

Diagrammes potentiel-pH

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 4 mai 2020

Merci à Lucile Bridou, Mickaël Four et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : diagramme potentiel-pH, hydrométallurgie.

Niveau : L1

Pré-requis :

- Equilibres acido-basiques (définition du pH, constante d'acidité) [L1]
- Oxydoréduction en solution aqueuse (loi de Nernst, potentiel standard, potentiel apparent, degré d'oxydation, dismutation) [L1]
- Diagrammes de prédominance et d'existence (gradués en pH ou en potentiel) [L1]
- Equilibres de complexation [L1]
- Equilibres de précipitation [L1]
- Oxydes et hydroxydes [L1]

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : ★]
- Schott, *Chimie un accompagnement au quotidien PCSI MPSI* [Niveau : ★]
- Miomandre, *Electrochimie – Des concepts aux applications* [Niveau : ★]
- Vignes, *BUP* (2003) **97** (pp. 99-1 299) [Niveau : ★★]
- Fiche du zinc, site web L'élémentarium [Niveau : ★★]
<https://www.lelementarium.fr/element-fiche/zinc/>
- Vignes, *BUP* (1995) **89**, n° 770 (pp. 99-116) [Niveau : ★★]
- Durupthy, *Chimie 2^{me} année PC* [Niveau : ★★]

Plan proposé

I - Tracé du diagramme potentiel-pH	2
A/ Présentation	2
B/ Etapes de tracé	2
II - Utilisation des diagrammes potentiel-pH	4
A/ Dismutation	4
B/ Préviation de la stabilité d'une espèce	4
C/ Application à l'hydrométallurgie	5

Introduction pédagogique

Le zinc est le fil conducteur de ce cours car le tracé de son diagramme E -pH est facile à appréhender et on pourra l'utiliser pour comprendre les étapes de l'hydrométallurgie, principal procédé d'extraction et de purification du zinc à l'échelle industrielle. On n'évoquera en revanche pas la dernière étape, qui est une électrolyse et donc qui n'est vue avec les élèves qu'à partir de la L2.

Difficultés :

- se souvenir qu'en présence d'ions hydroxydes, il faut écrire l'équation-bilan en milieu basique mais la loi de Nernst en milieu acide ;
- comprendre quelles réactions ont spontanément lieu par la lecture de la superposition de deux diagrammes E -pH.

Exemples de TD : exploitation ou tracé de diagrammes E -pH.

Exemples de TP :

- Tracé expérimental du diagramme E -pH du fer ;
- Dosage de l'oxygène dissous dans une eau par la méthode de Winckler ;
- Hydrométallurgie du zinc ;
- Extraction de l'aluminium de la bauxite par précipitation sélective.

Introduction

On peut combiner les diagrammes de prédominance ou d'existence de composés en fonction du pH et du potentiel pour construire un diagramme en deux dimensions : le **diagramme potentiel-pH** (E -pH) ou de **Pourbaix**, du nom de son inventeur.

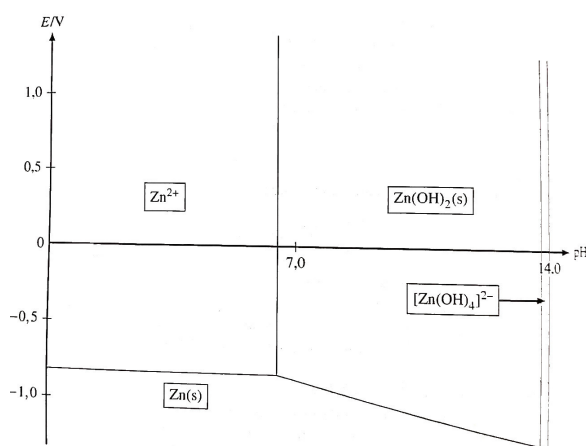


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH du zinc (Source : Fosset (p. 1 028)).

Objectifs – Savoir tracer un diagramme E -pH.

Prévoir les réactions spontanées ayant lieu par superposition de diagrammes E -pH.

I - Tracé du diagramme potentiel-pH

A/ Présentation

Les diagrammes potentiel-pH sont spécifiques à un élément donné. Il liste l'ensemble des espèces contenant cet élément pour des degrés d'oxydation et des pH différents. Ces différentes espèces peuvent être reliées par des réactions d'oxydoréduction, acido-basiques mais aussi de complexation ou de précipitation.

Conventions de tracé Usuellement, on fixe la concentration en espèces dissoutes aux frontières, ainsi que la température (et la pression pour les gaz). On peut ainsi utiliser trois conventions pour les concentrations des espèces en solution :

- **Convention simple** : à la frontière entre les domaines de prédominance de deux espèces dissoutes, leurs concentrations sont égales à la concentration de tracé c_{tra} .
Exemple : pour l'iode, à la frontière I_2/I^- , on a : $[I_2] = [I^-] = c_{tra}$;
- **Convention en espèces** : à la frontière entre les domaines de prédominance de deux espèces dissoutes, leurs concentrations sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé c_{tra} .
Exemple : pour l'iode, à la frontière I_2/I^- , on a : $[I_2] = [I^-] = \frac{c_{tra}}{2}$;
- **Convention atomique** : à la frontière entre les domaines de prédominance de deux espèces dissoutes, les concentrations "en atomes" sont égales et la concentration totale en atomes est égale à la concentration de tracé c_{tra} .
Exemple : pour l'iode, à la frontière I_2/I^- , on a : $2[I_2] = [I^-] = \frac{c_{tra}}{2}$.

Remarque – Le choix du type de convention de tracé n'influe que très peu sur l'allure du diagramme E -pH.

On fait également l'hypothèse d'idéalité de la solution : les activités sont supposées égales aux concentrations des espèces en solution.

B/ Etapes de tracé

Le tracé des frontières du diagramme repose sur la loi de Nernst et sur les équilibres entre les différentes espèces.

1. On fait l'inventaire des espèces à placer sur le diagramme en précisant leur phase.
Exemple du zinc : $Zn_{(s)}$, $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_{2(s)}$ et $[Zn(OH)_4]_{(aq)}^{2-}$.

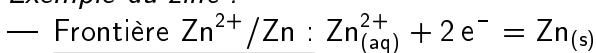
Remarque – Si on prend en compte un hydroxyde, on ne prend pas en compte son oxyde correspondant et inversement. Par exemple ici, on prend en compte $Zn(OH)_{2(s)}$ mais pas $ZnO_{(s)}$.

2. On classe les espèces en fonction de leur nombre d'oxydation de bas en haut et pour un même degré d'oxydation du plus acide au plus basique de gauche à droite.
Exemple du zinc :

n.o.	Espèces à considérer		
+II	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	[Zn(OH) ₄] ²⁻
0	Zn		

3. On peut désormais déterminer les équations des frontières. Pour cela, on considère l'équation reliant les espèces de part et d'autre de la frontière. On utilise de plus la convention de tracé simple : $c_{tra} = 10^{-2}$ mol/L, à 298 K.

Exemple du zinc :

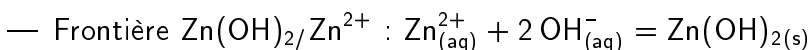


La loi de Nernst donne :

$$E = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \right) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{c_{tra}}{c^\circ} \right) \quad (1)$$

Cette expression est indépendante du pH. On en déduit qu'il s'agit d'une **frontière horizontale**.

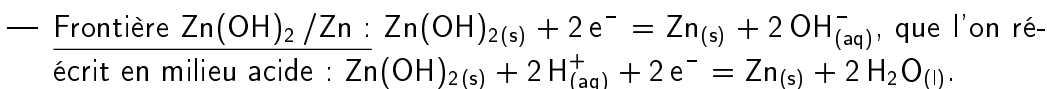
Remarque – Le potentiel de la frontière est différent du potentiel standard du couple : il s'agit du potentiel de Nernst !



Il n'y a pas d'échange d'électrons entre ces deux espèces : on en déduit que la frontière est **verticale**. Pour déterminer le pH à la frontière, on utilise l'expression de la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{(c^\circ)^3} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} c^\circ \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_s = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left(\text{p}K_s + \log \left(\frac{c_{tra}}{c^\circ} \right) \right) = 6,5 \quad (3)$$



La loi de Nernst donne :

$$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{H}^+]^2 = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) - 0,06 \text{ pH} \quad (4)$$

La frontière est donc une **fonction affine** de pente - 0,06 et d'ordonnée à l'origine le potentiel apparent $E^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})$.

4. Finalement, on superpose le diagramme E -pH de l'eau (représentant les espèces H₂, H₂O et O₂) à celui que l'on vient de tracer :

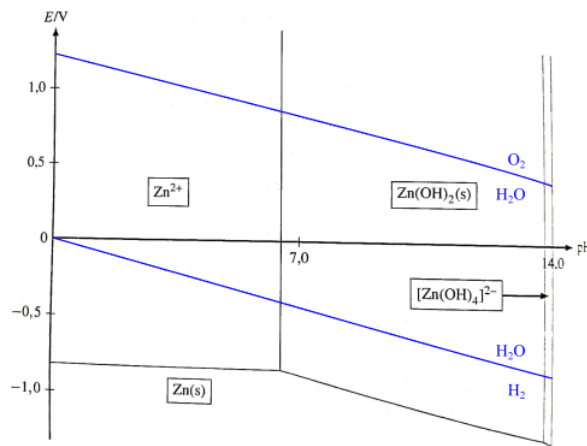


Figure 2 – Diagramme de Pourbaix du zinc, à 298 K, $c_{tra} = 10^{-2}$ mol/L (Source : Fosset (p. 1 028)).

II - Utilisation des diagrammes potentiel-pH

Les diagrammes potentiel-pH sont un outil très puissant pour prédire des réactions favorisées thermodynamiquement.

A/ Dismutation

A l'aide des diagrammes potentiel-pH, on peut aisément observer des réactions de dismutation, et notamment le pH à partir duquel une espèce se dismute.

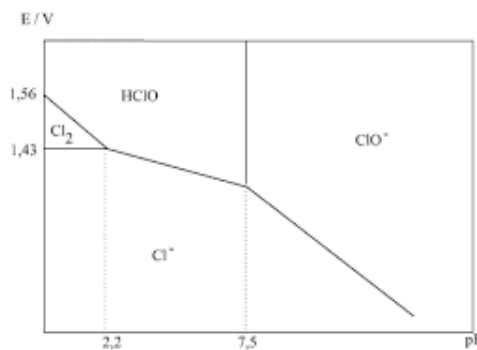


Figure 3 – Diagramme potentiel-pH du chlore, à 298 K, $c_{tra} = 0,1$ mol/L (Source : Sciences-en-ligne).

Dans l'exemple du chlore, on observe la dismutation du dichlore pour des pH supérieurs à 2,2. En effet, son domaine disparaît et laisse la place à ceux des espèces HClO et Cl^- .

B/ Prédiction de la stabilité d'une espèce

On reprend le diagramme de Pourbaix du zinc (figure 2).

On observe que les domaines de stabilité du zinc métallique $Zn_{(s)}$ et de l'eau sont **dis-joints**. Cela signifie qu'ils réagissent ensemble : le zinc est oxydé en $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_{2(s)}$ ou $[Zn(OH)_4]_{(aq)}^{2-}$, en fonction du pH de la solution. En effet, les domaines de prédominance de ces espèces se superposent partiellement à celui de l'eau.

C/ Application à l'hydrométallurgie

L'**hydrométallurgie** est un procédé industriel de traitement des métaux, servant notamment à purifier les minerais, extraire le métal ou le recycler. Ce procédé s'oppose à la pyrométallurgie sur plusieurs points : il utilise des solutions aqueuses à des températures proches de l'ambiante (la pyrométallurgie utilise quant à elle de très hautes températures), il pollue peu l'atmosphère (tandis que la pyrométallurgie émet de nombreux gaz à effet de serre), mais il génère des effluents liquides.

Le zinc est produit à 90% par l'hydrométallurgie dans sa voie primaire (c'est-à-dire extrait à partir des exploitations minières, par opposition au recyclage). Il est issu de la blende ZnS (teneur en zinc : 4 à 20%). Le minerai est premièrement grillé, c'est-à-dire chauffé à haute température (900 à 1 100 °C) en présence d'air : $ZnS + \frac{3}{2} O_2 = ZnO + SO_2$. Puis, l'oxyde de zinc contenu dans la calcine (résultat du grillage) est réduit et purifié par hydrométallurgie.

Etapes de l'hydrométallurgie

- **Lixiviation acide** : la calcine est traitée par l'acide sulfurique, ce qui conduit à la dissolution de la plupart des oxydes : $ZnO_{(s)} + 2 H_{(aq)}^+ = Zn_{(aq)}^{2+} + H_2O_{(l)}$. Cette étape permet d'éliminer les résidus de plomb et de métaux précieux (or, argent) insolubles. On considère par la suite qu'il ne reste que des ions zinc, fer et cuivre dans la solution ;
- **Lixiviation neutre** : la solution est rendue très oxydante. Tous les ions fer (II) sont convertis en ions fer (III). On augmente ensuite progressivement le pH de la solution jusqu'à 5. On peut ainsi faire précipiter sélectivement le fer en $Fe(OH)_3$, tandis que les ions zinc et cuivre restent en solution (figure 5). Après filtration, on a éliminé tout le fer de la solution ;
- **Cémentation** : les ions Cu^{2+} est réduit par ajout de poudre de zinc car leurs domaines sont disjoints et les ions cuivre (II) sont plus oxydants que l'eau. Le choix d'utiliser du zinc comme réducteur est stratégique : il permet de ne pas introduire de nouvelles espèces en solution ;

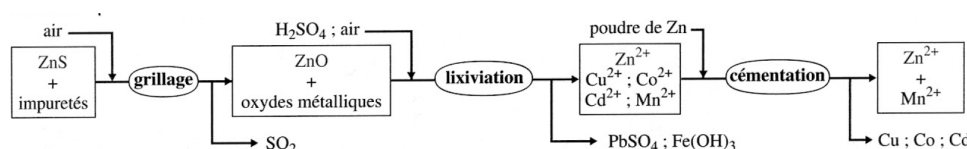


Figure 4 – Premières étapes de l'hydrométallurgie (Source : HPrépa (p. 389)).

- **Electrolyse** : cette dernière étape, que l'on ne détaillera pas, permet de réduire les ions Zn^{2+} en zinc métallique.

Le zinc ainsi produit est très utilisé dans le bâtiment (toitures, gouttières, ...) mais également dans les coques des bateaux.

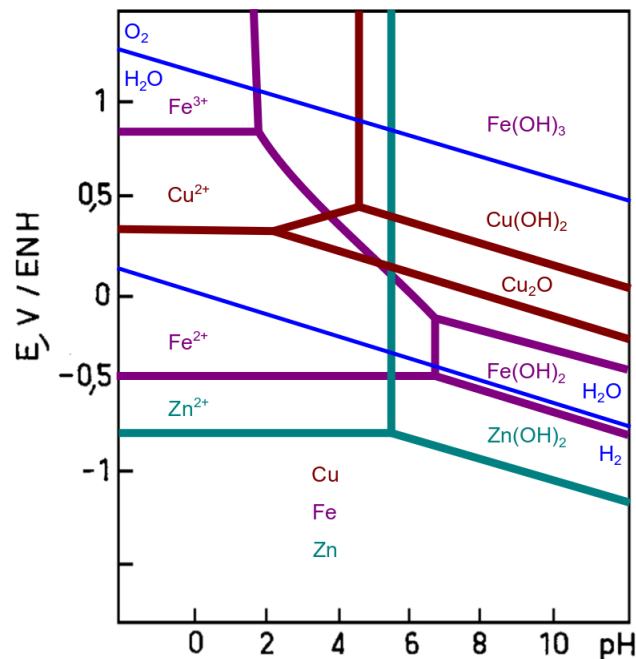


Figure 5 – Diagrammes potentiel-pH du zinc, du cuivre et du fer superposés, $c_{tra} = 1 \text{ mol/L}$ (Source : BUP vol. 97).

Conclusion

Les diagrammes potentiel-pH, construits grâce aux connaissances de chimie des solutions (loi de Nernst, équilibres acido-basiques, ...), sont un outil puissant pour prévoir des réactions favorisées thermodynamiquement. Ils sont ainsi très utilisés en hydrométallurgie, mais aussi comme outil de protection contre la corrosion (qui sera vue en L2).

Toutefois, les diagrammes potentiel-pH ne permettent pas de prédire la cinétique des réactions (ainsi les ions permanganates sont présents en solution aqueuse, ce qui est contraire à la thermodynamique), ni la stabilisation de certains ions par ajout de ligand (les ions Cu^+ peuvent être stabilisés par ajout d'ammoniac). Dans ce dernier cas, on peut utiliser un autre diagramme à deux dimensions : le diagramme potentiel-pL.