

Diagrammes potentiel-pH

Diagramme de l'eau

Données : $H_2O/H_2: E_1^0 = 0,00V$ et $O_2/H_2O: E_2^0 = 1,23V$

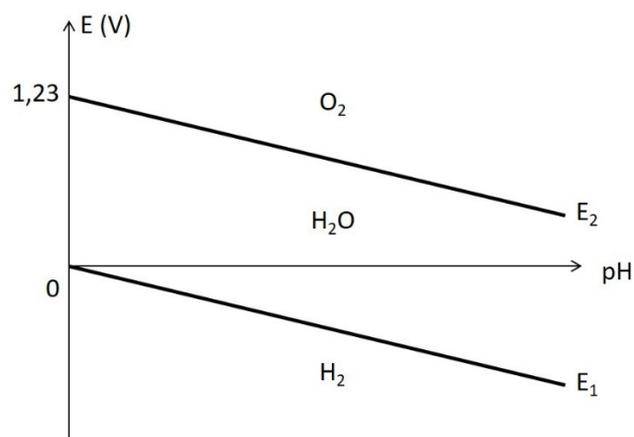
Pressions partielles des gaz = 1 bar

Eau oxydante : couple H_2O/H_2

$$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)} + H_2O \Rightarrow$$
$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[H^+]}{P_{H_2(g)}^{1/2}} = 0 - 0,06pH$$

Eau réductrice : couple O_2/H_2O

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ = H_2O$$
$$\Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{P_{O_2(g)}} [H^+]^2 = 1,23 - 0,06pH$$



Identifier les différents domaines d'un diagramme E-pH

Point méthodologie :

Plus une espèce est oxydante, plus son nombre d'oxydation est élevé, plus son potentiel est élevé.

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément dans les espèces à placer.
- 2) Placer les espèces si elles ont toutes un nombre d'oxydation différent.
- 3) Pour les espèces que l'on retrouve pour un même nombre d'oxydation, déterminer l'équation de la réaction acido-basique ou de précipitation entre ces espèces.
- 4) En déduire le placement des espèces suivant le pH.

Déterminer des frontières entre couples oxydo-réducteurs

Point méthodologie :

Les frontières entre couples oxydo-réducteurs sont déterminés par la relation de Nernst.

- 1) Ecrire la demi-équation électronique du couple. L'équilibrer si besoin avec le couple acido-basique $H_{(aq)}^+/H_2O_{(l)}$.
- 2) Ecrire la relation de Nernst correspondante.
- 3) Simplifier l'expression en utilisant la définition du pH.

Prévoir la stabilité thermodynamique des espèces dans l'eau

Point méthodologie :

Pour trouver la stabilité thermodynamique d'une espèce dans l'eau, il faut superposer leurs diagrammes E-pH.

Une espèce est stable thermodynamiquement dans l'eau si son domaine recouvre partiellement celui de l'eau.

Dans le cas contraire pour trouver la réaction d'une espèce avec l'eau :

- 1) Lire sur le diagramme l'oxydant et/ou le réducteur associé.
- 2) Ecrire les demi-équations électroniques des deux couples.
- 3) En déduire l'équation de la réaction en additionnant les demi-équations en fonction du nombre d'électrons.

Corrosion humide

Sur un diagramme E-pH pris avec une concentration de tracé $c_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on peut retrouver les domaines suivants :

Définitions :

Domaine d'immunité : domaine de stabilité thermodynamique du métal ou domaine d'existence du métal

Domaine de corrosion : domaine de prédominance de l'élément métallique sous forme soluble (forme ionique)

Domaine de passivation : domaine d'existence de l'élément métallique à l'état d'oxydes ou composés insolubles