

LC23 DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

22 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : MPSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH	
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH. Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données. Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↻ *L'oxydo-réduction*, Sarrazin¹ → Intro
- ↻ *J'intègre MPSI*, Fosset → Cours
- ↻ *Electrochimie : des concepts aux applications*, Mio- → bonne base
- ↻ **BUP 770** → pour l'hydrometallurgie

Prérequis



Expériences



Table des matières

1 Diagramme potentiel pH d'un élément	2
1.1 Lecture du diagramme	2
1.2 Utilisation des frontières	3
1.3 Stabilité d'un degré d'oxydation	3
2 Mélange de deux espèces	4
2.1 Corrosion	4
2.2 Retour sur l'exemple introductif	5
3 Application : l'hydrometallurgie	7
3.1 •	7
3.2 •	7

Introduction

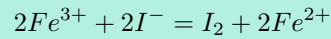
On a déjà parlé de réactions acido-basique et d'oxydo-réduction. Dans les deux cas, nous avons parlé de domaine de prédominance en 1D. En combinant les deux, on peut donc imaginer qu'il est possible de représenter des domaines de prédominance en 2D. On peut voir l'importance de tels graphiques avec la manip suivante :

Réaction F(II)/Fe(III) avec iode

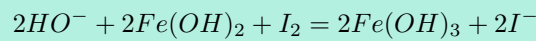
☞ Sarrazin p127

⊖

En milieu acide :



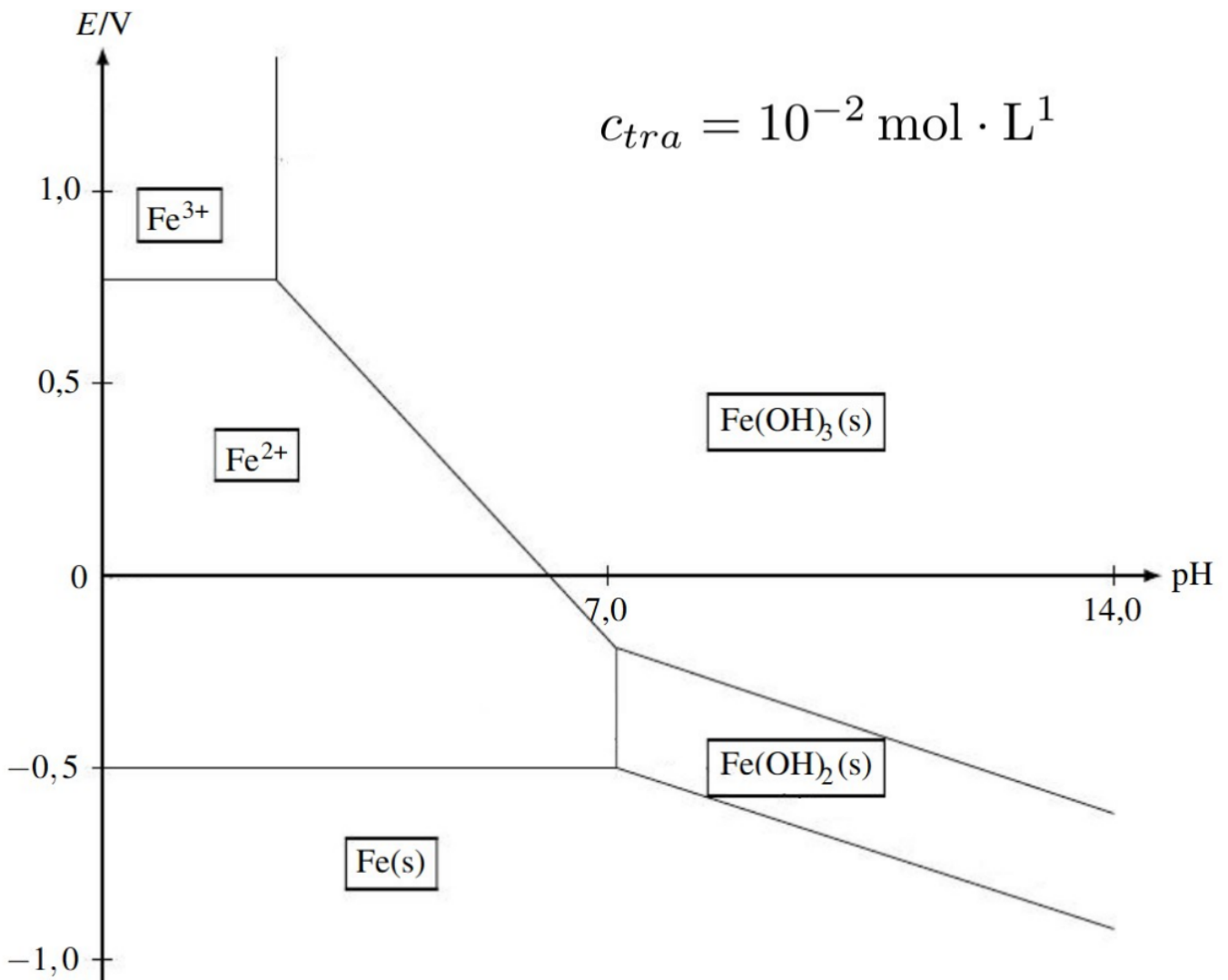
Donc on voit la couleur de I_2 . Mais en milieu basique :



Changement de couleur !

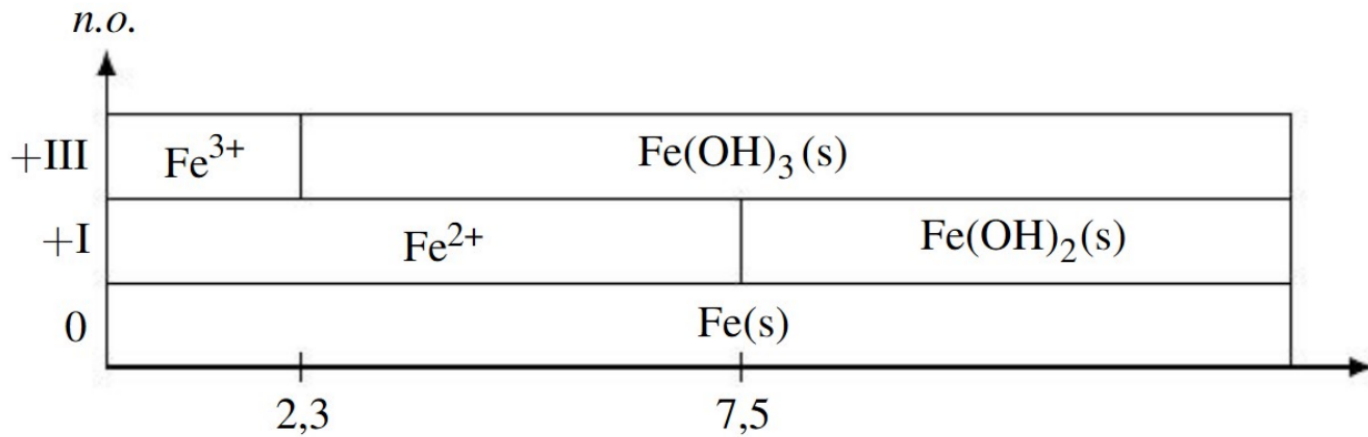
1 Diagramme potentiel pH d'un élément

1.1 Lecture du diagramme



Extrait de *Chimie tout-en-un MPSI*, Dunod

- Attribution des domaines : on classe les nombres d'oxydation en haut de bas (des potentiels les plus élevés aux potentiels les plus faibles). A nombre d'oxydation constant, on classe l'espèce la plus basique à gauche



- Les zones de solides sont des zones d'existence (apparition du premier cristal à la frontière). Pour les ions, ce sont des domaines de prédominance
- Pour ce qui est des conditions à la frontière il en existe trois types, mais nous nous intéresserons au cas où toutes les concentrations sont les mêmes.
- On remarque que si on met du Fer(III) avec du Fer (O) on a une réaction ! Ça s'appelle une **médiamution** : réaction d'oxydoréduction entre deux éléments de n.o. différents pour donner un nouvel élément de n.o. intermédiaire

1.2 Utilisation des frontières

Une fois que l'on a un diagramme, on peut facilement retrouver diverses informations. On peut :

- Retrouver le potentiel thermodynamique du couple Fe^{+3}/Fe^{2+} . Pour cela, on se place à la frontière. La formule de Nernst nous indique directement que l'on est au potentiel thermo donc on trouve $E^o(Fe^{+3}/Fe^{2+}) \approx 0.75V$ (c'est 0.77V).
- Retrouver le pKs de $Fe(OH)_3$. Pour cela, on se place à la frontière car c'est là qu'apparaît le premier solide. On a alors :

$$K_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-2.33}} \right)^3 = 10^{-37}$$

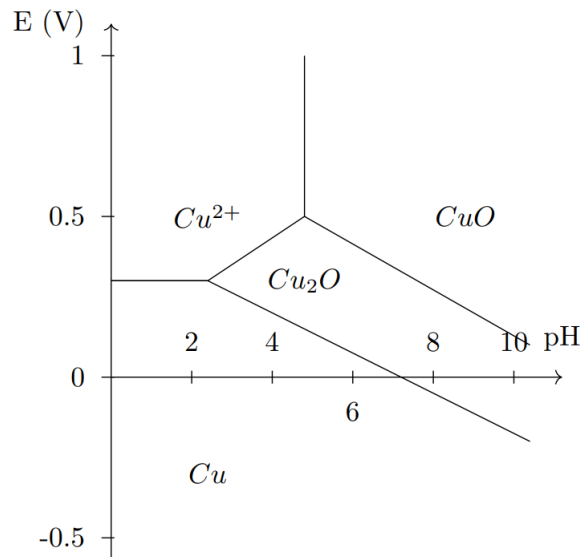
Donc on trouve pKs=37, ce qui est attendu.

- On peut faire de même pour trouver le pKa de $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$
- On peut aussi retrouver la pente d'une frontière. Prenons l'exemple de la frontière $Fe/Fe(OH)_2$. La réaction entre les deux s'écrit $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$. La relation de Nernst donne donc :

$$E = E^o - 0.03pH$$

1.3 Stabilité d'un degré d'oxydation

On voit sur le diagramme du fer que peu importe le pH que l'on choisit, on peut trouver un potentiel tel que l'on ait un des degrés d'oxydation possible. Regardons maintenant le cas du cuivre :

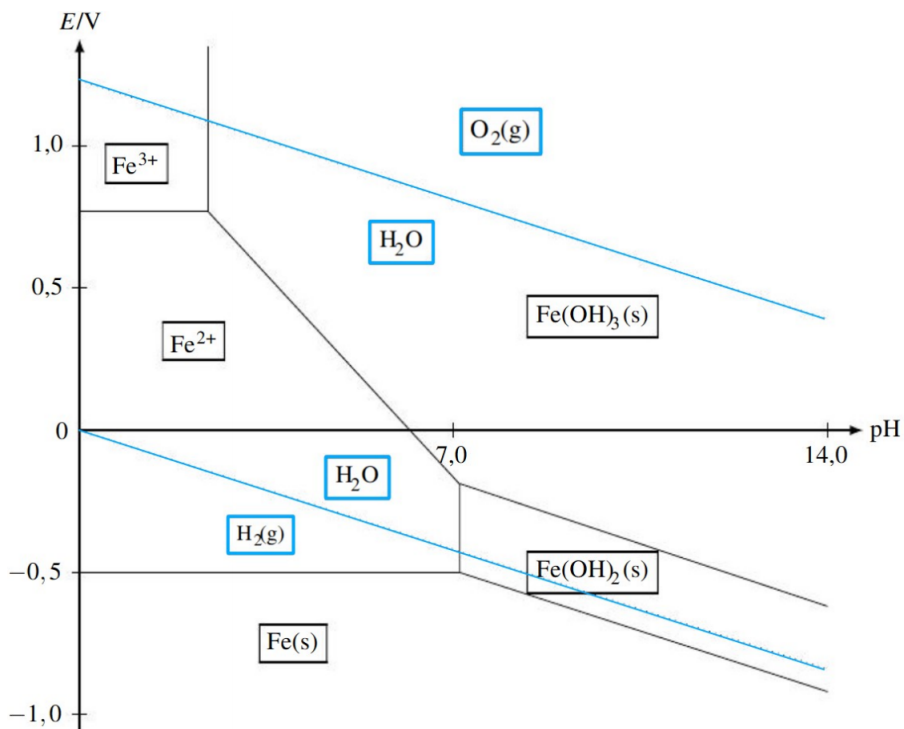


On voit que le Cu(I) n'est stable que le le pH est supérieur à une certaine valeur! En dessous de ce pH, la présence de Cu(I) est négligeable par rapport aux autres espèces. On a dismutation du Cu(I) lorsque le pH diminue. **Dismutation** : réaction d'oxydo-réduction entre une espèce d'un n.o. donné et lui même pour former deux autres espèces, une de n.o. supérieur et l'autre de n.o. inférieur

2 Mélange de deux espèces

2.1 Corrosion

La plupart des expériences ayant lieu en milieu aqueux, il est important de voir ce qu'il en est du diagramme de l'eau!

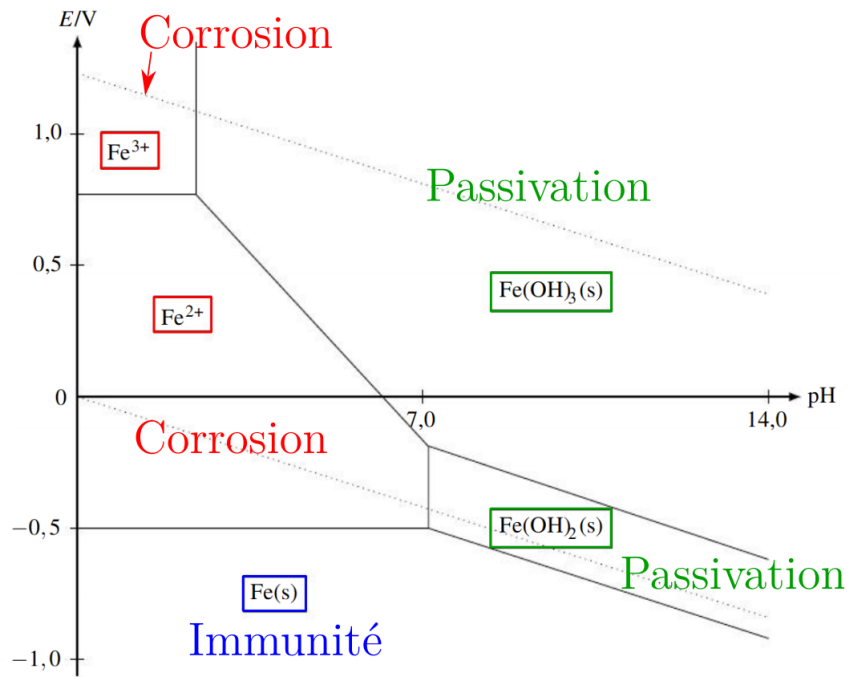


Comme les diagrammes sont représentés à l'aide des potentiel de Nernst, ils ne reflètent que l'aspect thermodynamique!

Le point crucial à retenir est : **deux espèces dont les domaines sont disjoints réagissent ensemble**. Prenons l'exemple du Fer dans l'eau. On voit grâce au diagramme que $E(Fe/Fe^{2+}) < E(H_2/H^+)$, donc la réaction $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$ est quantitative!

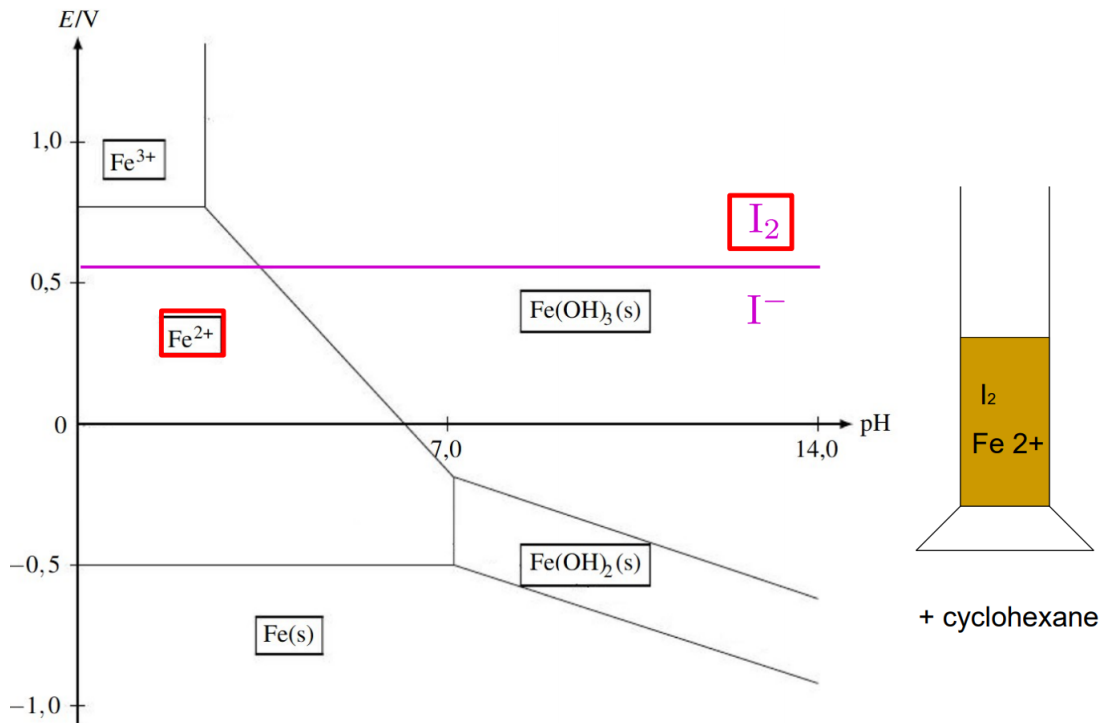


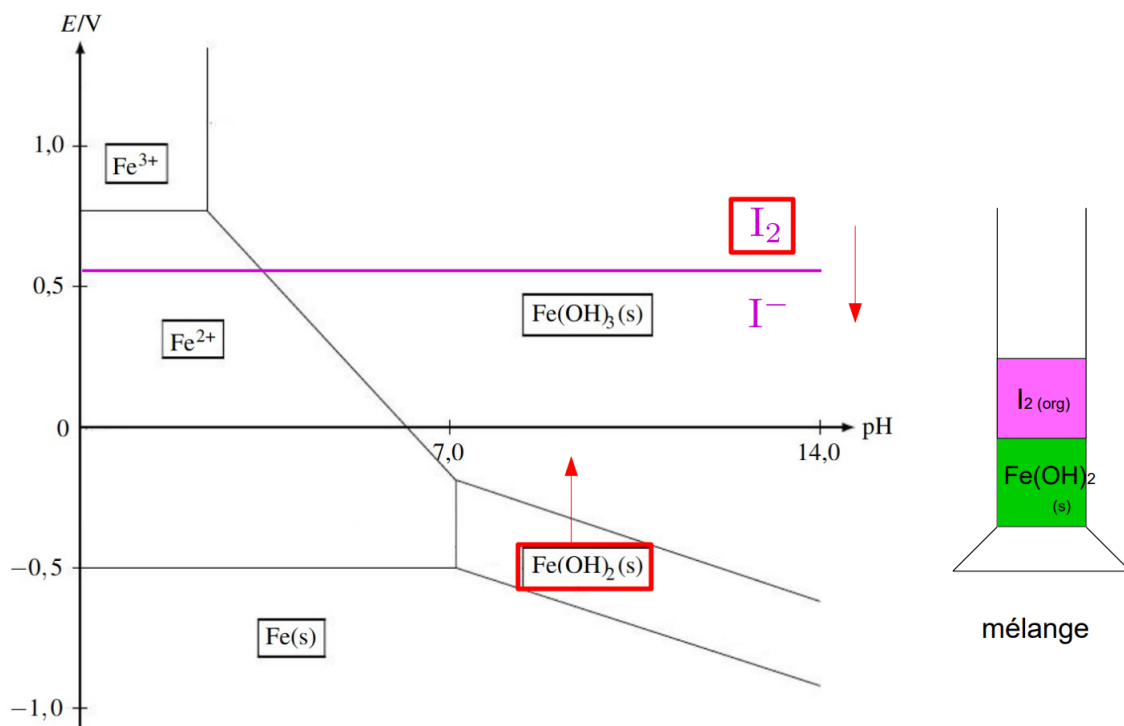
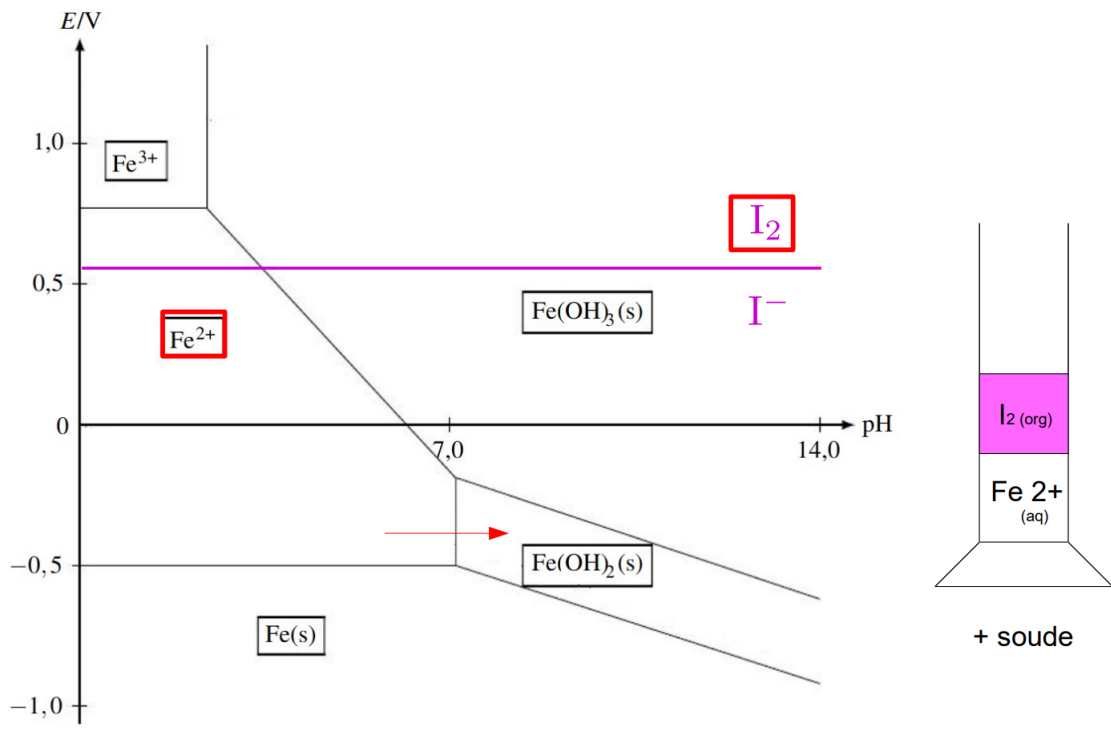
du fer dans de l'eau ça fait des bulles?

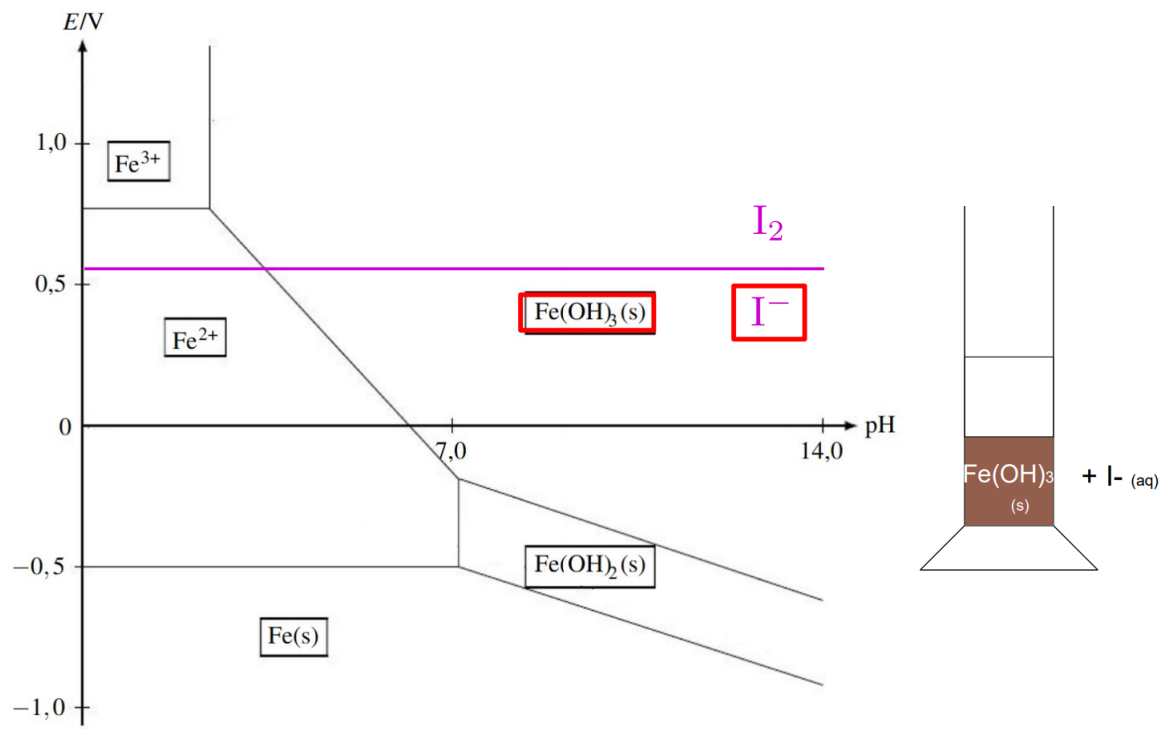


Possibilité de parler rapidement d'hydrométallurgie ici.

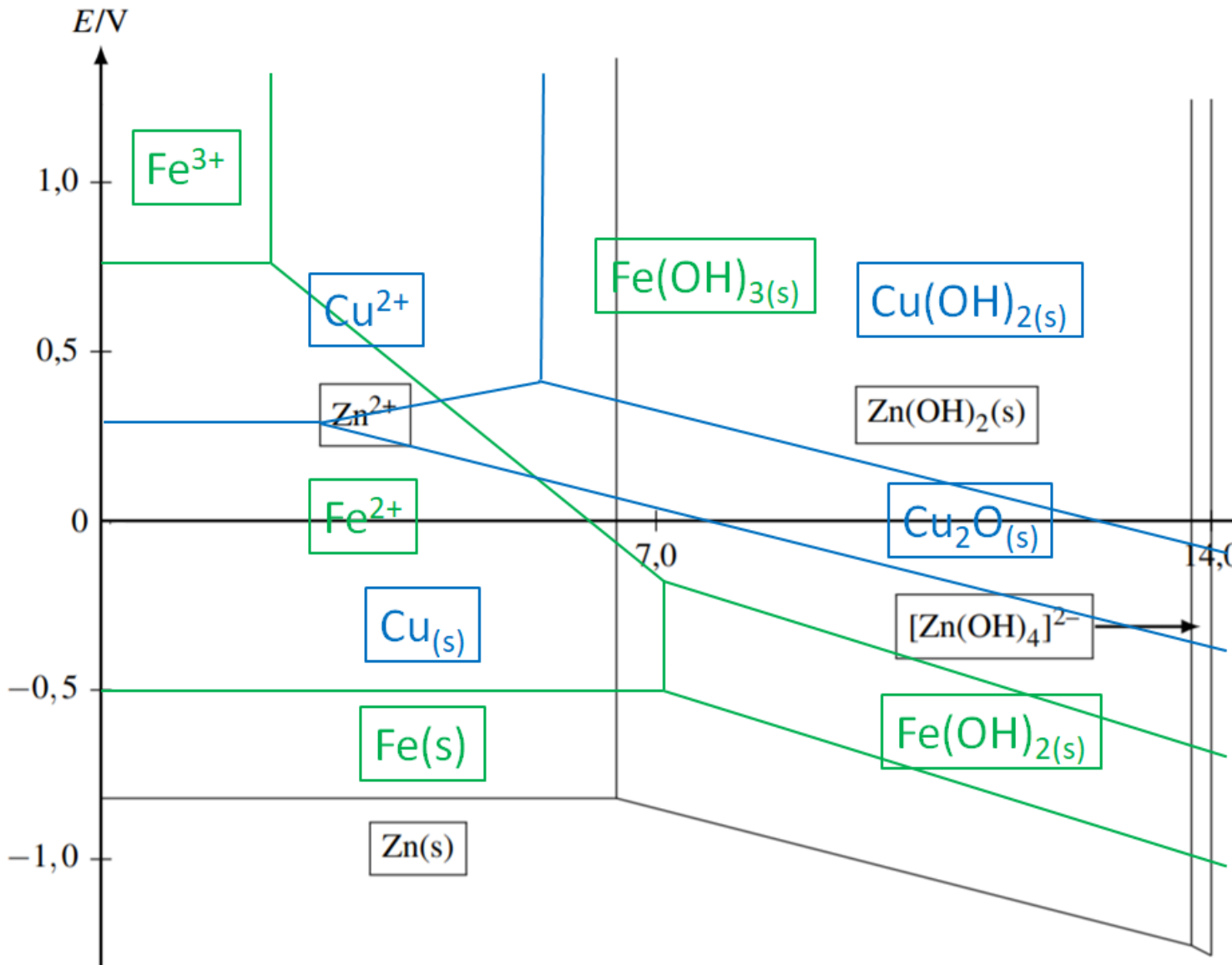
2.2 Retour sur l'exemple introductif





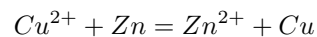


2.3 Si y'a le temps : hydrometallurgie du zonc



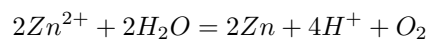
On extrait dans le nature un minerai constitué de Blende ZnS que l'on transforme en ZnO en chauffant à haute température (1350 °C) avec du dioxygène. Le but est ensuite de réussir à récupérer le zinc en éliminant les impuretés, que l'on supposera être du fer ou du cuivre.

- On réalise une lixiviation acide pour faire passer tous les oxydes sous forme ionique. On élimine les ions fer en se plaçant à pH=4 de telle sorte que le zinc est sous forme ionique mais pas le fer. On filtre. On parle de précipitation sélective
- On élimine les ions cuivre en utilisant un métal plus réducteur que le cuivre comme... le zinc!



et on filtre

- Il ne reste plus que des ions Zn^{2+} que l'on oxyde avec de l'eau :



3 Conclusion

On a vu ici que la thermo et pas la cinétique!

Questions

Intérêt de doser le dioxygène de l'eau ? En quoi O_2 est indicateur de la qualité d'une eau ? Une eau sans oxygène est signe de quoi (en matière de quantité de matière organique ?

Existe-t-il d'autres critères qui permettent de décrire la potabilité de l'eau en rapport avec l'oxygène ? sans ? Lien avec PbO_2

Méthode de Winkler, pourquoi le récipient doit être bien fermé ? Par quelle loi est régie la dissolution du dioxygène ?

Pourquoi se placer à pH basique ?

Pourquoi on agite longtemps ? Le diagramme E-pH ne donne aucune info sur la cinétique de la réaction entre O_2 et $Mn(OH)_2$, qu'on peut supposer lente puisqu'il y a très peu de dioxygène dissous

Réaction entre les ions iodure et thiosulfate ?

Pourquoi on ajoute l'empois d'amidon à la fin du titrage ? Comment ça marche ?

D'où vient le mot "empois" d'amidon ?

Comment gérer les déchets à la fin du titrage du dioxygène ?

Qui est le responsable légal du traitement des déchets dans un lycée ? Le chef d'établissement.

Quand peut-on faire la méthode de Winkler au lycée ? EN TS spé physique, mais ça reste difficile à exploiter pour un lycéen.

Pourquoi on met toujours MnO_4^- dans la burette ? Sinon médiamutation

Qu'est-ce que les pluies acides ? Quels gaz en sont la cause ? Pouvez-vous écrire l'équation de formation des pluies acides ?

Quel est le gaz qui s'est formé quand vous avez plongé le clou dans l'acide nitrique ?

Où se trouve le domaine de corrosion dans le diagramme (E, pH) du fer ?

Pourquoi une solution d'ions fer II n'est pas stable ?

Pouvez-vous me donner le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion thiosulfate ?

Qu'est-ce que le degré chlorométrique d'une eau de Javel ?

Qu'est-ce qu'on trouve aujourd'hui comme indication en composition sur les bouteilles d'eau de Javel ?

La réaction entre le diiode et les ions hypochlorite est-elle rapide ? Comment le savoir ? Si elle est lente, faites-vous une erreur par défaut ou par excès sur le degré chlorométrique ?

A quelle autre constante pourrait-on remonter à partir du diagramme E,pH du manganèse (constante de formation d'un complexe) ? Pouvez-vous le faire ?

Dosage Winkler : on peut dire que le taux de O_2 est faible ou pas ? Comment la solubilité évolue avec la température ? Comment le voit-on expérimentalement ? Le dosage de O_2 par la méthode de Winckler est-il toujours d'actualité ?

Diagramme du fer : Comment le diagramme évolue si la concentration de tracé C_0 diminue ? Ok pour le E et pour les pKs ? Et pour les pentes ?

Diagramme du manganèse : on connaît le MnO_4^- pourtant on le voit pas sur le diagramme pourquoi ? (dismutation)

Retour sur l'hydrométallurgie du zinc, quelques précisions, comme les étapes qui précèdent celles de lixiviation et de cémentation.

Qu'est ce que le thiodène ?

Comment marche le papier pH ?

Pourquoi faire des transparents pour la première manip ? Pratique, mais de moins en moins utilisé au lycée

Partage du diiodure ? Comment savoir qu'il y en a dans la phase organique ? En phase aqueuse ? Les autres espèces peuvent-elles être en milieu organique ? Outil = couleur, théorique = coefficient de partage, Fe^{3+} = chargé et $FeOH_x$ polaire donc mieux solubilisé par l'eau.

Problème dans les prérequis ? Pas le droit de mettre la construction des diagrammes E-pH, plus au programme.

$C=0.1\text{mol/L}$, qu'est-ce que c'est ? Qu'est ce que ça change si on prend $C=0.01$? Quelles sont les droites qui changeraient ? Conventions de tracé, Regarder ce que fait chimgéné, l'expliquer.

Non

Les droites avec le solide qui a une activité de 1 qui ne compense pas la convention de tracé

Zones particulières en hydrométallurgie ? Passivation, corrosion, immunité.

Stabilité propre : Cas du fer ? A $pH=10$ Fe^{2+} pas stable.

Thiodène : Qu'est-ce ? autre indicateur ? thiodène = emploi d'amidon + urée

Peut-on faire la méthode de Winkler en TP ?

Intérêt de la Flexcam ? Car diagrammes pas dans Chimgene, question à se poser : est-ce que les élèves possèdent le livre.

Calcul du K_s ? Parler en p K_s , l'écart est moins grand.

Diagramme E-pH = thermo : En une phrase ? Construits sur Nernst = Thermo, ne pas dire réaction "spontanée", mais dire plutôt réaction thermodynamiquement favorable.

Remarques

-