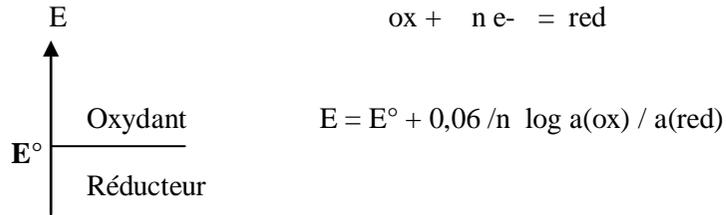
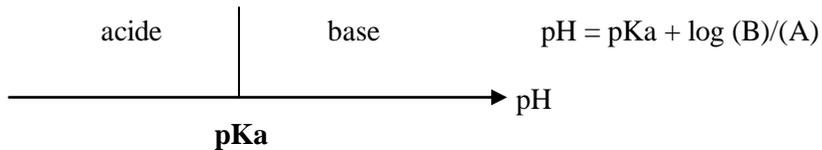


Diagrammes E-pH = Diagrammes de Pourbaix

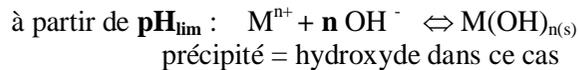
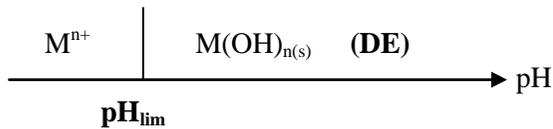
doc 1 : Rappels sur les domaines de prédominance (DP) et domaines d'existence (DE)



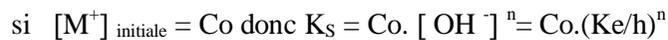
- l'oxydant ou le réducteur peuvent avoir des propriétés acido-basiques :



- l'oxydant ou le réducteur peuvent précipiter quand le pH augmente :



$\text{pH}_{\text{lim}1}$: début d'apparition du précipité

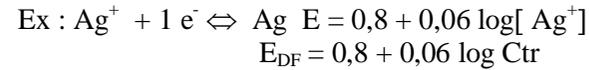


$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{pKe} - 1/n * (\text{pK}_S + \log C_0)$$

doc 2 : Différentes conventions de tracé

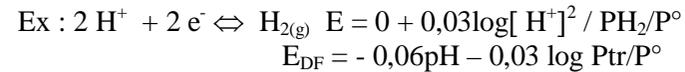
➤ *Frontière entre une espèce soluble et un solide :*

Sur le domaine frontière (DF), [espèce soluble] = Ctr (Ctr = concentration de tracé ou de travail)



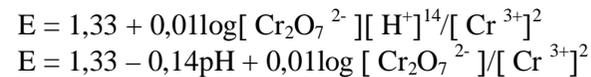
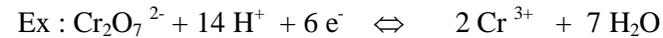
➤ *Frontière entre une espèce soluble et un gaz*

Sur le domaine frontière (DF), [espèce soluble] = Ctr et $\text{Pgaz} = \text{Ptr}$



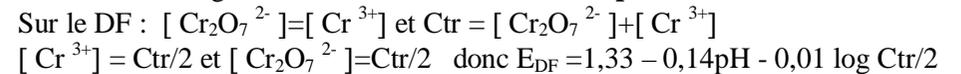
➤ *Frontière entre 2 espèces solubles*

Convention 1 : sur le DF, il y a égalité des concentrations des 2 espèces solubles ; cette concentration étant fixée arbitrairement Ctr

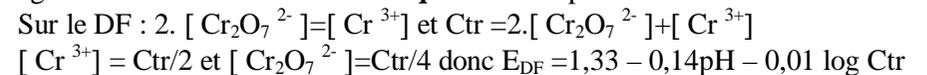


Sur le DF : $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = \text{Ctr}$ donc $E_{\text{DF}} = 1,33 - 0,14\text{pH} - 0,01 \log \text{Ctr}$

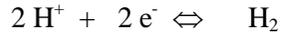
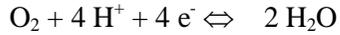
Convention 2 : on fixe arbitrairement une concentration totale Ctr en espèces dissoutes avec égalité des concentrations des 2 espèces dissoutes sur le DF.



Convention 3 : on fixe arbitrairement une concentration totale Ctr en élément avec égalité des concentrations atomiques des 2 espèces sur le DF.

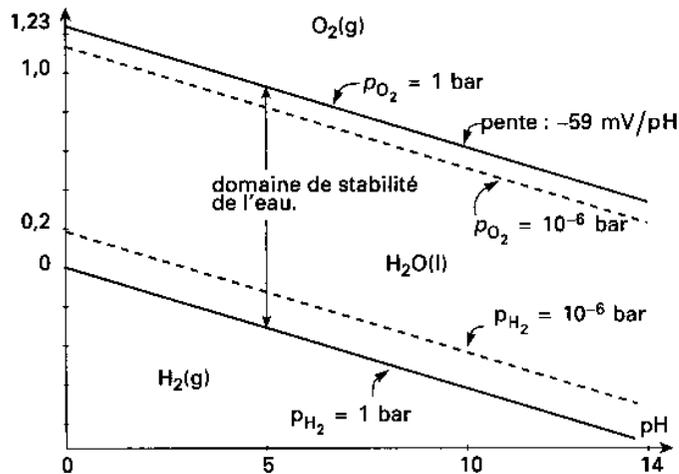


doc 3 : Diagramme E-pH de l'eau



■ Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $E_1 = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(p_{\text{O}_2}/p^0) - 0,059 \text{ pH}$.

■ Couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $E_2 = -0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \log(p_{\text{H}_2}/p^0)$.



doc 4 : Diagramme E-pH du fer

Les espèces considérées ici sont les suivantes :



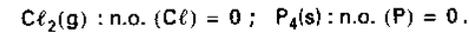
$E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

➤ Recherche des couples à étudier

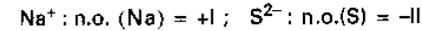
Une entité dont l'élément chimique principal correspond à un nombre d'oxydation élevé, à un DP à un potentiel élevé

Rappel sur les nombres d'oxydation :

■ Le n.o. d'un élément est égal à zéro dans tout corps pur simple à l'état standard.

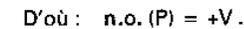
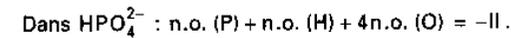
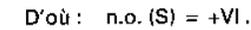
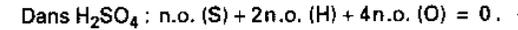
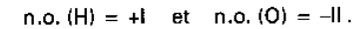


■ Dans un ion monoatomique, le n.o. de l'élément est égal à la charge de l'ion.



■ Les sommes des n.o. des différents éléments dans la molécule d'un corps pur composé ou dans un ion polyatomique sont respectivement égales à zéro ou à la charge de l'ion.

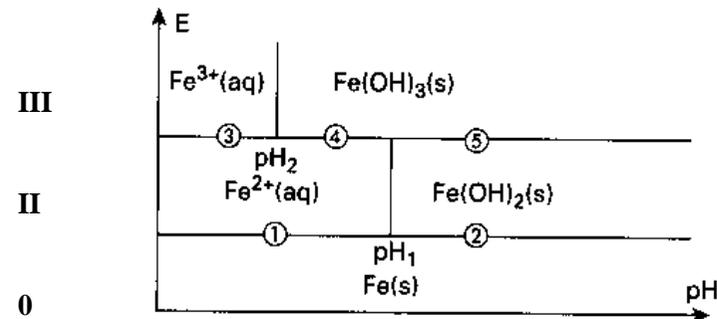
Comme bases de calcul, on prend en général :



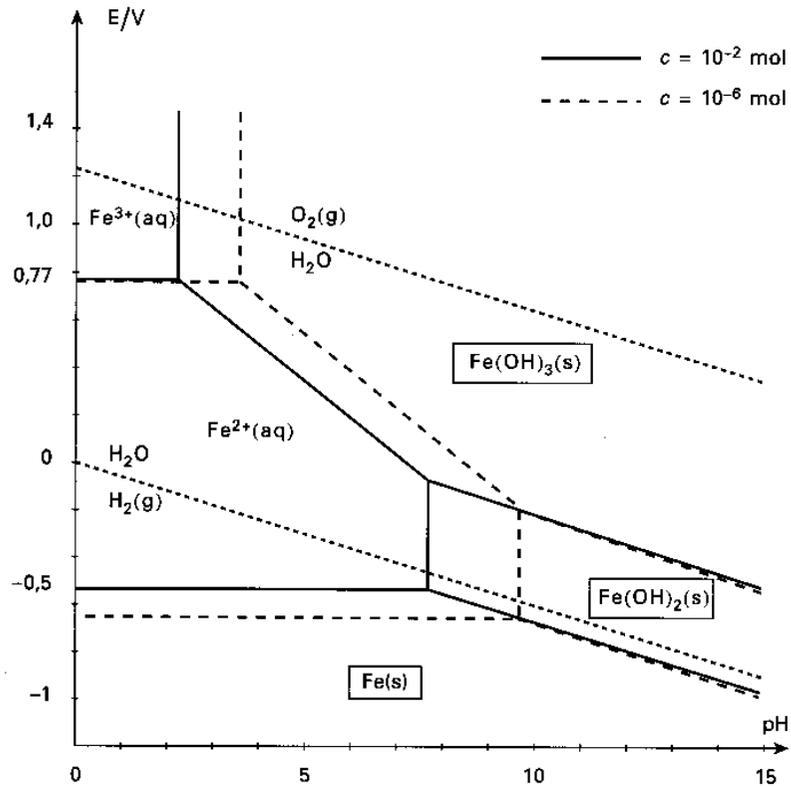
Plus le pH augmente, plus il y a d'ions hydroxyde ; plus l'espèce est basique

ébauche de diagramme :

n.o.



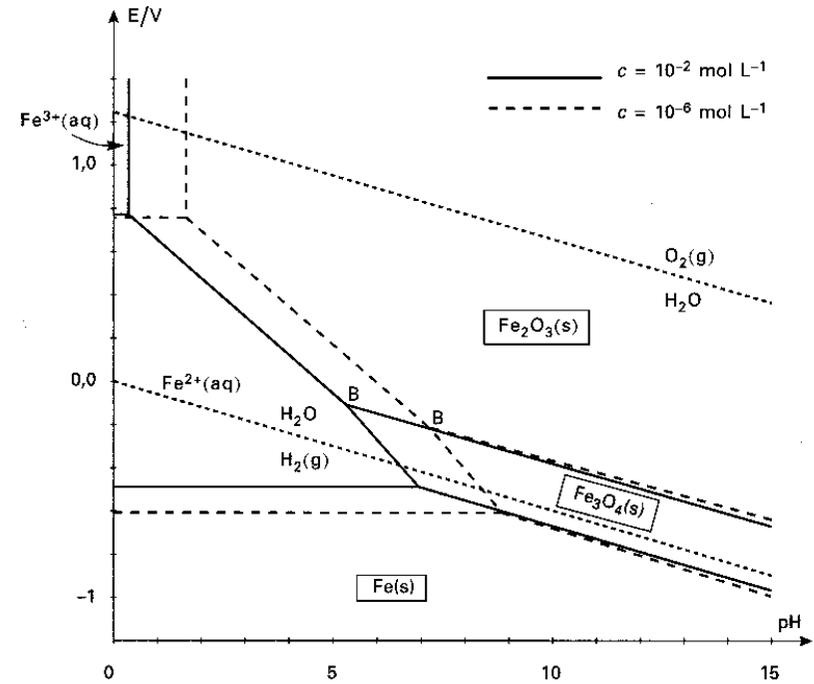
➤ Diagramme E-pH du fer



➤ Diagramme E-pH du fer avec les oxydes à la place des hydroxydes

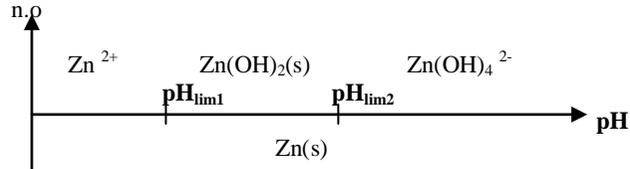


En fait pour Fe_3O_4 , le calcul donne un n.o moyen ; il y a en fait dans cet oxyde des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Il faudrait revoir certaines frontières car certains couples ont changé.



doc 5 : Diagramme E-pH du zinc ($C_{tr} = 0,01$ ou 10^{-6} mol/L)

Les espèces considérées ici sont les suivantes :



Pour pH_{lim1} : $K_S = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = C_{tr} \cdot K_e^2/h^2$

Pour pH_{lim2} : $K_S \cdot \beta_4 = [Zn(OH)_4^{2-}]/[OH^-]^2 = C_{tr} \cdot h^2 / K_e^2$

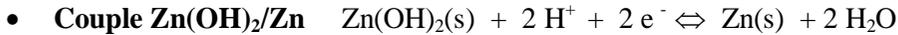
Si $C_{tr} = 0,01$ mol/L $pH_{lim1} = 6,82$ et $pH_{lim2} = 13,8$
 Si $C_{tr} = 10^{-6}$ mol/L $pH_{lim1} = 8,82$ et $pH_{lim2} = 11,8$

➤ **Equations des DF**



$E_{DF1} = -0,763 + 0,03\log C_{tr}$

Pour $C_{tr} = 0,01$ mol/L $pH < 6,8 \Rightarrow E_{DF1} = -0,82V$
 Pour $C_{tr} = 10^{-6}$ mol/L $pH < 8,8 \Rightarrow E_{DF1} = -0,94V$



Même si le couple rédox n'existe qu'en milieu basique, il faut équilibrer la demi-équation rédox avec des H^+ car E° est à $pH = 0$!

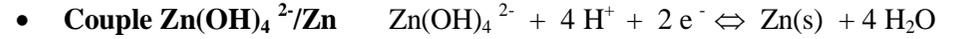
$E_{DF2} = E_2^\circ + 0,03\log h^2 = E_2^\circ - 0,06pH$

Calcul de E_2° : il y a continuité du potentiel en pH_{lim1} :

$E_{DF1}(pH_{lim1}) = E_{DF2}(pH_{lim1})$

$-0,763 + 0,03\log C_{tr} = E_2^\circ - 0,06pH_{lim1}$ donc $E_2^\circ = -0,415V$

Pour $C_{tr} = 0,01$ mol/L ($6,8 < pH < 13,8$) et pour $C_{tr} = 10^{-6}$ mol/L ($8,8 < pH < 11,8$)
 $E_{DF2} = -0,415 - 0,06pH$ (indépendant de C_{tr})

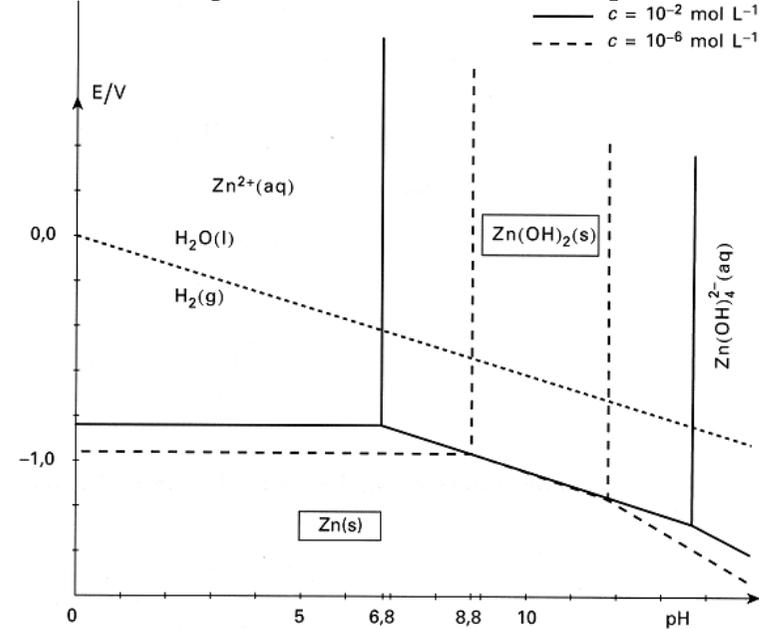


$E_{DF3} = E_3^\circ + 0,03\log h^4 + 0,03\log C_{tr} = E_3^\circ - 0,12pH + 0,03\log C_{tr}$

Calcul de E_3° : il y a continuité du potentiel en pH_{lim2} donc $E_3^\circ = 0,473V$

Pour $C_{tr} = 0,01$ mol/L $pH > 13,8$ $E = 0,41 - 0,12pH$
 Pour $C_{tr} = 10^{-6}$ mol/L $pH > 11,8$ $E = 0,29 - 0,12pH$

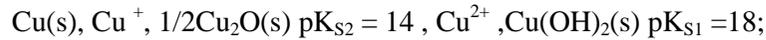
➤ **Tracé du diagramme et DP des différentes espèces**



Le diagramme E-pH du zinc

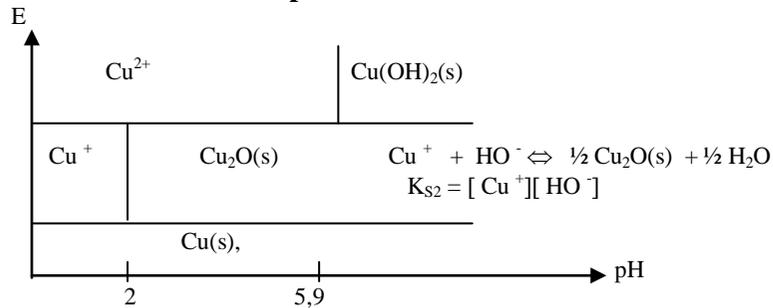
doc 6 : Diagramme E-pH du cuivre Ctr = 0,01 mol/L

Les espèces considérées ici sont les suivantes :



$E^\circ_1(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = 0,52\text{V/ESH}$ et $E^\circ_2(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$

➤ **Recherche des couples**



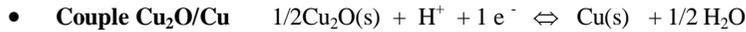
➤ **Recherche des DF**

□ **Couple I/0**



$E_{DF1} = 0,52 + 0,06\log 0,01$

pour $\text{pH} < 2 \Rightarrow E_{DF1} = 0,4\text{V}$

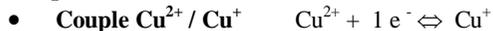


$E_{DF2} = E_3^\circ - 0,06\text{pH}$

Continuité de E pour $\text{pH} = 2$ donc $E_3^\circ = 0,52\text{V}$

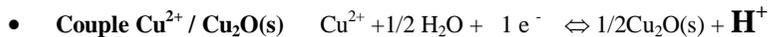
pour $\text{pH} > 2 \Rightarrow E_{DF2} = 0,52 - 0,06\text{pH}$

□ **Couple II/I**



$E'_{DF1} = 0,16 + 0,06\log \text{Ctr}/\text{Ctr} = 0,16\text{V}$

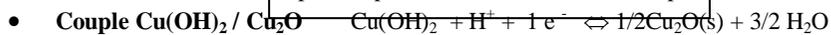
pour $\text{pH} < 2 \Rightarrow E'_{DF1} = 0,16\text{V}$



$E'_{DF2} = E_4^\circ + 0,06\log \text{Ctr}/h = E_4^\circ + 0,06\text{pH} + 0,06\log 0,01$

Continuité pour $\text{pH} = 2 \Rightarrow E'_{DF1} = E'_{DF2}$ donc $E_4^\circ = 0,16\text{V}$

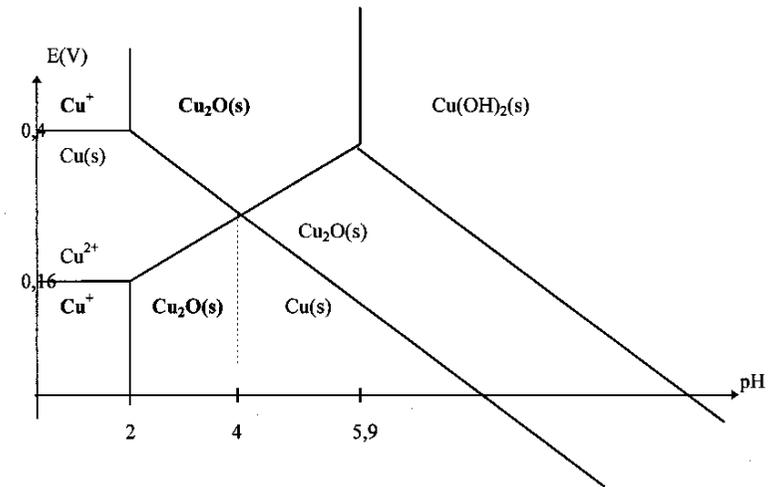
pour $2 < \text{pH} < 5,9 \Rightarrow E'_{DF2} = 0,04 + 0,06\text{pH}$



$E'_{DF3} = E_5^\circ + 0,06\log h = E_5^\circ - 0,06\text{pH}$

Continuité pour $\text{pH} = 5,9 \Rightarrow E'_{DF2} = E'_{DF3}$ donc $E_5^\circ = 0,748\text{V}$

pour $\text{pH} > 5,9 \Rightarrow E'_{DF3} = 0,748 - 0,06\text{pH}$

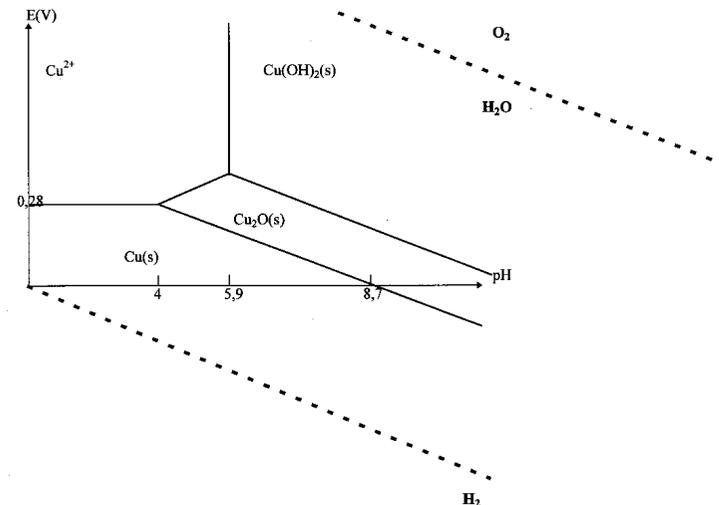


pour $\text{pH} < 4$: Cu^+ et $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ n'ont pas de domaine stable

nouveau couple à étudier : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}$ $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$

$E_{DF} = E_6^\circ + 0,06\log \text{Ctr}$ Calcul de E_6° : $E_6^\circ = (E_1^\circ + E_2^\circ)/2 = 0,34\text{V}$

$E_{DF} = 0,34 + 0,06\log \text{Ctr} = 0,28\text{V}$



doc 7 : Lecture d'un diagramme E-pH vide

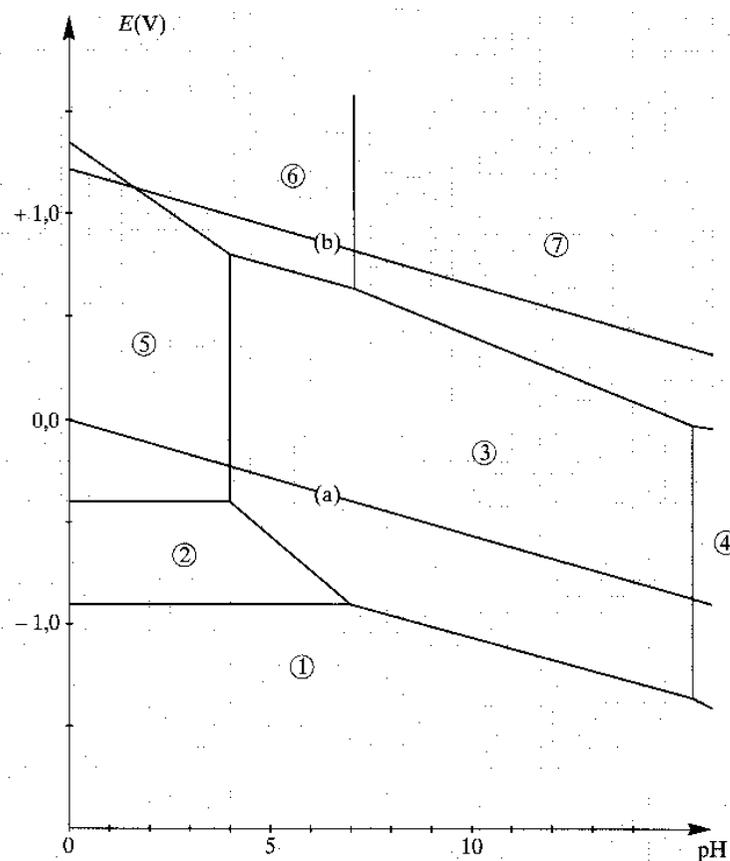
Voici le diagramme E-pH du chrome ; on considère les espèces chimiques en solution : Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les espèces solides : Cr et $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Convention : Ctr = somme des concentrations en élément chrome

- 1) Attribuer chaque espèce chimique à un domaine.
- 2) Calculer Ctr.
- 3) Calculer pK_S de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

(a) et (b) correspondent aux couples de l'eau (chaque gaz dans l'état standard)

Données : $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,91\text{V}$

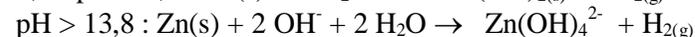
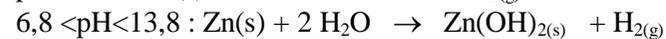


doc 8 : Réactions des métaux avec l'eau

1) réaction du zinc avec l'eau

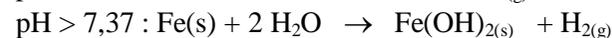
Le DP du zinc est différent du DP de l'eau \forall le pH donc le zinc est oxydé par l'eau mais les produits obtenus dépendent du pH :

Si $\text{Ctr} = 0,01 \text{ mol/L}$:



2) réaction du fer avec l'eau ($\text{Ctr} = 0,01 \text{ mol/L}$)

Le DP du fer est différent du DP de l'eau \forall le pH donc le fer est oxydé par l'eau mais les produits obtenus dépendent du pH :



3) réaction du cuivre avec l'eau ($\text{Ctr} = 0,01 \text{ mol/L}$)

\forall le pH, les DP de Cu(s) et H₂O ont une partie commune donc le cuivre solide est stable dans l'eau \forall le pH.

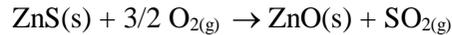
doc 9: Hydrométallurgie du zinc

On peut obtenir du zinc pur par électrolyse d'une solution aqueuse contenant des ions zinc cette solution étant obtenue à partir de **sulfure de zinc ZnS blende**.

1) Obtention de ZnO(s)

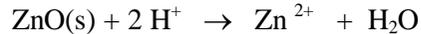
➤ Il faut isoler la blende de la gangue par le procédé de **flottation** : le minerai est broyé puis placé dans de l'eau en présence de O₂ ; comme les sulfures ont une faible mouillabilité de surface, en présence de O₂, la blende flotte. On obtient ainsi un concentré contenant 40 à 60% de blende.

➤ **Grillage** du concentré : oxydation par l'air à 800°C



Tous les autres métaux (sous forme se sulfures, de carbonates) sont en même temps oxydés. Ce mélange d'oxydes est appelé **calcine**.

2) Lixiviation acide de la calcine : obtention de la solution contenant Zn²⁺



L'acide utilisé est l'acide sulfurique lui-même sous-produit du grillage (SO_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} → SO₃ puis SO₃ + H₂O → H₂SO₄). Le problème est que tous les autres oxydes sont ainsi solubilisés et on obtient un mélange de cations en plus de Zn²⁺ : Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ ... et lorsqu'on fera l'électrolyse de cette solution on réduira tous ces cations avant Zn²⁺ puisque le E°(Zn²⁺ /Zn) = - 0,76V ; il faut donc purifier cette solution.

3) Purification de la solution

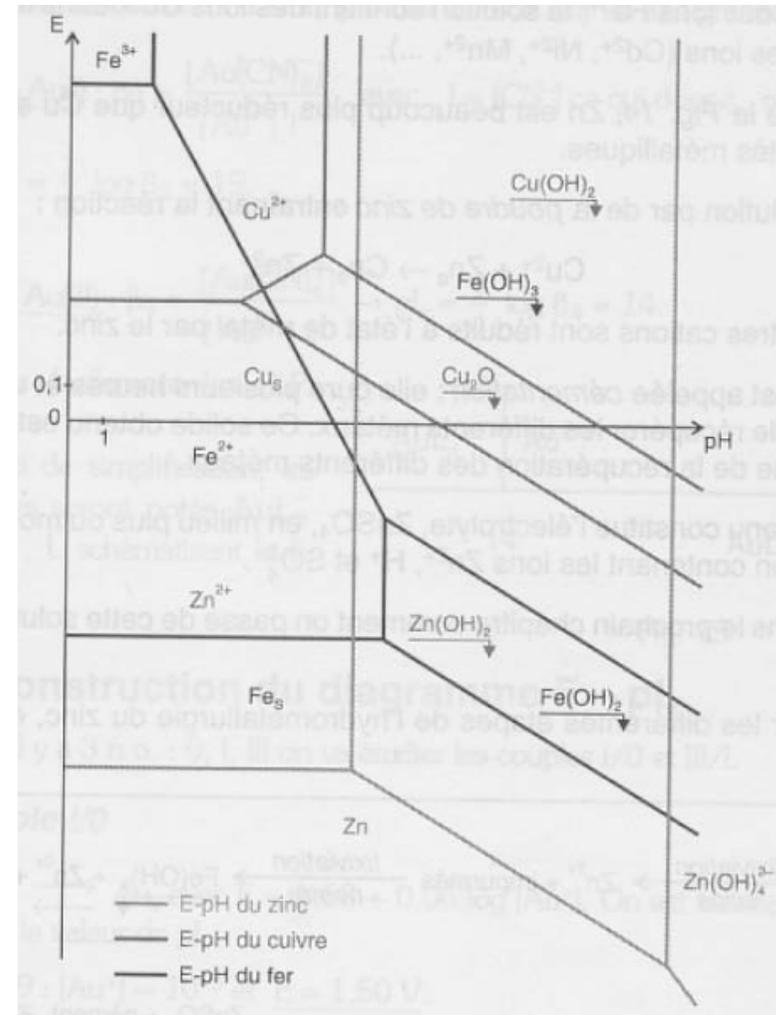
- Elimination de Fe²⁺ en faisant barboter de l'air dans la solution ; cf diag E-pH du fer, les ions Fe²⁺ sont donc oxydés en ions Fe³⁺.
- On place ensuite de la calcine (entre autre ZnO) qui est basique jusqu'à ce que le pH de la solution soit environ de 5.

A pH = 5, les ions Fe³⁺ précipitent sous forme de Fe(OH)_{3(s)}. Si on augmente trop le pH pour faire précipiter Cu²⁺ en Cu(OH)₂, Zn²⁺ précipite aussi (2 limites trop voisines). Une simple décantation permet d'éliminer Fe(OH)_{3(s)}.

- Il faut encore éliminer Cu²⁺, Cd²⁺ par **cémentation** :
On traite la solution par un métal très réducteur (ici de la poudre de zinc) qui réduit tous les ions en leurs métaux ; ce mélange de solides précipite et est appelé **cément**.

- On obtient alors une solution contenant des ions Zn²⁺, H⁺ et SO₄²⁻ qu'on électrolyse (voir chapitre courbes i-E)

Convention de tracé des E-pH : [Zn²⁺] = 0,1 mol/L [Fe³⁺] = [Cu²⁺] = 0,01 mol/L



doc 10 : Diagramme E-pL

Il faut trouver maintenant les équations $E = f(pL)$ des DF d'oxydants et de réducteurs qui peuvent se complexer.

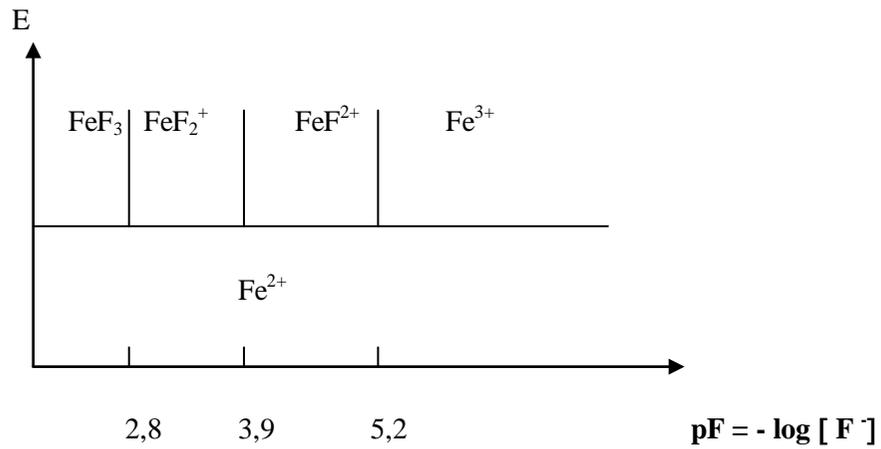
1) 1^{er} exemple

Le fer (III) se complexe en milieu fluorure tandis que le fer (II) non. Représenter le diagramme E fonction de $pF = -\log [F^-]$ du système Fe^{III}/Fe^{II} en présence d'ions fluorure.

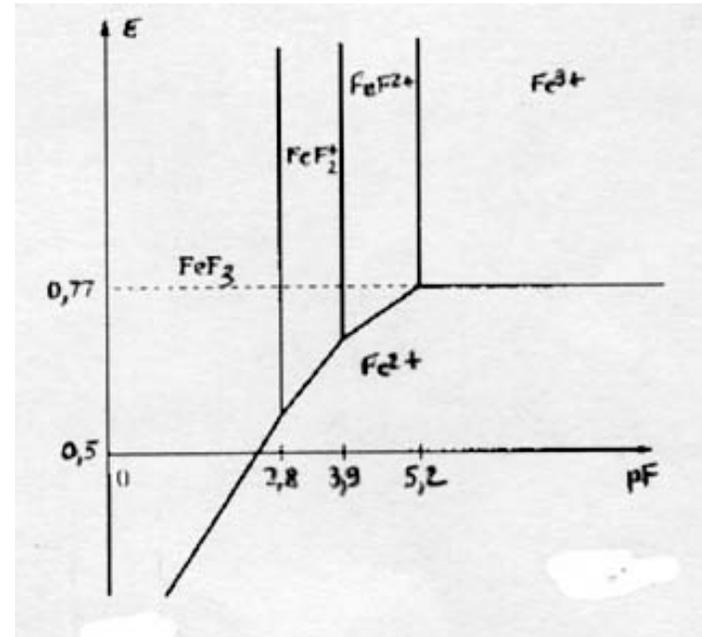
Données : $-E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$.

- Constantes de dissociation successives des complexes

FeF_3 : 2,8 FeF_2^+ : 3,9 FeF^2+ : 5,2.



[F⁻] augmente ←



2) 2^{ème} exemple

Soient les espèces contenant l'élément mercure :

$Hg(l)$, Hg_2^{2+} , $Hg_2(SCN)_{2(s)}$, Hg^{2+} , $Hg(SCN)_2$, $Hg(SCN)_3^-$, $Hg(SCN)_4^{2-}$

Compléter le diagramme E-pSCN suivant ; indiquer la pente du segment (2).

