

Correction – TD – Diagrammes E-pH

I Vrai-faux ★ | [●○○]

- 1 - (V/F) Vrai.
- 2 - (V/F) Vrai.
- 3 - (V/F) Faux. Nous avons vu des exemples où la concentrations de tracé intervient aussi.
- 4 - (V/F) Si deux espèces chimiques ont des domaines disjoints, alors la réaction entre elles est thermodynamiquement favorisée : c'est vrai.
Elle aura nécessairement lieu : c'est faux, elle peut être bloquée par la cinétique (être très lente).
- 5 - (V/F) Vrai.

II Exploitation de diagrammes E-pH ★ | [●○○]

- 1 - a - n.o. de Cl dans Cl_2 : 0 ; dans Cl^- : -I ; dans HClO : +I ; dans ClO^- : +I.

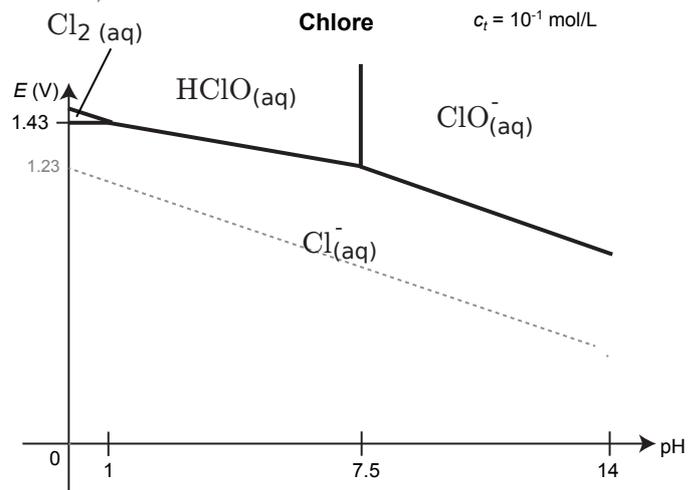
Ainsi Cl^- est seul en bas, suivi au-dessus de Cl_2 .

Puis HClO et ClO^- se partagent les deux zones aux plus hauts potentiels. Ils sont séparés par une frontière verticale car c'est un couple acide/base.



donc HCl est l'acide du couple, situé à bas pH dans le diagramme.

On a donc le diagramme ci-contre.



- b - On remarque qu'il y a un point à l'intersection entre trois domaines avec trois n.o. différents (le point au bout du coin du domaine de Cl_2). Il y a donc dismutation de Cl_2 .

Il se dismute en les deux espèces chimiques adjacentes, à savoir HClO et Cl^- .

Ainsi Cl_2 est oxydé : couple HClO/Cl_2 , demi-équation $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

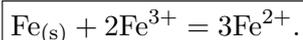
Et Cl_2 est aussi réduit : couple Cl_2/Cl^- , demi-équation $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$.

La somme des deux donne l'équation de dismutation du dichlore :

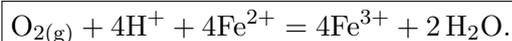


- 2 - a - Le domaine de H_2O est entre les deux droites pointillés sur chaque diagramme.
- $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(s)}$ ont un domaine qui a une zone commune avec H_2O , et ceci pour tout pH. Ils ne sont donc pas corrodés par l'eau.
 - $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{Al}_{(s)}$ ont un domaine disjoint de celui de H_2O . Ils sont donc corrodé par l'eau.
- Remarque : dans le cas de l'aluminium, lorsqu'il est attaqué par l'eau il se forme à sa surface une couche de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pour des pH entre 4 et 10), qui le protège. Il résiste donc bien à la corrosion.

- b** - L'attaque modérée du zinc par l'eau résulte d'une cinétique de la réaction avec l'eau qui est très lente. La réaction est donc thermodynamiquement favorisée (c'est ce que nous dit le diagramme), mais lente cinétiquement (et le diagramme ne peut rien dire là dessus).
- c** - L'eau aérée contient $O_{2(g)}$, dont le domaine est au-dessus de la ligne pointillés haute. On voit que les domaines de $Ag_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ sont disjoints pour $pH < 8$ environ : l'argent est donc attaqué par le dioxygène en milieu acide. Pour des pH supérieurs, il y a une zone commune et donc pas d'attaque.
- d** - Pour que Fe^{3+} et $Fe_{(s)}$ puissent coexister, il faut une zone de pH et de potentiel E commun aux deux. Comme ils sont sur le même diagramme, ce n'est possible que s'ils ont une frontière commune. Or ce n'est pas le cas, donc il ne peuvent pas coexister. Si on les mets ensemble en solution, Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} et $Fe_{(s)}$ est oxydé en Fe^{2+} . L'écriture des deux demi-équation ($Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ et $Fe_{(s)} = Fe^{2+} + 2e^-$) et leur somme pour éliminer les électrons donne l'équation bilan suivante :



- e** - On voit sur le diagramme du fer que les domaines de Fe^{2+} et $O_{2(g)}$ sont disjoints. Ainsi le dioxygène de l'air va réagir avec les ions fer II, faisant baisser leur concentration. $O_{2(g)}$ est réduit en H_2O : demi-équation $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$. Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+} : demi-équation $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$. On somme la première et quatre fois la seconde :



3 - a - Couple $Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$.

Demi-équation électronique : $Ag_{(aq)}^+ + e^- = Ag_{(s)}$.

Formule de Nernst : $E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log[Ag^+] = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log c_{tr} = 0,68 V$.

On a donc une frontière horizontale située à $E = 0,68 V$.

b - Couple $Ag_2O_{(s)}/Ag_{(s)}$.

Demi-équation électronique : $Ag_2O_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- = 2Ag_{(s)} + H_2O_{(l)}$.

Formule de Nernst : $E = E_{Ag_2O/Ag}^0 + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^2 = E_{Ag_2O/Ag}^0 - 0,06pH$ (en V).

On a donc bien une pente de $-0,06 V/u.pH$.

c - On considère la réaction acide base suivante : $Ag_2O_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ = 2Ag_{(aq)}^+ + H_2O_{(l)}$.

On note K° sa constante d'équilibre. On se place sur la frontière entre $Ag_{(aq)}^+$ et $Ag_2O_{(s)}$. Il y a présence du solide, la réaction précédente est donc à l'équilibre, et on a donc $K^\circ = Q_r$. D'où :

$$K^\circ = \frac{[Ag^+]^2}{[H^+]^2} = \frac{c_{tr}^2}{10^{-2pH}} = \frac{10^{-4}}{10^{-16,6}} = 10^{12,6}$$

- 4 - a** - $Al_{(aq)}^{3+}$: n.o. de +III,
 $Al_2O_{3(s)}$: n.o. de +III.
 $Al_{(s)}$: n.o. de 0,

$Al(OH)_{4(aq)}^-$: n.o. de +III.

Pour déterminer la position de gauche à droite des espèces au même n.o., il faut écrire les demi-équations de réaction acide-base.

On a ici :

$- 2Al_{(aq)}^{3+} + 3H_2O_{(l)} = Al_2O_{3(s)} + 6H_{(aq)}^+$, donc $Al_{(aq)}^{3+}$ est la forme acide et $Al_2O_{3(s)}$ la forme basique (il est côté H^+ dans l'équation ci-dessus).

$- Al_2O_{3(s)} + 5H_2O_{(l)} = 2Al(OH)_{4(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+$, donc $Al_2O_{3(s)}$ est la forme acide et $Al(OH)_{4(aq)}^-$ la forme basique (il est côté H^+ dans l'équation ci-dessus).

On a donc, de gauche à droite : $Al_{(aq)}^{3+}$, $Al_2O_{3(s)}$, $Al(OH)_{4(aq)}^-$.

III Application industrielle des diagrammes E-pH : hydrométallurgie du zinc

★ | [●○○]

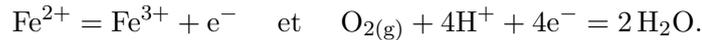
b – Étape de lixiviation acide

- 1 - Il s'agit d'écrire la réaction entre $\text{ZnO}_{(s)}$ et H^+ , qui donne Zn^{2+} . On peut équilibrer si besoin avec H_2O .
On a donc : $\text{ZnO}_{(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

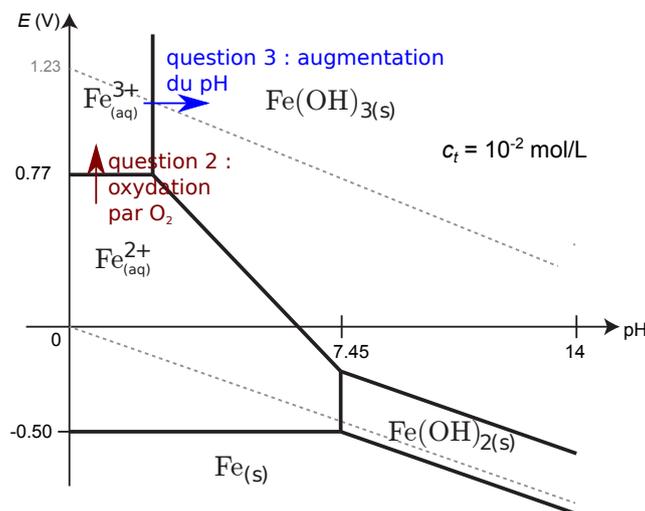
c – Étape de lixiviation neutre : élimination des ions fer

- 2 - On voit sur le diagramme E-pH du fer, superposé à celui de l'eau, que Fe^{2+} et O_2 ont des domaines disjoints. Il vont donc réagir : Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+} , et O_2 est réduit en H_2O .

Demi-équations :

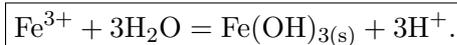


On somme quatre fois la première à la seconde :

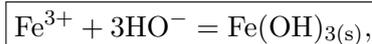


- 3 - Dans le diagramme, on part d'un pH faible tel qu'on est dans le domaine de Fe^{3+} . Puis on augmente le pH jusqu'à 5 : on est alors sorti du domaine de Fe^{3+} pour être dans celui de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

On a donc la réaction acide-base suivante :



On effectue ceci en rendant plus basique la solution, donc en ajoutant HO^- . On peut donc mieux rendre compte de ceci en écrivant la réaction ci-dessus en milieu basique : on ajoute 3HO^- des deux côtés, ce qui à droite élimine les H^+ car on utilise $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$. On a alors :



ce dont on pouvait se douter !

Comment faire pour éliminer facilement le produit de cette réaction ? Contrairement à Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ est un solide. On l'élimine donc en **filtrant** la solution.

d – Étape de cémentation : élimination des autres ions

On suppose pour simplifier que la solution contient encore seulement des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ (impuretés que l'on veut séparer), et les ions $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$.

4 - Le diagramme du cuivre montre que si l'on dépasse un pH d'un peu moins de 7, alors les ions Cu^{2+} deviennent $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, solide facile à éliminer par filtration.

Mais : vers le même pH (à peine plus loin, à pH 7), ceci transforme aussi les ions Zn^{2+} en un hydroxyde solide. La filtration éliminerait donc à la fois le cuivre et le zinc, alors que nous voudrions conserver le zinc.

Il n'est donc pas possible de procéder ainsi.

Remarque : La frontière pour Cu est certes un peu avant celle de pour Zn, mais elle varie aussi en fonction de la concentration de tracé, et la méthode ne serait donc pas fiable.

5 - On introduit $\text{Zn}_{(s)}$ dans la solution. On voit sur les diagrammes que $\text{Zn}_{(s)}$ et Cu^{2+} ont des domaines disjoints : donc ils réagissent.

L'équation de réaction est $\boxed{\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}}$ (obtenue en sommant les deux demi-équations).

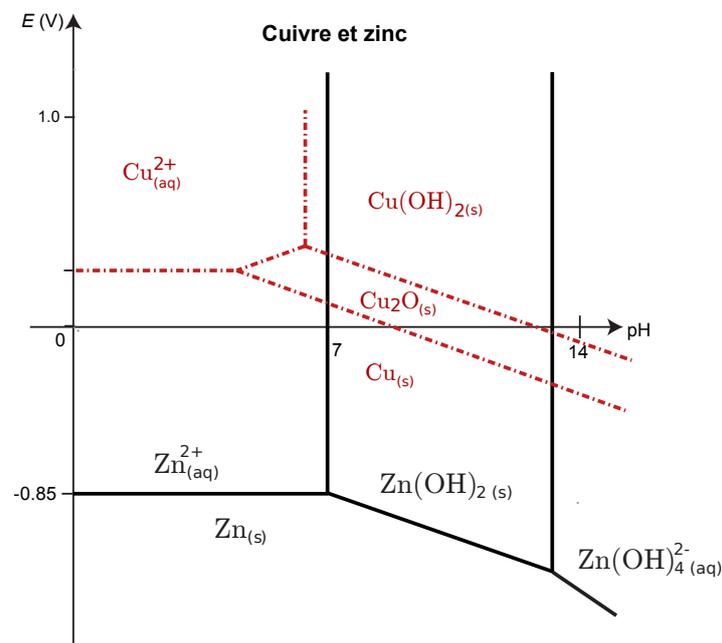
Les ions cuivre sont donc transformés en cuivre solide, qu'il suffit de filtrer.

Remarque : On peut s'étonner du fait qu'il faille introduire du zinc solide dans la solution, alors que l'objectif est justement de produire du zinc solide. Est-ce qu'on ne tourne pas en rond ? Non, car les ions cuivre II sont des impuretés, présentes en faibles concentrations dans le minerai de zinc initial, et il faut donc introduire très peu de zinc solide pour les éliminer par rapport au zinc finalement obtenu.

e – Étape d'électrolyse : réduction du zinc II en zinc métal

6 - On constate que si on porte le potentiel de la solution dans le domaine de $\text{Zn}_{(s)}$ afin de forcer sa formation, donc en dessous de $E = -0,85 \text{ V}$, alors on est aussi dans le domaine où le cuivre le fer sont solides. Ils seraient donc aussi transformés en solide, et impossibles à séparer du zinc solide.

Il faut donc bien réaliser toutes les étapes précédentes.



IV Diagramme du plomb

[●●○]

1 - ★ On détermine le n.o. de l'élément Pb dans chaque espèce, et on les regroupe par même n.o. :

- n.o. = 0 : $\text{Pb}_{(s)}$;
- n.o. = +II : $\text{PbO}_{(s)}$, Pb^{2+} , $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$;
- n.o. = +IV : $\text{PbO}_2_{(s)}$, $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$;
- $\text{Pb}_3\text{O}_4_{(s)}$: $8/3 = 2,67$. (Il y a trois atomes Pb dans la molécule ; un schéma de Lewis montre, avec les règles vues en cours, que deux d'entre eux sont au n.o. +III et un au n.o. +II, d'où un n.o. moyen de $8/3$. Mais ces considérations ne sont pas importantes ici.)

Au sein d'un même n.o., il faut classer les espèces par basicité croissante.

★ n.o. +II : on peut écrire les réactions suivantes :

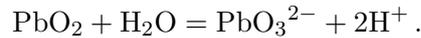


Les bases sont du côté de H^+ .

On a donc un couple acide/base $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}$, et un autre $\text{PbO}/\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$.

On aura donc, dans l'ordre des pH croissants : Pb^{2+} , PbO et $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$.

★ n.o. +IV, on a :

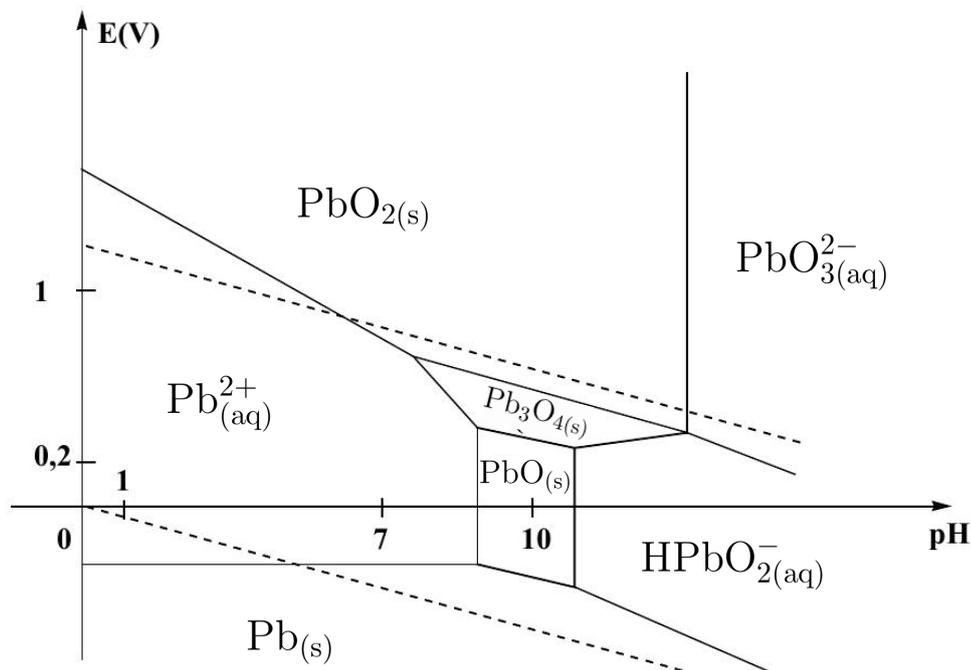
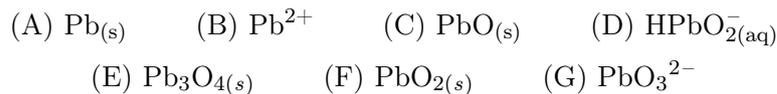


Donc PbO_2 est l'acide, situé à bas pH.

★ On en déduit le diagramme de situation suivant, où $\text{Pb}_3\text{O}_4_{(s)}$ n'est pas représenté :

n.o. = +IV	$\text{PbO}_2 \mid \text{PbO}_3^{2-}$
n.o. = 2,67	$\text{Pb}_3\text{O}_4_{(s)}$
n.o. = +II	$\text{Pb}^{2+} \mid \text{PbO} \mid \text{HPbO}_2^-_{(aq)}$
n.o. = 0	Pb

Et finalement :



2 - Il s'agit d'une frontière redox pour le couple $\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+}$.

Demi-équation :



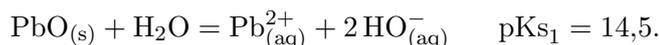
Formule de Nernst :

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \quad \text{soit} \quad E = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ - 0,03 \log c_t - 0,12 \text{ pH}. \quad (2)$$

La pente de la frontière est donc de **-0,12 V/u.pH**.

3 - ★ Frontière acide/base $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}$.

On suit la méthode du cours pour les frontières verticales. Il faut écrire une réaction impliquant ces espèces, dont on connaît la valeur de la constante d'équilibre. Cette réaction est donnée par l'énoncé :



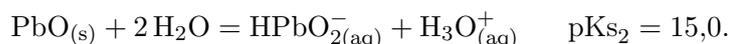
Sur la frontière il y a existence du solide, donc $K_{s1} = Q_r = [\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2$.

Et on a également $[\text{Pb}^{2+}] = c_t$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$. D'où $K_{s1} = c_t \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$

et en prenant le log :

$$-\text{pK}_{s1} = \log c_t - 2\text{pK}_e + 2\text{pH}, \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(-\log c_t + 2\text{pK}_e - \text{pK}_{s1}) = 8,75.}$$

★ Frontière $\text{PbO}_{(s)}/\text{HPbO}_{2(\text{aq})}^-$: même démarche, avec cette fois l'équation



On a

$$[\text{HPbO}_{2(\text{aq})}^-][\text{H}^+] = K_{s2} \quad \text{et} \quad [\text{HPbO}_{2(\text{aq})}^-] = c_t.$$

d'où

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{s2}}{c_t} \quad \text{donc} \quad \log[\text{H}^+] = \log K_{s2} - \log c_t \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH} = \text{pK}_{s2} + \log c_t = 11.}$$

4 - Pour un pH de 7, les domaines de $\text{Pb}_{(s)}$ et de H_2O ont une zone commune : le plomb n'est donc pas attaqué par l'eau.

Il est en revanche attaqué par $\text{O}_{2(g)}$, car les domaines de $\text{Pb}_{(s)}$ et de $\text{O}_{2(g)}$ sont disjoints.

5 - Le plomb solide est oxydé par O_2 , et O_2 est réduit en H_2O .

En quoi le plomb est-il oxydé ? À pH 7, soit en Pb^{2+} , soit en PbO_2 .

On voit qu'à pH 7 Pb^{2+} n'a pas de domaine commun avec O_2 . Le plomb est donc oxydé en PbO_2 .

Les demi-équations redox à considérer sont donc



ce qui donne finalement en sommant

