

Diagrammes E/pH de Pourbaix

Les diagrammes E-pH (ou diagrammes de Pourbaix) permettent de visualiser simplement les domaines de prédominance (ou d'existence) des différentes entités d'un élément dans un plan (E; pH).

Une simple lecture de diagramme ou une superposition des diagrammes de deux éléments différents permet de savoir si ces espèces peuvent ou non réagir ensemble par un processus favorable.

Règles de construction d'un diagramme potentiel-pH

- 1) Un diagramme de Pourbaix est réalisé pour un élément de la classification périodique.
- 2) Le solvant est l'eau.
- 3) Dans le but de simplifier, les solutions sont **supposées idéales** et les **gaz parfaits**. En conséquence, les activités seront systématiquement assimilées à des concentrations (pour les espèces dissoutes) ou à des pressions partielles (pour les espèces gazeuses). L'activité des espèces solides vaudra 1.
- 4) Sur une frontière, la somme des concentrations des espèces solubles sera choisie comme étant égale à la concentration imposée dite concentration du tracé : C_{tra}

La **concentration de tracé** est la somme des concentrations **atomiques** en élément. C'est-à-dire, si l'élément est présent plusieurs fois dans l'entité, on multiplie sa concentration molaire par le nombre de fois où l'élément apparaît. C'est comme pour les bouteilles de lait en pack. Si on s'intéresse au nombre de bouteilles, on doit multiplier le nombre de packs par 6.
- 5) Sur la frontière, la somme des pressions partielles des espèces gazeuses sera prise comme étant égale à 1 bar.
- 6) Sur la frontière séparant deux domaines relatifs à des espèces dissoutes, les concentrations des espèces sont supposées égales.
- 7) Le diagramme est réalisé à température (25°C) et pression totale constantes (1 bar).
- 8) Les potentiels redox font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

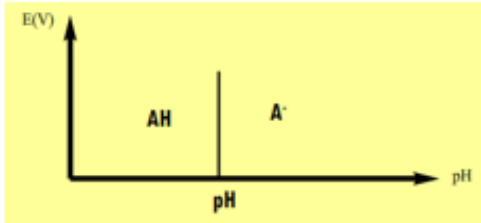


Conventions de frontières

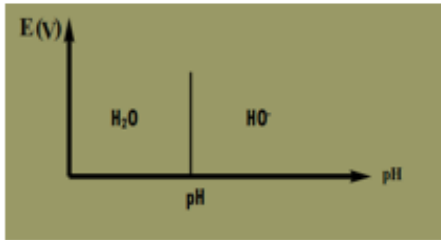
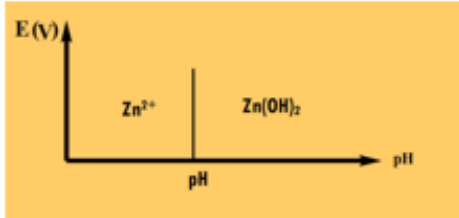
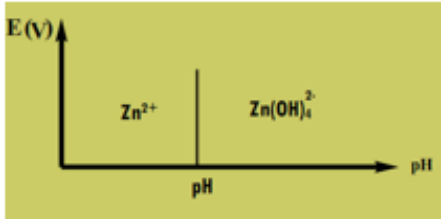
Frontière séparant des espèces dans lesquelles au moins un élément change de degré d'oxydation.

	C_{tra}	Sur la frontière :	
Ox et Red de même stœchiométrie $Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_{2(g)} = Fe^{2+} + H^+ \quad (n = 1)$ $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$	$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = C_{tra}$	$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\ominus} = 0,77V$	Diagramme de stabilité pour Fe^{3+}/Fe^{2+} : L'axe vertical est l'énergie $E(V)$. La ligne de frontière est à $0,77 V$. Au-dessus, Fe^{3+} est en prédominance ; en dessous, Fe^{2+} est en prédominance.
Ox et Red de stœchiométrie différentes $Br_{2(aq)} + H_{2(g)} = 2Br_{(aq)}^- + 2H^+ \quad (n = 2)$ $E_{(Br_2/Br^-)} = 1,08 + 0,03 \times \log_{10} \left(\frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}\right)$	$2 \times [Br_2] + [Br^-] = C_{tra}$	$2 \times [Br_2] = [Br^-] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_{(Br_2/Br^-)} = 1,08 + 0,03 \times \log_{10} \left(\frac{1}{C_{tra}} \right)$	pour $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Diagramme de stabilité pour Br_2/Br^- : L'axe vertical est l'énergie $E(V)$. La ligne de frontière est à $1,14 V$. Au-dessus, Br_2 est en prédominance ; en dessous, Br^- est en prédominance.
Cas de la présence d'une forme solide $Fe_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)} = Fe_{(sd)} + 2H^+ \quad (n = 2)$ $E_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44 + 0,03 \times \log_{10} ([Fe^{2+}])$	$[Fe^{2+}] = C_{tra}$	$E_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44 + 0,03 \times \log_{10} (C_{tra})$	pour $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Diagramme de stabilité pour Fe^{2+}/Fe : L'axe vertical est l'énergie $E(V)$. La ligne de frontière est à $-0,50 V$. Au-dessus, Fe^{2+} est en prédominance ; en dessous, Fe est en existence.
Cas de la présence d'une forme gazeuse $2H_D^+ + \underline{H}_{2(g)G} = \underline{H}_{2(g)D} + 2H_G^+ \quad (n = 2)$ $E_{(H^+/H_2)} = E_{(H^+/H_2)}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[H_D^+]}{(p_{H_2})_D} \right)$	$p_{H_2D} = p_{tra} = 1 \text{ bar}$	$E_{(H^+/H_2)} = -0,06 \times pH$	Diagramme de stabilité pour H^+/H_2 : L'axe vertical est l'énergie $E(V)$. La ligne de frontière est à $-0,06 \text{ pH}$. Au-dessus, H^+ est en prédominance ; en dessous, H_2 est en prédominance.

Frontières séparant des espèces dans lesquelles l'élément a le même nombre d'oxydation

	Différents type d'équilibres	Constante d'équilibre	$\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+])$	Domaines de prédominance ou d'existence
Réaction quelconque	$v_A A + v_B B = v_C C + v_D D$	$K_T^\ominus = \frac{a_D^{v_D} \times a_C^{v_C}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}}$		
Réaction acide-base	$\text{AH}_{(\text{aq})} = \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{A}_{(\text{aq})}^-$	$K_A = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$	$\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$	
Réaction acide-base	$\text{AH}_{(\text{sd})} = \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{A}_{(\text{aq})}^-$	$K_A = [\text{A}^-] \times [\text{H}^+]$	$\text{pH} = \text{pK}_A + \log_{10}([\text{A}^-])$	



	Différents type d'équilibres	Constante d'équilibre	$\text{pH} = -\log_{10} ([\text{H}^+])$	Domaines de prédominance ou d'existence
autoprotolyse de l'eau	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}^+]$	$\text{pH} = \text{p}K_e + \log_{10} ([\text{HO}^-])$	
dissociation de précipité	$\text{MA}_{(\text{sd})} = \text{M}_{(\text{aq})} + \text{A}_{(\text{aq})}$ $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^-$	$K_s = [\text{M}] \times [\text{A}]$ $K_s = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$	$\text{pH} = \text{p}K_s - \frac{1}{2} \times (\text{p}K_s + \log_{10} ([\text{Zn}^{2+}]))$	
Réaction de formation d'un complexe	$\text{M}_{(\text{aq})} + n\text{L}_{(\text{aq})} = \text{ML}_{n(\text{aq})}$ $\text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}$ $\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^4}$	$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{4} \times \left(\text{p}\beta_4 + \log_{10} \left(\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) \right)$	



Techniques de construction

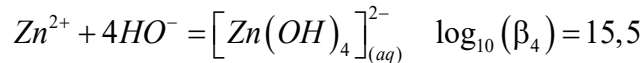
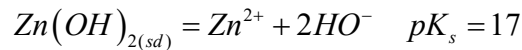
Diagramme du zinc

Espèces à considérer et données thermodynamiques

On veut tracer le diagramme E-pH de l'élément zinc en considérant les entités suivantes : $Zn_{(sd)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$ et $Zn(OH)_{2(sd)}$.

On prend comme concentration de travail : $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

De plus, on connaît les grandeurs thermodynamiques suivantes :



Le potentiel standard d'électrode $E^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn_{(sd)}} = -0,76 \text{ V}$

Classement des espèces par nombre d'oxydation et caractère acido-basique

Dans un premier temps, on dresse un tableau simple en classant les espèces en fonction de leur nombre d'oxydation et de leur caractère acido-basique.

Classement initial

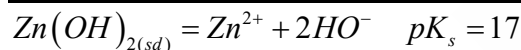
degré d'oxydation		B'		C'	pH
		+II			
		Zn^{2+}	$Zn(OH)_{2(sd)}$	$Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$	
		(1)	(2)	(3)	
0	A	B 6,5	$Zn_{(sd)}$	C 13,75	D

Remarque : L'ion Zn^{2+} précipite en milieu légèrement basique sous forme $Zn(OH)_2$ puis ce précipité se redissout en milieu très basique sous forme de complexe $Zn(OH)_4^{2-}$.

Séparations verticales

Sur une même ligne du tableau précédent cohabitent des espèces avec le même nombre d'oxydation mais qui correspondent à des couples acido-basiques. La première chose à faire est de déterminer les domaines de prédominance (ou d'existence) entre ces espèces avant de regarder les couples redox, afin de ne pas faire de travail inutile.

a) Calcul de pH au-delà de laquelle les ions Zn^{2+} vont précipiter sous forme d'hydroxyde :



$$pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}([Zn^{2+}]))$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (17 + \log_{10}(10^{-2})) = 6,5$$

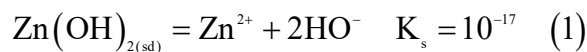
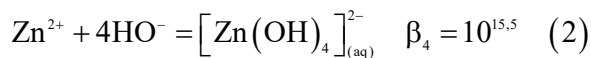
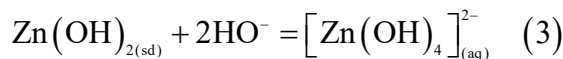
Le premier grain de $Zn(OH)_{2(sd)}$ apparaît à pH=6,5.

La courbe représentant cet équilibre est la droite BB' parallèle à l'axe des ordonnées.

b) Étude de pH au-delà de laquelle tout le précipité se dissout sous forme de complexe

Pour trouver la limite de dissolution du précipité, le mieux est d'écrire l'équilibre de formation du complexe

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$ à partir du précipité $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$:



$$(3) = (1) + (2) \quad \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})} + 2\text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} \quad K_3^\ominus = K_s \times \beta_4 = 10^{-1,5} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}}{[\text{HO}^-]^2}$$

À la limite de dissolution, tout le zinc est sous forme de complexe, donc $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
D'où

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{K_3^\ominus}} = 10^{-0,25} = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{10^{-0,25}} = \frac{10^{-14}}{10^{-0,25}} = 10^{-13,75}$$

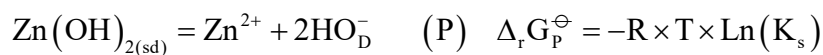
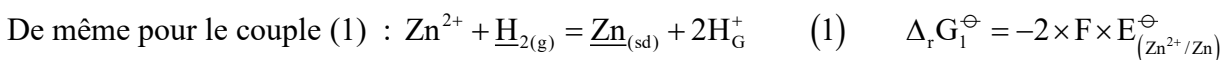
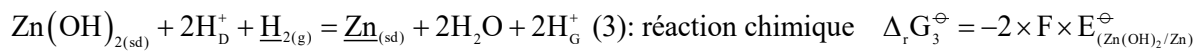
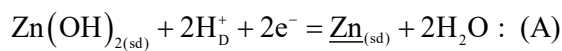
$$\rightarrow \text{pH} = 13,75$$

Équations des frontières

n°	Couple	Bilan	Équation sur la frontière
1	Zn^{2+}/Zn	Demi-équation électronique $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ Équation bilan : $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Zn} + 2\text{H}^+$ $E_1 = E_1^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Zn}^{2+}])$	$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ $E_1 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} (10^{-2})$ $E_1 = -0,82 \text{ V}$
2	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Zn}$	Demi-équation électronique $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ Équation bilan : $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{sd})} + 2\text{H}^+_{\text{D}} + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Zn} + 2\text{H}^+_{\text{G}} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{H}^+_{\text{D}}]^2)$ $E_2 = E_2^\ominus - 0,06 \times \text{pH}$ Détermination de $E_2^\ominus$: À pH=6,5 ; $E_1 = E_2$ $-0,82 = E_2^\ominus - 0,06 \times \text{pH}$ $E_2^\ominus = -0,82 + 0,06 \times \text{pH}$ $E_2^\ominus = -0,82 + 0,06 \times 6,5 = -0,43 \text{ V}$	$E_2 = -0,43 - 0,06 \times \text{pH}$

3	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$	Demi-équation électronique $\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$ Équation bilan : $\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+_{\text{D}} + \text{H}_{2(\text{g})} = \text{Zn} + 2\text{H}^+_{\text{G}} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E_3 = E_3^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\left[\text{H}^+_{\text{D}} \right]^4 \times \left[\text{Zn(OH)}_4^{2-} \right] \right)$ $E_3 = E_3^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\left[\text{Zn(OH)}_4^{2-} \right] \right) - 0,12 \times \text{pH}$ Détermination de $E_3^\ominus$: A pH= 13,75 ; $E_2 = E_3$ $-0,43 - 0,06 \times \text{pH} = E_3^\ominus - 0,06 - 0,12 \times \text{pH}$ $E_3^\ominus = 0,455 \text{ V}$	$\left[\text{Zn(OH)}_4^{2-} \right] = C_{\text{tra}}$ $E_3 = 0,455 - 0,06 - 0,12 \times \text{pH}$ $E_3 = 0,395 - 0,12 \times \text{pH}$
---	----------------------------------	--	---

Détermination de $E_2^\ominus$: 2^{ème} méthode :



Nous constatons (3) = (1) + (P) - 2×(E)

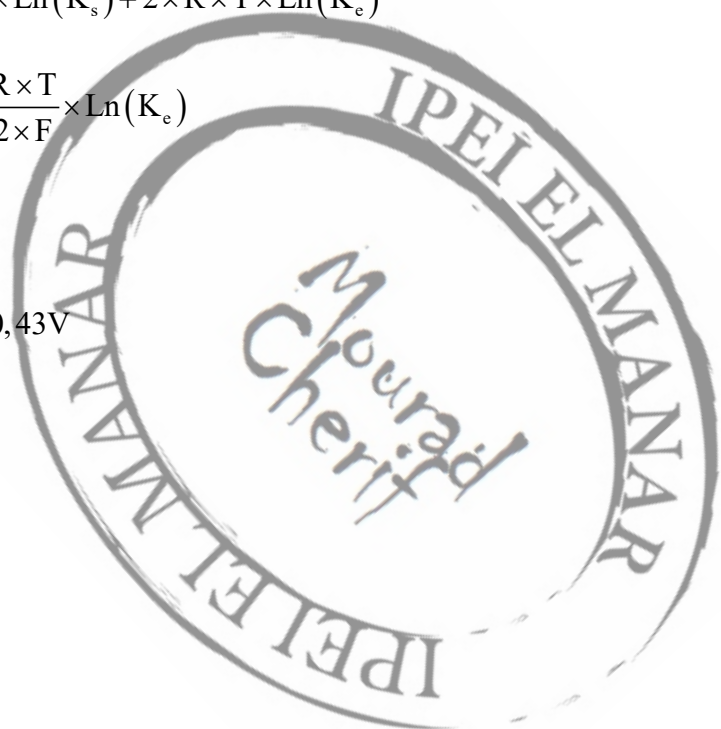
$$\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_{\text{P}}^\ominus - 2 \times \Delta_r G_{\text{E}}^\ominus$$

$$-2 \times F \times E_{(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})}^\ominus = -2 \times F \times E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus - R \times T \times \ln(K_s) + 2 \times R \times T \times \ln(K_e)$$

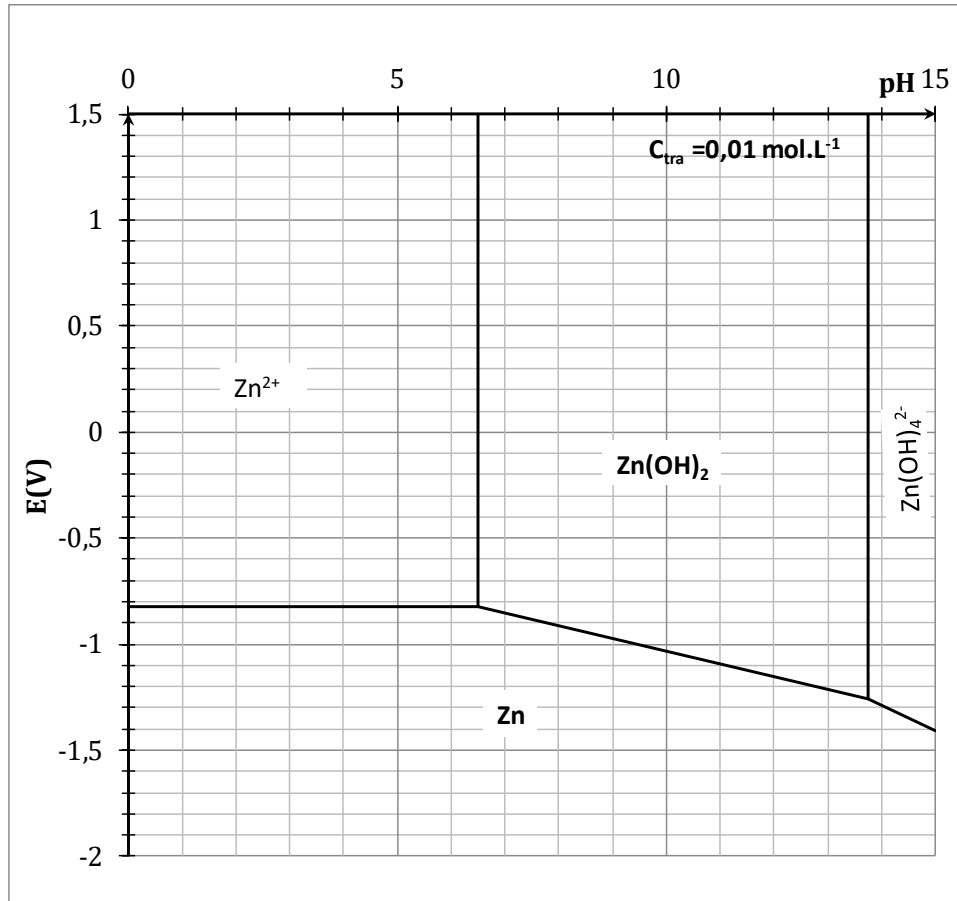
$$E_{(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})}^\ominus = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(K_s) - 2 \times \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(K_e)$$

$$E_{(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})}^\ominus = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\ominus + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right)$$

$$E_{(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})}^\ominus = -0,76 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{10^{-17}}{10^{-28}}\right) = -0,43 \text{ V}$$



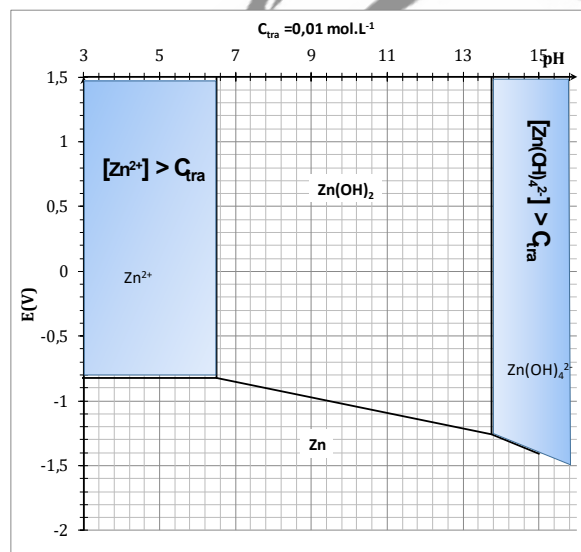
Tracé du diagramme



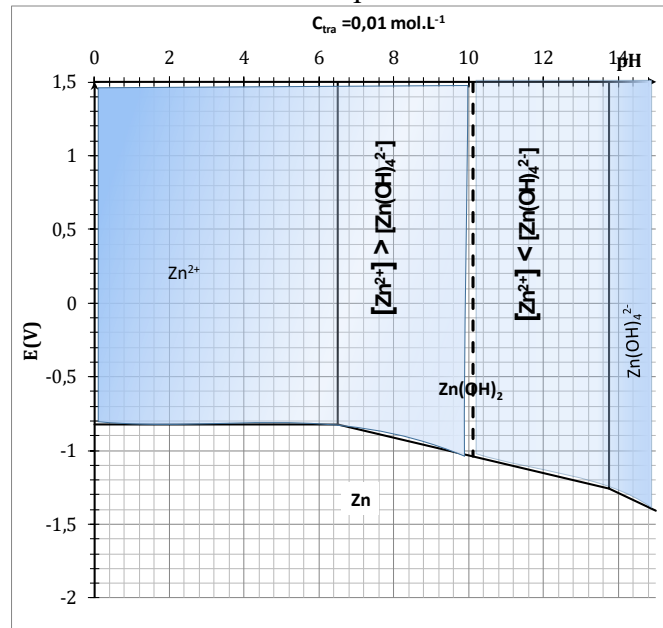
Domaine de stabilité et vocabulaire

Le diagramme de Pourbaix regroupe pour un élément, en fonction du pH et du potentiel, les zones de stabilité des formes que prendre cet élément. Le terme « domaine stabilité » est général et il est possible d'être plus précis :

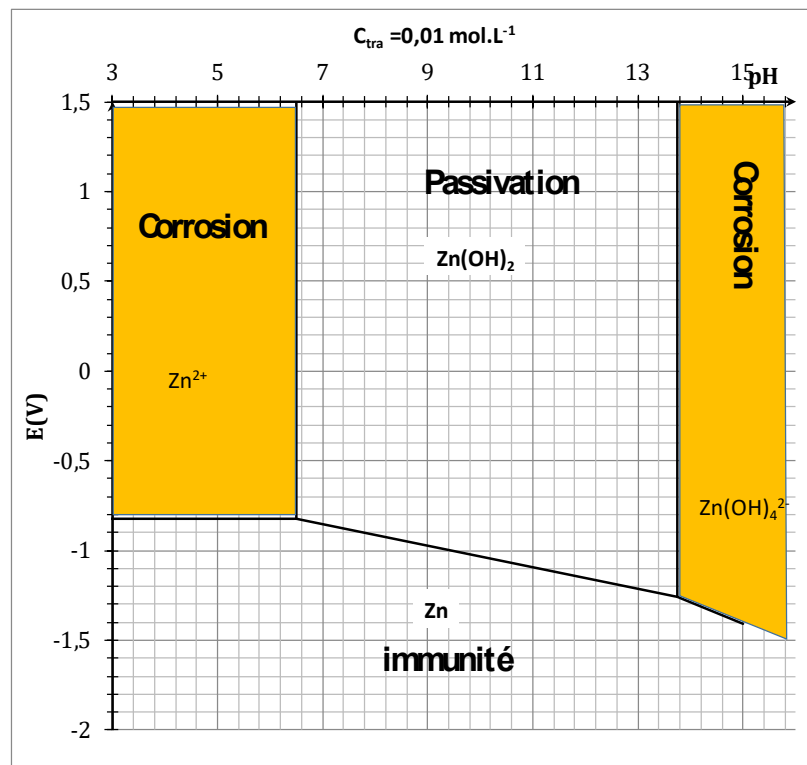
- Une espèce solide existe ou n'existe pas suivant les conditions choisies : on parlera donc de domaine d'existence pour le domaine de stabilité d'une espèce solide.
- Une entité dissoute existe en toute rigueur en tout point du diagramme. On peut donc définir pour ce type d'entité deux domaines.
 - Sa zone de **stabilité ou de prédominance** : il s'agit de la zone où la concentration en entité dissoute est supérieure à la concentration arbitrairement choisie pour le diagramme.



- Sa zone de **prépondérance** : on ne compare que les entités dissoutes. Il s'agit de la zone où la concentration en entité dissoute est supérieure à celle des autres entités en solution.



On peut mettre en évidence trois domaines :



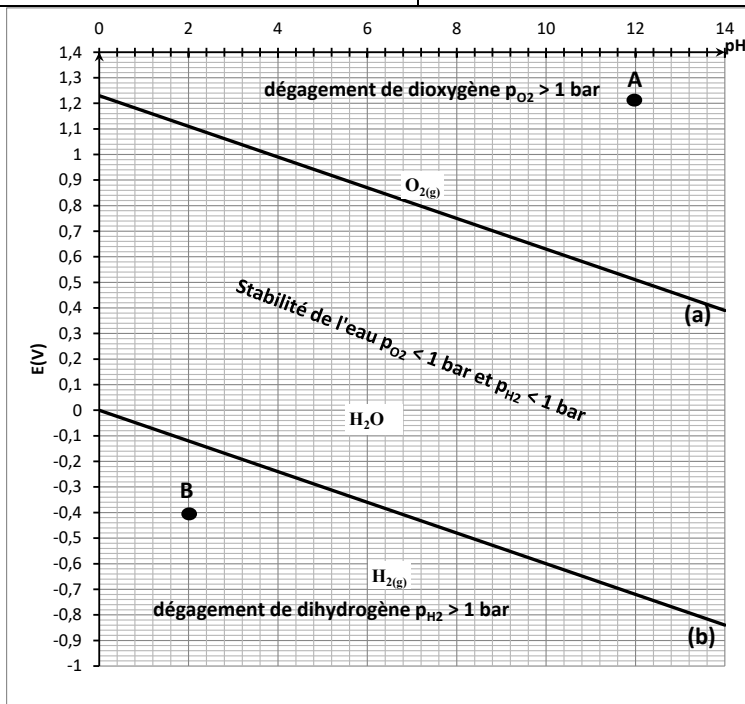
- Domaine de la **corrosion** : c'est la région E-pH où le métal sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble ;
- Domaine d'**immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion, impossible thermodynamiquement, ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- Domaine de **passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

Diagramme E/pH de l'eau

L'eau appartenant à deux couples redox, elle est susceptible de réagir avec les entités que l'on met en présence. Les formules de Nernst des couples de l'eau font intervenir des espèces gazeuses. Pour obtenir les équations des frontières associées à ces deux couples, il faut donc choisir une convention de frontière pour les gaz.

Convention de frontière pour cet exemple : à la frontière, la pression partielle d'un gaz est égale à la pression standard $p^\ominus$.

Couple		Potentiel d'électrode
$O_{2(g)}/H_2O_{(liq)}$ $E^\ominus = 1,23V$	Demi-équation électronique $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O_{(liq)}$ Équation bilan : $O_{2(g)} + 4H_D^+ + 2H_{2(g)} = 2H_2O_{(liq)} + 4H_G^+$	$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\left(\frac{[H_D^+]}{C^\ominus} \right)^4 \times \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right)$ $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(liq)}} = 1,23 - 0,06 \times pH$
$H_2O_{(liq)}/H_{2(g)}$ $E^\ominus = 0V$	Demi-équation électronique ~~$2H_2O + 2H^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O$~~ Équation bilan : $2H_D^+ + H_{2(g)G} = H_{2(g)D} + 2H_G^+$	$E_{H_2O/H_{2(g)}} = E_{H_2O/H_{2(g)}}^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{[H_D^+]}{C^\ominus} \right)^2}{\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}} \right)$ $E_{H^+/H_{2(g)}} = -0,06 \times pH$



Ce diagramme nous indique que l'eau est stable dans le domaine de potentiel et de pH limité par les droites (a) et (b). En d'autres termes, la décomposition de l'eau en dihydrogène ou en dioxygène dans cette zone sera considérée comme peu significative ($pO_2 < 1\text{ bar}$ et $pH_2 < 1\text{ bar}$). Dans une zone de potentiel et de pH élevés (point A), la décomposition de l'eau en dioxygène sera significative (la pression en dioxygène dégagé est alors telle que $pO_2 > 1\text{ bar}$) : l'eau est donc qualifiée d'instable dans ce domaine. Dans la zone située sous la droite (b) (au point B par exemple), l'instabilité de l'eau conduira à un dégagement de dihydrogène ($pH_2 > 1\text{ bar}$).

Remarque :

Dans le domaine de stabilité de l'eau, O_2 et H_2 existent, mais leurs pressions relatives sont trop faibles pour être significatives.

En résumé, la partie entre les deux droites (a) et (b) du diagramme correspond au domaine de **stabilité thermodynamique** de l'eau. Si l'on impose des conditions de potentiel et de pH situées en dehors de ce domaine de stabilité, l'eau subira soit une oxydation, soit une réduction.

Utilisations des diagrammes E-pH

Stabilité d'une entité en solution aqueuse

Pour prévoir si l'entité introduite réagit ou non avec l'eau, il suffit de superposer les diagrammes E-pH de l'eau et de l'entité considérée.

Exemple : Zinc dans l'eau : superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du zinc.

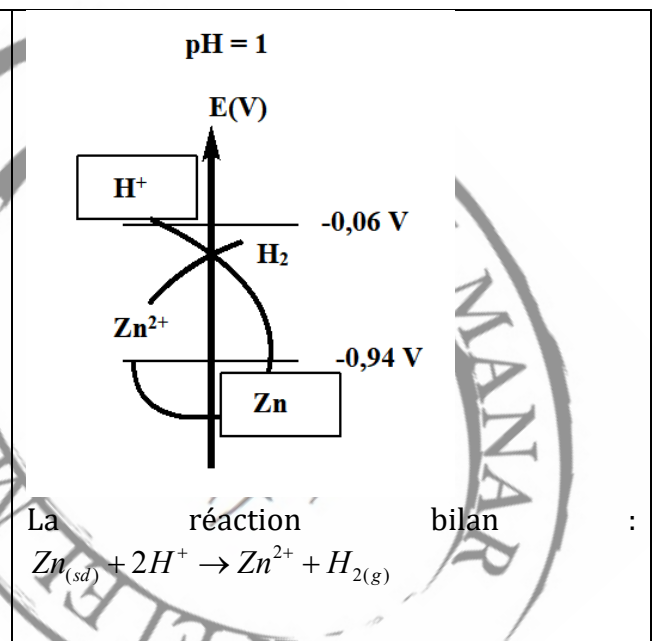
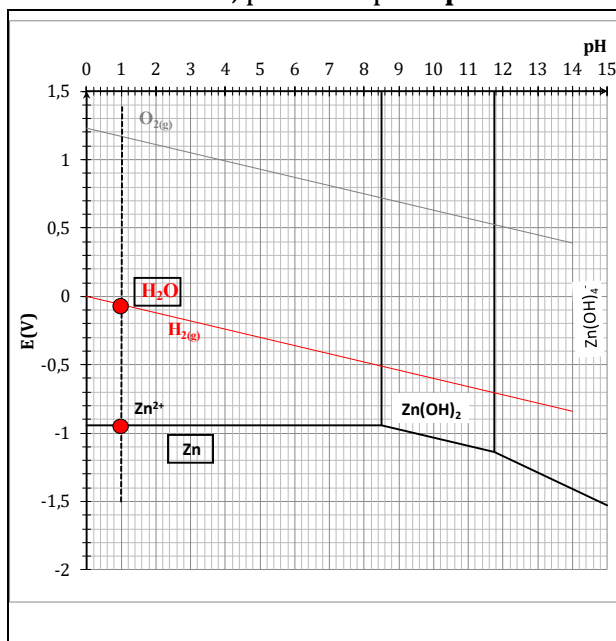
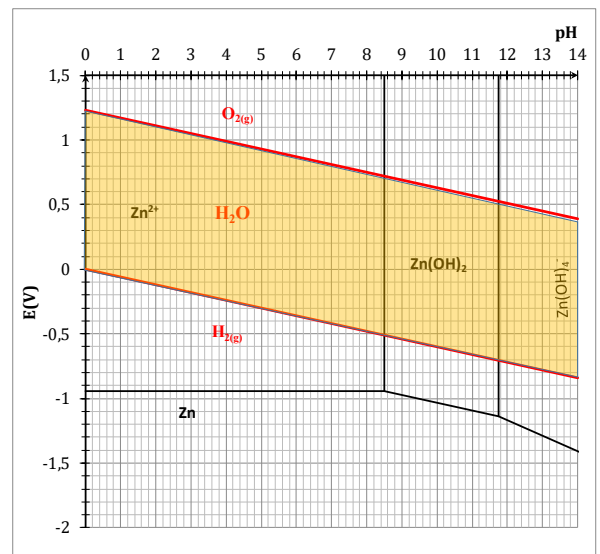
- Entités stables dans l'eau : Zn^{2+} , $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$.
- Espèce instable dans l'eau : $Zn(s)$

Action d'une eau désaérée

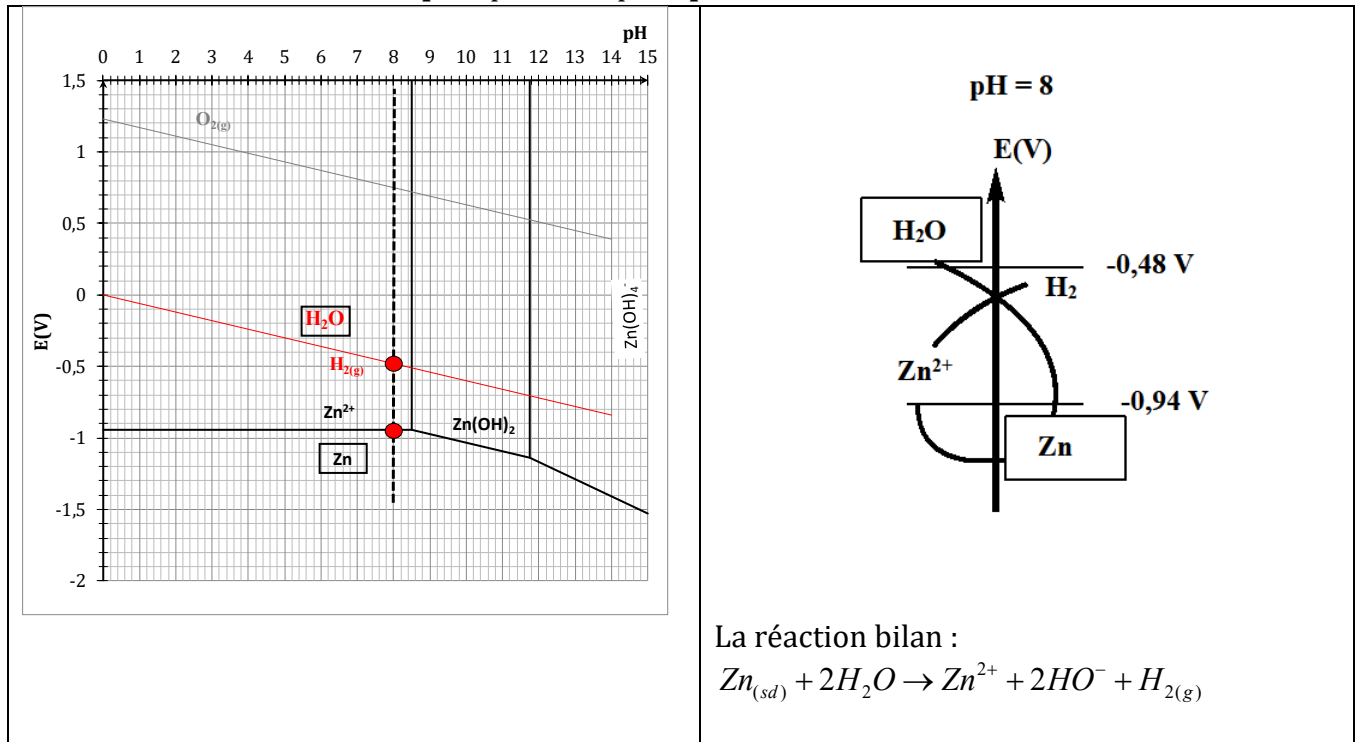
L'action de l'eau désaérée (eau bouille par exemple) modélise l'action d'un milieu humide en atmosphère sèche ou inerte sur le métal.

Le seul oxydant présent est donc l'eau dans le couple H_2O/H_2 et la thermodynamique prévoit :

- En milieu acide**, par exemple à **pH = 1**



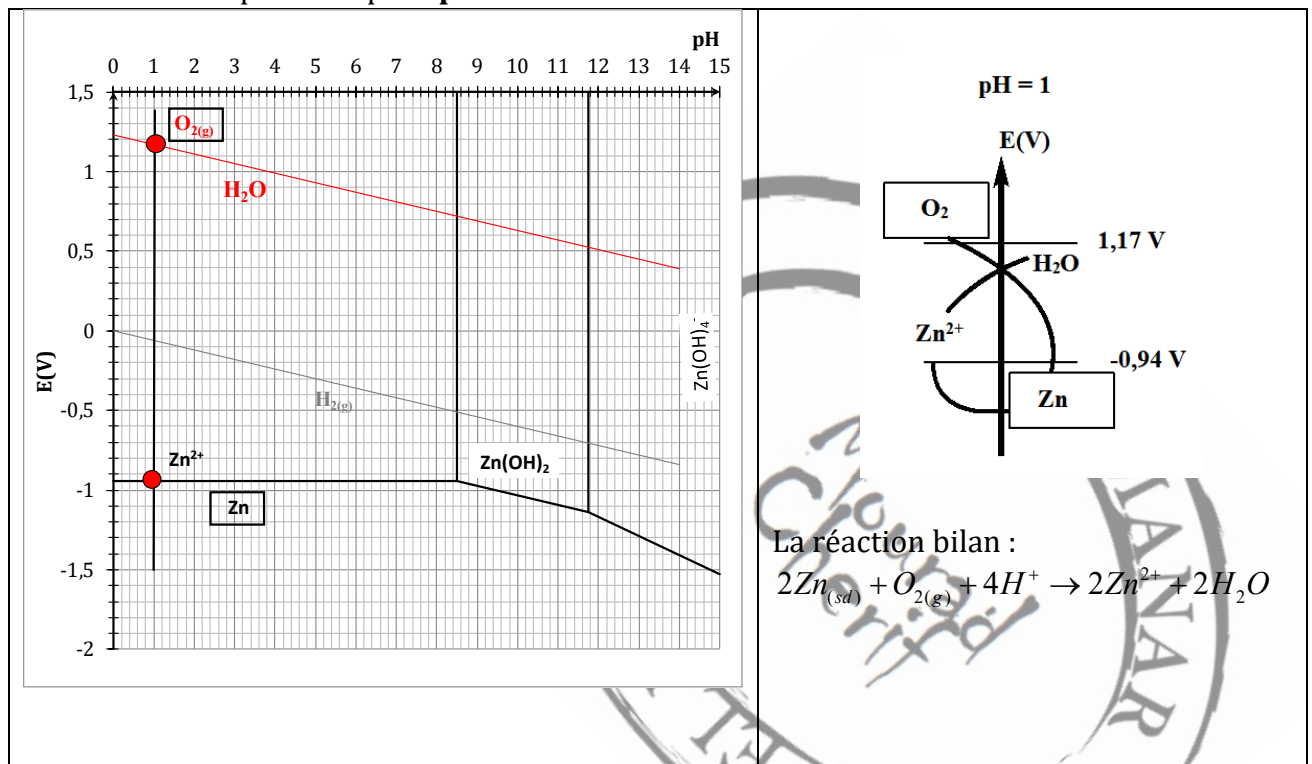
- En milieu neutre ou basique : par exemple à **pH = 8** :



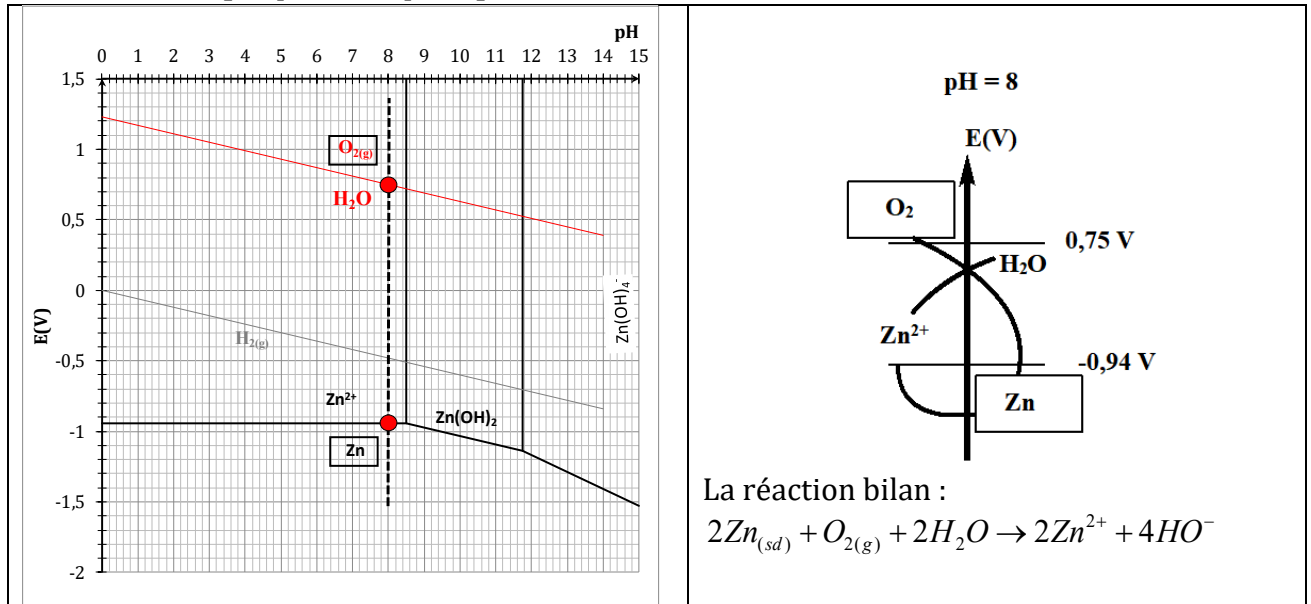
Action d'une eau aérée

L'action d'une eau aérée traduit le cas d'un milieu humide en présence d'air, donc de dioxygène. Il y a désormais deux oxydants O_2 et H_2O et c'est l'oxydant le plus fort qui attaque le zinc. La thermodynamique donne :

- En milieu acide par exemple à **pH = 1**



- En milieu basique par exemple à pH = 8



Remarque :

- $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $E_1^\ominus = 1,23V$ à pH = 0

$$E_{O_2/H_2O} = E_1^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \right)$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \right) = 1,23 - 0,06 \times pH$$

- $O_{2(g)} + 4H_2O + 4e^- = 4HO^- + 2H_2$ $E_1^\ominus = 0,39V$ à pH = 14

$$E_{O_2/H_2O} = E_1^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{1}{[HO^-]^4} \right)$$

$$E_{O_2/H_2O} = E_1^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[H^+]^4}{K_e} \right)$$

$$E_{O_2/H_2O} = E_1^\ominus + 0,06 \times pK_e + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \right)$$

$$E_{O_2/H_2O} = E_1^\ominus + 0,06 \times 14 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \right)$$

$$E_1^\ominus = E_1^\ominus + 0,06 \times 14 = 0,39 + 0,84 = 1,23V$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \right) = 1,23 - 0,06 \times pH$$

Prévision de réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse

Deux espèces sont mises en présence dans un réacteur. On souhaite savoir si elles vont réagir ensemble ou non.

La méthode consiste alors à superposer les diagrammes E-pH des éléments chimiques correspondants à deux espèces mises en présence.

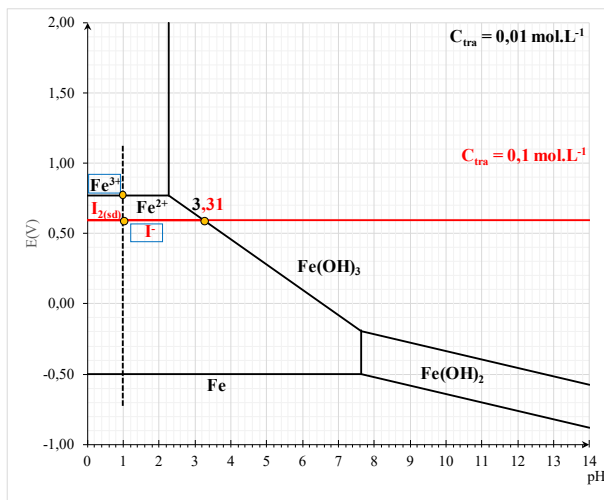
Dans le cas d'un mélange de deux espèces, deux cas peuvent se présenter :

- Les deux espèces ont des domaines de stabilité disjoints :

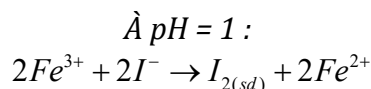
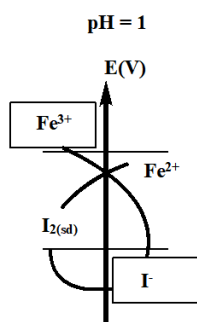
- Il existe une partie commune aux domaines de stabilité des deux espèces.

Exemple d'utilisation

Expérience 1 : On mélange des ions iodure I^- et des ions Fe^{3+} dans une solution maintenue à $pH = 1,0$. On note alors l'apparition d'une forte couleur brune. Expliquer ce fait à partir des diagrammes E-pH superposés des éléments fer et iode.

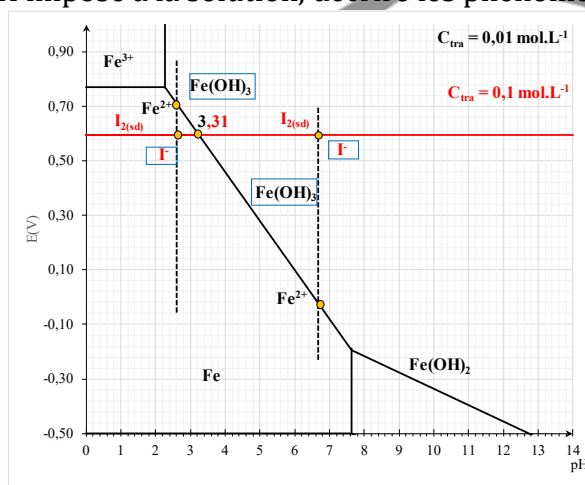


Remarque : Pour simplifier ce premier exemple, seule une partie du diagramme E-pH de l'iode a été représentée.

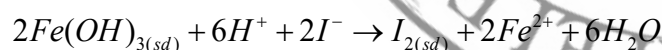


L'apparition d'une forte couleur brune, signe de la formation de I_2 .

Expérience 2 : On ajoute cette fois une solution d'ions iodure I^- à une solution contenant le précipité $Fe(OH)_{3(sd)}$. En fonction du pH imposé à la solution, décrire les phénomènes éventuellement observés.



Pour $2,33 \leq pH \leq 3,31$



Pour $3,31 \leq pH \leq 7,45$: l'ion iodure n'est pas capable de réduire l'hydroxyde de fer (III) en Fe^{2+} . (il ne se passe rien).

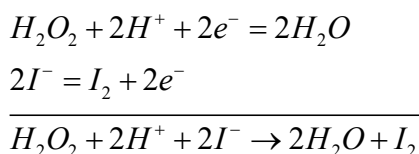
Limites des diagrammes E-pH

Les prévisions faites à partir des diagrammes E-pH sont purement d'ordre **thermodynamique**. Elles ne tiennent pas compte de l'**aspect cinétique** des réactions.

Exemple 1 :

Considérons la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu des ions iodure (I^-) ainsi qu'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La réaction effectuée en milieu acide.

Les couples redox auxquels appartiennent les espèces considérées, de même que la réaction redox prévisible sont notés ci-dessous.



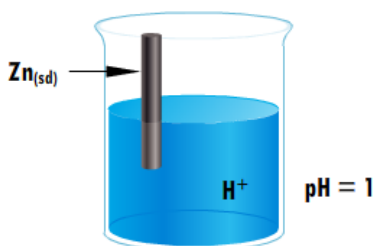
Au regard des potentiels redox standard, cette réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement **possible spontanément**.

Si nous réalisons cette expérience, nous observons que la coloration **brune caractéristique de diiode** n'apparaît pas immédiatement aussitôt le mélange des réactifs effectué.

Il semble donc que certaines réactions redox sont instantanées ou extrêmement rapides tandis que d'autres sont plus lentes et qualifiées de **cinétiquement limitées**.

Exemple 2

Lorsqu'on plonge du zinc dans une solution d'acide chlorhydrique, on peut être surpris par l'**absence** de réaction.



Or la thermodynamique prévoit la réaction $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_{2(g)}$

La réaction est possible spontanément thermodynamiquement **mais bloquée cinétiquement**.

Remarque :

Certaines réactions subissent des **blocages cinétiques** : vitesse **infinitement lente** → effets non visibles.

La thermodynamique propose et la cinétique dispose