

Plan du cours

I - Construction et utilisation de diagrammes E-pH

- 1 - Diagramme E-pH du zinc
- 2 - Diagramme E-pH de l'eau
- 3 - Diagramme E-pH du cuivre : présence d'une dismutation

II - Une application industrielle : l'hydrométallurgie du zinc

Voir TD exercice II.

Ce qu'il faut connaître

- ₁ Comment s'écrit la formule de Nernst ?
- ₂ Quels sont les couples redox de l'eau ? Et les demi-équations associées ? Quelle est l'allure du diagramme E-pH de l'eau ?
- ₃ Le principe d'un diagramme E-pH : zones de prédominances, d'existence des espèces solides, concentration de tracé ou pression de tracé.
- ₄ À quel type de couple une frontière verticale est-elle associée ? Et une frontière horizontale ou oblique ? ^a

Ce qu'il faut savoir faire

Remarque : La liste ci-dessous comporte les savoir faire généraux, ainsi que des exemples concrets de questions qui peuvent être posées. Ces exemples ne sont pas exhaustifs : d'autres questions peuvent aussi être abordées.

- ₅ Construire le diagramme E-pH de l'eau.
 - Donner les couples redox de l'eau, les demi-équations associées, et l'allure du diagramme E-pH de l'eau. Démontrer l'équation des deux frontières.
- ₆ Trouver le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique (TD III.1, III.4).
 - Donner le nombre d'oxydation de l'élément zinc dans les espèces chimiques suivantes : Zn, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.
- ₇ Positionner les espèces chimiques dans un diagramme E-pH (TD III.1, III.4).
 - On reprend la liste d'espèces chimiques ci-dessus. Donner le diagramme E-pH schématique de l'élément zinc qui contient ces espèces.
- ₈ Dans un diagramme E-pH, retrouver la position (le pH) d'une frontière verticale (TD III.3, IV).
 - Déterminer la position de la frontière entre $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. On donne $\text{pKs} = 16.0$ pour l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $K_e = 10^{-14}$, et la concentration de tracé $c_{\text{tracé}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. ^b
- ₉ Dans un diagramme E-pH, retrouver la valeur de la pente d'une frontière oblique ou la position (le potentiel) d'une frontière horizontale (TD III.3, IV).

a. Verticale : couple acide-base, horizontale ou oblique : couple d'oxydoréduction (le n.o. change).

b. On trouve $\text{pH} = \frac{1}{2}(-\text{pKs} - \log c_{\text{tracé}} + 2 \text{pKe}) = 7.0$.

– Donner la pente de la frontière entre $Zn_{(s)}$ et $Zn(OH)_{2(s)}$.^c

►₁₀ Repérer une dismutation ou une médiamutation et la justifier (TD III.1).

– On considère le diagramme E-pH du cuivre (donné page 7). Repérer la dismutation et écrire l'équation de la réaction correspondante.

►₁₁ Utiliser la superposition de deux diagrammes pour prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées (TD III.2, II).

En particulier : utiliser une superposition avec le diagramme de l'eau pour en déduire la stabilité thermodynamique d'une espèce chimique dans l'eau.

– On considère le diagramme E-pH du zinc superposé à celui de l'eau (donné page 7). L'espèce $Zn_{(s)}$ est-elle stable dans l'eau ? Et $Zn(OH)_{2(s)}$?

►₁₂ Confronter les prévisions faites à partir du diagramme à des données expérimentales. Interpréter les éventuels écart en termes cinétiques (TD III.2).

Documents

A – Conventions de tracé aux frontières

- **Frontière entre un solide et une espèce dissoute en solution :**

Sur la frontière, le solide est présent (on peut donc utiliser $K^0 = Q_r$), et la concentration de l'espèce dissoute est égale à $c_{\text{tracé}}$.

Exemple :

$Zn_{(aq)}^{2+}$ et $Zn_{(s)}$. Demi-équation : $Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$

$$\begin{aligned} \rightarrow E &= E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{C^0} \\ &= E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{c_{\text{tracé}}}{C^0}. \end{aligned}$$

- **Frontière avec une espèce gazeuse :**

Sur la frontière, la pression partielle en l'espèce gazeuse est égale à la pression de tracée $p_{\text{tracé}}$, qui vaut très souvent 1 bar.

Exemple :

$O_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$. Demi-équation : $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- = 2H_2O_{(l)}$

$$\begin{aligned} \rightarrow E &= E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^0 + \frac{0.06}{4} \log \frac{[H^+]^4 p_{O_2}}{(C^0)^4 p^0} \\ &= E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^0 + \frac{0.06}{4} \log \frac{p_{\text{tracé}}}{p^0} - 0.06 \text{ pH}. \end{aligned}$$

c. On trouve -0.06 V par unité pH.

• **Frontière entre deux espèces dissoutes en solution :**

- **Convention 1** (la plus courante, utilisée par défaut dans le cours et TD) :
Sur la frontière, la concentration de chaque espèce est égale à $c_{\text{tracé}}$.
 (Attention ceci ne concerne pas H^+ !)

Exemple :

$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. Demi-équation : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$\rightarrow E = E^0_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-](C^0)^2}$$

Or $[\text{ClO}^-] = c_{\text{tracé}}$ et $[\text{Cl}^-] = c_{\text{tracé}}$. Donc

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{c_{\text{tracé}}[\text{H}^+]^2}{c_{\text{tracé}}(C^0)^2} \\ &= E^0_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} - 0.06 \text{ pH.} \end{aligned}$$

- **Convention 2 :**

Sur la frontière, il y a égalité des concentration molaire en élément, et la somme de ces concentrations est fixée à c_{tot} .

Exemple 1 :

$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. Demi-équation et formule de Nernst identiques à l'exemple ci-dessus. L'élément considéré est l'élément chlore, Cl.

Dans l'espèce chimique Cl^- il est présent une fois : la concentration en élément Cl, dans Cl^- , est donc $c_{\text{Cl dans Cl}^-} = [\text{Cl}^-]$.

De même pour l'espèce chimique ClO^- , donc $c_{\text{Cl dans ClO}^-} = [\text{ClO}^-]$.

Par convention $c_{\text{Cl dans Cl}^-} = c_{\text{Cl dans ClO}^-}$ et leur somme vaut c_{tot} .

On a donc $[\text{Cl}^-] = [\text{ClO}^-] = \frac{c_{\text{tot}}}{2}$.

On a donc le même résultat qu'avec l'autre convention de tracé.

Exemple 2 :

$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$.

Demi-équation : $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$.

$$\rightarrow E = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

L'élément considéré est l'élément chlore, Cl.

Comme ci-dessus : $c_{\text{Cl dans Cl}^-} = [\text{Cl}^-]$.

En revanche, dans l'espèce chimique Cl_2 , l'élément chlore est présent deux fois. Si on a 10 molécules de Cl_2 , alors on a 20 éléments chlore. On a donc $c_{\text{Cl dans Cl}_2} = 2[\text{Cl}_2]$.

Par convention $c_{\text{Cl dans Cl}^-} = c_{\text{Cl dans Cl}_2}$ et leur somme vaut c_{tot} .

On a donc $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Cl}_2]$, et $[\text{Cl}^-] + 2[\text{Cl}_2] = c_{\text{tot}}$, d'où $[\text{Cl}^-] = \frac{c_{\text{tot}}}{2}$ et $2[\text{Cl}_2] = \frac{c_{\text{tot}}}{2}$.

Finalement :

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{c_{\text{tot}}/4}{(c_{\text{tot}}/2)^2} \\ &= E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{c_{\text{tot}}} \end{aligned}$$

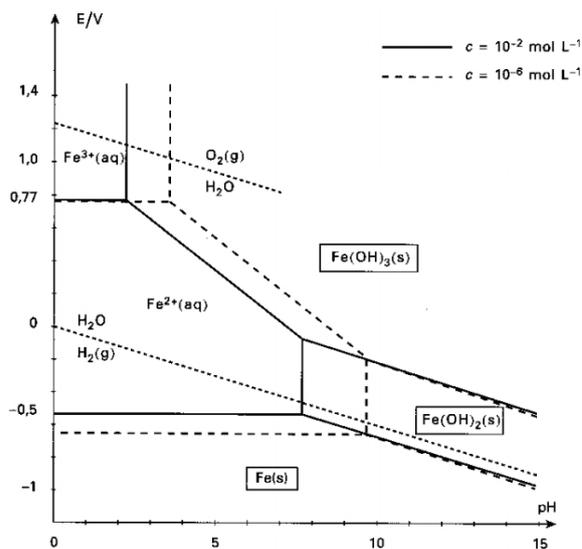
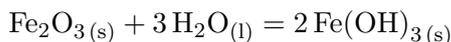
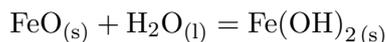
Remarque : Il existe d'autres conventions, notamment pour le cas de deux espèces dissoutes en solution. On ne les utilisera pas cette année, et elles ne changent que très peu la position des frontières.

La concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$ (ainsi que $p_{\text{tracé}}$) est choisie en fonction de la situation pour laquelle on veut utiliser le diagramme E-pH. Elle doit être proche de la concentration réelle des espèces chimiques.

Par exemple on prend souvent $c_{\text{tracé}} = 10^{-1}$ ou 10^{-2} mol/L pour des applications aux titrages, dosages, et $c_{\text{tracé}} = 10^{-6}$ mol/L pour étudier la corrosion des métaux, ou pour étudier l'influence d'impuretés en faible concentration.

Le choix des espèces prises en compte pour construire le diagramme est également important. On a par exemple le choix entre les hydroxydes (comme $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$), et les oxydes correspondant ($\text{FeO}(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$), et on choisit le plus stable selon la situation.

Remarque : On passe des oxydes aux hydroxydes (de même n.o.) par réaction avec l'eau :



Exemple du diagramme du fer avec deux conventions de tracé.

B – Données pour la construction du diagramme du zinc, partie I.1 du cours

- Espèces chimiques considérées : $\text{Zn}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{aq})^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$.
- Convention de tracé $c_t = 10^{-2}$ mol/L.
- Équation de réaction (a) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Zn}(\text{aq})^{2+} + 2\text{HO}(\text{aq})^-$, $\text{pK}_s = 16$, donc $K_a^0 = 10^{-16}$.
- Équation de réaction (b) $\text{Zn}(\text{aq})^{2+} + 4\text{HO}(\text{aq})^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$, $K_b^0 = 10^\beta = 10^{15.5}$.
- $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76$ V
- Produit ionique de l'eau, c'est-à-dire valeur du produit $[\text{HO}^-][\text{H}^+]$: $K_e = 10^{-\text{pK}_e}$ avec $\text{pK}_e = 14$.

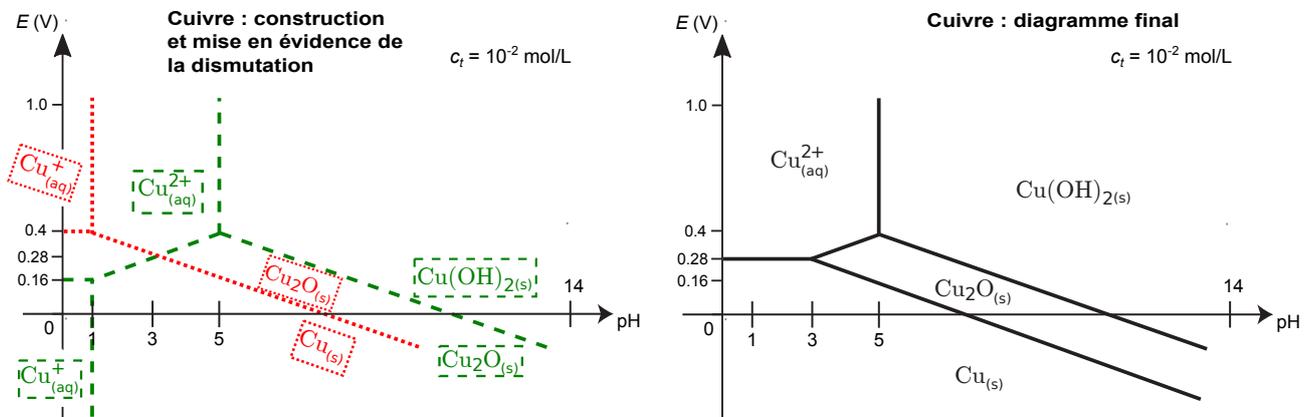
C – Données pour la construction du diagramme du cuivre, partie I.3 du cours

espèce	n.o.
$\text{Cu}(\text{s})$	
$\text{Cu}(\text{aq})^+$	
$\text{Cu}(\text{aq})^{2+}$	
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	

- Convention de tracé $c_t = 10^{-2}$ mol/L.
- Réaction (a) impliquant l'oxyde de cuivre : $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Cu}(\text{aq})^+ + \text{HO}(\text{aq})^-$, de constante d'équilibre $K_1^0 = 10^{-15}$.

- Produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre II, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_{s2} = 10^{-\text{p}K_{s2}}$ avec $\text{p}K_{s2} = 20$.
- $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0.52 \text{ V}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0.34 \text{ V}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$.
- Produit ionique de l'eau, c'est-à-dire valeur du produit $[\text{HO}^-][\text{H}^+]$: $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$ avec $\text{p}K_e = 14$.

Construction du diagramme :



Méthodes

Méthode 1 : Comment déterminer la position d'une frontière verticale ? (frontière acide/base)

On prend l'exemple $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_{4(aq)}^{2-}$, avec $c_{\text{tracé}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- On vérifie d'abord que l'élément (ici le zinc) est au même n.o. dans chacune des espèces chimiques. Sinon il ne s'agit pas d'une frontière verticale, mais d'une frontière oblique ou horizontale.
- On écrit une équation de réaction entre les deux espèces, pour laquelle on connaît la constante d'équilibre.

Ici on peut écrire $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Zn}(\text{OH})_{4(aq)}^{2-}$, $K^0 = 10^{-0.5}$ (voir remarque à la fin si K^0 n'est pas donné).

Une frontière verticale correspond à un couple acide/base, il n'y a donc pas d'électrons qui apparaissent !

- On écrit que sur la frontière, la réaction est à l'équilibre thermodynamique (s'il y a des solides on suppose qu'ils sont présents).

On utilise donc la loi d'action des masses $K^0 = Q_r$, et pour Q_r :

- On exploite la convention de tracé, par exemple on remplace les concentrations par $c_{\text{tracé}}$ et les pressions par $p_{\text{tracé}}$.
- Si $[\text{HO}^-]$ est présent, on multiplie en haut et en bas par $[\text{H}^+]$ pour faire apparaître $[\text{HO}^-][\text{H}^+] = K_e$.
- On prend le logarithme. Il apparaît alors un terme en $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$.

Ici la loi d'action des masses pour la réaction écrite est

$$\begin{aligned}K^0 &= \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} \\ &= \frac{c_{\text{tracé}}}{[\text{HO}^-]^2} \times \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{c_{\text{tracé}} [\text{H}^+]^2}{K_e^2}\end{aligned}$$

En passant au logarithme : $\log K^0 = \log c_{\text{tracé}} - 2\text{pH} - 2 \log K_e$.

- On isole le pH. On a alors la position de la frontière.

$$\text{Ici on trouve donc } \text{pH} = \frac{1}{2} (-\log K^0 + \log c_{\text{tracé}}) + \text{pKe} = \frac{0.5 - 2}{2} + 14 = 13.25.$$

Remarque : Dans le cas où la constante K^0 de la réaction n'est pas connue, il faut essayer de l'obtenir à partir d'autres constantes. Pour cela, on essaie d'obtenir l'équation de la réaction voulue comme combinaison d'autres réactions dont on connaît les constantes.

Méthode 2 : Comment déterminer la pente d'une frontière oblique ? (frontière ox/red)

- Il s'agit nécessairement de la frontière entre un oxydant et le réducteur associé.
- On écrit la demi-équation électronique correspondante.
- À partir de celle-ci, on écrit la formule de Nernst.

Puis dans cette formule :

- On utilise la convention de tracé : par exemple on remplace les concentrations par $c_{\text{tracé}}$ et les pressions par $p_{\text{tracé}}$.
- Si $[\text{HO}^-]$ est présent, on multiplie en haut et en bas par $[\text{H}^+]$ pour faire apparaître $[\text{HO}^-][\text{H}^+] = K_e$.
- S'il y a un terme en $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$, on le garde. Le coefficient en facteur donne alors la pente.

Remarque : Ceci permet aussi d'obtenir l'ordonnée à l'origine si besoin.

Exemples de diagrammes E -pH

La convention aux frontières est : $p = p_{\text{tracé}} = 1$ bar pour la pression partielle des espèces gazeuses, et une concentration égale à $c_{\text{tracé}}$ (précisée sur la figure) pour toutes les espèces solubles concernées par la frontière.

Les deux droites en pointillés correspondent au diagramme de l'eau.

Les diagrammes non complets sont à compléter dans l'exercice III du TD.

