

## Chapitre III

# Eléments de cinétique électrochimique

### III.1. Diagrammes potentiel-pH ou E-pH

#### III.1.1. Conventions thermodynamiques

Les diagrammes potentiel-pH [13] présentent l'évolution du potentiel thermodynamique de couples redox en fonction du pH pour différentes valeurs du logarithme décimal des espèces dissoutes. Ces diagrammes sont tracés à la température de 25°C en admettant :

- Que le solvant est l'eau,
- Qu'à l'état standard, la concentration des composés dissous vaut 1 mol L<sup>-1</sup>,
- Que les seuls composés solides sont des oxydes ou des hydroxydes, à l'exclusion des sels peu solubles,
- Que l'activité des corps solides, simples ou composés, supposés seuls dans leur phase, est égale à l'unité,
- Que le potentiel thermodynamique de référence est celui de l'électrode normale (standard à dihydrogène (ENH)),

#### III.1.2. Conventions de tracé

On représente conventionnellement sur un diagramme potentiel-pH (ou E-pH) :

- L'isoconcentration entre deux composés dissous en trait pointillé court,
- L'équilibre entre deux composés solides en trait continu gras,
- L'équilibre entre un composé solide et une espèce dissoute en trait continu fin.

Sur chaque trait du diagramme est indiquée dans un cercle un numéro ou une lettre (a) et (b) qui renvoie à l'équilibre chimique de la réaction considérée et à la relation thermodynamique d'équilibre qui lui correspond.

A côté de chaque ligne du graphe est indiquée en italique la valeur du logarithme décimal de la concentration pour laquelle le tracé du diagramme potentiel-pH a été effectué. Ces conventions de tracé sont celles de l'Atlas des équilibres électrochimiques en solution aqueuse de M. Pourbaix [13].

Dans le cas du diagramme potentiel-pH de l'eau les composés considérés sont ceux du tableau ci-après [13].

$$E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{p}{4} \lg \left( \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{p}{4} \lg a_{\text{H}^+}^4 \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - p \text{pH} \end{aligned}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = (\mu_{\text{O}_2}^{\circ} + 4 \mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) / (4 F) = 1,230 \text{ V/ENH}$$

$$E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,230 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$E_{\text{th},\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$E_{\text{th},\text{H}^+/\text{H}_2} = -p \text{pH} = -0,0591 \text{ pH}$$

où  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ , par convention. Dans le cas d'une solution diluée ( $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ ), le dihydrogène étant considéré comme un gaz parfait à la pression de 1 bar, soit  $a_{\text{H}_2} = \{P_{\text{H}_2}\} = 1$ , il vient à 25°C :

le diagramme potentiel-pH de l'eau (Fig. ) définit le domaine de stabilité de cet élément. Les droites du diagramme, notées conventionnellement **a** et **b** pour les équilibres  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  respectivement, sont reportées en pointillés larges sur les diagrammes potentiel-pH des différents éléments de la classification périodique.

### III.1.3. Diagramme E-pH du cuivre

Le diagramme E-pH du cuivre est tracé à partir des données thermodynamiques de la littérature [13].

|      |                  | n. o. | $\mu^\circ / (\text{J mol}^{-1})$ |     |                     | n. o. | $\mu^\circ / (\text{J mol}^{-1})$ |
|------|------------------|-------|-----------------------------------|-----|---------------------|-------|-----------------------------------|
| (s)  | Cu               | 0     | 0                                 | (s) | Cu(OH) <sub>2</sub> | II    | -356 895                          |
| (aq) | Cu <sup>2+</sup> | II    | 64 978                            | (s) | Cu <sub>2</sub> O   | I     | -146 356                          |

Les équations qui définissent les différents domaines du diagramme E-pH du cuivre (Fig. ) sont reportées dans le tableau ci-après.

| n. o.  | Deux composés solides  | n. eq. |
|--------|--|--------|
| 0 → I  | $2 \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$<br>$E_{\text{th,Cu}_2\text{O/Cu}} = 0,471 - 0,0591 \text{ pH}$  | (7)    |
| I → II | $\text{Cu}_2\text{O(s)} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$<br>$E_{\text{th,Cu(OH)}_2/\text{Cu}_2\text{O}} = 0,747 - 0,0591 \text{ pH}$                      | (9)    |
| n. o.  | Un composé solide, un dissous  |        |
| II     | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{H}^+$<br>$\lg\{c_{\text{Cu}^{2+}}\} = 9,20 - 2 \text{ pH}$  | (11)   |
| 0 → II | $\text{Cu(s)} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$<br>$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \lg\{c_{\text{Cu}^{2+}}\}$  | (15)   |
| I → II | $\text{Cu}_2\text{O(s)} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$<br>$E_{\text{th,Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} = 0,203 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \lg\{c_{\text{Cu}^{2+}}\}$ | (18)   |

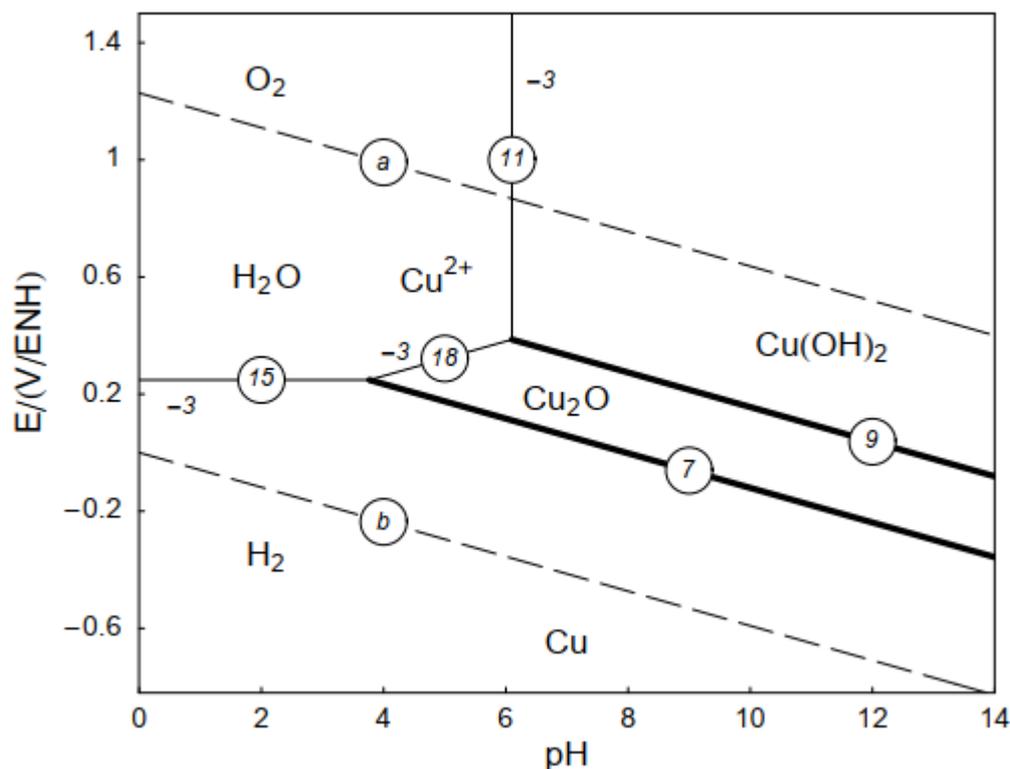
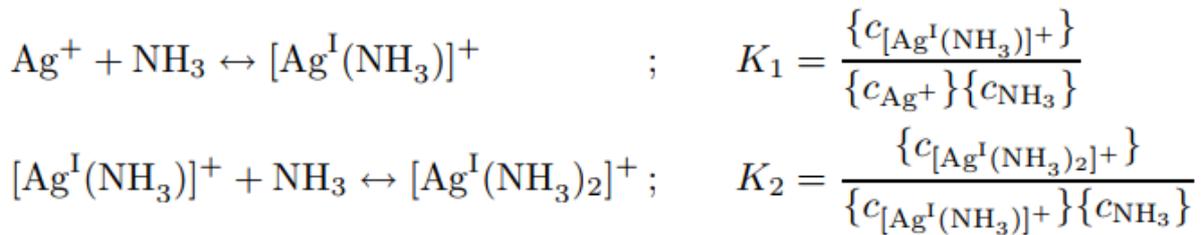


Fig.1. Diagramme E-pH du cuivre tracé à 25°C pour la concentration  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de l'espèce dissoute. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

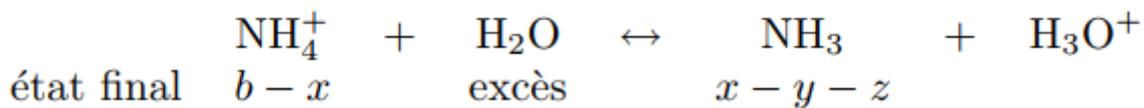
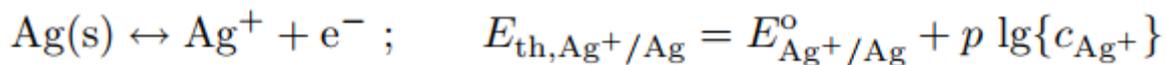
### III.1.3. Diagramme E-pX

Les diagrammes de l'Atlas des équilibres électrochimiques [13] ont été établis pour une température de 25°C, pour les éléments purs et non les alliages, dans les solutions aqueuses et non en milieu organique, en absence d'agents complexants et lorsque les seuls composés peu solubles sont des oxydes ou des hydroxydes. Dans les autres cas, il est nécessaire de construire le diagramme adapté à chaque nouvelle condition expérimentale. Des diagrammes tridimensionnels potentiel-pH-pX ou pX représente  $-\lg \{cx\}$  peuvent être construits, par exemple pour X = NH<sub>3</sub> ou Cl<sup>-</sup>.

Par exemple, le diagramme potentiel-pH de l'argent est différent en milieu complexant (NH<sub>3</sub>) où l'ion Ag<sup>+</sup> peut participer à des réactions de complexation qui s'écrivent, en supposant la solution idéale :



On se propose de tracer le diagramme E-pH de l'argent en milieu ammoniacal en utilisant une solution qui contient initialement l'ion  $\text{Ag}^+$  à la concentration  $a^{\circ} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  à la concentration  $b^{\circ} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (solution composée de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3} \text{ M}$  et de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,1 \text{ M}$ ). Dans ou au contact de cette solution les différentes espèces peuvent participer aux équilibres suivants :



$$a = \{c_{\text{Ag}^+}\} + \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+}\} + \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+}\}$$

$$b = \{c_{\text{NH}_4^+}\} + \{c_{\text{NH}_3}\} + \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+}\} + 2 \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+}\}$$

$$\{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+}\} = K_1 \{c_{\text{NH}_3}\} \{c_{\text{Ag}^+}\}$$

$$\{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+}\} = K_1 K_2 \{c_{\text{NH}_3}\}^2 \{c_{\text{Ag}^+}\}$$

$$\{c_{\text{Ag}^+}\} = \frac{a}{1 + K_1 \{c_{\text{NH}_3}\} + K_1 K_2 \{c_{\text{NH}_3}\}^2}$$

$$\{c_{\text{NH}_4^+}\} + \{c_{\text{NH}_3}\} \gg \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+}\} + 2 \{c_{[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+}\}$$

ce qui entraîne que :

$$b \approx \{c_{\text{NH}_4^+}\} + \{c_{\text{NH}_3}\}$$

soit :

$$\{c_{\text{NH}_4^+}\} = b - \{c_{\text{NH}_3}\}$$

Cette expression reportée dans la constante :

$$K = \frac{\{c_{\text{NH}_3}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{NH}_4^+}\}}$$

de l'équilibre acide-base (10.53) conduit à :

$$\{c_{\text{NH}_3}\} = \frac{b K}{K + \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}$$

### Conclusion

Les diagrammes thermodynamiques d'équilibre pH-pC, lg{c}-pH, s-pH, E-pH et E-pX sont très utiles pour la prévision des réactions ou la détermination des zones de prédominance des espèces. Tracés pour des solutions de concentration déterminée, ils ne tiennent en général pas compte de l'activité réelle de différentes espèces qui dépend de la composition des solutions. Les prévisions déduites de l'examen des diagrammes potentiel-pH sont d'ordre thermodynamique. Elles ne donnent pas d'informations sur les mécanismes ni sur les cinétiques des réactions. Certaines réactions thermodynamique possibles peuvent ainsi ne pas être observées expérimentalement si leurs cinétiques sont trop lentes, la réduction des ions sulfate par exemple.

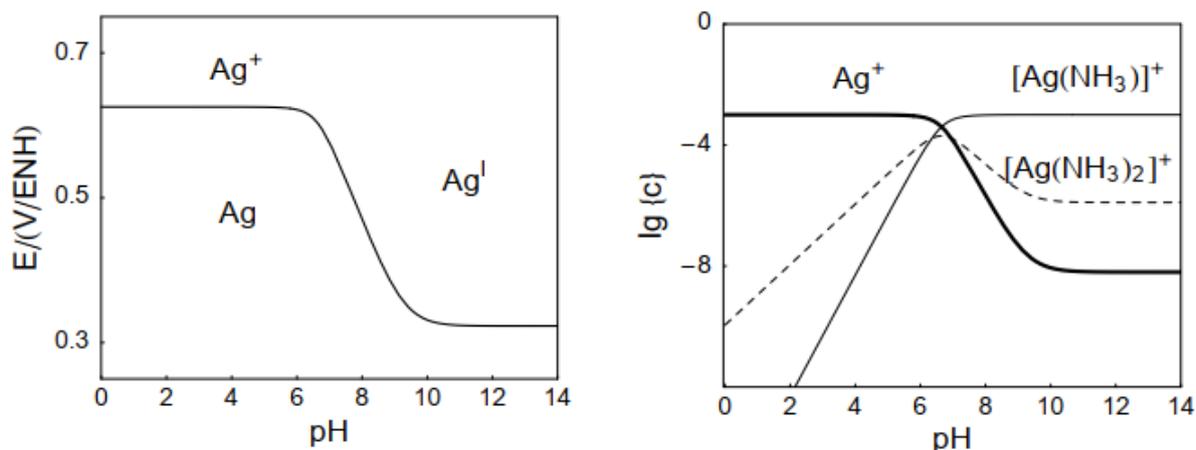


Fig. : Diagrammes E-pH et lg c vs. pH de l'argent en milieu ammoniacal tracés pour des concentrations de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> en AgI et  $10^{-1}$  molL<sup>-1</sup> en ammoniaque.

Lorsqu'une réaction d'électrode met en jeu le proton, le pH à l'interface électrode /solution peut être différent de celui au sein de la solution. La valeur pertinente du pH permettant, à partir d'un diagramme potentiel-pH, de prévoir une éventuelle réaction de précipitation d'un oxyde ou hydroxyde métallique est dans ce cas celle du pH interfacial qui n'est pas nécessairement connue et non celle au sein de la solution mesurable à l'aide d'un pH-mètre. Par ailleurs la stœchiométrie d'un oxyde formé électrochimiquement sur un métal peut différer de celle prise en compte lors de l'établissement du diagramme potentiel-pH du métal.

Par ailleurs la stœchiométrie d'un oxyde formé électrochimiquement sur un métal peut différer de celle prise en compte lors de l'établissement du diagramme potentiel-pH du métal. La cinétique d'oxydation ou de corrosion électrochimique d'un métal peut être sensible à cette stœchiométrie comme aux propriétés physiques (porosité, conduction électrique, etc.) de l'oxyde. Ces informations ne peuvent pas être déduites de la seule observation du diagramme potentiel-pH du métal considéré. Les différents diagrammes doivent donc être consultés et utilisés en pleine connaissance de leurs limites.