

Les Diagrammes E – pH (Diagramme de Pourbaix)

Nous avons étudié les réactions chimiques engageant un échange de proton H^+ et les réactions chimiques engageant un échange électronique. Lors de ces chapitres, nous avons montré que l'étude de diagramme à une dimension : axe de pH, ou de potentiel E, permet de visualiser rapidement la faisabilité ou non d'une réaction chimique d'un point de vue thermodynamique.

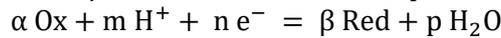
L'étude de système mettant en jeu à la fois des couples acide/base et oxydant/réducteur nécessite l'utilisation de diagramme à deux dimensions. Il s'agit des **diagrammes E – pH aussi appelés diagrammes de Pourbaix**. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces d'un élément chimique en fonction du pH et du potentiel de la solution étudiée.

Nous étudierons la construction de ces diagrammes et insisterons sur leur utilisation.

I. Lecture et construction des diagrammes Potentiel – pH : E – pH

1. Rappels et principe

Soit un couple oxydant/réducteur, noté Ox/Red, associé à la demi-équation suivante :



a. Ecrire la relation de Nernst associée à cette demi-équation.

b. Faire apparaître le pH dans la relation précédente.

On voit donc apparaître :

A tout couple redox, il existe une relation $E = f(\text{pH})$.

Dans un diagramme E-pH, on trace E en fonction du pH d'un couple donné, ce qui impose de fixer certains paramètres.

c. Existera-t-il un unique tracé de E-pH pour un élément donné ?

❖ Conventions générales :

- Les diagrammes sont construits à partir des potentiels d'électrode standard donnés à **298 K** ;
- L'eau étant le solvant, son activité est égale : **$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$** ;
- L'activité des solides est égale : **$a_{\text{solide}} = 1$** ;
- On assimile l'activité des espèces dissoutes à **leur concentration** : **$a_i = [A_i]$** .

d. Compléter les exemples selon les différentes conventions pour le cas du fer pouvant exister en solution sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} et dans le cas du chrome pouvant exister en solution sous la forme Hg^{2+} et Hg_2^{2+} .

❖ Conventions sur les concentrations :



Elles doivent être précisées avant d'effectuer le tracé d'un diagramme : si l'énoncé les donne il faut les rappeler et si ce n'est pas le cas c'est à vous de les choisir.

Pour les espèces en solution, on fixe conventionnellement une concentration appelée **concentration de tracé et notée C_0 ou C_T** qui est :

- **Soit la somme des concentrations atomiques** de l'élément étudié sous toutes ses formes.

Exemples : pour le diagramme du fer :

pour le diagramme du mercure :

- **Soit la somme des concentrations moléculaires** de l'élément étudié sous toutes ses formes.

Exemples : pour le diagramme du fer :

pour le diagramme du mercure :

- **Soit la concentration moléculaire de chaque espèce.**

Exemples : pour le diagramme du fer :

pour le diagramme du mercure :

❖ **Convention sur les pressions :**

Pour les espèces gazeuse, la pression est égale à une pression fixée conventionnellement, appelée **pression de tracé**. Elle est fréquemment prise égale à 1 bar.

❖ **Convention sur les frontières :**

Les diagrammes E – pH permettent de visualiser les zones de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence des solides correspondant aux différents degrés d'oxydation d'un élément chimique.

- **Frontière entre une espèce dissoute et un solide :** frontière du **domaine d'existence du solide**. La concentration de l'espèce dissoute est égale à la concentration de tracé selon la convention choisie.
- **Frontière entre 2 espèces dissoutes :** **frontière de prédominance**. Les concentrations des deux espèces en solution sont égales en respectant la convention de concentration.

2. Construction d'un diagramme : E – pH de l'eau

Espèces de l'eau considérées : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_2(g)$.

Données : - $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(g) : E^\circ_1 = 0,00 \text{ V}$

- $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O} : E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$

Convention de tracé : $P_T = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

a. En appliquant la même méthode que pour le cuivre, tracer le diagramme E – pH de l'eau.

 Ce n'est pas un diagramme mais 2 que l'on cherche en réalité puisque ce n'est pas le n.o. du même élément qui est modifié dans couple.



b. Tracer le diagramme de l'eau.



c. En déduire le domaine de stabilité de l'eau.

•

En réalité ce domaine est plus large {de -0,2 à 1,8 V} car les réactions redox avec l'eau sont souvent lente → blocage cinétique. On parle de **métastabilité de l'eau**.

•

•

3. Attribution des domaines d'un diagramme

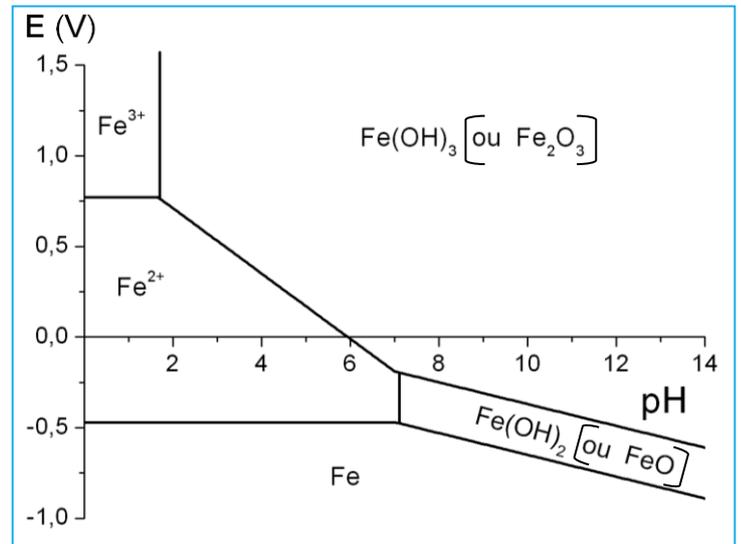
a. Types de frontière

a. Caractériser les différents domaines délimités dans le diagramme : existence ou prédominance.

b. Décrire les différentes équations de frontière présentes sur le diagramme du chrome.

Il y a trois types de frontière.

-
-
-



c. Déterminer le nombre d'oxydation de chaque espèce du fer. Que pouvez-vous dire sur la construction du diagramme ? Justifier l'ordre dans lequel ils sont rangés.

b. Compléter un diagramme

Voici le diagramme E-pH du chrome.

On considère les espèces chimiques suivantes :

- En solution : Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , CrO_2^- , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- Solides : Cr et $\text{Cr}(\text{OH})_3$

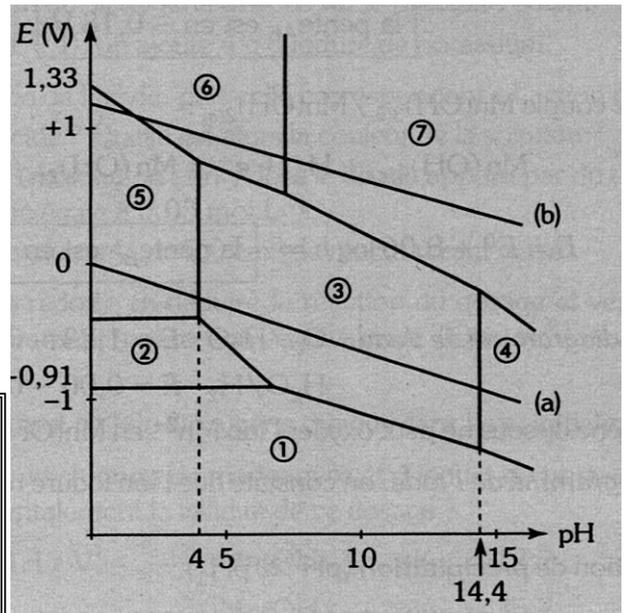
Convention :

C_T = somme des concentrat° en élément chrome

(a) et (b) correspondent aux couples de l'eau.

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

d. Attribuer chaque espèce chimique à un domaine.



Méthode : Diagramme de situation.

- ① Déterminer le n.o. de chaque espèce du chrome.
- ② Déterminer la relation A/B entre espèces de mm n.o.
- ③ Réaliser un diagramme grossier : classant les espèces par n.o. croissant sur l'axe des ordonnées et pH sur les abscisses.

①

②

③



e. Calculer C_T .

4. Lecture d'un diagramme : E – pH du fer

La convention de tracé de ce diagramme est :

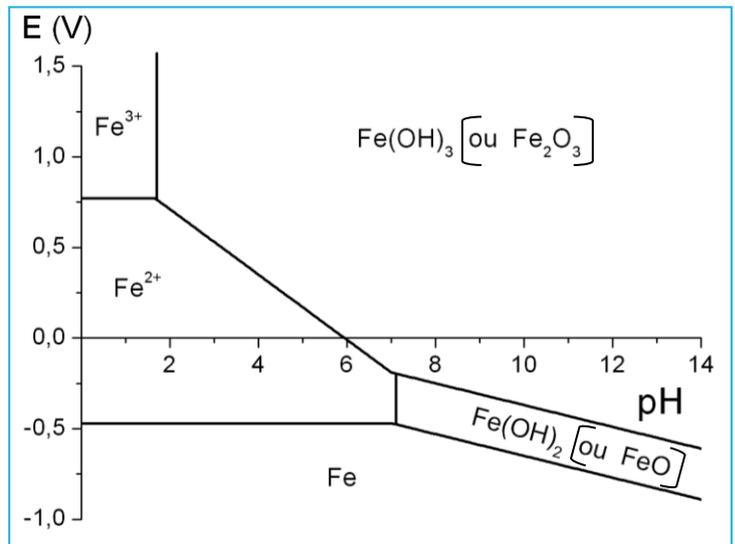
$C_T = 0,01 \text{ mol/L}$ pour le fer dissout.

Données relatives au fer :

- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : E^\circ_1 = -0,44 \text{ V}$ - $\text{Fe}(\text{OH})_2 : \text{pK}_{S1} = 15$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe} : E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{pK}_{S2} = 38$

a. Détermination d'un pH-frontière

- a. Retrouver la valeur du pH de la frontière entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.



b. Détermination de E°

- b. Retrouver la valeur du potentiel standard E°_1 .

- c. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}^{2+}$.

c. Détermination de constante d'équilibre

d. Retrouver la valeur de pK_{S1} grâce au diagramme.

II. Prévision des transformations chimiques

1. Médimutation ou dismutation

a. Diagramme E – pH de l'iode

Espèces de l'eau considérées : $I_{2(aq)}$, $IO_{3^- (aq)}$ et $I^-_{(aq)}$.

Données : $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)} : E^{\circ}_1 = 0,54 \text{ V}$ $IO_{3^- (aq)}/I_{2(aq)} : E^{\circ}_2 = 1,20 \text{ V}$

Convention de tracé : $C_T = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Les frontières ont été tracées pour une même concentration C_T des espèces en solution.

a. Déterminer le nombre d'oxydation des espèces de l'iode.

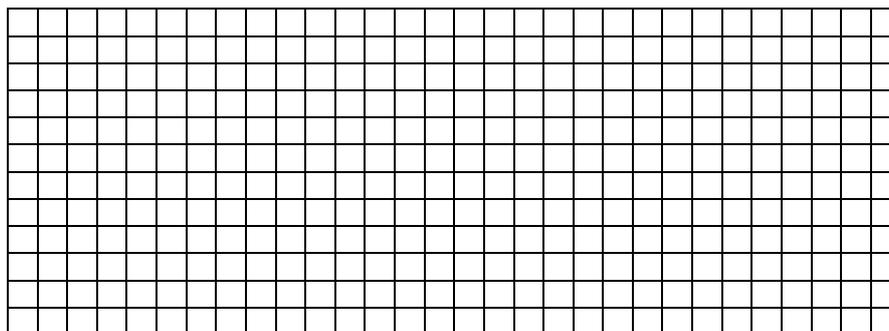
b. Réaliser un « diagramme de situation » pour l'iode = E-pH sans équation.

c. Déterminer les équations des frontières.

Frontière ① : $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$:

Frontière ② : $IO_{3^- (aq)}/I_{2(aq)}$:

d. Tracer le diagramme $E - pH$ de l'iode à partir des équations précédentes.



e. Mettre en évidence le problème de ce diagramme.

f. Déterminer le pH d'intersection.

g. Déterminer la nouvelle frontière qui va apparaitre

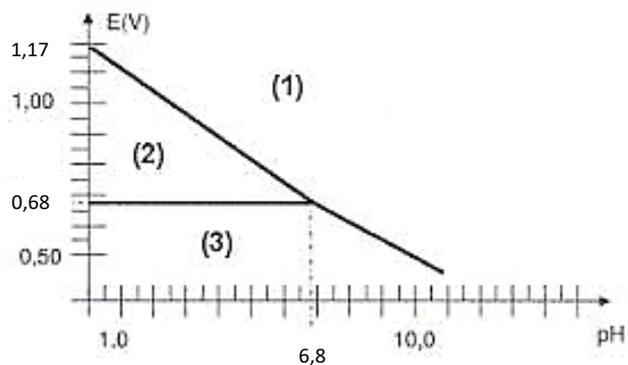
Frontière ③ :

Diagramme réel :

(1) =

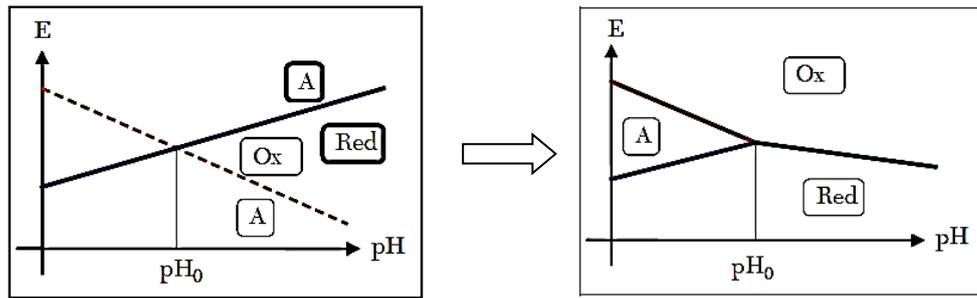
(2) =

(3) =



b. Généralisation

Soit une espèce A jouant le rôle de réducteur d'un couple Ox/A et d'oxydant dans le couple A/Red. Si le diagramme E - pH a l'allure présentée ci-dessous :



❖ Dismutation :

Pour $\text{pH} > \text{pH}_0$,

A est incompatible avec elle-même, elle réagit donc selon la réaction : $2A \rightarrow \text{Ox} + \text{Red}$. On dit qu'elle se dismute.

Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle _____

❖ Médiamutation :

Pour $\text{pH} < \text{pH}_0$,

Ox et Red sont incompatibles et réagissent spontanément selon la réaction : $\text{Ox} + \text{Red} \rightarrow 2A$. On dit que Ox et red subissent une médiamutation.

Une médiamutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle _____

2. Superposition de diagrammes

a. Utilité et condition de superposition

La superposition des diagrammes E-pH de différents éléments permet de prévoir les réactions spontanées entre des oxydants et des réducteurs appartenant à des couples redox différents, pour une valeur du pH et une composition de solution données. Ces diagrammes présentent de nombreuses applications.

a. Proposer des utilisations des diagrammes et surtout à leur superposition.

On peut les utiliser notamment pour :

-
-
-

b. A quelle condition peut-on superposer deux diagrammes ?

Pour pouvoir superposer deux diagrammes E - pH, il faut que _____

c. A quelle condition une réaction entre un oxydant et un réducteur sera spontanée ?

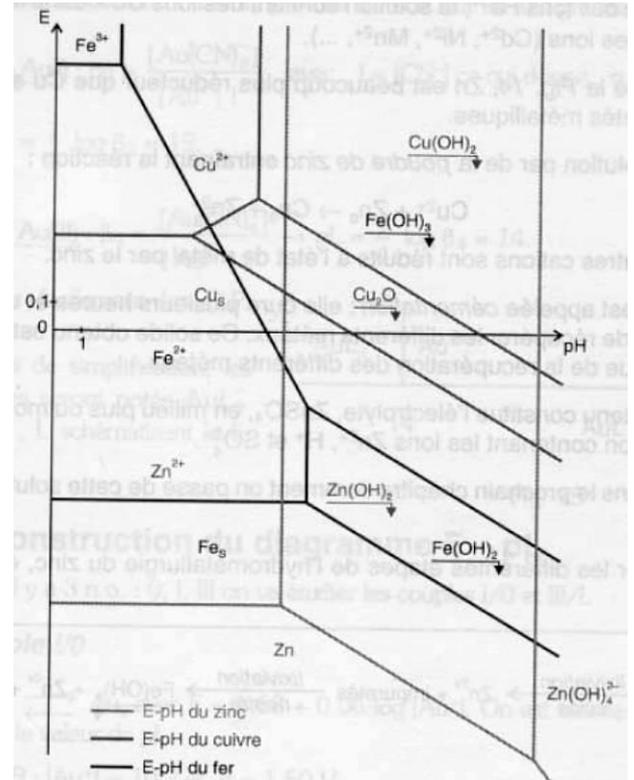
Lorsque deux espèces ayant leurs domaines de prédominance disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de _____



THERMODYNAMIQUE \neq CINETIQUE

b. Application : corrosion et hydrométallurgie

- d.** Repasser dans 3 couleurs différentes les diagrammes du Fer, du Cuivre et du Zinc.
e. Tracer la frontière $H_2O / H_{2(g)}$, sur le diagramme ci-dessous.



❖ La corrosion :

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité). La corrosion est un problème industriel important : le coût de la corrosion est estimé à 2 % du produit brut mondial. Chaque seconde, ce sont quelque 5 tonnes d'acier qui sont ainsi transformées en oxydes de fer...

- f.** Déterminer si les métaux présents sur le diagramme sont corrodés dans l'eau. Expliquer brièvement.

- g.** L'argent a le même comportement que le cuivre pourtant ces deux métaux sont corrodés : ils noircissent au cours du temps. Expliquer ce phénomène.

❖ L'hydrométallurgie :

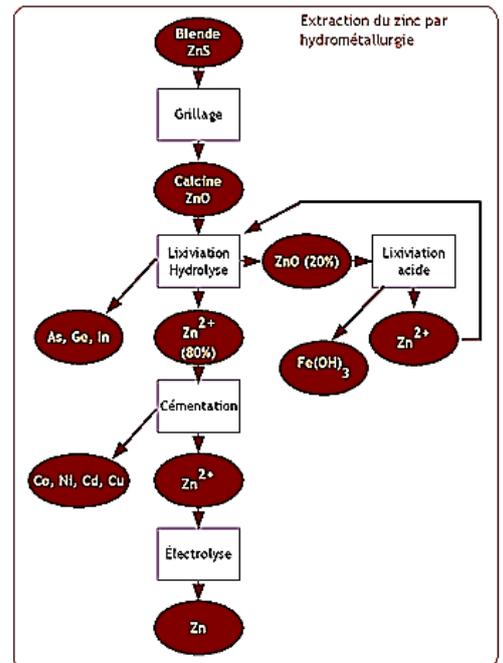
C'est un procédé de **traitement des métaux par voie liquide**, d'où le nom d'hydrométallurgie. Elle consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai ou un concentré afin de les séparer pour les valoriser.

Un procédé hydrométallurgique typique est composé de :

- *lixiviation ou dissolution* : mise en solution des différents métaux ;
- *purification* : séparation des différents métaux/constituants ;
- *électrolyse* : récupération du métal voulu sous forme métallique.

Les procédés hydrométallurgiques permettent d'obtenir des degrés de pureté des métaux que les autres procédés métallurgiques, tels que la pyrométallurgie, ne permettent pas d'obtenir. Ils ont aussi l'avantage d'être moins énergivores.

Les différents métaux traités par hydrométallurgie sont le zinc, le nickel, le cuivre, le cobalt, l'uranium, le chrome, le manganèse, le lithium.



➔ Voir TP Recyclage/Retraitement des solutions de cations métalliques