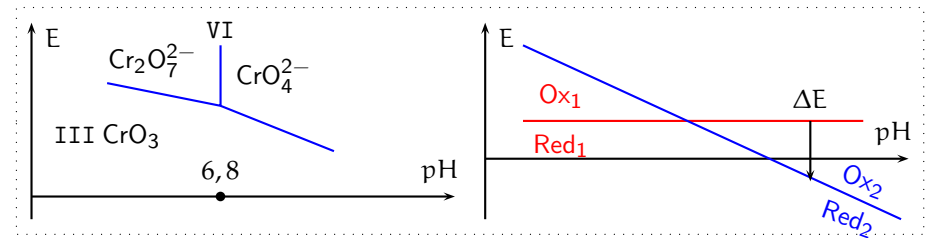


FIG. 22.4 – Propriétés et interprétations des diagrammes de Pourbaix

Les frontières rédox sont donc associées à $u_1 = E^\circ + \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln (h^8 c/2)$ si $h = [H_3O^+]$ (pente $-0,08$ V) et $u_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln (h^{10} c^2)$ (pente $-0,10$ V). Sur la fig. 22.4, on a placé les formes les plus oxydées au-dessus de la frontière. L'intersection $u_1 = u_2$ donne $K = \frac{h^2}{c/2}$, qu'on reconnaît comme la limite acido-basique, lorsque $[Cr_2O_7^{2-}] = [CrO_4^{2-}] = \frac{c}{2}$. On généralise l'ensemble du résultat obtenu ici pour le chrome à d'autres éléments :

DIAGRAMMES DE POURBAIX D'UN ÉLÉMENT

Ces diagrammes comportent des droites, de pente souvent négative, se raccordant en cas de changement de forme prédominante acido-basique en un point de pH particulier avec une frontière verticale.

Les espèces sont donc disposées de bas en haut en termes de nombre d'oxydation croissant, et de gauche à droite en termes de formes de plus en plus basiques.

Interprétation Considérons maintenant (fig. 22.4 à droite) le cas de deux couples différents, dans des conditions telles que $u_1 - u_2 = \Delta E > 0$. Les deux demi-équations rédox ont pour bilan $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$, dont l'affinité chimique $\mathcal{A} = n\mathcal{F}\Delta E$ est ici positive. Les espèces Ox_1 et Red_2 , dont les domaines de prépondérance sont disjoints, réagiront donc tant que leurs activités seront fixées par la condition de frontière.

La réaction s'arrêtera lorsque l'équilibre sera atteint, avec une forme diminution de l'activité du réactif limitant (ou sa disparition complète). On en conclut :

DOMAINES DES DIAGRAMMES DE POURBAIX

Deux espèces ne peuvent être simultanément prépondérantes que si leurs domaines ont une intersection. Si les deux domaines sont disjoints, les espèces réagissent avec une affinité proportionnelle à l'écart entre les domaines.

22.3.3- Application des diagrammes de Pourbaix

Le diagramme de l'eau Tous les diagrammes de Pourbaix sont comparés à celui des couples liés au solvant (l'eau). Il s'agit de H^+/H_2 , avec $E^\circ = 0$ et $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ et pour frontière $u = -0,06pH$, et de O_2/H_2O , avec $E^\circ = 1,23$ V et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ et pour frontière $u = 1,23$ V $- 0,06pH$. Le diagramme est reporté fig. 22.5, l'eau y figure sous le nom le plus adapté au domaine de pH étudié, même si les couples rédox sont toujours équilibrés avec H^+ , et jamais avec OH^- .

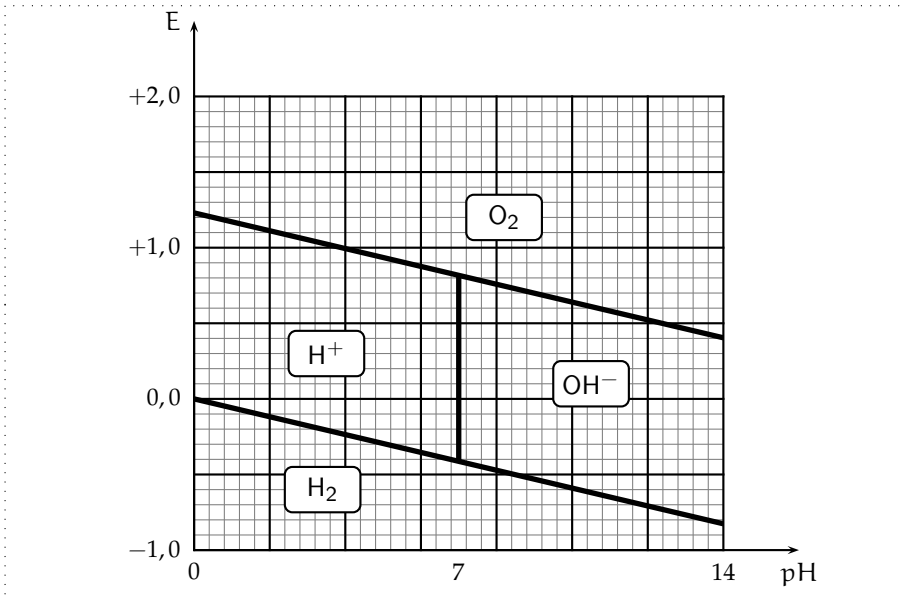


FIG. 22.5 – Diagramme de Pourbaix des espèces de l'eau

Le diagramme du fer On se limite aux N.O. 0 (Fe), II (Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$) et III (Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$), avec $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V et $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V ; pour les précipités $pK_s(Fe(OH)_2) = 15,0$ et $pK'_s(Fe(OH)_3) = 38,0$. Le tracé est fait avec $c = 0,1$ mol · L⁻¹.

La frontière $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ correspond à $[OH^-]^2 = \frac{K_s}{c}$ donc $pH = 7,0$. De même, la frontière $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ correspond à $[OH^-]^3 = \frac{K'_s}{c}$ ou $pH = 1,7$. Pour le couple 0/II, on aura, à $pH < 7,0$, $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ donc $u = E^\circ + \frac{0,06}{2} \lg c = -0,47$ V et, à $pH > 7,0$, $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe + 2H_2O$ donc $u = E'^\circ - 0,06pH$, où E'° (pour le couple $Fe(OH)_2/Fe$) sera déterminé par le raccordement continu du diagramme.

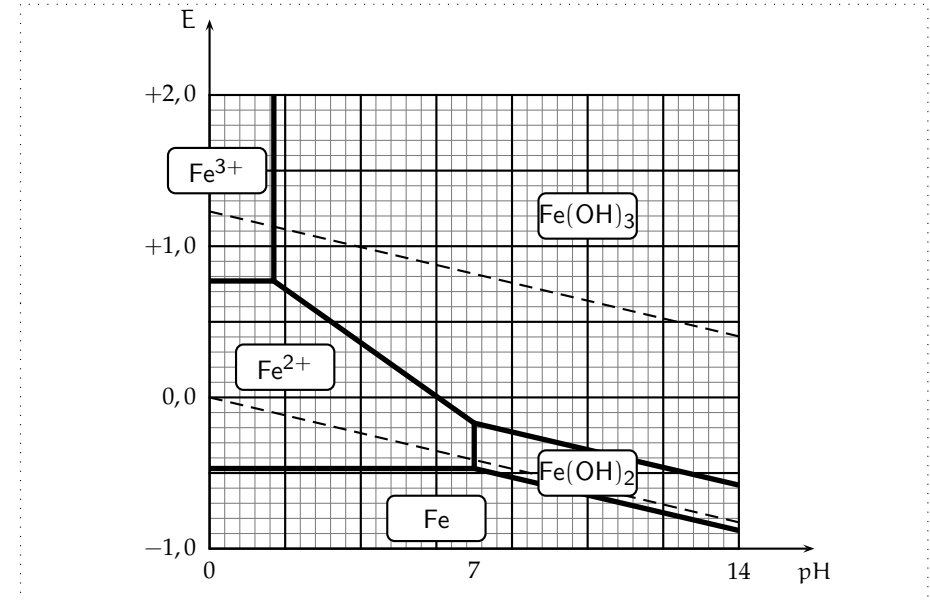


FIG. 22.6 – Diagramme de Pourbaix simplifié du fer

Pour le couple II/III, on aura, à $pH < 1,75$, $u = 0,77$ V pour $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ puis $u = Cte - 0,18pH$ pour $1,75 < pH < 7,0$ pour $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$. Enfin, pour $pH > 7,0$ $u = Cte' - 0,06pH$ pour $Fe(OH)_3 + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2O$.

Corrosion du fer dans l'eau La superposition des deux diagrammes montre que le fer métallique n'est jamais stable dans l'eau ; son *domaine d'immunité* correspond à des valeurs de E très basses, qu'on ne peut imposer qu'au moyen d'un contrôle chimique ou électrique.

On parle aussi de *domaine de passivation* pour les valeurs de pH et de u conduisant à la formation des précipités $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$: leur formation en surface ralentit la corrosion. Enfin, la formation des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} (milieux acides et potentiels élevés) définit le *domaine de corrosion* du fer.