

LC25 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

6 novembre 2015

"On a beau avoir une santé de fer, on finit toujours par rouiller."

Sophie Michel & Maxime Lombart

JACQUES PRÉVERT

Niveau : Classe préparatoire

Bibliographie

✦ *Chimie tout-en-un PCSI*, **Sanz**
✦ *Chimie PCSI 2013*, **Grécias**
✦ *Chimie PC 2009*, **Grécias**
✦ *Cachau*
✦ *BUP 770*
✦ *Sarrazin*

→ Cours
→ Cours
→ Cours
→ méthode de Winkler
→ Hydrométallurgie de zinc
→ Manip d'intro

Prérequis

- Oxydoréduction
- Réaction acide-base
- Précipitation
- Dosage indirect

Expériences

- ☞ Dosage du dioxygène dissous en solution aqueuse
- ☞ Lixiviation neutre
- ☞ Réaction des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et I_2/I^-

Table des matières

1	Cas d'un seul élément	2
1.1	Lecture d'un diagramme E-pH	2
1.2	Détermination des constantes utiles	3
1.3	Stabilité propre d'une espèce	3
2	Réactivité entre deux éléments	4
2.1	Superposition de diagrammes	4
2.2	Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler	5
2.3	Propriétés hydrométallurgiques	6
3	Application industrielle : Hydrométallurgie du Zinc	7
3.1	Principe de l'hydrométallurgie du zinc	7
3.2	Lixiviation neutre	7

Introduction

Nous avons étudié les réactions chimiques engageant un échange de proton (équilibre acido-basiques) et les réactions chimiques engageant un échange d'électron (équilibre d'oxydoréduction). Nous avons alors introduit la notion de diagramme de prédominance ou d'existence d'une espèce en fonction d'une seule variable.

Mais nous pouvons nous demander quelles sont les limites de ces modèles dans l'étude d'un système engagé à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant réducteur.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à une courte expérience mettant en jeu deux éléments chimiques.



Réaction des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et I^-/I_2

✍ Sarrazin

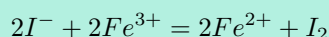
⊖ 5 min

Pour illustrer l'intérêt d'un diagramme E-pH, nous allons faire réagir deux couples dans des conditions différentes, d'abord en milieu acide, puis en milieu basique.

Matériel : Tube à essai, KI à 0.1 mol.L^{-1} , $FeCl_3$ à 0.1 mol.L^{-1} , cyclohexane, soude 1 mol.L^{-1} .

Milieu acide :

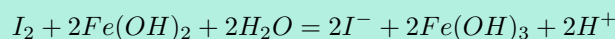
Verser 1 cm^3 de solution $FeCl_3$ et un léger excès de KI dans un tube à essai. Agiter. Une coloration brune caractéristique de la présence de diiode apparaît. La première réaction a lieu :



Ajouter du cyclohexane. Il se forme alors une phase aqueuse contenant le Fe^{2+} et une phase organique contenant le diiode. La phase organique, située au dessus de la phase aqueuse, est de coloration violette, couleur caractéristique de la présence de diiode dans un solvant organique.

Milieu basique :

Ajouter dans la phase aqueuse de la soude. Il se forme un précipité vert, caractéristique de la présence de $Fe(OH)_2$. On agite alors le tube à essai, la phase organique et la phase aqueuse réagissent. On observe que la phase organique se décolore, et un précipité couleur rouille apparaît. Le diiode ont réagit avec le précipité vert suivant la réaction suivante :



Nous avons donc vu que le pH influait fortement les réaction d'oxydoréduction. Nous avons constaté la réduction du diiode en milieu acide, puis son oxydation en milieu basique. Pour interpréter ces résultats nous avons besoin d'un nouveau type de diagramme à 2 dimensions. Il s'agit des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces en fonction du potentiel et du pH de la solution étudiée. L'étude de ce type de diagramme permet de remonter à des données thermodynamiques d'une espèce, mais aussi de prévoir la réactivité de deux espèces dans des conditions données.

1 Cas d'un seul élément

✍ Grécias 2013 (chap 24) et Sanz (chap 16)

A partir d'un diagramme E-pH donné, il est possible de déterminer le domaine d'existence ou de prédominance des divers composés d'un même élément en solution aqueuse. Mais également de retrouver graphiquement toutes les grandeurs standards ($E^0, pK_A, \dots$).

1.1 Lecture d'un diagramme E-pH

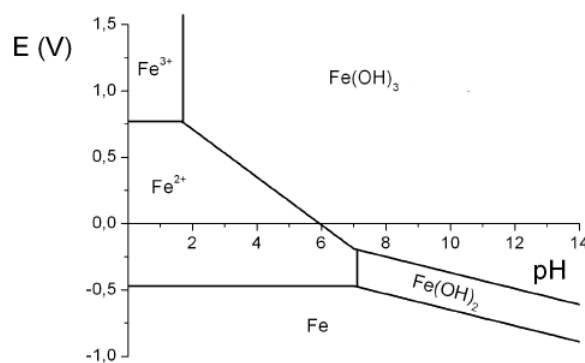
Attribution des domaines : Pour l'élément considéré, il faut classer toutes les espèces étudiées selon le nombre d'oxydation croissant (donc potentiel croissant), puis, pour un même nombre d'oxydation, selon leur faculté à libérer des protons (donc pH croissant).

Zone de stabilité : On parle de domaine de prédominance pour une espèce en solution, et de domaine d'existence pour les précipités et les solides.

Frontière horizontale : Les frontières horizontales représentent une variation de nombre d'oxydation indépendante du pH. Elles correspondent à un équilibre entre la forme réduite et oxydée d'un couple oxydo-réducteur. Par exemple : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

Frontière verticale : Les frontières verticales représentent un équilibre acido-basique ou bien des réactions de précipitation/complexation par modification du pH mais à nombre d'oxydation constant. Par exemple : $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$

Frontière inclinée : Les frontières inclinées correspondent à une réaction d'oxydoréduction (changement de nombre d'oxydation) faisant intervenir des ions H^+ ou OH^- (dépendant donc du pH). Par exemple : $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$
donc d'après la relation de Nernst : $E = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 - 0.03pH$



1.2 Détermination des constantes utiles

Potentiel standard : La détermination du potentiel standard, E^0 , se fait à pH=0. Il ne faut pas oublier de tenir compte de la concentration, c_0 , de tracé. En pratique il suffit de prolonger les droites et de lire leur ordonnée à l'origine. Par exemple : $E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 = -0.05V$

pKa : La lecture du pKa se fait selon les frontières verticales.

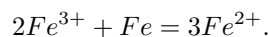
pKs : La détermination des pKs se fait d'après les valeurs de pH d'apparition ou de disparition des précipités en tenant compte de la concentration de tracé.

Par exemple : Le pH d'apparition du $Fe(OH)_2$ est pH=7. De plus $Ks = [Fe^{3+}][OH^-]^2 = c_0(K_e/h)^2$ donc $pKs = 2(pKe - pH) - \log(c_0) = 2 \times (14 - 7) - 1 = 15$

1.3 Stabilité propre d'une espèce

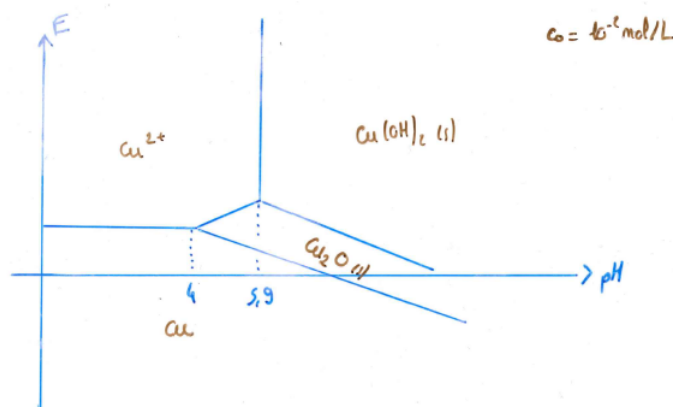
Lors de la lecture d'un diagramme E-pH, il est possible d'observer la stabilité d'un nombre d'oxydation d'un élément. Pour cela, on s'intéresse à la position relative des différentes espèces entre elles. Si deux espèces d'un même élément ont une frontière commune elles seront toutes les deux stables en solution, alors que deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints vont réagir l'une sur l'autre.

Prenons le cas du nombre d'oxydation II du fer, on observe que pour tout pH, la frontière Fe^{III}/Fe^{II} est au dessus de la frontière Fe^{II}/Fe . Ce nombre d'oxydation est donc stable à tout pH. De plus, dans le cas du fer, à pH très acide par exemple, l'ion Fe^{3+} ne peut exister en présence de Fe (car leur domaine sont disjoints) on observe alors une réaction de médiamutation :



Dans le cas du cuivre, on observe qu'il existe aucun domaine de stabilité du nombre d'oxydation I en milieu acide. Il se produit une réaction de dismutation. En effet l'ion Cu^+ est à la fois l'oxydant du couple Cu^+/Cu et le réducteur du couple Cu^{2+}/Cu^+ . En milieu acide, la réaction de dismutation suivante se produit :





On peut maintenant s'intéresser à un exemple de la vie quotidienne, en étudiant la stabilité des espèces contenues dans l'eau de Javel. L'eau de javel est une solution basique de chlore au degrés d'oxydation I et -I. En milieu basique, ces deux nombres d'oxydation ont une frontière commune, ils ne vont donc pas réagir ensemble. Par contre, en milieu suffisamment acide, les chlores I et -I ont des domaines de prédominance disjoints, il vont alors réagir ensemble pour former du dichlore, un gaz toxique. Ce phénomène provoque des accident ménager lorsque l'eau de javel est utilisée en milieu acide.

Nous avons vu que dans le cas d'un seul élément, un diagramme E-pH nous permet de déterminer des constantes thermodynamiques utiles et d'étudier la stabilité d'un nombre d'oxydation. Nous allons maintenant étudier comment ces diagrammes E-pH, nous informent sur la réactivité entre deux éléments en solution.

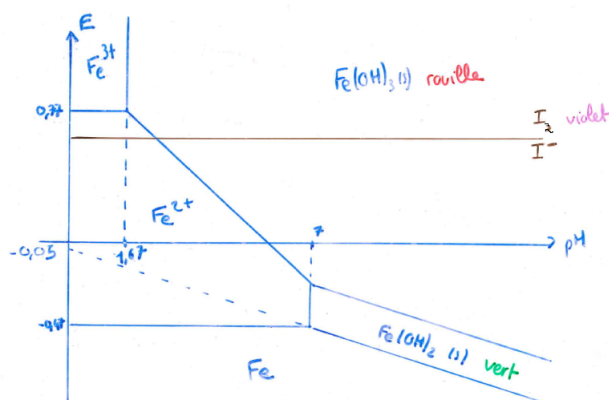
2 Réactivité entre deux éléments

2.1 Superposition de diagrammes

La superposition de deux diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vu **thermodynamique** entre deux éléments. Ces diagrammes ne donnent aucune information sur la cinétique de la réaction. On retrouve la même règle que pour un seul élément :

Deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints réagissent l'une sur l'autre

Retour sur l'expérience d'introduction, en regardant la superposition du diagramme du fer avec celui de l'iode, on remarque qu'en milieu acide, soit pH faible, les domaines de Fe^{3+} et de I^- sont disjoints, la réaction est donc possible. Puis lorsque l'on augmente le pH, à potentiel constant, on forme bien du $Fe(OH)_2$ dont le domaine est disjoint avec celui du diiode. Une nouvelle fois la réaction est thermodynamiquement possible.



- La superposition du diagramme de deux éléments différents permet de comprendre des protocoles de séparation sélective, de titrage indirect.
- La superposition du diagramme de l'eau à celui d'un métal permet de comprendre les "propriétés hydrométallurgiques" de ce métal.

2.2 Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Nous allons maintenant nous intéresser à une méthode, aujourd'hui encore très utilisée, pour analyser les eaux et plus particulièrement pour déterminer la quantité de dioxygène dissous dans celle-ci. La succession des réactions mises en œuvre au cours de ce dosage s'explique en considérant la position relative des différentes espèces sur un diagramme E-pH, pour tous les éléments impliqués



Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

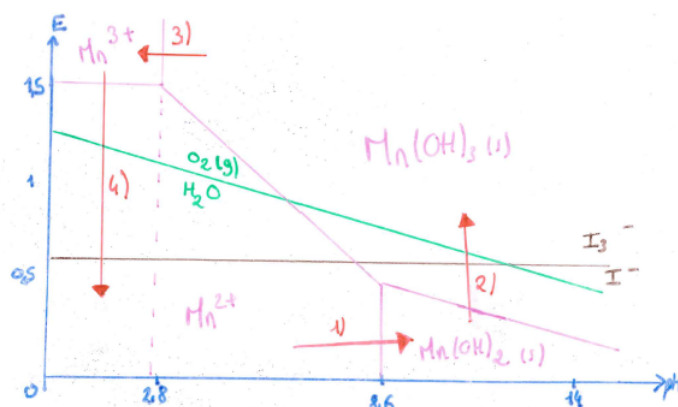
📖 Cachau p413 et Porteu p 245

⌚ 30 min

L'objectif est d'interpréter les différentes étapes du dosage à l'aide des diagrammes potentiel-pH des différents couples en présence.

C'est une expérience assez classique et nous avons réalisé le protocole présent dans le livre "l'épreuve oral du capes de chimie". L'interprétation des différentes étapes est très claire dans le magnifique livre "Des expériences de la famille Red-Ox"

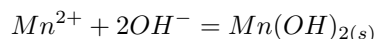
Préparation : Peser un erlenmeyer de 100mL + agitateur magnétique + 0.25g de chlorure de manganèse + bouchon. Le remplir d'eau du robinet jusqu'à une hauteur telle que, une fois bouché, le niveau d'eau affleure le bouchon. (Il faut éviter d'emprisonner de l'air, car le dioxygène présent dans l'air pourrait réagir avec l'hydroxyde de manganèse et fausser la valeur du dosage.) Peser l'erlenmeyer rempli d'eau et en déduire le volume d'eau introduit.



Ce dosage se décompose en plusieurs étapes que nous allons développer une à une.

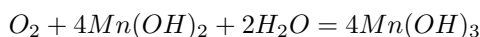
Première étape : introduire des pastilles de sodas. Boucher rapidement. La solution devient marron et trouble. Laisser sous agitation 30 minutes. (Réaction cinétiquement lente car les concentrations sont faibles.)

Lors du mélange de chlorure de manganèse (II) et des ions hydroxydes, on assiste à la formation de solide dans le milieu :



Le dioxygène présent dans l'eau va alors réagir avec ce solide. En effet les différents couples mis en jeu sont : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$. La position des frontières des deux couples montre que la réaction est thermodynamiquement possible. (les espèces ont des domaines de stabilité disjoints.)

Les deux demi-équations sont : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. On a donc la réaction suivante :

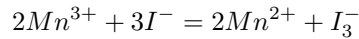


On observe, après agitation, un précipité brun d'hydroxyde de manganèse(III).

Deuxième étape : Verser alors rapidement la solution précédente dans un erlenmeyer de 250 mL contenant environ 20mL d'acide sulfurique à 1 mol/L et environ 1g de KI. Homogénéiser. Le précipité marron disparaît et la solution prend la teinte jaune caractéristique des solutions aqueuses de diiode en milieu iodure.

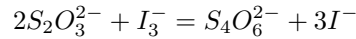
Par retour en milieu acide, il y a dissolution du précipité sous forme d'ions Mn^{3+} ($\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Mn}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$). On est donc en présence des ions Mn^{3+} et des ions I^- . Cette réaction est favorable thermodynamiquement.

Les deux demi-équations sont : $I_3^- + 2e^- = 3I^-$ et $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$. On a donc la réaction suivante :



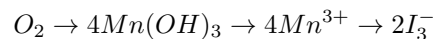
Troisième étape : Titrer à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium à 0.01 mol.L^{-1} . Ajouter un peu d'empois d'amidon peu avant l'équivalence (la disparition de la couleur bleu du complexe iode-amidon est plus nette), et noter la valeur du volume équivalent correspondant à la disparition de la teinte bleue alors obtenue.

L'équation support du titrage est :



On trouve expérimentalement $V_{eq} = \dots \text{ mL}$

Analyse des résultats : On peut considérer l'enchaînement de réactions suivant :



On en déduit donc que $n_{O_2} = n_{I_3^-}/2$

Or à l'équivalence du dosage on a : $n_{I_3^-} = n_{S_2O_3^{2-}}/2$

On a donc : $[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{4V_{eau}}$

Et ainsi $C_{O_2m} = [O_2] \cdot M_{O_2} = \dots \text{ g/L}$

Calculons l'incertitude sur cette mesure. Les différentes sources d'incertitude sont :

- l'incertitude sur $[S_2O_3^{2-}]$: $\Delta[S_2O_3^{2-}] = 0.01 \text{ mol/l}$
- l'incertitude sur le volume équivalent :
 incertitude sur la lecture : $\Delta V_{lecture} = 0.05/\sqrt{3} = 0.03 \text{ mL}$
 incertitude sur la burette : $\Delta V_{burette} = 0.05/\sqrt{3} = 0.03 \text{ mL}$
 incertitude sur la méthode de détection de l'équivalence : $\Delta V_{méthode} = 0.05 \text{ mL}$ donc comme les incertitudes sont indépendantes : $\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{burette})^2 + (\Delta V_{méthode})^2} = 0.7 \text{ mL}$
- l'incertitude sur le volume d'eau : $\Delta V_{eau} = 2 \text{ mL}$

on a donc : $\frac{\Delta C_{O_2m}}{C_{O_2m}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta[S_2O_3^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eau}}{V_{eau}}\right)^2} = \dots$

Ainsi : $C_{O_2m} = \dots \pm \dots \text{ g/L}$

Nous pouvons donc analyser l'eau du robinet, en le comparant la concentration massique de dioxygène dissous au tableau suivant :

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
O ₂ dissous en mg.L ⁻¹	>7	5 à 7	3 à 5	<3

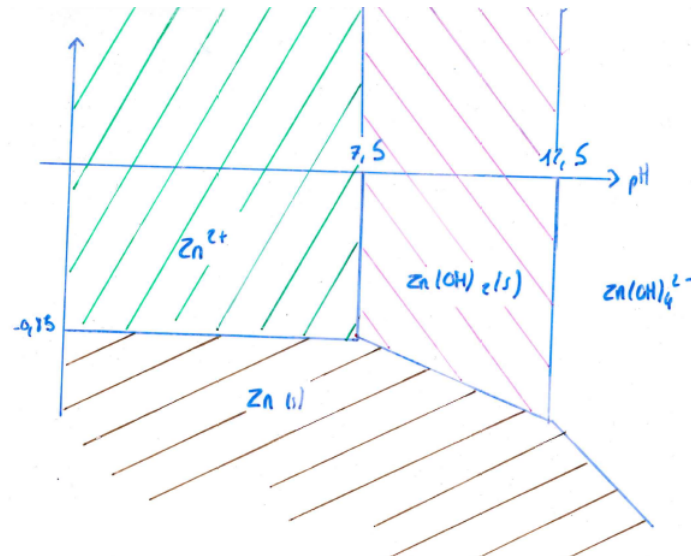
2.3 Propriétés hydrométallurgiques

Lorsqu'on superpose le diagramme d'un métal à celui de l'eau, on peut savoir si les deux espèces sont susceptibles de réagir ensemble du point de vu thermodynamique. Si le domaine du métal est extérieur au domaine de stabilité de l'eau, le métal peut être attaqué, il s'agit du phénomène de corrosion.

On peut alors distinguer trois domaines dans le diagramme E-pH d'un métal :

- domaine d'immunité : domaine de stabilité thermodynamique du métal.
- domaine de corrosion : domaine où le métal est oxydé en une forme soluble.
- domaine de passivité : domaine où le métal est oxydé sous forme solide.

Prenons l'exemple du cuivre, le cuivre a un domaine commun avec l'eau, on n'observera jamais de corrosion du cuivre. Il s'agit d'un métal noble. Au contraire le zinc, lui, a un domaine disjoint avec l'eau, on peut alors définir pour un pH acide un domaine de corrosion, et pour un pH basique, le zinc peut être passivé par une couche de $Zn(OH)_2$.



3 Application industrielle : Hydrométallurgie du Zinc

➤ BUP 770 et Grécias 2009 (chap 21)

Il existe deux méthodes pour extraire un métal d'un minerai, la pyrométallurgie (20% de la production mondiale de zinc) et l'hydrométallurgie (80% de la production mondiale du zinc). Cette dernière nécessite moins d'énergie et permet d'atteindre une pureté finale de 99.995%. C'est cette méthode que nous allons étudier aujourd'hui.

3.1 Principe de l'hydrométallurgie du zinc

Intéressons nous à la métallurgie du zinc qui se fait à partir de la calcine (mélange d'oxyde de zinc et de divers autres oxydes) obtenue lors du grillage de la blende ZnS . Le grillage de la blende est commune au deux types de métallurgie. Cette métallurgie est effectuée en solution aqueuse et se déroule en quatre étapes successives :

- **la lixiviation acide** : attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, (généralement acide ou alcaline) conduisant à sa solubilisation. Ici, on attaque la calcine pour former des ions Zn^{2+} par la réaction suivante $ZnO_{(s)} + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$, mais au cours de ce traitement les impuretés du minerai sont aussi solubilisées sous formes cationiques : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...
- **la lixiviation neutre** : précipitation des ions fer(III) sous forme de $Fe(OH)_3$, puis filtration.
- **la cémentation** : réduction des cations métallique par un métal, puis filtration. $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$
- **l'électrolyse** : transformation de Zn^{2+} en Zn par électrolyse.

Dans la suite, nous allons illustrer l'utilisation des diagrammes E-pH sur une des étapes qui est la lixiviation neutre.

remarque : il est possible de détailler plus au moins d'étapes suivant le temps restant, c'est donc plutôt pratique d'étudier l'hydrométallurgie en dernière partie.

3.2 Lixiviation neutre

L'objectif de cette étape est d'éliminer les cations métalliques du fer contenus dans la solution.

Lorsque l'on superpose les diagrammes potentiel-pH du zinc et du fer, on constate dans un premier temps que quelque soit le pH, le zinc est plus réducteur que le fer. Il est donc impossible de préparer le métal de zinc par réduction

de Zn^{2+} en présence d'impuretés tels que les ions métalliques du fer.



Elimination des ions fer (III)

⚡ BUP 770 p111

⊖ 20 min

L'objectif est de faire précipiter les ions fer (III) afin de pouvoir les éliminer par filtration.

Matériel : bécher de 100 mL, filtre Buchner, thermomètre, agitateur magnétique, balance, pH-mètre ou papier pH, bec Bunsen, tube à essais, oxyde de zinc solide (ZnO), sulfate d'ammonium $((NH_4)_2SO_4)$ solide, solution aqueuse de thiocyanate de potassium ($KSCN$) à 0.02 mol.L^{-1}

Première étape : la présence, dans la solution, des ions fer (III) est mise en évidence par l'ajout d'ions thiocyanate, dans un tube à essais, sur quelques mL de prélèvement. Il y a formation d'un complexe rouge caractéristique des ions fer (III).

Deuxième étape : on ajoute 3.5g de sulfate d'ammonium à la solution obtenue après lixiviation, puis on chauffe la solution à 90° afin de former la jarosite. Lors du chauffage, on ajoute de l'oxyde de zinc (environ 3g) afin d'augmenter le pH et atteindre 4.5 à 5. A pH=5, il y a précipitation des ion fer(III) en $Fe(OH)_3$. Il faut faire attention à ne pas dépasser pH=5 pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc (si besoin ajouter de l'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1}). Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît. Après filtration la jarosite est éliminée, la solution obtenue est bleue.

Troisième étape : un test à l'aide d'ions thiocyanate montre l'absence, dans la solution, des ions fer (III).

La solution est traitée par un oxydant de façon à oxyder tout le fer en Fe^{3+} . Lorsque le pH augmente par ajout d'oxyde de zinc, le diagramme nous montre que pour un certain pH, les ions Fe^{3+} vont précipiter sous forme de $Fe(OH)_3$ alors que les ions Zn^{2+} vont rester en solution. Il suffit alors d'éliminer le précipité par filtration.

Cependant, l'hydroxyde de fer (III) est très difficile, voire impossible à filtrer industriellement. Pour résoudre cette difficulté, on utilise un procédé dit "à la jarosite". Le principe est de faire précipité Fe^{3+} sous forme de jarosite qui est plus facilement filtrable. Pour cela on ajoute préalablement du sulfate d'ammonium, on forme alors le précipité de jarosite de formule : $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2$ ($4SO_4^{2-} + 6Fe^{3+} + 2NH_4^+ + 6H_2O \rightarrow Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2 + 12H^+$)

Conclusion

Les diagrammes potentiel-pH nous informent sur la stabilité des différentes espèces, nous permet de remonter aux grandeurs thermodynamique et aussi de prévoir les réactions thermodynamiquement possibles entre deux espèces. L'utilisation de ces diagrammes est multiple et concerne une vaste gamme de domaines, aussi bien industrielle (métallurgie) qu'analytique (dosage d'eau du robinet).

Ce type de diagramme se généralise à d'autre type de réaction, c'est le cas des diagrammes potentiel-pL, qui font le lien entre l'oxydation et la complexation.

Cependant il faut faire attention au fait que les diagrammes potentiel-pH nous informe uniquement sur le caractère thermodynamique des réactions et non sur leurs cinétiques. La cinétique rend certaine transformation impossible, il faudra alors étudier la cinétique des réactions d'oxydation à l'aide de courbes intensité-potentiel.

remarque : Pour cette leçon, je vous conseille de tracer tous vos diagrammes à la même échelle pour pouvoir les superposer facilement et à tout moment.

Remarques et commentaires :