

DIAGRAMMES POTENTIEL-pH

Sauf mention contraire on se place à 25°C : $RT \ln 10 / F = 0,06 \text{ V}$.

1. Domaines de prédominance et d'existence:

On va ici tracer des domaines de prédominance uniaxe, en potentiel ou en pH.

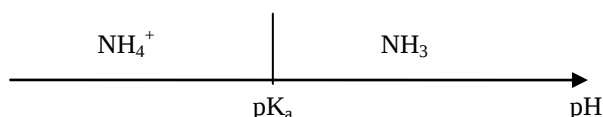
Définition : Une espèce A est prédominante devant une espèce B si $[A] > [B]$.

1.1. Espèces toutes en solution :

Exemple 1 : **PAS REDOX !** $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+])$.

Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, $[\text{NH}_3] > [\text{NH}_4^+]$: domaine de prédominance de NH_3 .

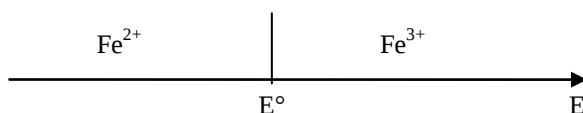
Si $\text{pH} < \text{pK}_a$, $[\text{NH}_3] < [\text{NH}_4^+]$: domaine de prédominance de NH_4^+ .



Exemple 2 : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $E = E^\circ + 0,06 \log([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$.

Si $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$, $E > E^\circ$: domaine de prédominance de Fe^{3+} .

Si $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$, $E < E^\circ$: domaine de prédominance de Fe^{2+} .



Exemple 3 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ dans une solution à $\text{pH} = 0$.

$$E = E^\circ + 0,01 \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2) = E^\circ + 0,01 \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

On ne peut plus se contenter de comparer $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ et $[\text{Cr}^{3+}]$ pour attribuer les domaines de prédominance, même en fixant le pH.

Convention 1

La frontière limitant les domaines de prédominance entre deux solutés est telle que:
 $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = C$, C étant une concentration arbitrairement fixée.

➤ Dans notre exemple, en déduire l'expression du potentiel de frontière $E_{\text{frontière}}$

- si $E > E_{\text{frontière}}$ on est dans le domaine de prédominance de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; l'oxydant est prédominant :

- si $E < E_{\text{frontière}}$ on est dans le domaine de prédominance de Cr^{3+} ; le réducteur est prédominant :



Convention 2

*La frontière limitant les domaines de prédominance entre deux solutés est telle que:
« la concentration totale de l'élément Cr en solution » = C, C une concentration arbitrairement fixée.*

- Déterminer le potentiel de frontière avec cette 2^e convention. Montrer que le choix de la convention importe peu numériquement.

Prédominance ≈ Existence ?

*En s'éloignant de la frontière, la concentration de l'espèce minoritaire devient rapidement négligeable, car c'est le **logarithme** des concentrations qui intervient dans les formules.*

1.2. Si une phase condensée :

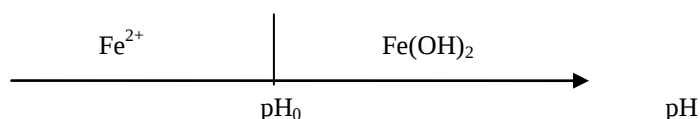
Exemple 1 : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\text{s}$

- Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction. Quel est le lien avec le produit de solubilité K_s ?
➤ Rappeler la condition d'existence du solide. Quelle est la condition d'inexistence du solide ?

Convention

*La frontière entre un soluté et un solide délimite le domaine d'existence du solide.
A la formation du 1^{er} cristal de solide, la concentration du soluté est égale C (deux conventions sont idem)*

- Avec cette convention, exprimer le pH de précipitation de l'hydroxyde de Fer en fonction de K_s et C.



Exemple 2 : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ $E = E^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$.

Choisissons une concentration totale en argent dans la solution $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; on a alors pour cette concentration :

$$E(C) = E_{\text{frontière}} = 0,80 + 0,06 \cdot \log 10^{-2} = 0,68 \text{ V.}$$

- si $E > 0,68 \text{ V}$ tout l'argent est sous forme dissoute ; Ag n'existe pas ;
- si $E < 0,68 \text{ V}$ on a alors $[\text{Ag}^+] < C$; Ag existe



2. Tracé du diagramme potentiel-pH du zinc :

La méthode est identique à celle utilisée pour les diagrammes d'Ellingham.

1°) On recense toutes les espèces à considérer et on les classe selon leur n.o.

Pour le zinc, on considère les espèces suivantes : Zn_s , Zn^{2+} , Zn(OH)_2s (précipité blanc), Zn(OH)_4^{2-} (complexe ion zincate). Les données thermodynamiques sont fournies ci-dessous :
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\text{pK}_s(\text{Zn(OH)}_2s) = 16$; $\log \beta_4 = 15,5$ pour l'ion zincate .

➤ Classer ces espèces en fonction de leur n.o.

2°) On choisit une convention : on choisit une concentration totale en zinc dissous de $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

3°) On cherche les frontières et on trace les domaines de prédominance (ou d'existence) des espèces correspondant à un même degré d'oxydation : ce seront des frontières en pH.

a) **degré 0** : une seule espèce (Zn)

b) **degré 2** : trois espèces : Zn^{2+} , Zn(OH)_2s et Zn(OH)_4^{2-}

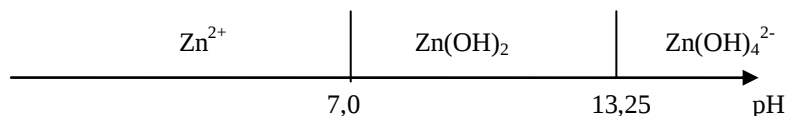
Pour l'équilibre $\text{Zn(OH)}_2s \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-16}$.

➤ En déduire que $\text{pH}_{\text{lim}} = 7,0$. Préciser les domaines de prédominance/existence en fonction du pH

Pour l'équilibre $\text{Zn(OH)}_2s + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ $K = \beta_4 \cdot K_s = 10^{-0.5}$.

➤ En déduire $\text{pH}_{\text{lim}} = 13,25$. Préciser les domaines.

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant :



4°) Tracé des frontières de potentiel : diagramme potentiel-pH :

On considère les couples rédox de **n.o. voisins**, en partant du n.o. le plus petit (ou du plus grand).

On va ici étudier les couples rédox relatifs aux degrés 0 et II ; il faut alors considérer l'espèce prédominante selon le pH. *Tracer au crayon papier les résultats successifs sur le graphe de la page 5.*

a) **pH $\leq 7,0$:**

➤ Montrer que la **frontière horizontale** est à **$E = -0,82 \text{ V}$** . Préciser les espèces de part et d'autre.

b) $7,0 \leq \text{pH} \leq 13,25$

- Montrer que la frontière est une droite affine d'équation $E = \text{Cte} - 0,06 \text{ pH}$ (ne pas calculer la Cte)

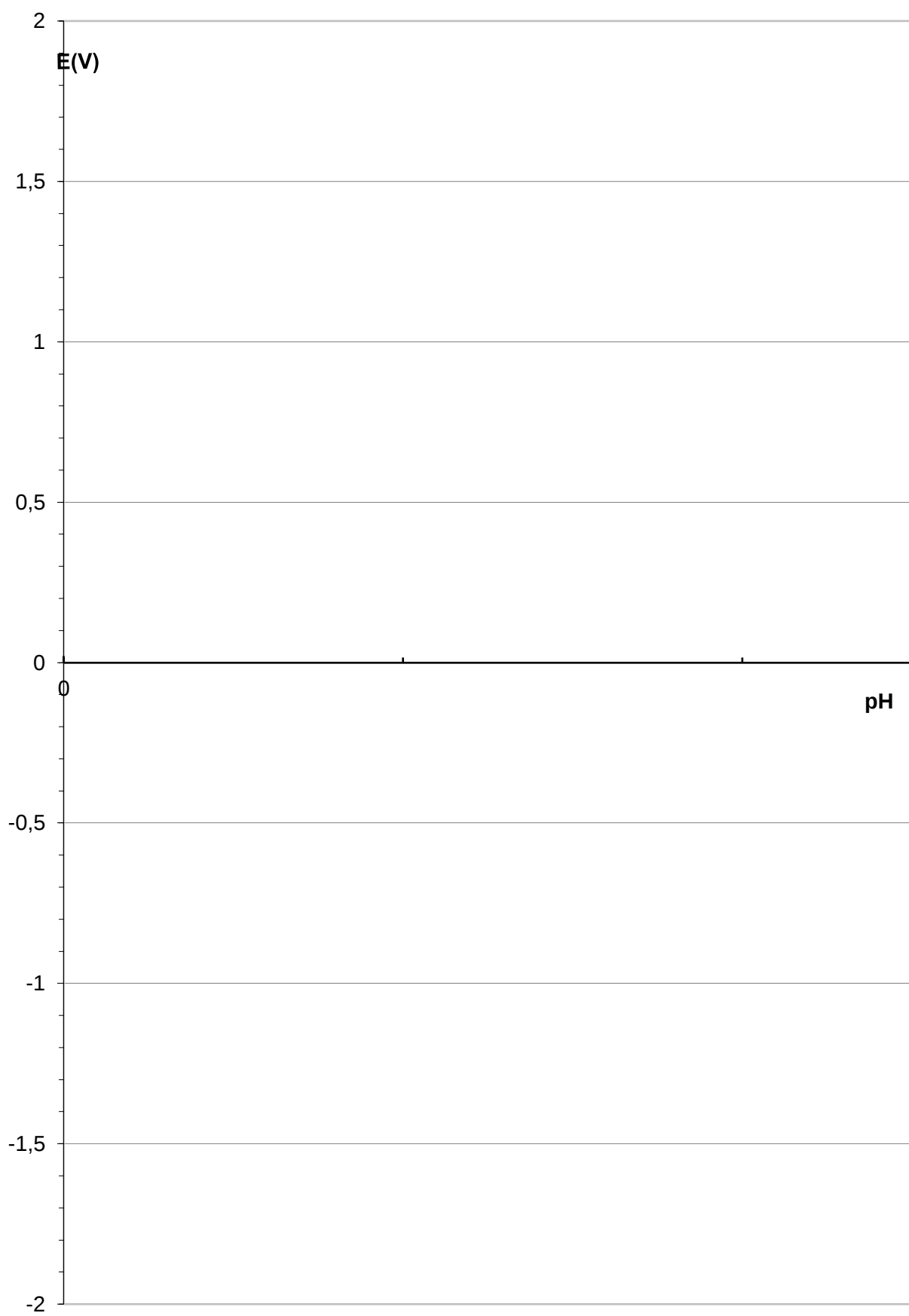
Attention: $E^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) \neq E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$! Cependant il n'est pas utile de le calculer, le tracé s'effectuant par continuité à $\text{pH} = 7,5$, car **le potentiel est une fonction continue du pH**.

- En utilisant la continuité du pH, montrer que $\text{Cte} = -0,4 \text{ V}$

Sous la frontière entre ces deux degrés, on peut donc effacer la portion de verticale $\text{pH} = 7,0$.

c) $13,25 \leq \text{pH}$:

- Montrer que la frontière s'écrit $E = \text{Cte} - 0,12 \text{ pH}$.

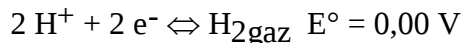


3. Domaine de stabilité de l'eau :

Les couples redox de l'eau sont très importants pour les réactions en solution aqueuse !

Pour cela on étudie les couples rédox faisant intervenir H_2O .

Couple $H^+/H_2(gaz)$:



$$E = E^\circ + 0,06 \log [H^+] - 0,03 \log (p(H_2) / P^\circ) .$$

Convention

La frontière limitant les domaines de prédominance entre un soluté et un gaz est telle que :

$$P(gaz) = P_{tra}$$

P_{tra} étant une pression « de tracé » arbitrairement fixée. On choisit en général $P_{tra} = P^0 = 1 \text{ bar}$.

- Tracer la frontière pour le couple H^+/H_2 (à superposer au diagramme p.5)
- Idem pour le couple O_2/H_2O
- Repérer le domaine de stabilité de l'eau.

Rôle de l'aération de la solution

Une solution qui est (ou a été) en contact avec l'air ne peut contenir que des espèces non oxydables par O_2

On pourra se reporter au diagramme E-pH de l'eau tracé avec la convention $P(O_2) = 1 \text{ bar}$, même si dans l'air la pression partielle est 5 fois plus faible. A cause du logarithme, ce facteur 5 est quasiment négligeable.

4. Utilisation des diagrammes potentiel-pH.

4.1. Prévisions des réactions redox : domaines disjoints

Toutes espèces ayant des domaines disjoints réagissent spontanément ensemble.

La constante de réaction sera d'autant plus grande que les droites frontière sont éloignées.

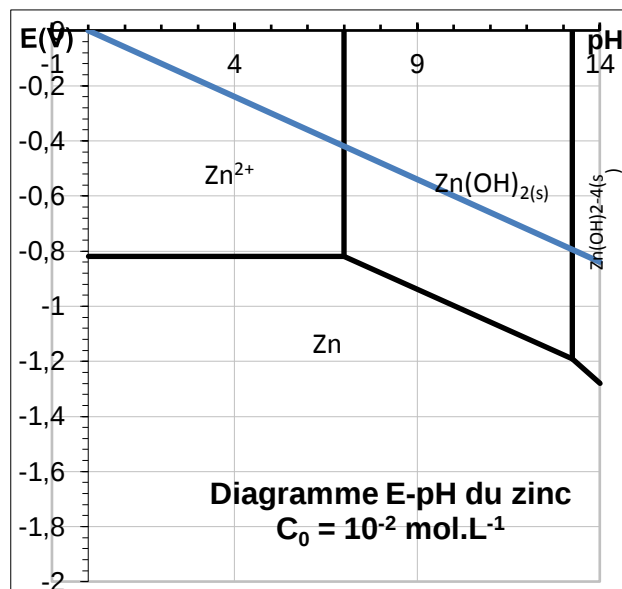
4.2. Application au diagramme du zinc :

a) Stabilité des différentes espèces du zinc :

- L'ion Zn^{2+} ne peut exister qu'en milieu acide.
- L'ion $Zn(OH)_4^{2-}$ ne peut exister qu'en milieu très basique.
- Le métal zinc peut exister à tout pH.

b) Stabilité dans l'eau :

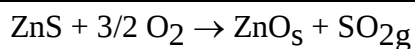
- Le zinc au degré II est stable dans l'eau à tout pH.
- Le zinc métallique est oxydé en milieu acide selon le bilan : $Zn_s + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_{2(g)}$
- En présence de dioxygène, seul le zinc II est stable ; le métal zinc s'oxyde.



5. Application à l'hydrométallurgie du zinc.

Le zinc est préparé à 90% par hydrométallurgie = métallurgie en solution aqueuse ; cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter la purification, le zinc étant obtenu pur à 99,995 %.

La première étape est toujours le grillage de la blende ZnS, permettant l'obtention de ZnO selon le bilan :



Les étapes ultérieures sont différentes.

5.1. Lixiviation :

La lixiviation est l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse acide ou basique.

On utilise dans le cas de la calcine du zinc une solution d'acide sulfurique très concentrée ($\approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$), à 55°-65°C, donnant une solution d'ions Zn^{2+} selon le bilan acido-basique :



5.2. Précipitation des ions Fe^{3+} :

La solution obtenue contient principalement, en plus des ions Zn^{2+} , des cations Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} .

Les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} lors de la lixiviation par injection d'air ou de dioxygène.

On élimine les ions Fe^{3+} par précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou d'autres précipités plus aisés à filtrer, ex jarosite : $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4(\text{NH}_4)_2$.

5.3. Cémentation :

La solution a alors la composition moyenne suivante :

Métal	Mn	Zn	Cd	Co	Ni	Cu
$[\text{M}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	0,09	2,3	0,005	0,0001	0,0001	0,008
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}) (\text{V})$	- 1,17	- 0,76	-0,40	-0,29	-0,25	+0,34

La cémentation permet d'éliminer les impuretés métalliques en utilisant le caractère très réducteur du zinc. On traite la solution par de la poudre de zinc, réduisant la plupart des cations métalliques, selon le bilan :



Les métaux déposés sont récupérés par filtration ; le filtrat forme le ciment.

Quels ions ne sont pas réduits par cette opération ?

Ces ions seront oxydés en MnO_2 lors de l'électrolyse.

5.4. Electrolyse :

On obtient finalement après filtration une solution aqueuse de sulfate de zinc ZnSO_4 2 à 3 mol.L^{-1} à pH 5 environ. L'électrolyse de cette solution d'ions Zn^{2+} , dernière étape, sera étudiée ultérieurement.