

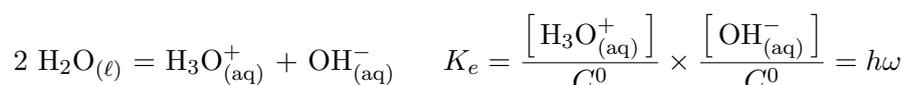
DIAGRAMMES POTENTIEL - pH

Dans tout le document on adopte les notations suivantes :

- $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$: *concentration de référence* ;
- $P^0 = 1 \text{ bar}$: *pression de référence* ;
- on pose :

$$h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{C^0} \quad \text{et} \quad \omega = \frac{[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]}{C^0}$$

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, toujours présent en solution aqueuse conduit aux équations :



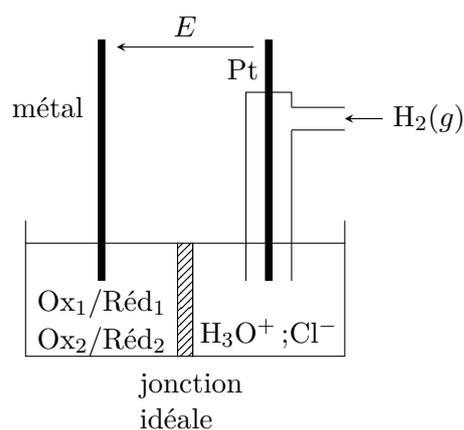
On rappelle que $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

- Rappelons que : $\text{pH} = -\log h$ et $\text{pOH} = -\log \omega$. La relation $K_e = h\omega$ entraîne alors que $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e$, avec $\text{p}K_e = -\log K_e$.

Le contexte :

Considérons une tige de métal qui plonge dans une solution aqueuse pouvant contenir un ou éventuellement plusieurs couples rédox. On suppose que l'équilibre chimique est atteint : tous les potentiels de Nernst des différents couples sont donc égaux ; soit E leur valeur commune :

$$E = E(\text{Ox}_1/\text{Réd}_1) = E(\text{Ox}_2/\text{Réd}_2) = \dots$$



Électrode standard à hydrogène (E.S.H.) :
 $P(\text{H}_2) = P^0 = 1 \text{ bar}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Rappelons que E est la tension à courant nul (f.é.m.) entre l'électrode de gauche sur le schéma ci-dessus et l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.). Cette tension se mesure à l'aide d'un voltmètre possédant une très grande résistance interne.

Table des matières

I. Zones de prédominance. Zone d'existence	3
1) Zone de prédominance	3
a) Exemple du couple rédox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	3
b) Exemple du couple rédox $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	4
2) Zone d'existence d'une espèce solide	5
a) Exemple du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	5
b) Exemple de l'apparition d'un précipité	6
II. Diagrammes potentiel - pH : propriétés générales	9
1) Présentation générale. Exemple du diagramme (pH, E) du Fer	9
2) Présentation du diagramme potentiel-pH du Zinc	11
3) Zone de stabilité de l'eau	12

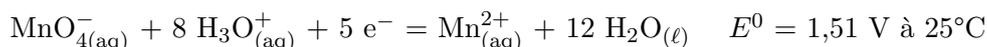
I. Zones de prédominance. Zone d'existence

1) Zone de prédominance

On ne peut parler de zone de prédominance que pour des *espèces dissoutes*. Afin d'illustrer cela prenons deux exemples.

a) Exemple du couple rédox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Commençons par l'exemple du couple rédox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ dont la demi - équation électrochimique s'écrit :



Supposons que, dans une solution aqueuse dont on peut faire varier le pH à volonté (par un procédé qu'on ne décrira pas ici), on introduise n moles d'élément Mn, sous la forme d'un mélange de $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ et de $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. En notant V le volume final de la solution (après ajout de Mn), la conservation de l'élément Mn se traduit par l'équation :

$$[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] + [\text{Mn}^{2+}(\text{aq})] = \frac{n}{V} \stackrel{\text{noté}}{=} C$$

Le potentiel de Nernst de ce couple est :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^8}{[\text{Mn}^{2+}(\text{aq})] (C^0)^8} \right) = E^0 - 0,096 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{Mn}^{2+}(\text{aq})]} \right)$$

- Dans le cas où $[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] = [\text{Mn}^{2+}(\text{aq})] = \frac{C}{2}$, on dit qu'il y a *équipartition* de l'élément Mn entre ces deux espèces. Le potentiel de Nernst de ce couple s'écrit alors :

$$E = E^0 - 0,096 \text{ pH} \stackrel{\text{déf}}{=} E_{\text{front}}$$

Ce potentiel ne dépend que du pH ; on l'appelle *potentiel de frontière* et on le note E_{front} . Dans un diagramme (pH, E) où on porte le pH en abscisse et le potentiel E en ordonnée, la relation précédente est représentée par une droite, appelée *droite frontière*.

- Le domaine de prédominance de $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ est défini par $[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] > [\text{Mn}^{2+}(\text{aq})]$. Lorsque cette inégalité est réalisée, le potentiel de Nernst du couple satisfait à l'inégalité :

$$E > E^0 - 0,096 \text{ pH} = E_{\text{front}}$$

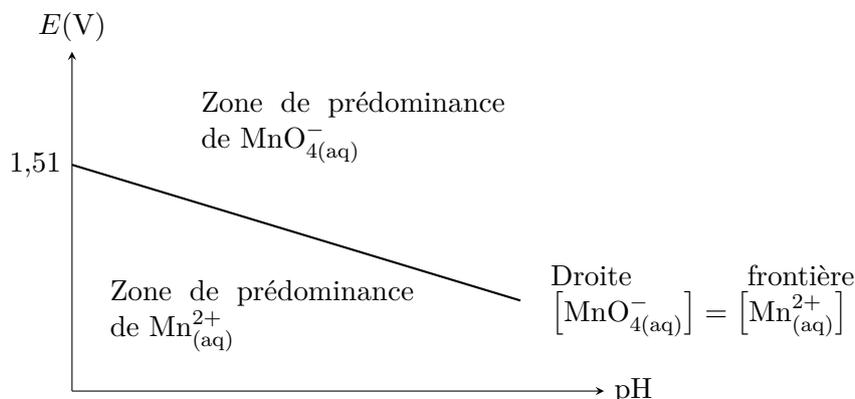
Dans le diagramme (pH, E), le domaine de prédominance de $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ est donc le demi-plan situé au-dessus de la droite frontière.

- Enfin, le domaine de prédominance de $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ est défini par $[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] < [\text{Mn}^{2+}(\text{aq})]$. Lorsque cette inégalité est réalisée, le potentiel de Nernst du couple satisfait à l'inégalité :

$$E < E^0 - 0,096 \text{ pH} = E_{\text{front}}$$

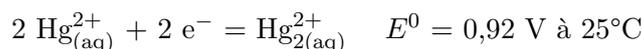
Dans le plan (pH, E), le domaine de prédominance de $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ est donc le demi-plan situé en-dessous de la droite frontière.

Nous obtenons finalement la cartographie du plan (pH, E) représentée sur la figure ci-dessous :



b) Exemple du couple rédox $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$

Prenons maintenant l'exemple du couple rédox $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ qui va permettre d'aborder un point important et un peu délicat, source de beaucoup d'erreurs. Sa demi-équation électronique s'écrit :



Le potentiel de Nernst de ce couple s'écrit alors à 25°C :

$$E = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] C^0} \right)$$

Si on introduit dans une solution aqueuse n moles d'**élément** Hg sous la forme d'un mélange de $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et de $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$, alors nous avons en moles (attention au facteur 2 ...!) :

$$n_{\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}} + 2 n_{\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}} = n$$

d'où, en divisant par le volume final V de la solution aqueuse obtenue :

$$\boxed{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] + 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] = \frac{n}{V} \stackrel{\text{déf}}{=} C}$$

On peut alors distinguer les trois cas suivants :

- Dans le cas où $[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]$, on dit qu'il y a *équiartition* de l'élément Hg entre les deux espèces. Il s'ensuit que :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] = \frac{C}{4}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{E = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{C}{C^0} \right) = E_{\text{front}}}$$

- Dans le cas où $[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] > 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]$, on dit qu'il y a *prépondérance* de l'élément Hg dans l'espèce $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ par rapport à l'espèce $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$. On obtient alors :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] > \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] < \frac{C}{4}$$

ce qui entraîne :

$$E > E^0 + 0,03 \log \left(\frac{C}{C^0} \right) = E_{\text{front}}$$

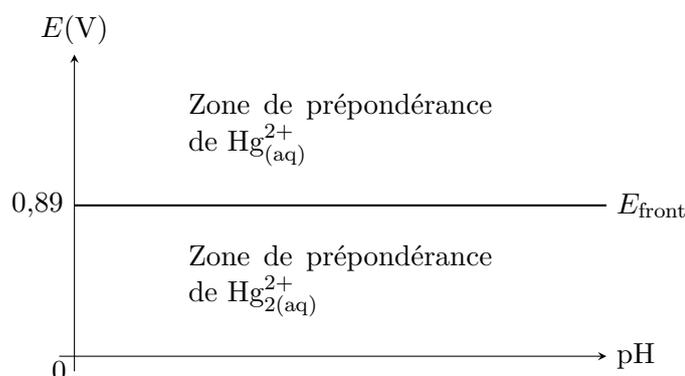
- Enfin, le cas $[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] < 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]$ correspond à la *prépondérance* de l'élément Hg dans l'espèce $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ par rapport à l'espèce $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$. Il vient :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] < \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] > \frac{C}{4}$$

ce qui entraîne :

$$E < E^0 + 0,03 \log \left(\frac{C}{C^0} \right) = E_{\text{front}}$$

Pour fixer les idées, prenons $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Avec $E^0 = 0,91 \text{ V}$ on aboutit à $E_{\text{front}} = 0,89 \text{ V}$. Le plan (pH, E) peut alors être divisé selon la figure ci-dessous :



2) Zone d'existence d'une espèce solide

Dans le cas d'une espèce solide, on parle de sa *zone d'existence*. Nous allons illustrer cela sur deux exemples.

a) Exemple du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$

Il s'agit d'un couple rédox de demi - équation électronique :



Supposons que l'on introduise dans une solution aqueuse n moles d'élément Fer, sous la forme d'un mélange de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et de $\text{Fe}_{(\text{s})}$. Soit V le volume final de la solution obtenue ; posons :

$$C = \frac{n}{V}$$

$$\text{En l'absence de } \text{Fe}_{(\text{s})} : [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] = C \quad ; \quad \text{en présence de } \text{Fe}_{(\text{s})} : [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] < C$$

Le potentiel de Nernst de ce couple est donné par :

$$E = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}{C^0} \right)$$

Il s'ensuit qu'en présence du solide, le potentiel E vérifie l'inégalité :

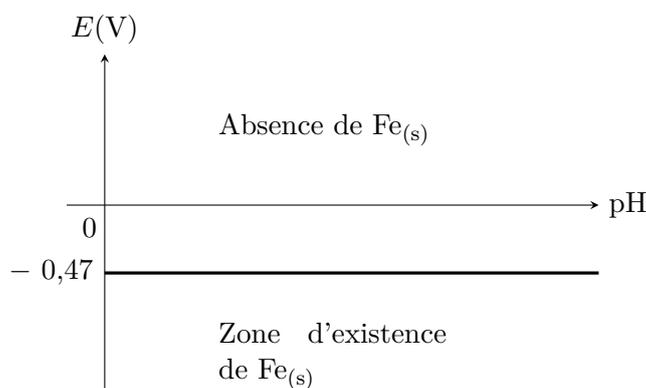
$$E < E^0 + 0,03 \log \left(\frac{C}{C^0} \right)$$

Dans le plan (pH, E) , la droite horizontale d'équation :

$$E_{\text{front}} \stackrel{\text{déf}}{=} -0,44 + 0,03 \log \left(\frac{C}{C^0} \right)$$

correspond à la limite d'apparition du solide $\text{Fe}_{(\text{s})}$. En présence de solide : $E < E_{\text{front}}$. On peut donc dire que la zone d'existence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ est le demi-plan situé au-dessous de la droite frontière E_{front} .

Exemple numérique : pour $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{front}} = -0,47 \text{ V}$, d'où le diagramme :



b) Exemple de l'apparition d'un précipité

Prenons maintenant un exemple dans lequel un précipité solide apparaît. En présence d'ions $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$, l'ion $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est susceptible de donner un *précipité* d'hydroxyde de Fer(II), $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ selon l'équation :



On rappelle que, si on pose $\omega \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[\text{OH}_{(\text{aq})}^-]}{C^0}$, alors :

- en l'absence de précipité : $\frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}{C^0} \omega^2 < K_s$
- en présence de précipité : $\frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}{C^0} \omega^2 = K_s$

Dans une solution aqueuse dont on peut faire varier le pH à volonté, on introduit initialement n moles d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. Si V est le volume final de la solution obtenue (après l'ajout) il est utile d'introduire la concentration C définie par :

$$C = \frac{n}{V}$$

et, pour fixer les idées, nous prendrons $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il y a donc deux cas à distinguer :

1. En l'absence de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, les deux relations ci-dessous sont vérifiées simultanément :

$$\boxed{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{n}{V} = C \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}{C^0} \omega^2 < K_s \quad (1)}$$

Il vient :

$$\frac{C}{C^0} \frac{K_e^2}{h^2} < K_s \iff K_e \sqrt{\frac{C}{K_s C^0}} < h$$

d'où :

$$\boxed{\text{pH} < -\log \left(K_e \sqrt{\frac{C}{K_s C^0}} \right) = 6,95}$$

2. En présence de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, ce sont les deux relations ci-dessous qui sont vérifiées simultanément :

$$\boxed{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] < \frac{n}{V} = C \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}{C^0} \omega^2 = K_s \quad (2)}$$

ce qui conduit à :

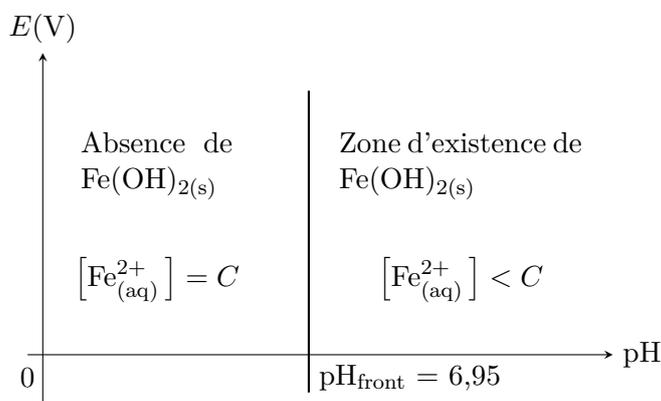
$$K_s < \frac{C}{C^0} \frac{K_e^2}{h^2} \iff h < \sqrt{\frac{C}{C^0} \frac{K_e^2}{K_s}}$$

et donc :

$$\boxed{\text{pH} > -\log \left(K_e \sqrt{\frac{C}{K_s C^0}} \right) = 6,95}$$

Ainsi, la valeur particulière $\text{pH}_{\text{front}} = -\log \left(K_e \sqrt{\frac{C}{K_s C^0}} \right) = 6,95$, qui est appelé *pH de frontière*, sépare la zone d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ de sa zone d'absence.

Dans le plan (pH, E) , la frontière $\text{pH} = \text{pH}_{\text{front}}$ est représentée par une *droite verticale*. La zone d'existence du solide est le demi-plan situé à droite de cette frontière. À gauche de cette frontière, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ n'existe pas et $[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] = C$.



À retenir !

L'équation de la frontière verticale pH_{front} entre $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ s'obtient rapidement en remplaçant les inégalités dans (1) ou (2) par des égalités. Sur la frontière, nous aurons donc **simultanément** :

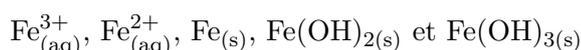
$$\left[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right] = \frac{n}{V} = C \quad \text{et} \quad \frac{\left[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right]}{C^0} \omega^2 = K_s$$

II. Diagrammes potentiel - pH : propriétés générales

1) Présentation générale. Exemple du diagramme (pH, E) du Fer

Un diagramme potentiel - pH est relatif à un **élément donné**. On parlera par exemple du diagramme potentiel de l'élément Fer (Fe) ou de l'élément Zinc (Zn).

- On commence par choisir un ensemble d'espèces chimiques qui renferment toutes cet élément. Prenons le cas du Fer pour rester concret : différentes espèces chimiques contenant l'élément Fer sont, par exemple :



Il existe d'autres constituants chimiques contenant cet élément mais nous n'en tenons pas compte : le diagramme (pH, E) tracé avec ces 5 constituants ne sera donc pas complet, on dira qu'il s'agit d'un *diagramme simplifié* du Fer.

- On part du principe qu'on a introduit n moles d'élément Fer dans une solution aqueuse dont on peut faire varier le pH comme on veut (selon un procédé qu'on ne décrira pas ici). La conservation de la matière impose d'écrire (en nombre de moles) :

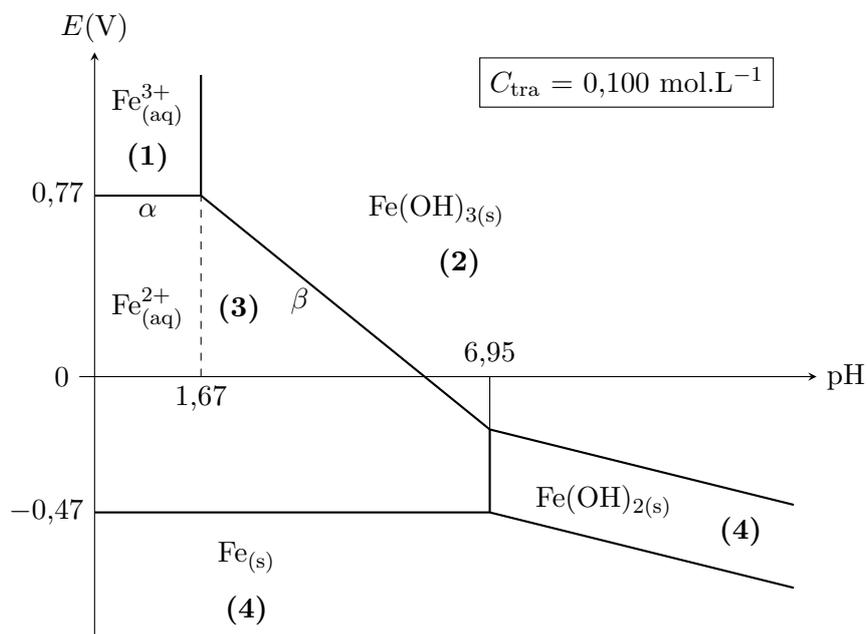
$$n_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}} + n_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}} + n_{\text{Fe}_{(\text{s})}} + n_{\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}} + n_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}} = n$$

Si V est le volume final de la solution, on définit la **concentration de tracé**, parfois appelée aussi **concentration de travail**, notée C_{tra} , par :

$$C_{\text{tra}} = \frac{n}{V}$$

Le diagramme potentiel - pH est alors donné pour une concentration C_{tra} fixée. Il s'agit en fait de visualiser dans le plan (pH, E) où on porte le pH en abscisse et le potentiel en ordonnée, les *zones de prédominance* des espèces dissoutes ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ dans notre cas) et les *zones d'existence* des espèces solides ($\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$).

Voici le résultat pour l'élément Fer avec $C_{\text{tra}} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.



Nous voyons sur ce schéma que le plan (pH, E) est divisé en 5 domaines, numérotés de **(1)** à **(5)**. Ces domaines sont donc les *zones de prédominance des espèces dissoutes* ou les *zones d'existence des espèces solides*; ils sont limités par des segments de droite appelées *droites frontières*.

Nous avons :

- Domaine **(1)** : prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$;
- Domaine **(2)** : existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$;
- Domaine **(3)** : prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$;
- Domaine **(4)** : existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$;
- Domaine **(5)** : existence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$.

— Remarquons que les différents domaines sont *disjoints*. Par exemple, une solution aqueuse décrite par un point M situé à l'intérieur du domaine **(1)** ne contient pas d'espèces solides puisqu'on est en dehors de leur zone d'existence. Elle ne contient donc que les espèces $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. En outre, s'agissant du domaine de prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, on peut écrire que :

$$\text{en } M \in \mathbf{(1)}, [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] > [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]$$

De même, une solution aqueuse décrite par un point N situé à l'intérieur du domaine **(3)** ne renfermera aucune espèce solide et, de plus :

$$\text{en } N \in \mathbf{(3)}, [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] > [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}].$$

En revanche, en un point P du domaine **(2)**, la solution aqueuse contiendra $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ainsi que les espèces dissoutes $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ qui sont toujours présentes dans la solution (bien que leur concentration diminue rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de leur domaine de prédominance). Par contre, les espèces solides $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{s})}$ seront absentes.

La conservation de la matière implique que, dans cette zone du diagramme :

$$\text{en } P \in \mathbf{(2)}, [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] + [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] < C_{\text{tra}}$$

puisque une fraction du nombre de moles n est présente sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

— Chaque domaine de prédominance ou d'existence est délimité par des *droites frontières*. L'équation de ces droites repose sur des conventions que nous allons maintenant énoncer :

1. Sur la droite frontière séparant 2 espèces dissoutes, il y a égalité des **concentrations de l'élément dans les deux espèces**. Par exemple, sur la frontière α du schéma précédent, on a :

$$[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}] = [\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]$$

Remarque :

Attention : il s'agit bien de l'égalité des concentrations de **l'élément** dans les deux espèces. Par exemple pour le diagramme du mercure, sur la frontière entre les espèces dissoutes $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ on a :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]$$

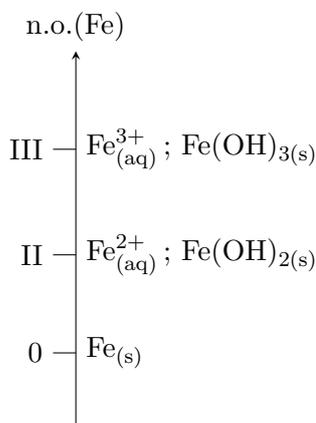
2. La droite frontière séparant une espèce dissoute d'une espèce solide correspond à la *limite d'apparition du solide* ; sur cette droite, le solide est présent à l'état de traces et la concentration de l'espèce dissoute est égale à la concentration de tracé C_{tra} .

Par exemple, sur la frontière β séparant $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, la solution contient majoritairement des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, quelques traces de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, et des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ mais en *quantité infime* car on est loin du domaine de prédominance de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$. La conservation de la matière implique :

$$[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}] \approx \frac{n}{V} = C_{\text{tra}}$$

puisque les quantités de matière des autres espèces sont infimes ou nulles.

- Faisons enfin une dernière remarque sur *l'organisation spatiale des différents domaines*. Il est intéressant pour y voir plus clair de représenter sur un axe vertical le nombre d'oxydation de l'élément Fer dans les différentes espèces retenues :



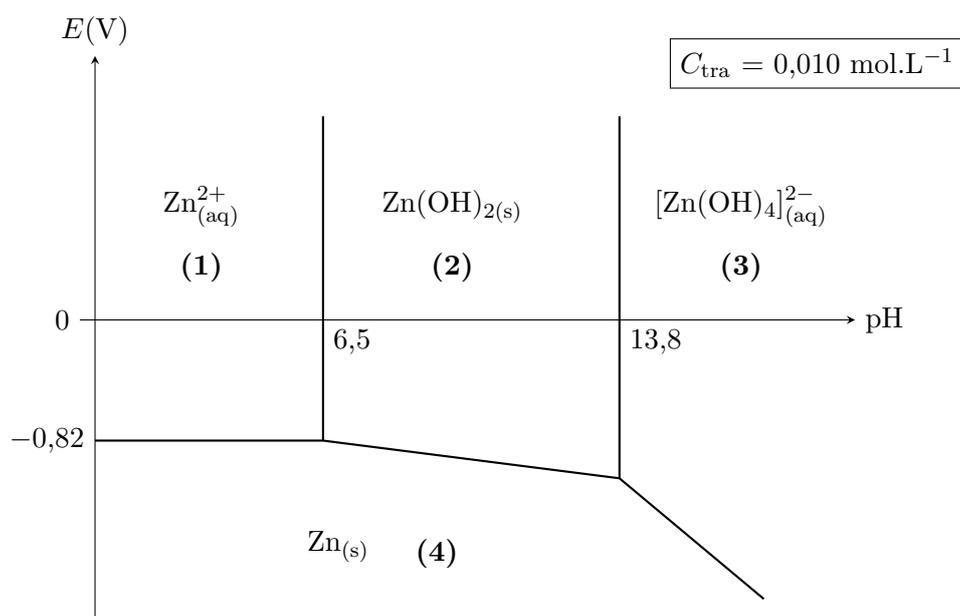
On peut alors faire les remarques suivantes :

1. Plus le nombre d'oxydation du Fer dans l'espèce est élevé, plus le domaine de prédominance ou d'existence de cette espèce est *situé vers le haut du diagramme* (pH, E) ; les espèces dont le n.o. est le plus faible sont situées *en bas du diagramme*.
2. La quantité en ions $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$ n'étant appréciable que dans des solutions aqueuses suffisamment basiques, c'est à dire dont le pH est "assez important", les zones relatives aux espèces contenant OH^- (c'est à dire $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$) sont situées sur la *droite du diagramme*.

2) Présentation du diagramme potentiel-pH du Zinc

Abordons maintenant la description du diagramme (pH, E) de l'élément Zinc. Les espèces retenues sont : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Zn}_{(\text{s})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^{2-}$. La concentration de tracé choisie est : $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Rassemblons les informations dans un tableau :

Espèce	Nom de l'espèce	n.o. de Zn dans l'espèce
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	ion zinc (II) (dissous)	II
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	hydroxyde de zinc(II)	
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^{2-}$	ion tétrahydroxozincate(II) (dissous)	
$\text{Zn}_{(\text{s})}$	métal zinc	0



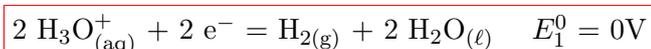
Mêmes remarques que pour le diagramme du Fer :

- Le diagramme est constitué de 4 domaines disjoints représentant les domaines de prédominance des espèces dissoutes $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ (1) et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^{2-}$ (3), ou les *domaines d'existence* des espèces solides $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ (2) et $\text{Zn}_{(\text{s})}$ (4).
- Ces domaines sont séparés par des droites frontières.
- Les espèces où le n.o. du Zinc est le plus élevé (n.o. = II) sont situées en haut du diagramme. Plus l'espèce renferme des ions $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$, plus sa zone d'existence ou de prédominance est localisée sur la droite, c'est à dire aux pH "élevés".
- Le métal $\text{Zn}_{(\text{s})}$ (n.o. = 0) est situé en bas du diagramme.

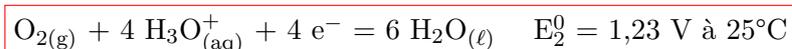
3) Zone de stabilité de l'eau

Une solution aqueuse contient toujours au moins deux oxydants :

- L'ion $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ du couple $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$; sa présence est d'autant plus importante que la solution est acide. La demi - équation électronique associée à ce couple s'écrit :



- L'eau renferme en outre toujours un peu de dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$ "dissout" sous forme de micro - bulles (on dit que l'eau est aérée). Pour faire partir $\text{O}_{2(\text{g})}$, il faut dégazer l'eau en la faisant longuement bouillir : la solution obtenue est alors dite désaérée. $\text{O}_{2(\text{g})}$ est l'oxydant du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ dont la demi - équation électronique est :



Étudions ces deux couples :

1. Couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$

Son potentiel de Nernst est donné par :

$$E_1 = 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 P^0}{(C^0)^2 P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06 \text{ pH} - 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right)$$

Or, dans les conditions usuelles de pression, c'est à dire avec une pression atmosphérique $P_{\text{atm}} \approx 1 \text{ bar} = P^0$, les pressions partielles de tous les gaz dans l'air ou dissous en solution vérifient :

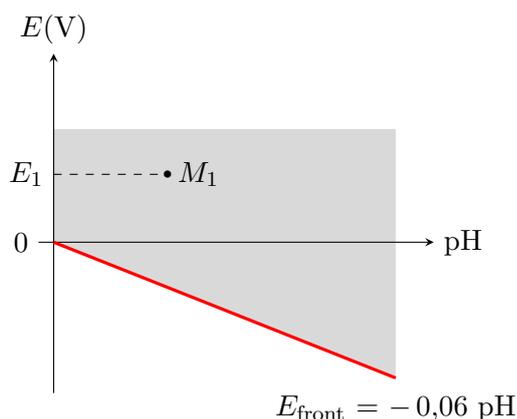
$$P_{\text{gaz}} \leq P_{\text{atm}} = P^0$$

En particulier :

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \leq 1 \iff -0,03 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right) \geq 0$$

ce qui entraîne :

$$E_1 \geq -0,06 \text{ pH}$$



En conclusion :

Un point M_1 de potentiel E_1 , représentatif de la solution en équilibre chimique ne peut être *situé qu'au-dessus* de la droite limite $E_{\text{front}} = -0,06 \text{ pH}$.

2. Couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Son potentiel de Nernst s'écrit à 25°C :

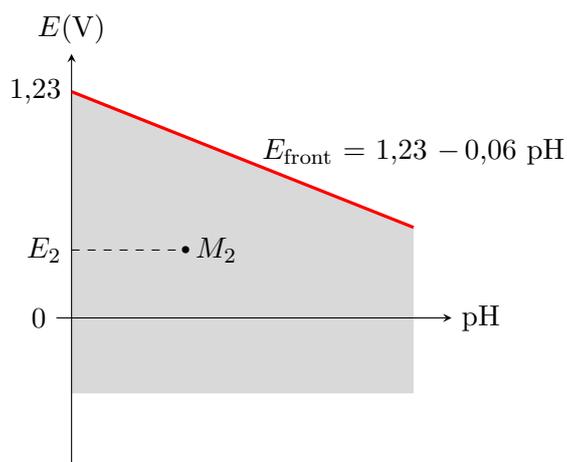
$$E_2 = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^4 P_{\text{O}_2}}{(C^0)^4 P^0} \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right)$$

De la même façon qu'au point **1.** nous avons :

$$\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \leq 1 \iff \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) \leq 0$$

ce qui entraîne :

$$E_2 \leq 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



En conclusion :

Un point M_2 de potentiel E_2 , représentatif de la solution en équilibre chimique ne peut être que *situé en-dessous* de la droite limite $E_{\text{front}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

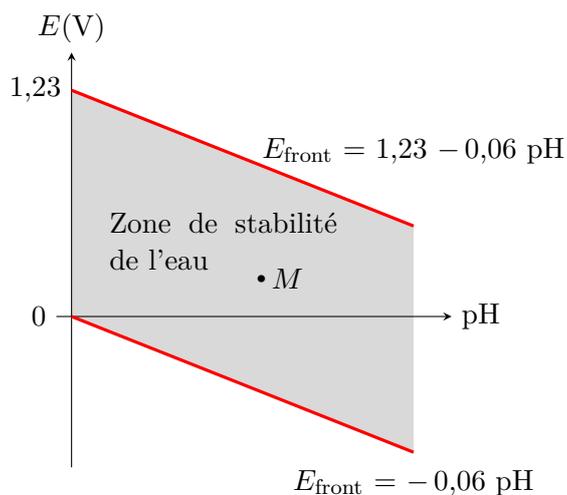
Conséquence fondamentale :

Dans une solution aqueuse, tous les couples rédox réagissent les uns sur les autres jusqu'à atteindre un équilibre chimique pour lequel il y a égalité de tous les potentiels de Nernst.

Par exemple si le couple Ox/Réd est introduit dans la solution aqueuse, il y a nécessairement (au moins) trois couples en présence : Ox/Réd, $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$. À l'équilibre chimique on aura donc :

$$E(\text{Ox/Réd}) = E_1 = E_2$$

Il en résulte que le point M représentatif du système à l'équilibre dans le plan (pH, E) est situé entre les deux droites limites $-0,06 \text{ pH}$ et $1,23 - 0,06 \text{ pH}$ qu'on appelle **zone de stabilité de l'eau**.



Il faut bien retenir que, dans un état d'équilibre chimique, le potentiel de Nernst E de tout couple rédox présent dans la solution est nécessairement contenu à l'intérieur de cette zone de stabilité de l'eau.