

LC 8 : Diagramme E-pH

Element imposé : diagramme E-pH de l'eau, hydrométallurgie, construction, prévision de réaction

Niveau : L1/L2

Biblio : - Chimie tout-en-un PCSI, Fosset

- Tec&Doc PC
- Chimie tout*en-un PCSI, Schott
- BUP 770 et 790 « Une vie de zinc » et « Une vie de cuivre »

Pré-requis : - Chimie des solutions (A/B, oxydo-réduction, précipitation)

- Définition du pH, constante de réaction acido-basique
- Diagramme de prédominance et d'existence en fonction du pH et potentiel
- Potentiel standard, équation de Nernst, degré d'oxydation
- Notion de dismutation
- Potentiel apparent

Intro péda :

Après cours de thermodynamique de l'oxydoréduction.

Difficulté : Appréhender les conventions et tracer des diagrammes ; réussir à lire les diagrammes et prédire les réactions

Choix péda : fil conducteur = Zn et choix de ne pas parler de l'électrolyse (dernière étape de l'hydrométallurgie) → sera vu dans cours ultérieur

Intro :

Diagrammes E-pH = développés par Pourbaix en 1938.

Equation de Nernst pour $\frac{1}{2}$ equation du couple Zn/Zn(OH)₂ → E° dépend du pH !

Obj : - savoir tracer un diagramme E-pH et savoir prédire des réaction grâce à la lecture du diag

I) Diagrammes E-pH

A) Principe et convention

→ Prise en compte, à T donnée, de diverses espèces ayant toutes en commun cet élément. Elles correspondent aux différents états d'oxydation de l'élément considéré et peuvent donc être reliées par des réactions d'oxydo-réduction. Aussi possibilité de réaction : acidobasiques, de précipitation ou de complexation.

→ Repose sur plusieurs conventions permettant d'effectuer le tracé:

- Température fixe, souvent 25°C
- Activités sont supposées être égales aux concentrations pour les solutés, pour les gaz, la pression de tracé est généralement prise égale à 1 bar activité unitaire), les solides ont une activité unitaire car seuls dans leur phase
- La concentration en élément est fixée

Rq : allure des diagrammes dépend fortement de C_{tracé}

→ Convention pour la concentration de tracé aux frontières, les plus courantes :

- *Simple* : la concentrations des deux espèces frontières sont égales à C_{tracé}

ex: [I₂]_{frontière} = [I⁻]_{frontière} = C_{tracé}

- *Atomique* : les concentrations en atomes sous les deux formes sont égales et la concentrations totale en atome est égale à C_{tracé}

ex : 2[I₂] = [I⁻] et 2[I₂] + [I⁻] = C.

- *Espèce* : les concentrations de deux espèces sont égales, leur somme vaut C
 ex : $[I_2] = [I^-]$ et $[I_2] + [I^-] = C$.

B) Construction

Pour la construction d'un diagramme EpH d'un élément il faut suivre quelques étapes :

Prenons l'exemple du Zinc :

Convention de tracé : $c_{tracé} = 10^{-2} \text{ mol/L}$, concentration de chacune des espèces dissoutes.

On liste les espèces à placer : Zn(s), Zn²⁺, Zn(OH)₂(s), [Zn(OH)₄]²⁻

Données : $pK_s(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}^{2+}) = 17,0$; $\beta_4 = 10^{15,5}$; $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$

Méthode : (slide) (faire en même temps au tableau avec l'ex du Zn)

1. Classer les espèces par degré d'oxydation de l'élément et les placer sur un axe vertical : les espèces au plus haut degré d'oxydation en haut, les plus réduites en bas;
2. Classer les espèces acido-basique d'une espèce au même degré d'oxydation, les plus acides à gauche, les plus basiques à droite

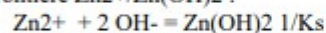
→ Cela permet de dresser le diagramme de situation de l'élément : donne le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces et l'existence des frontières verticales.

Pour aller jusqu'à la construction complète du diagramme, il faut :

1. Déterminer les positions des frontières verticales. (entre espèce acido-basique)
2. Déterminer les frontières horizontales : Écrire les demi-réactions pour tous les demi-couples
3. Tracer les frontières en fonction du pH

Exemple :

1. - Frontière Zn²⁺/Zn(OH)₂ :



Lorsque le précipité Zn(OH)₂(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$K_s = \frac{[\text{OH}^-]^2 [\text{Zn}^{2+}]}{c^{0,3}}$$

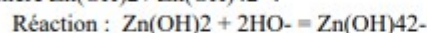
$$pK_s = 2p\text{OH} - \log [\text{Zn}^{2+}] = 2pK_e - 2p\text{H} - \log [\text{Zn}]$$

$$p\text{H} = pK_e - pK_s/2 - \log [\text{Zn}]/2$$

$$p\text{H} = 14 - 8,5 + 1 = 6,5$$

Ainsi au dessus de pH 6,5, le précipité Zn(OH)₂ est présent, au dessous la forme très majoritaire est Zn²⁺

-Frontière Zn(OH)₂ / Zn(OH)₄²⁻ :



$$K = K_s \beta_4 = 10^{-1,5}$$

A la dernière particule de solide, on peut écrire $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = C_{tracé}$

Soit en suivant la même démarche : $2p\text{H} = 2pK_e + \log[] - \log K$

$$p\text{H} = 13,75$$

Au dessus, il n'y a plus de solide et la forme majoritaire est le complexe

→ Slide + ce que donne le diagramme

2. Equations des frontières horizontales :



Equation de Nernst : $E = -0,82\text{V}$

6,5 < pH < 13,75 : equation de réaction

Equation de Nernst :

Continuité du potentiel d'équilibre

pH > 13,75 : equation de réaction

Nernst + Continuité

3. Slide

→ Présentation du diagramme de l'eau

Rq : si on veut passer moins de temps sur la construction, on peut aussi construire le diagramme de l'eau correctement puis faire très rapidement le diagramme du Zn.

II) Prévion de réaction

Permet de trouver domaine de stabilité et prévoir les réactions qui vont se produire

Attention : - Pour faire ces prévisions on utilise les domaines de prédominance ou existence, or frontières (donc prévisions) dépendent du diagramme utilisé.

Cas diagramme d'un élément seul :

Pour un diagramme d'un seul élément : on voit des réactions naturelles et spontanées grâce au diagramme.

Conséquences et exemple (slide) sur le Fer avec Fe(0) et Fe(III) dismutation

Cas de la superposition de diagrammes :

On peut voir si deux espèces vont réagir entre elles en superposant les diagrammes

On revient sur diagramme du Zinc + eau (slide)

Domaine disjoint pour Zn/H₂O → pas de domaine de stabilité en commun + détail des réactions Zn²⁺ stable dans l'eau

Limites : il se peut que les réactions prévues à partir des diagrammes E-pH ne soient pas observées, car diagramme seulement thermo pas de cinétique.

exemple : blocage cinétique de la réaction MnO₄⁻ / H₂O

III) Application à l'hydrométallurgie

Principe : La *métallurgie* est d'abord l'art d'extraire les métaux de leurs minerais.

Minerais = composé complexe nécessité de purification pour accéder au métal.

Hydrométallurgie : métallurgie effectuée en solution aqueuse

Surtout utilisé pour le Zinc, 90 % de la production mondiale de Zinc

Pourquoi le zinc ? protection de l'acier, toiture de bâtiment, laiton.

La matière première est la calcine ZnO provenant du grillage des concentrés de blende ZnS

L'hydrométallurgie du zinc se déroule en 4 étapes : (slide)

- une dissolution acide appelée lixiviation
- une précipitation des ions fer III ou II
- une purification par cémentation
- une électrolyse qui donne un métal très pur.

On étudie les trois premières étapes.

A) Lixiviation

Métal sous forme d'oxyde de zinc ZnO, il faut le solubiliser sous forme Zn²⁺ : étape de lixiviation.

Lixiviation : mise en solution d'un métal sous forme ionique par lavage acido-basique.

Ici on utilise l'acide sulfurique : $ZnO(s) + H_2SO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$; (slide) Réaction A/B.

La plupart des impuretés sont aussi solubilisées : Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

Le plomb précipite sous forme de sulfate de plomb PbSO₄, très peu soluble (pK_s = 7,8), il est filtré.

Transition : Le zinc passe en solution avec d'autres impuretés qu'il convient d'éliminer.

B) Purification

=Lixiviation neutre

Pour simplifier on considère que les impuretés sont seulement les ions Fe²⁺, Fe³⁺ et Cu²⁺. Slide.

Pour une « vraie » étude quantitative il faudrait établir ces différents diagrammes en utilisant les

« vraies » concentrations des différents ions. Ici on utilise les c=0,1 mol/L pour le Zn et c=0,01 mol/L pour les impuretés.

Quelque soit le pH le Zn est le plus électropositif donc le plus réducteur des trois métaux.

→ Pas possible de réduire sélectivement Zn^{2+} en présence des autres ions, il faut les éliminer.

Pour Fe^{2+} , Fe^{3+} : la solution est traitée par de l'air ou un oxydant: tout le fer passe en Fe^{3+} . (cf diagramme)

On basifie le milieu à pH=5 → Fe^{3+} précipite sous forme d'oxyde. → filtré

C) Cémentation

Après élimination des ions Fe^{3+} , la solution contient des ions Cu^{2+} .

Diagramme : Zn est beaucoup plus réducteur que Cu. On traite la solution par de la poudre de Zinc.

Réaction : $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$

Cémentation : réduction d'un cation métallique par un métal

Filtration

Choix de Zn car n'introduit pas de métal étranger en solution.

Ensuite électrolyse des ions Zn^{2+} . (vu dans un autre cours?)

Ccl

Il se peut que d'autres réactions soient observées, si elles mettent en jeu des espèces qui n'ont pas été prises en compte lors de l'établissement du diagramme. C'est le cas lorsque la solution contient des substances susceptibles de former des complexes ou des précipités.

Ex : ions fer en présence de cyanure.

Ouverture sur la corrosion des métaux, entrevu avec réaction du zinc et H_2O

Rq : - En fonction de l'élément imposé, partir de plus ou moins loin et passer plus ou moins de temps sur la construction

- Autres métaux pour lesquels on utilise hydrométallurgie : Cu, Al (procédé Bayer)

LC8 : Diagramme EpL

Élément imposé : Purification de l'or

Biblio : Schott PCSI, Fosset PCSI

Niveau : L1

Prérequis :

- Chimie des solutions (A/B, oxydo-réduction, complexation)
- Définition pL, constante de complexation
- Diagramme de prédominance et d'existence en fonction du pL et potentiel
- Potentiel standard, équation de Nernst, degré d'oxydation
- Potentiel apparent
- Diagramme E-pH : construction, exploitation

Introduction

→ Déjà vu EpH, pareil avec pL

Présence de ligand peut modifier comportement rédox d'un élément

I. Diagramme E-pL

A. Principe et convention (juste rappel)

→ Espèces à prendre en compte

→ Rappel conventions + convention de concentration

B. Construction

→ Déjà vu pour EpH, Schéma [Schott p562](#)

→ Exemple simple EpSCN de Hg [Fosset PCSI p1045](#), [Schott p577](#)

→ Interprétation des différents domaines

II. Application

A. Prévion de réaction

Élément seul

→ Présentation du diagramme complet [Fosset PCSI p1047](#)

→ Interprétation : Dismutation

B. Modification des domaines de stabilité

→ Comparaison au diagramme EpH

→ Influence de ligand sur les propriétés d'oxydoréduction, ex : EpCl du Cu [Fosset p1053](#)

C. Purification de l'or

→ Diagramme EpCN de l'Or d'après X-ESPCI, [Fosset PCSI p1058](#), [Schott p583](#)

Ouverture : Limites