

LC30 : Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue).

Nicolas Vitrant et Selim Touati

11/02/2014

Bibliographie

- Tec&Doc Pc-Pc* (Grécias)
- JFLM1 (Méthode de Winkler, p77)
- Mesplède Chimie générale et analytique (diagramme du manganèse, manip 45)

Prérequis

- Oxydoréduction
- Réactions acido-basiques
- Loi de Nernst
- Dosage indirect
- Diagrammes de prédominance

Contents

1	Principe et utilisation	2
1.1	Diagramme d'un élément: exemple du Manganèse	2
1.2	Diagramme de l'eau	3
1.3	Superposition de diagrammes	4
2	Application au contrôle de qualité de l'eau, méthode de Winkler	5
2.1	Réduction de l'oxygène	5
2.2	Arrêt de la réaction	5
2.3	Dosage iodométrique	6
3	Hydrométallurgie du zinc	6
3.1	Lixiviation	6
3.2	Précipitation du fer	7

Introduction

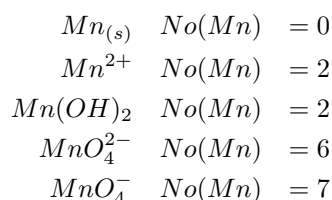
Nous avons abordé dans les leçons précédentes la notion de diagramme de prédominance d'espèces chimiques, dans le cas d'équilibres acido-basiques ou dans celui de réactions d'oxydoréductions. Cependant, dans de nombreux cas, les espèces mises en jeu peuvent avoir à la fois des propriétés électrochimiques et acido-basiques.

Nous allons introduire dans cette leçon la notion de diagramme potentiel-pH, et présenter quelques-unes de leurs utilisations pratiques. La construction théorique de ces diagrammes ne sera pas abordée, afin de se concentrer sur leurs applications expérimentales.

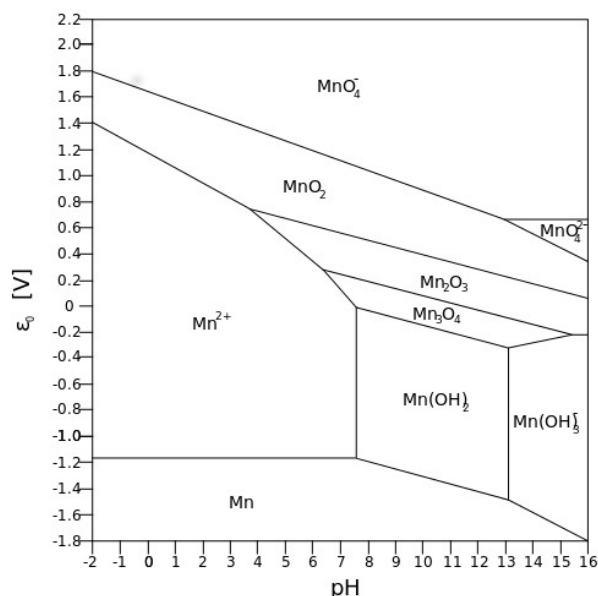
1 Principe et utilisation

1.1 Diagramme d'un élément: exemple du Manganèse

On va se baser sur l'exemple du manganèse. L'élément manganèse peut exister sous de nombreuses formes en fonction du potentiel (couples rédox associés) et du pH (formes acido-basiques). Les espèces où le manganèse possède un degré d'oxydation différent pourront réagir entre elles par des réactions d'oxydoréductions (échange d'électrons) et celles qui possèdent le même degré d'oxydation réagissent par voie acido-basiques. On ne considérera que les espèces suivantes :



On rappelle que l'allure d'un diagramme E-pH (positions des frontières) dépend des concentrations choisies. Il faut donc préciser les conventions de tracé. Ici, on travaille avec une concentration totale en élément Mn de $10^{-1} mol.L^{-1}$.



On a alors les domaines de stabilités thermodynamiques (de prédominance pour les espèces en solution et d'existences pour les solides) des espèces considérées en fonction du potentiel ET du pH en même temps. Cela nous permet de savoir quelle espèce est effectivement présente dans une solution si on connaît le potentiel (E) et le pH.

manip 1 :

Dans deux tubes à essais, on introduit quelques millilitres de Permanganate de Potassium (K^+ , MnO_4^-). Le premier est acidifié à l'aide d'une solution concentrée d'acide sulfurique (attention, l'acide chlorhydrique ne peut pas être utilisé ici, l'ion Cl^- réagissant comme réducteur avec MnO_4^-), et le second rendu basique avec de la soude concentrée. On introduit alors dans les deux tubes à essais de l'éthanol pur, jouant le rôle de réducteur.

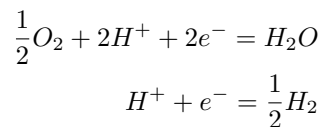
On observe alors :

- **tube 1 :** La coloration de la solution disparaît, on a formé la forme Mn^{2+}
- **tube 2 :** La solution se colore en vert (MnO_4^{2-}), puis on observe la formation d'un précipité marron ($Mn(OH)_2$).

Il est ainsi possible, en jouant sur le pH (ajout d'espèce acido-basique) et sur le potentiel (ajout d'espèces rédox) d'une solution, de choisir la zone de travail sur le diagramme de prédominance d'un élément, et donc d'obtenir l'espèce désirée.

1.2 Diagramme de l'eau

L'eau intervient dans deux couples Rédox différents: O_2/H_2O et H_2O/H_2 . L'eau est à la fois oxydant et réducteur. Les demi-équations associées à ces couples sont respectivement:

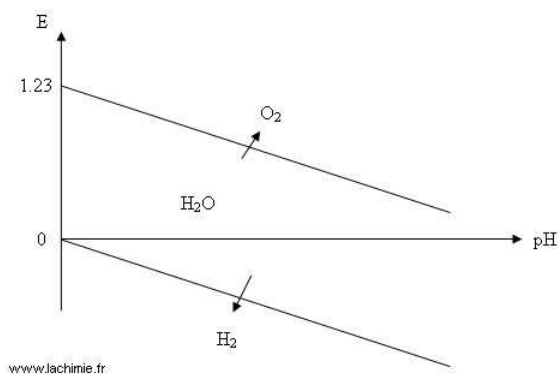


En écrivant la loi de Nernst pour ces deux couples, on a :

$$E = E^0(O_2/H_2O) + 0.06\log([H^+]^2 P_{O_2}) = 1.23 - 0.06pH$$

$$E = E^0(H_2O/H_2) + 0.06\log([H^+]/P_{H_2}) = -0.06pH$$

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est alors :



1.3 Superposition de diagrammes

Il est alors possible de superposer les diagrammes de deux éléments pour déterminer les réactions acido-basiques et d'oxydoréductions thermodynamiquement favorables.

Ainsi si les domaines de prédominance de deux espèces sont disjoint, celles-ci ne peuvent pas coexister en solution à l'équilibre. Par exemple, le domaine d'existence du fer solide est disjoint de celui de l'eau : le fer et l'eau ne peuvent pas coexister à l'équilibre, et le fer sera oxydé par l'eau pour former de l'oxyde de fer et de l'hydrogène.

manip 2 :

On place un clou en fer dans un bécquer d'eau acidifiée. On observe alors un dégagement gazeux à la surface du clou, signe de l'oxydation du fer et de la formation de dihydrogène.

remarque :

L'étude des diagrammes potentiel-pH ne fournit d'information que sur l'aspect thermodynamique des réactions, mais ne donne aucun renseignement sur la cinétique de celles-ci. Ainsi, à pH neutre, le fer n'est pas stable non plus dans l'eau, mais la réaction est très lente et ne peut être observée dans ces conditions.

2 Application au contrôle de qualité de l'eau, méthode de Winkler

(JFLM1 p.77)

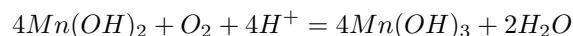
Une application possible des diagrammes E-pH est de contrôler la qualité de l'eau par la méthode de Winkler. Il s'agit de doser le dioxygène dissout dans l'eau par iodométrie. En effet, le dioxygène dissout est en permanence consommé par les systèmes biologiques présents dans l'eau et connaître la quantité de dioxygène dissout nous renseigne sur la quantité de bactérie présente dans l'eau, et donc sur la qualité de celle-ci.

2.1 Réduction de l'oxygène

On cherche à réduire l'oxygène dissout dans l'eau, afin d'en connaître la concentration. Seul l'oxygène dissout doit réagir, aussi faut-il faire attention à ne effectuer la réaction en contact avec l'air.

étape 1 : On introduit $\approx 700\text{mg}$ de soude et 2g de chlorure de manganèse dans un erlenmeyer de 250mL , remplis à ras-bord. On bouche rapidement l'erlenmeyer, afin de limiter la réaction avec l'air, puis on laisse la réaction s'effectuer sous agitation pendant environ 30 minutes.

Le manganèse est alors sous la forme $Mn(OH)_2$ (milieu basique), et réagit avec l'oxygène selon la réaction d'équation :



Le manganèse est introduit en large excès, pour que le réactif limitant soit bien l'oxygène (que l'on cherche à doser). Cette étape a été réalisée en préparation.

2.2 Arrêt de la réaction

On cherche maintenant à déterminer la concentration en manganèse de degrés d'oxydation 3. Cependant, si on ouvre l'erlenmeyer, le $Mn(II)$ introduit en excès réagira avec l'oxygène de l'air, et faussera le dosage.

La solution consiste alors à se placer en milieu acide, afin de déplacer le potentiel de réduction de $Mn(II)$ dans une zone où il ne réagira plus avec l'oxygène.

étape 2: On introduit rapidement dans l'erlenmeyer de l'acide sulfurique à 9molL^{-1} .

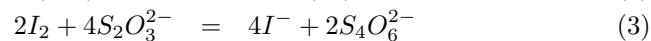
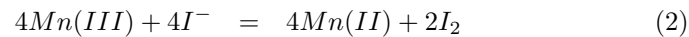
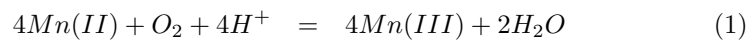
Cette étape doit être effectuée le plus rapidement possible afin de faire réagir un minimum de dioxygène de l'air. Une fois cette étape effectuée, l'oxygène ne peut plus réagir et nous pouvons travailler à l'air libre.

2.3 Dosage iodométrique

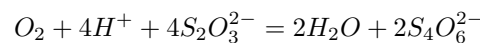
Le dosage de l'iode est une technique très courante en électrochimie, en particulier grâce au thiodène servant d'indicateur coloré pour l'équivalence. Nous allons donc réduire tout le $Mn(III)$ formé par des ions I^- , puis doser le I_2 formé.

étape 3 : On introduit en excès (3g) du iodure de potassium dans la solution, dont la coloration brune disparaît. On effectue alors le dosage d'un volume $V_0 = 50mL$ de la solution par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_{thio} = 0.010molL^{-1}$, en présence de thiodène.

Finalement, les réactions des différentes étapes ont pour équations :



d'où une équation-bilan globale :



En notant V_e le volume versé à l'équivalence, on remonte alors à la masse d'oxygène par unité de volume initialement dissout dans l'eau par :

$$m_{O_2} = M_{O_2} \frac{V_e c_{thio}}{4V_0}$$

On évalue alors la qualité de l'eau :

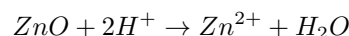
- $m_{O_2} > 7mgL^{-1} \mapsto$ eau de très bonne qualité
- m_{O_2} entre 5 et $7mgL^{-1} \mapsto$ eau potable
- $m_{O_2} < 5mgL^{-1} \mapsto$ eau non potable

3 Hydrométallurgie du zinc

Une application importante des diagrammes potentiel-pH est la préparation et la purification d'espèces métalliques. Nous allons maintenant illustrer ceci en étudiant certaines étapes du procédé de production de zinc.

3.1 Lixiviation

L'objectif de cette étape est d'extraire le zinc de la calcine, initialement sous forme d'oxyde de zinc, et de l'obtenir sous forme de cations métalliques Zn^{2+} . Pour cela, la réaction utilisée a pour équation :



étape 1 : On dissout 2g de calcine reconstituée dans 40mL d'eau acidifié par une solution d'acide sulfurique concentrée. On filtre alors la solution obtenue sur Buchner, et récupération du filtrat.

3.2 Précipitation du fer

Les minerais de zinc contiennent cependant de nombreuses espèces chimiques, dont des oxydes de fer, qui se retrouve en phase aqueuse sous forme de cations Fe^{2+} et Fe^{3+} après l'étape de lixiviation acide réalisée précédemment.

Afin d'obtenir un métal pur, il est nécessaire d'éliminer ces cations de la solutions avant l'étape d'électrolyse. La superposition des diagrammes potentiel-pH du zinc et du fer fait apparaître un domaine où le zinc est sous forme ionique, tandis que les ions Fe^{3+} précipite en oxyde de fer $Fe(OH)_3$.

Il n'est pas possible de faire la même chose avec les ions Fe^{2+} : le procédé d'élimination du fer s'effectue donc en deux étapes.

- Dans un premier temps, il faut oxyder les ions Fe^{2+} en Fe^{3+}
- Ensuite, il faut se placer dans un domaine de pH permettant l'existence de zn^{2+} et la précipitation de $Fe(OH)_3$.

Cette méthode n'est cependant pas utilisable en pratique, car l'hydroxyde de fer III $Fe(OH)_3$ n'est pas facilement séparable de la solution.

Une fois la solution de Zn^{2+} obtenue, il ne reste qu'à électrolyser la solution pour obtenir le zinc métallique.

4 Conclusion

Finalement, s'il n'apporte aucune information nouvelle par rapport à la loi de Nernst, nous avons vu dans cette leçon que l'utilisation de diagrammes potentiel-pH permet de repérer rapidement la stabilités simultanée de différentes espèces, ainsi que les réactions possibles entre celles-ci.

Ces diagrammes ne fournissent cependant d'information que sur l'état du système à l'équilibre thermodynamique, et aucun renseignement sur la cinétique des réactions. Ainsi, de nombreuses réactions semble possible thermodynamiquement, mais ne s'effectuent pas dans la réalité en raison de vitesse de réaction beaucoup trop faible (par exemple l'oxydation du fer dans l'eau à pH neutre). L'étude de la cinétique des réaction d'oxydoréductions conduit à l'élaboration de diagrammes intensité-potentiel, que nous étudierons dans une prochaine leçon.