

LC24: DIAGRAMMES E-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

7 décembre 2017

Boquet Thomas & Lalieu Jonathan

Si un protocole vous demande de sortir un chalumeau, vous ne devriez probablement pas la faire devant un jury d'agreg
MARTIN VÉROT

Prérequis

- Formule de Nerst
- Réaction acide-base
- Réaction d'oxydo-réduction
- Précipitation
- Diagramme de situation, zones de prédominance

Experience

- Réaction des couples du fer avec l'eau.
- Purification d'un mélange de métaux

Bibliographie

- ♣ *L'épreuve orale du capes de chimie*, **Florence Porteu de Buchère** → Utile pour le Diagrammes E-pH du manganèse et du fer.
- ♣ *100 Expériences de chimie chimie générale*, **JFLM** → Expérience avec le diagramme du fer
- ♣ *BUP 770*, → Hydrométallurgie du zinc
- ♣ *Chimie tout-en-1 MPSI-PTSI ou PCSI*, **B.Fosset/Sanz** → Diagramme E-pH du Zinc et du cuivre, tout le cours est dedans

Table des matières

1	Diagramme d'un unique élément	2
1.1	Mise en évidence de la pertinence du diagramme	2
1.2	Lecture d'un diagramme E-pH	3
1.3	Détermination de constantes thermodynamiques	4
1.3.1	Potentiel standard E^0	4
1.3.2	Détermination des Ka et Ks	4
1.4	Stabilité propre d'une espèce	4
2	Superposition de diagrammes	5
2.1	Superposition avec le diagramme de l'eau	5
2.2	Etude du fer en présence de permanganate	6
3	Application à l'hydrométallurgie du Zinc	7
3.1	Élimination du fer	7
3.2	Purification	8

Introduction

Lors de précédentes leçons nous avons étudié séparément les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des espèces. Pour cela on a défini la notion de diagramme de prédominance à une dimension.

Néanmoins pour rendre compte de certaines réactions il faut tenir compte des deux phénomènes de concert, on passe donc à une représentation 2D : Les diagrammes E-pH.

1 Diagramme d'un unique élément



Réaction des couples du fer en fonction du pH

⚡ JFLM, expériences de chimie générale

⊖ 3 min

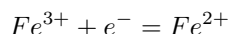
Matériel : Un bécher, un pH metre/conductimetre, electrodes (reference, verre, platine), un adaptateur pour mesurer pH et E en même temps, solution de sel de Mohr, solution de permanganate de potassium, agitateur magnétique, soude 1 M, acide concentré.

1. On part d'une solution de sel de Mohr Fe^{2+} ($\approx 20ml$)
2. On ajoute du MnO_4^- tant qu'il y a décoloration (Attention de ne pas en mettre trop sinon l'excès de permanganate rose va cacher la coloration jaune des ions Fe^{3+} formés)
3. On change le pH jusque $pH > 2$ pour montrer la formation du précipité de $Fe(OH)_2$

Nous allons prendre l'exemple du diagramme potentiel-pH du fer et le développer pour en tirer un maximum d'informations.

1.1 Mise en évidence de la pertinence du diagramme

Prenons d'abord la demi-équation d'oxydo-réduction du fer(III)/fer(II) :

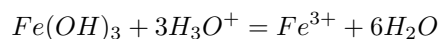


La formule de Nernst nous donne alors, pour les approximations usuelles (température ambiante, activité des espèces en solution égale à la concentration) :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Et ainsi, nous mettons en évidence le fait qu'à un potentiel donné correspond un équilibre entre les ions fer dans notre solution.

De la même façon, si on écrit la demi-équation de dissolution de $Fe(OH)_3$ en milieu acide :



Cette équation est associée à un pK_s de 37,0.

On a donc :

$$10^{-37} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)^3$$

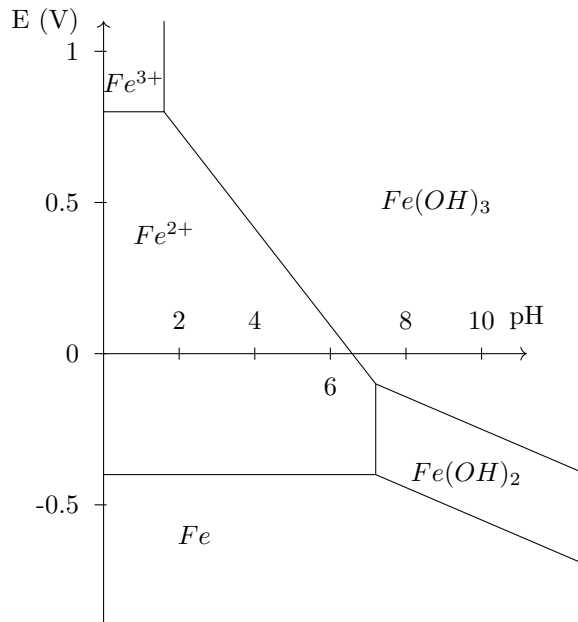
$$pH = 2,33$$

pour une convention d'écriture nous donnant une concentration aux frontières de 0.01 mol.L^{-1} (cette convention nous donne le 10^{-2} , nous le détaillerons juste après). Cette fois-ci, c'est bien la dépendance en pH des quantités de matières à l'équilibre que nous avons mis en évidence : le complexe n'apparaît que pour un pH supérieur à 2,33. Le potentiel n'intervient pas.

Ainsi, les quantités de matière aux équilibres des réactions, qu'elles soient acido-basiques, d'oxydo-réductions, de complexation ou de dissolution, dépendent de ces deux paramètres qui sont le pH et le potentiel. Dessiner un diagramme potentiel-pH pour une espèce permet de prédire les espèces en solution et l'état d'équilibre en fonction des paramètres, ainsi que les réactivités des espèces introduites.

1.2 Lecture d'un diagramme E-pH

Le diagramme potentiel-pH du fer ressemble à ceci :

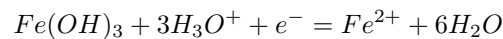


Dans ce diagramme apparaissent cinq espèces : le fer Fe, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les précipités $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$. Ils sont séparés par des frontières. De façon générale, voici ce que l'on peut repérer sur un diagramme potentiel-pH :

- Les espèces sont classées par nombre d'oxydation croissant, de bas en haut :

n.o	pH	
III	$Fe^{3+} (aq)$	$Fe(OH)_3 (s)$
II	$Fe^{2+} (aq)$	$Fe(OH)_2 (s)$
0	$Fe(s)$	

- Ainsi les frontières verticales correspondent à diverses réactions (acido-basiques, précipitation, complexation) qui ne modifient pas le nombre d'oxydation de l'espèce observée. Nous avons déjà détaillé la complexation de Fe^{3+} en $Fe(OH)_3$, par exemple.
- Les frontières horizontales correspondent à des variations du nombre d'oxydation indépendantes du pH (oxydo-réduction ne faisant pas intervenir d'ions H^+ ou OH^-). La frontière entre Fe^{2+} et Fe^{3+} , déjà abordée, en est un exemple.
- Par extension, les frontières obliques correspondent à des réactions changeant de degré d'oxydation d'un élément tout en faisant intervenir des ions H^+ ou OH^- . Si l'on écrit la demi-équation entre le Fer(II) et $Fe(OH)_3$:



La formule de Nernst donne alors :

$$E = E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \log [Fe^{2+}] - 0.18pH$$

La pente est de $\frac{0.06 \cdot \alpha}{n} pH$, avec n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation, et α le nombre stoechiométrique de H^+ dans la demi-équation.

- Il faut se fixer une convention de tracé pour savoir exactement à quoi correspondent les frontières. Pour les espèces en solution, la convention est généralement de considérer qu'à la frontière, les espèces sont à une concentration c_{tra} , dans de nombreux cas on prend $c_{tra} = 10^{-2}$. Pour les gaz, on prend leur pression partielle égale à une valeur fixée, généralement de l'ordre de 1 bar. Pour les frontières avec des solides, elles correspondent en général à la première apparition du précipité/complexe (ou bien sa disparition totale, dans l'autre sens).

1.3 Détermination de constantes thermodynamiques

Lorsque nous prenons un seul élément, le principal intérêt du diagramme est de permettre de retrouver des constantes thermodynamiques.

1.3.1 Potentiel standard E^0

La lecture à pH=0, en tenant compte de la convention d'écriture, du potentiel à une frontière, permet de retrouver le potentiel standard d'un couple. Dans les tables thermodynamiques, les potentiels standards ne sont tabulés que pour les formes libres, par exemple $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$, mais pas pour les espèces complexées. Néanmoins si on reprend la définition du potentiel standard comme étant le potentiel à pH=0 et en extrapolant les courbes pour les différentes frontières on obtient les E^0 des espèces complexées.

1.3.2 Détermination des K_a et K_s

De la même façon, comme nous l'avons vu précédemment, à partir du pH de précipitation ou de complexation d'une espèce, et toujours en tenant compte de la convention de tracé, on peut remonter jusqu'au pKs ou au pKa de l'espèce. Il suffit d'écrire l'équation et de lire sur le diagramme la valeur du pH à la frontière.

1.4 Stabilité propre d'une espèce

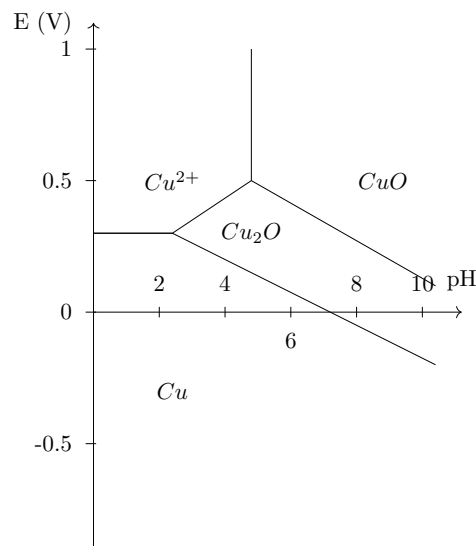


FIGURE 1 – Diagramme du cuivre

Si on observe le diagramme du cuivre on observe l'absence de zone d'existence pour un composé de degré d'oxydation I. En effet il y a dismutation du cuivre.

On a pu, grâce au diagramme E-pH d'une unique espèce, déterminer les zones d'existence/prédominance de ses différentes formes et la valeur de certaines constantes thermodynamiques. Néanmoins l'espèce est rarement seule dans sa phase, il faut donc tenir compte aussi de ces espèces pour déterminer la composition de la solution.

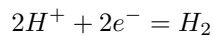
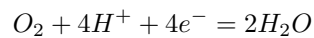
2 Superposition de diagrammes

Ne serait-ce qu'à cause de l'utilisation d'un solvant, en solution nous nous retrouvons toujours avec au moins deux espèces. Le véritable intérêt d'un diagramme potentiel-pH est alors dans la superposition : en superposant deux diagrammes, nous sommes en mesure de déterminer quelles espèces seront stables ensemble, et lesquelles vont réagir ensemble.

2.1 Superposition avec le diagramme de l'eau

Le diagramme de l'eau est le plus communément superposé aux autres, parce que dans la grande majorité des cas on utilise l'eau comme solvant.

Le diagramme de l'eau met en jeu deux couples redox : O_2/H_2O et H^+/H_2 . Si l'on écrit les demies équations et les équations de Nerst associées :



$$E = E_{O_2/H_2O}^0 - 0.06pH$$

$$E = E_{H^+/H_2}^0 - 0.06pH$$

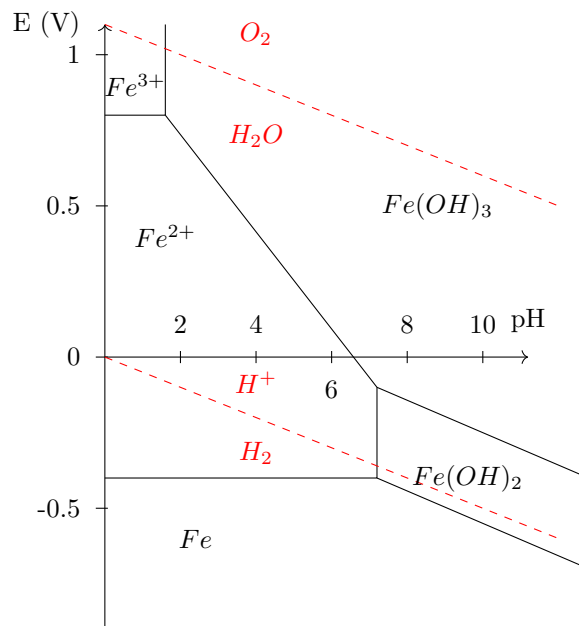


FIGURE 2 – Superposition du diagramme de l'eau et du fer

Si on superpose le diagramme du fer et de l'eau (figure 2) on remarque que :

1. Le fer métal et l'eau ne présentent pas de domaine commun $\Rightarrow$ Le fer réagit avec l'eau pour former les ions Fe^{2+} et cela s'accompagne de dégagement de $H_2(g)$. Ce phénomène étant d'autant plus favorable avec un pH très acide.
2. Le fer II et le dioxygène ne présentent pas de domaine commun $\Rightarrow$ En présence de dioxygène dissout dans l'eau, il y a oxydation des ions Fe^{2+} en ion Fe^{3+} .

Si on fait de même pour le manganèse (figure 3), :

1. Le manganèse sous forme MnO_4^- n'est pas stable dans l'eau, il faut donc préparer fraîchement la solution. En réalité, le diagramme fournit des informations sur les espèces stables thermodynamiquement, mais aucune information sur la cinétique. Celle-ci est tellement lente qu'il est courant de rencontrer du MnO_4^- en solution.
2. En présence de dioxygène dissout dans l'eau, il y a oxydation de $Mn(OH)_2$ en MnO_2 . (Ceci est utilisé pour doser le dioxygène de l'eau par la méthode de Winkler.)

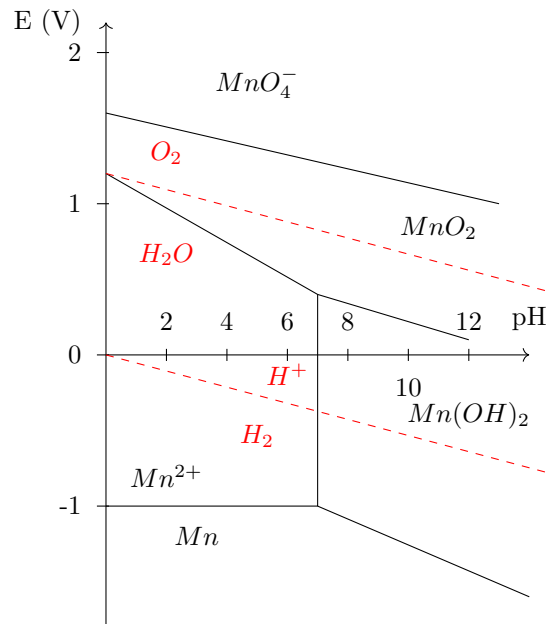


FIGURE 3 – Diagramme du manganèse

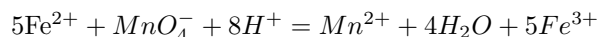
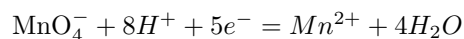
2.2 Etude du fer en présence de permanganate

Si l'on revient sur l'expérience présentée en introduction, on a affirmé qu'on avait oxydé le fer II en fer III avec du permanganate, expliquons comment en superposant les diagrammes :

(Je compte sur vos talents artistiques pour faire ça bien ...)

La superposition de diagrammes a naturellement de véritables applications industrielles. Nous allons nous pencher sur l'hydrométallurgie du zinc, qui utilise des réactions entièrement prévisibles par superpositions de diagrammes E-pH, et qui représente 80% de la production de zinc mondiale.

Si on écrit l'équation entre le permanganate et le fer :



3 Application à l'hydrométallurgie du Zinc

Si certains métaux se trouvent quasi-purs naturellement (or, argent,...on parle de métaux natifs), pour la plupart, comme par exemple pour le zinc, il y a présence de nombreuses impuretés (Cu,Fe,...) à l'extraction. Les industries métallurgiques ont donc recouru à des procédés pour purifier le zinc. L'une de ces méthodes est naturellement basée sur l'utilisation des diagrammes E-pH : l'hydrométallurgie du zinc.

Cette méthode se déroule en 5 étapes : grillage, lixiviation, élimination du fer, purification et électrolyse. Elles ne seront pas toutes détaillées, car seules les étapes d'élimination du fer et de purification sont des applications directes du diagrammes E-pH.

3.1 Élimination du fer

Suite au processus de grillage (on fait tout cramer et cramer=oxyder), on se retrouve avec du zinc sous forme ZnO ainsi que de nombreux autres métaux, que l'on passe en solution dans l'étape de lixiviation (en utilisant un acide).



Élimination du fer dans une solution de métaux.

⚡ BUP 770

⊖ 7 min

Matériel : Agitateur magnétique chauffant, filtre Buchner, trompe à eau, oxyde de zinc, chlorure de fer III, sulfate de cuivre II, pH-mètre/Potentiomètre, électrodes, thermomètre.

1. On va faire un mélange de chlorure de fer, d'oxyde de zinc et de sulfate de cuivre pour simuler le résultat après grillage (cette étape est aussi décrite dans le BUP si vous avez des penchants d'artificier et une cheminée pouvant monter à 950 °C. Mais sinon le labo a des solutions déjà prêtes et c'est très bien. Après c'est un choix personnel hein, vous faites ce que vous voulez. On m'a toujours dit que le jury adorait voir des expériences avec des flammes, et que c'était tout à fait adapté pour des élèves). On n'a pas besoin de réellement contrôler les quantités de métaux que l'on verse, le but c'est qu'il y en ai.
2. On fait chauffer une solution de chlorure de fer et de sulfate de cuivre à 90 °C, et pendant la chauffe on ajoute environ 3 g de sulfate d'ammonium (sans le sulfate d'ammonium, la filtration du fer n'est pas possible). On peut tester la solution avec du thiocyanosulfate : il prend immédiatement une couleur brique, indiquant la présence d'ions fer.
3. On ajoute doucement de l'oxyde de zinc solide, environ 3 g encore. Il faut y aller doucement, le but est d'atteindre un pH d'environ 4,5. Il est important d'utiliser de l'oxyde de zinc et de ne pas dépasser un pH de 5 : un pH plus basique risque de faire précipiter le zinc, ce n'est pas le but, et l'usage d'une autre base risque de vous donner encore un autre précipité qui n'est pas souhaitable (la soude donne $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par exemple).
4. Un précipité rouille persistant apparaît dans la solution précédemment jaune. On le filtre sur Buchner. La solution obtenue est bleue à cause du cuivre (si elle est verte, il reste un peu de fer en suspension). On peut de nouveau tester la solution avec du thiocyanosulfate : aucune couleur rouge n'apparaît, on s'est bien débarrassé du fer.

Si on se place dans la bonne zone de pH, c'est à dire :

- $\text{pH} > 2$ pour éviter que le fer soit sous forme libre
- $\text{pH} < 6.5$ pour éviter que le zinc soit sous forme de précipité

alors on fait précipiter le fer. L'hydroxyde de fer (III) est très difficile à filtrer industriellement, on ajoute donc du sulfate d'ammonium pour former de la jarosite à la place. En filtrant, on récupère notre solution en ayant éliminé toute trace de fer. Il faut ensuite purifier la solution des autres ions métalliques.

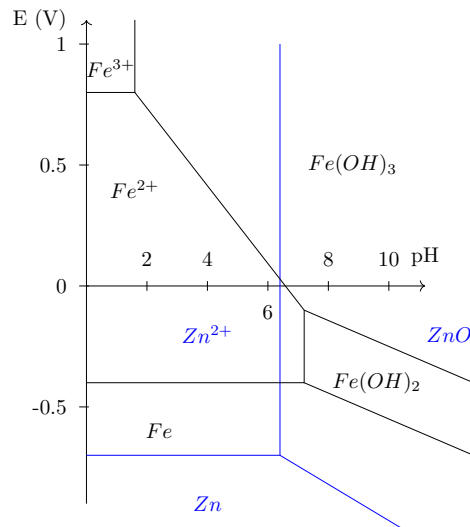


FIGURE 4 – Diagramme du zinc et du fer

3.2 Purification

(Si vraiment il vous reste du temps, cette partie est totalement tampon, c'est sympa)

Dans un contexte industriel, il reste encore de nombreux ions métalliques en solution : Cu, Mg, Co, Ni... À l'exception de Mg, ils partagent une propriété : leur potentiel standard de réaction d'oxydation est plus élevé que celui entre Zn et Zn^{2+} . L'ajout de poudre de zinc dans la solution va donc réduire les ions métalliques sous une forme solide et filtrable, tandis que le zinc ajouté va se dissoudre.

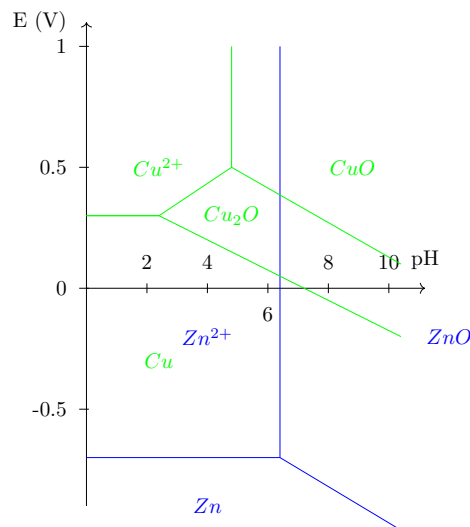


FIGURE 5 – Diagramme du zinc et du cuivre



Élimination du cuivre dans un mélange de Zn^{2+} et Cu^{2+}

⚡ BUP 770

⊖ 3 min

Ajouter de la poudre de zinc à la solution pour réduire les autres ions métalliques (ils vont recouvrir la poudre) puis filtrer sur Buchner. La solution filtrée est décolorée : il n'y a plus de cuivre.

Les seuls ions métalliques encore en solution sont ceux du zinc et de manganèse. Par électrolyse, on peut récupérer le zinc. La solution peut être ré-utilisée pour une nouvelle lixiviation.

Conclusion :

Au travers de cette leçon nous avons vu quelles informations nous pouvions tirer d'un diagramme E-pH pour une "espèce seule" (pKs, pKa ...). Nous avons ensuite vu, en superposant les diagrammes, les réactions possibles (et les conditions nécessaires associées), ainsi que les zones de stabilité thermodynamique. Néanmoins l'étude des diagrammes ne donne aucune information sur la cinétique des réactions mises en jeu, alors qu'elle peut être un facteur déterminant. (La détérioration de MnO_4^- est lente par exemple)

Autres manip/exemples possibles :

1. Manip du dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler
2. On aurait pu parler de la stabilité des ions Cl dans l'eau (vieillessement du javel, formation de Cl_2 ...)
3. Réaction du fer avec le diode au lieu du permanganate (on l'a écartée car I_2 est toxique, et sans réel vraiment avantage par rapport à MnO_4^- à notre connaissance)

Commentaires, opinions (que pensez vous de la moustache de Jonathan ?), petits dessins, notes,...