

# CHAPITRE 9

## DIAGRAMME POTENTIEL-pH

### I- PRESENTATION :ETUDE D'UN EXEMPLE

On se propose de tracer le diagramme  $E = f(\text{pH})$  des composés du fer :  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ . On recherche dans la littérature les valeurs des potentiels standards  $E^\circ$  et des constantes d'équilibres ; on établit un tableau de ces valeurs.

| Nombre d'oxydation   | couples redox corps considérés   | $E^\circ$ en volt | $K_S$                      |
|----------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------|
| II $\rightarrow$ 0   | $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$ | - 0,44            | $10^{-15,1}$<br>$10^{-38}$ |
| III $\rightarrow$ 0  | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}$ | -0,04             |                            |
| III $\rightarrow$ II | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  | 0,77              |                            |
| II                   | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$    |                   |                            |
| III                  | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$    |                   |                            |

### II- REACTIONS ET EXPRESSION DU POTENTIEL

On écrit les équations des différentes réactions auxquelles ces entités peuvent prendre part deux à deux, en faisant intervenir éventuellement entre ces deux corps, l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , l'ion  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  et la charge électrique  $e$ .

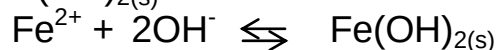
Le diagramme  $E = f(\text{pH})$  d'un élément à  $25^\circ\text{C}$  est tracé avec des conventions fixées par l'opérateur:

- ➡ La somme des concentrations des espèces dissoutes,  $C_{\text{tra}}$ , est égale par exemple à  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  en l'absence de phase solide ;
- ➡ La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en espèces dissoutes de l'élément.

#### II-1-Reactions fonctions du pH.

1

Couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ :

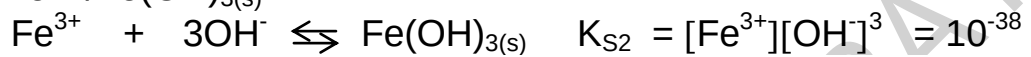


$$K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15,1}$$

Le produit de solubilité  $K_{S1}$  limite les domaines de prédominance des ions  $Fe^{2+}$  et du solide  $Fe(OH)_{2(s)}$ , à la frontière la concentration en  $[Fe^{2+}]$  est fixée égale à 1mol/ L, d'où:

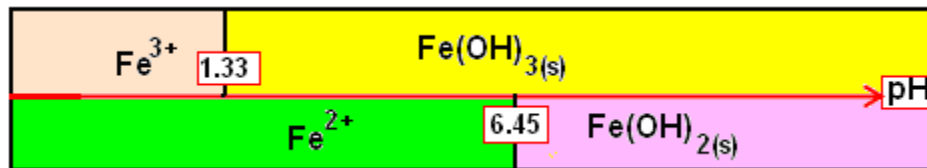
$$pH_1 = 6.45$$

② Couple  $Fe^{3+}/Fe(OH)_{3(s)}$ :



Le produit de solubilité  $K_{S2}$  limite les domaines de prédominance des ions  $Fe^{3+}$  et du solide  $Fe(OH)_{3(s)}$ , à la frontière la concentration en  $[Fe^{3+}]$  est fixée à 1mol/L, d'où le diagramme de prédominance:

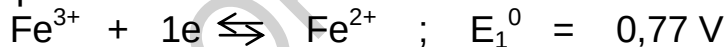
$$pH_2 = 1.33$$



$Fe^{3+}$  et  $Fe(OH)_{2(s)}$  ne peuvent pas coexister ; l'équilibre  $Fe^{3+} + 2H_2O + 1e \rightleftharpoons Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+$  n'est pas défini.

### II-2-Reactions fonctions du potentiel.

③ Couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ :



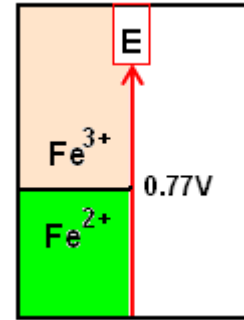
Le domaine d'existence de cet équilibre est :  $pH \leq 1.33$

$$E_1 = E_1^0 + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Le potentiel  $E_1$  limite les domaines de prédominance des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , à la frontière  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$

Si  $E > 0,77 V$ , on a  $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$  Nous dirons qu'il y a prédominance des ions  $Fe^{3+}$  par contre, si  $E < 0,77 V$ ,  $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$  et il y a prédominance des ions  $Fe^{2+}$ .

Soit un axe vertical gradué en volt : traçons le trait horizontal d'ordonnée  $E = 0,77 \text{ V}$ . Au dessus du trait horizontal, nous trouvons le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{3+}$  et au dessous. celui de  $\text{Fe}^{2+}$ .

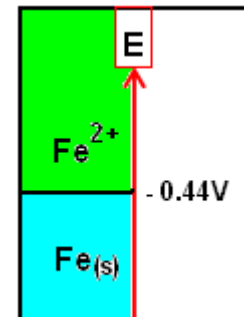


- 4 Couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  :  
 $\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)} ; E_2^0 = -0,44 \text{ V}$   
 Le domaine d'existence de cet équilibre est :  $\text{pH} \leq 6,45$ .

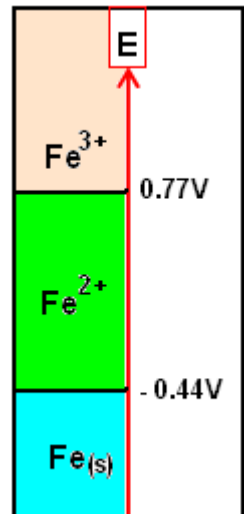
$$E_2 = -0,44 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

Le potentiel  $E_2$  limite les domaines de prédominance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et du fer solide, à la frontière la concentration en  $[\text{Fe}^{2+}]$  est fixée à  $1 \text{ mol/L}$ .

Nous traçons le trait d'ordonnée  $-0,44 \text{ V}$ . Au dessus du trait horizontal, nous trouvons le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et en dessous celui de  $\text{Fe}_{(s)}$

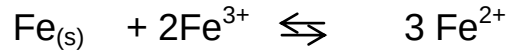


Nous traçons les domaines de prédominance de  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .



es ions  $\text{Fe}^{2+}$ , appartenant à deux couples redox sont parfaitement stables, c'est-à-dire qu'ils ne se dismutent pas en solution.

Mais la lecture du diagramme nous montre que le fer métallique peut réduire les ions  $Fe^{3+}$  : en effet le  $E_2^0$  du réducteur  $Fe_{(s)}$  (couple  $Fe^{2+}/Fe$ ) étant inférieur au  $E_1^0$  de l'oxydant  $Fe^{3+}$  (couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) on observera la réaction :



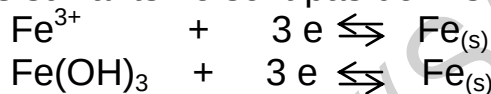
Calculons la constante K de cette réaction :  $K = \frac{[Fe^{2+}]^3}{[Fe^{3+}]^2}$

Il suffit d'écrire l'égalité des potentiels E des deux couples redox.

$$0.77 + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

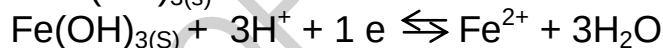
Soit  $K = 10^{40,3}$ .

En conclusion les ions  $Fe^{2+}$  sont parfaitement stables en solution, mais l'on ne peut pas avoir des ions  $Fe^{3+}$  en présence de  $Fe_{(s)}$ . Donc les équilibres suivants ne sont pas définis:



### II-3-Reactions fonctions du pH et du potentiel.

5 Couple  $Fe(OH)_{3(s)} / Fe^{2+}$  :



Le domaine d'existence de cet équilibre est :  $1.33 \leq pH \leq 6.45$

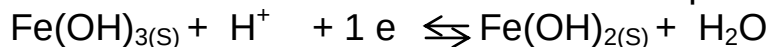
$$E_5 = E_5^0 + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_5 = E_1^0 + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.06 \log \frac{K_{s2}}{[OH^-]^3 [Fe^{2+}]}$$

$$E_5 = 1.01 - 0.18 pH - 0.06 \log [Fe^{2+}]$$

6

Couple  $Fe(OH)_{3(s)} / Fe(OH)_{2(s)}$ :



Le domaine d'existence de cet équilibre est :  $pH \geq 6.45$ .

$$E_6 = E_6^0 + 0.06 \log [H^+]$$

$$E_6 = E_1^\circ + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.06 \log \frac{K_{s2}[OH^-]^2}{K_{s1}[OH^-]^3}$$

$$E_6 = 0.24 - 0.06 pH$$

- 7 Couple  $Fe(OH)_{2(s)} / Fe_{(s)}$ :  
 $Fe(OH)_{2(s)} + 2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons Fe_{(s)} + 2 H_2O$   
 Le domaine d'existence de cet équilibre est :  $pH \geq 6.45$ .

$$E_7 = E_7^\circ + \frac{0.06}{2} \log [H^+]^2$$

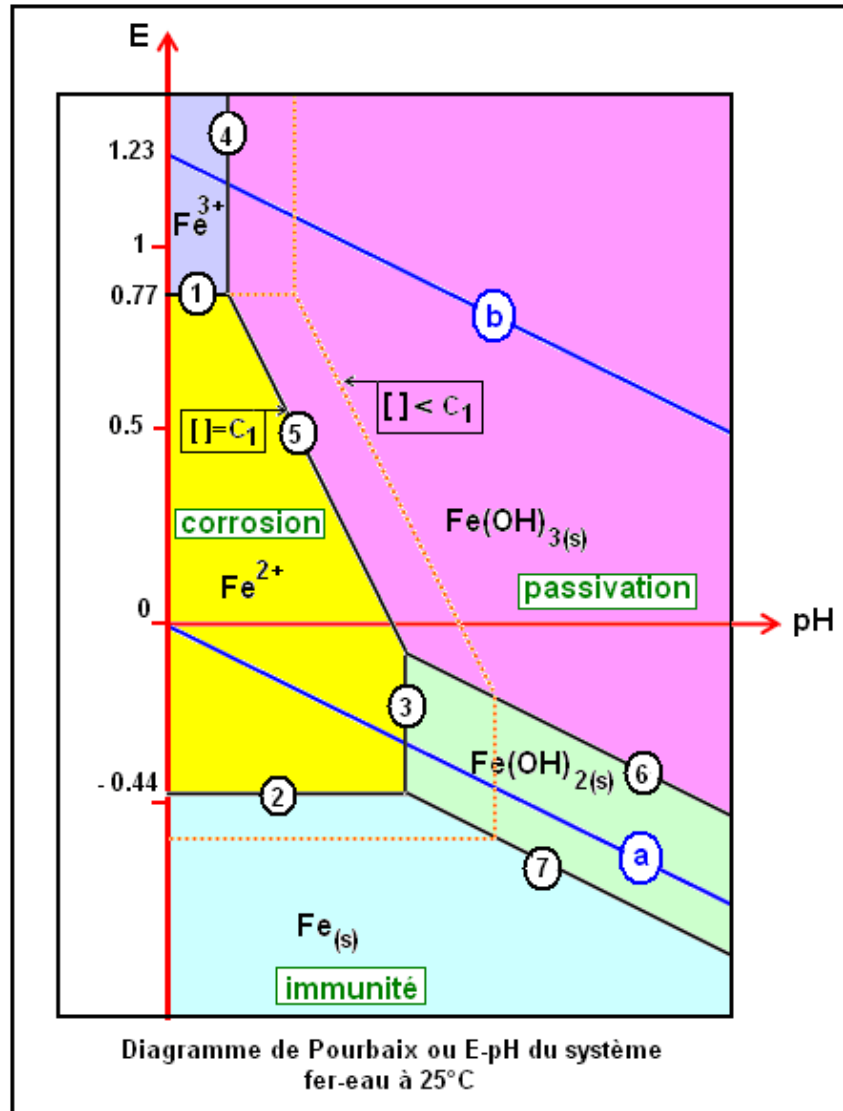
$$E_7 = E_2^\circ + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}] = -0.44 + 0.03 \log \frac{K_{s1}}{[OH^-]^2}$$

$$E_7 = -0.05 - 0.06 pH$$

### III- TRACE DU DIAGRAMME :E = f(pH) DU FER.

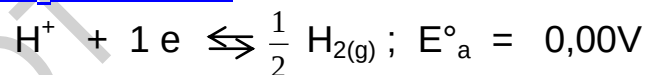
En remplaçant  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ mol/L}$ , on obtient :

| Droite N°                                    | Fonction de concentration | pH=1.33 | pH=6.45 |
|----------------------------------------------|---------------------------|---------|---------|
| $E_1 = 0.77 V$                               | Non                       | 0.77    | 0.77    |
| $E_2 = -0.44 + 0.03 \log [Fe^{2+}]$          | Oui                       | -0.44   | -0.44   |
| $pH_1 = 6.45 - \frac{1}{2} \log [Fe^{2+}]$   | Oui                       | 6.45    | 6.45    |
| $pH_2 = 1.33 - \frac{1}{3} \log [Fe^{3+}]$   | Oui                       | 1.33    | 1.33    |
| $E_5 = 1.01 - 0.18 pH - 0.06 \log [Fe^{2+}]$ | Oui                       | 0.77    | -0.15   |
| $E_6 = 0.24 - 0.06 pH$                       | Non                       | 0.16    | -0.15   |
| $E_7 = -0.05 - 0.06 pH$                      | Non                       | -0.127  | -0.44   |



#### IV- STABILITE THERMODYNAMIQUE DE L'EAU.

##### IV-1 H<sub>2</sub>O oxydant

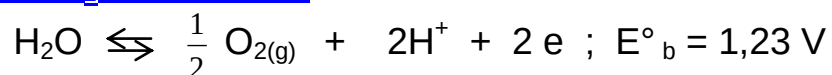


Supposons que le gaz formé, H<sub>2</sub> est dans l'état standard (P = 1 bar), on peut donc écrire :

$$E_a = E_a^\circ + 0.06 \log[H^+](P_{H_2})^{-0.5}$$

$$E_a = - 0.06 pH$$

##### IV-2 H<sub>2</sub>O réducteur



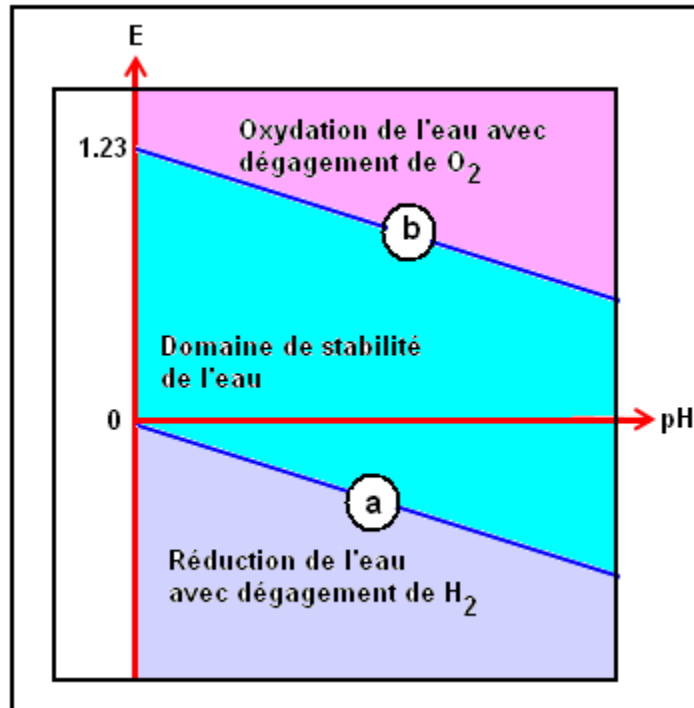
de même  $O_2$  est à l'état standard, d'où :

$$E_b = 1.23 + 0.06 \log[H^+](P_{O_2})^{0.25}$$

$$E_b = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$$

#### IV-3 Diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'eau

On trace le diagramme potentiel en fonction du pH de l'eau :



Au dessus de la droite (b) l'eau est oxydée en  $O_2$  (domaine de prédominance de  $O_2$ ) .

En dessous de la droite (a), l'eau est réduite en  $H_2$ ;

Entre les deux parallèles se situe le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, c'est-à-dire que l'eau est inerte du point de vue redox (ni oxydée, ni réduite) si le point figuratif du couple redox appartient à ce domaine .

#### V- STABILITE ET CORROSION DU FER

Le fer apparaît comme un métal non noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présentant, à 25°C et sous pression atmosphérique aucune partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau. Le fer se corrode donc avec dégagement d'hydrogène, cette action très vive dans les solutions acides diminuera d'intensité au fur et à mesure que le pH de la solution augmentera et pourra devenir pratiquement nulle aux pH basiques pour lesquels le fer pourra se recouvrir d'un film d'hydroxyde ; c'est la passivation.

## VI-APPLICATION A L'HYDROMETALLURGIE DU ZINC

L'opération de grillage permet l'obtention de l'oxyde ZnO constituant essentiel de la calcine. L'hydrométaballurgie est utilisée afin d'obtenir du métal pur (99.99%).

### VI-1 Lixiviation acide

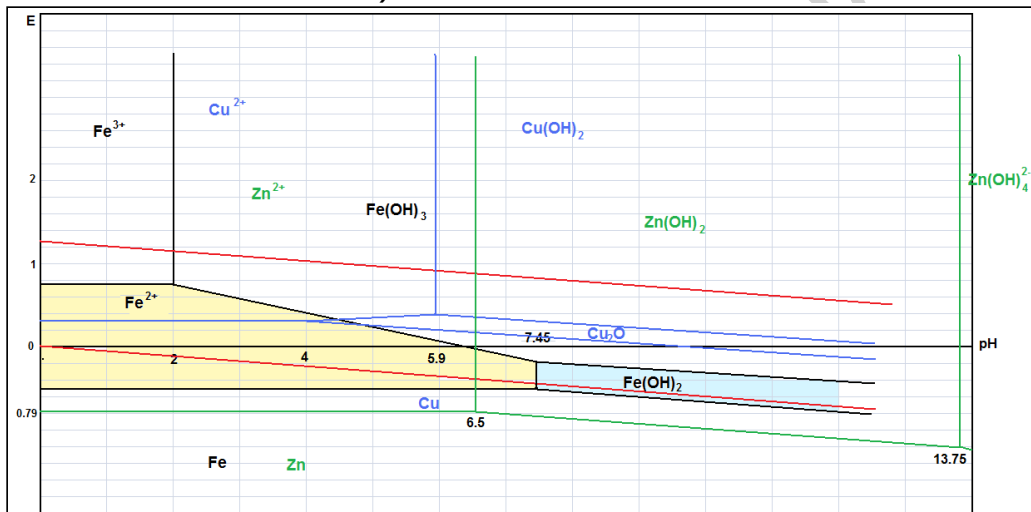
C'est une opération qui consiste en la dissolution du ZnO sous forme d'ion  $Zn^{2+}$  :

$$ZnO_{(s)} + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

Au cours de ce traitement toutes les impuretés (fer, cuivre,...) sont solubilisées sous forme cationique.

### VI-2 Purification de la solution de $Zn^{2+}$

On suppose que les impuretés se limitent aux seuls cations  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$ . On superpose les trois diagrammes (Fe, Cu de concentrations 0.01mol/L et Zn de concentration 0.1mol/L).



✚ On oxyde la solution par l'oxygène, les ions  $Fe^{2+}$  se transforment en ions  $Fe^{3+}$ .

✚ En ajoutant de l'oxyde ZnO, on applique une **lixiviation basique**, le pH peut atteindre 5. Les ions  $Fe^{3+}$  précipitent sous forme d'hydroxyde. Une simple décantation permet l'élimination de  $Fe(OH)_3$ . La solution ainsi obtenue contient que les ions  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ .

✚ On réduit les ions  $Cu^{2+}$  par de la poudre de zinc solide ; C'est l'opération de **cémentation**. Le solide obtenu est appelé ciment et sera éliminé par filtration.

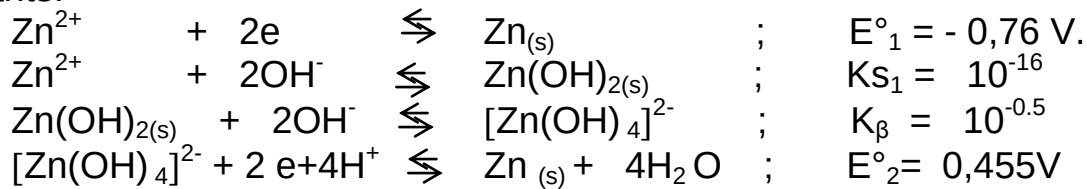
## Application directe du cours

### Application N°1



Dans une solution contenant  $[Zn^{2+}] = 10^{-1}$  mol/L plonge une électrode de zinc. Soit E le potentiel de cette électrode. On donne les équilibres

suivants:



1°)-Quel est le domaine d'existence de  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ , le domaine de prédominance l'ion zinc (II) et celui de l'ion  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$  ?

2°) Exprimer, en fonction du pH, la concentration en ions zinc(II)  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution précédente. Tracer  $E = f(\text{pH})$

3°) Tracer sur le même graphique le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de l'eau. Quelle est l'action d'une solution d'acide ou basique sur le zinc solide.



$$1^\circ) K_{S1} = [\text{OH}^-]^2 [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-16} \text{ d'où: } \text{pH}_1 = 6.5$$

$$K_\beta = [\text{OH}^-]^{-2} [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = 10^{-0.5} \text{ d'où: } \text{pH}_2 = 13.75$$

| $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Zn(OH)}_2$ | $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ |
|------------------|-------------------|------------------------|
| 6.5              | 13.75             |                        |

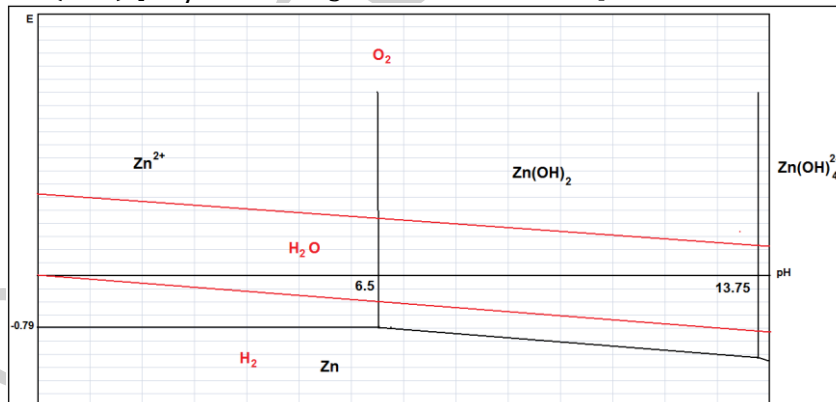
$$2^\circ) \text{pH} \leq 6.5: \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}: E_1 = E_1^\circ + 0.03 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0.79 \text{ V}$$

$$13.75 \geq \text{pH} \geq 6.5: \text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}: E_2 = E_1^\circ + 0.03 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_2 = E_1^\circ + 0.03 \log \frac{[K_{S1}]}{[\text{OH}^-]^2} = -0.40 - 0.06 \text{pH}$$

$$\text{pH} \geq 13.75: \text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}: E_3 = E_2^\circ + 0.03 \log [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] [H^+]^4$$

$$\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}: E_3 = 0.425 - 0.12 \text{pH}$$

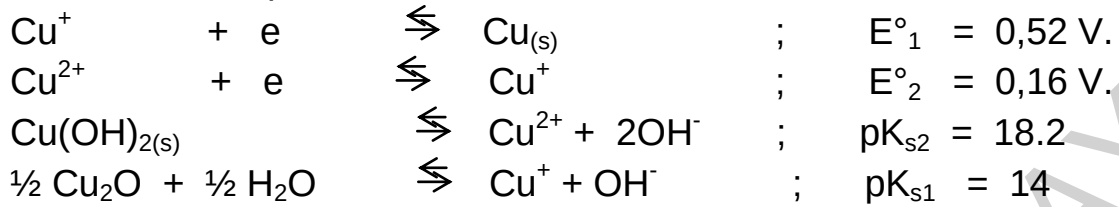


3°) Formation de  $\text{Zn}^{2+}$  en milieu acide,  $\text{Zn(OH)}_2$  en milieu basique et  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  en milieu très basique.

## Application N°2



On donne les équilibres suivants:



Tracer  $E = f(\text{pH})$  pour une concentration de  $0.01 \text{ mol/L}$ .



$$2^\circ) \text{Cu}^+/\text{Cu} : E_1 = E_1^\circ + 0.06 \log [\text{Cu}^+] = 0.4 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : E_2 = E_2^\circ + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0.16 \text{ V}$$

$\text{Cu}^+$  se dismuta en  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}_{(s)}$ .

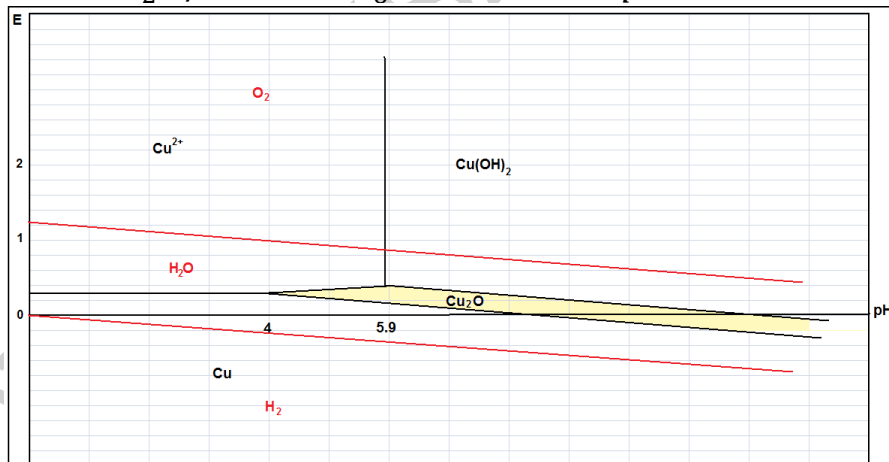
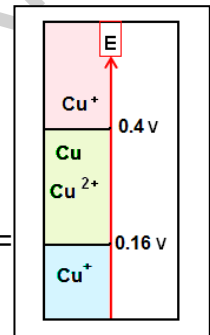
$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : E_3 = E_3^\circ + 0.06 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.34 + 0.03 \log [\text{Cu}^{2+}] =$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(OH)}_2 : \text{pH} = 5.9$$

$$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_s : E_4 = 0.52 - 0.06 \text{pH}$$

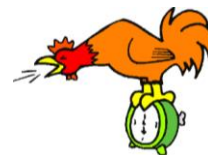
$$\text{pH} \geq 5.9 : \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu(OH)}_2 : E_5 = 0.748 - 0.06 \text{pH}$$

$$\text{pH} \leq 5.9 : \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+} : E_6 = 0.04 + 0.06 \text{pH}$$



Le cuivre est stable en présence d'eau, C'est un métal noble.

Le cuivre s'oxyde en présence d'oxygène pour donner  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cu(OH)}_2$ .



Fin