

Diagramme E-pH / E-pL.

* Ce sont des diagrammes thermodynamiques, donnent les domaines d'existence ou de prédominance de composés en fonction du pH et du potentiel.

↳ Introduits en 1938 par Marcel Pourbaix (Belges)

* Avant de le tracer, il faut définir des conventions aux frontières.

• La température est fixée (souvent 298 K)

• On a égalité des concentrations aux frontières:

- Simple: la concentration des espèces est celle du trace

$$\text{↳ } [I_2]_f = [I^-]_f = c_T$$

- Atome: les concentrations en atomes sont égales et la concentration totale vaut c_T

$$\text{↳ } 2[I_2]_f = [I^-]_f \text{ et } 2[I_2]_f + [I^-]_f = c_T$$

- Espèces: les concentrations des espèces sont égales et somme est c_T

$$\text{↳ } [I_2]_f = [I^-]_f \text{ et } [I_2]_f + [I^-]_f = c_T$$

* On va ensuite pouvoir commencer à tracer le diagramme

• On peut utiliser une méthode systématique

① Lister les espèces avec leur n.o

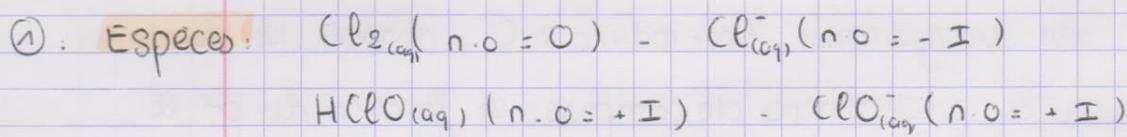
② Les classer dans un diagramme primitif

③ Trouver les réactions et en déduire l'équation des frontières

④ Construire le diagramme

⑤ Corriger les éventuelles dismutations.

* On va appliquer cette méthode au chlore avec $C_T = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



② Diagramme primitif

n.o = +I	HClO	ClO [⊖]
n.o = 0		Cl ₂
n.o = -I		Cl [⊖]

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.40 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = 1.59 \text{ V}$$

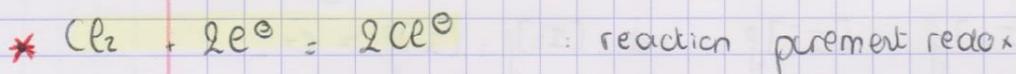
$$\text{pK}_a (\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7.5$$

③ Etude des réactions



$$K^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = K_A$$

↳ à la frontière $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}] = C_T \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 7.5$



$$E_2 = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

↳ à la frontière $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = C_T$

$$E_1 = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + 0.03 \log (1/C_T) = 1.43 \text{ V}$$



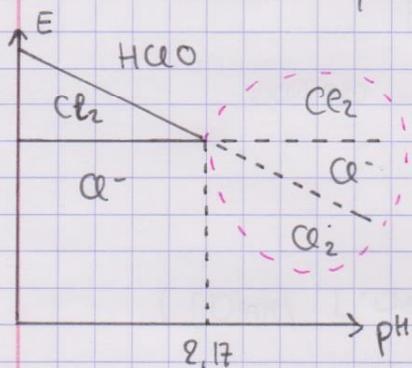
$$E_2 = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

↳ à la frontière $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = c_T$

$$E_2 = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + 0,03 \log (c_T) + 0,06 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E_2 = 1,56 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{jusqu'à } \text{pH} = 7,5)$$

⇒ A ce stade la on voit qu'on va avoir en sens

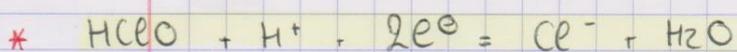


$$E_1 = E_2$$

$$1,43 = 1,56 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,17$$

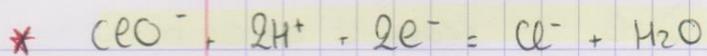
↳ les domaines sont disjoints on a dismutat: on a $\text{pH} > 2,17$



↳ On peut montrer $E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} (E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}) = 1,49 \text{ V}$

$$E_3 = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$E_3 = 1,49 - 0,03 \text{ pH} \quad (\text{jusqu'à } \text{pH} = 7,5)$$



$$E_4 = E^{\circ}_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

⇒ On ne connaît pas $E^{\circ}_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}$

↳ on peut utiliser la continuité du potentiel à la frontière

↳ sinon on peut le retrouver en utilisant un autre couple

$$E_4 = E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (\text{couple précédent})$$

$$\text{or } K_A = 10^{-7,5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

↳ on va pouvoir éliminer $[\text{HClO}]$ au dessus

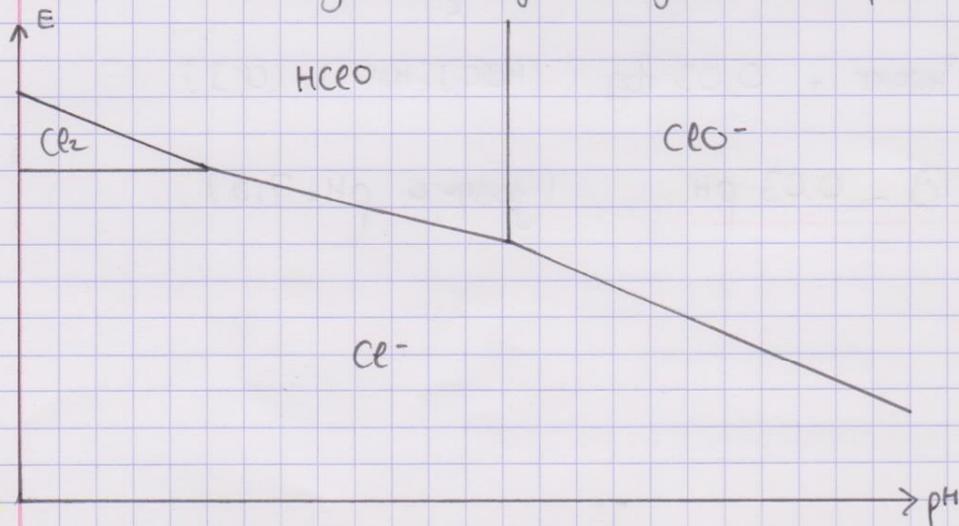
$$[\text{HClO}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{K_A}$$

$$E_4 = E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_A[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$= E^{\circ}_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = \left[E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} - 0,03 \log(K_A) \right] + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$E_4 = 1,66 - 0,06 \text{ pH}$$

+ On peut construire le diagramme (cf "diagramme E-pH chlore")



* Les diagrammes E-pH sont très utilisés pour prédire des réactions

• Si on superpose deux diagrammes, des espèces qui ont des domaines disjoints réagissent entre elles (⚠ Dosage: TiO_2 burette)

• On le fait souvent avec l'eau, on peut ainsi avoir les composés stables dans l'eau ($E_1 = -0,06 \text{ pH}$; $E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$)

↳ utilisation en corrosion (= "Diagramme E-pH fer corrosion")

↳ on parle domaines

- immunité par le métal

- corrosion par les espèces rO_2

- passivation par les oxydes

⚠ Il faut faire attention les diagrammes ne donnent pas d'infos sur

la cinétique \Rightarrow solution TiO_2 dans l'eau ("Diagramme E-pH TiO₂ aqueux")

* Ici on a utilisé le K_A par si on s'en sert par fois il faudrait utiliser les constantes de formation par les complexes et oxydes.

↳ le diagramme permet de retrouver des potentiels standards, des produits solubilités, constante formation ...

* Par aller plus loin voir $\left\{ \begin{array}{l} \text{procédé chloré sulfate titanium} \\ \text{hydrometallurgie BCP 770 et 790} \end{array} \right.$

* Quand on a des bees d'ore c'est qu'on a dismutation ou métramutation