

LP23 – Diagramme $E(pH)$ (construction exclue).

2 juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Niveau : CPGE (MPSI)

Programme officiel (MPSI)

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. Mettre en oeuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Bibliographie

➤ <i>Chimie PCSI (blanc)</i> , GréCIAS	→ Top pour le cours
➤ <i>Tout-en-un Chimie PCSI</i> , Fosset	→ En complément
➤ <i>Techniques de l'ingénieur : Hydrométallurgie du zinc</i>	→ Hydrométallurgie du zinc
➤ <i>Chimie PC (vert et bleu)</i> , GréCIAS	→ Hydrométallurgie du zinc (chp21)
➤ <i>L'oxydoréduction</i> , Sarrazin	→ Manip d'intro (p126)
➤ Mesplède	→ Manip d'intro (p150)
➤ JFLM1	→ Dosage du dioxygène (p77)
➤ <i>De l'oxydoréduction à l'électrochimie</i> , Verchier	→ Pour approfondir

Prérequis

- Réactions acido-basiques, de précipitation, de complexation
- Réactions d'oxydo-réduction, Formule de Nernst
- Nombre d'oxydation
- Dosages indirects

Expériences

- ☞ Influence du pH sur une réaction rédox
- ☞ Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

Table des matières

1	Diagramme E-pH d'un seul élément	4
1.1	Lecture du diagramme	5
1.2	Détermination des constantes thermodynamiques	6
1.3	Stabilité propre d'une espèce	6
2	Réactivité de deux éléments	8
2.1	Superposition de deux diagrammes	8
2.2	Application : dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler	8
2.3	Vers la corrosion humide des métaux	11

3	Application : Hydrométallurgie du zinc	12
3.1	Principe de l'hydrométallurgie	12
3.2	Lixiviation	14
3.3	Purification	15

Préparation

Ressources : diagrammes EpH (Mn par exemple +++) http://www.crct.polymtl.ca/cgi-bin/conv_eph.pl?FILE=ehph112&lang=&y=

Préparation : faut pas se laisser impressionner par l'hydrométallurgie, c'est rapide à raconter sur diaporama
Plan :

Manip :

Passage :

Questions : structure Lewis thiosulfate, tétrathionate, convention de tracé

Placement

MPSI. Juste après l'oxydoréduction. C'est le dernier chapitre de chimie de l'année. Le principe de construction des diagrammes E-pH est au programme. On fait une leçon de MPSI, donc on peut justifier en Chimie de faire la théorie avant la manip. Sur pédagogie, on peut dire que la partie méthode de Winkler fait un bon DM (compte-rendu de TP par exemple).

Plan : Clément

Le plan de Pascal est nickel comme dab. On peut faire les manip introductives en live. Le dosage de Winkler est à faire propre, c'est une bonne manip si on montre bien comment on se déplace dans le diagramme. L'idée est de faire un dosage très précis en live au voisinage de l'équivalence à la goutte près pour montrer ses qualités expérimentales. On peut aussi montrer l'acidification du milieu!

Faire une petite restructuration : I/ intact (dismutation du cuivre en diapo à ajouter dans le 3)) le II/ sur la stabilité à plusieurs espèces, qui parle de 1) Réaction avec l'eau : corrosion (permet un exemple simple d'application, en continuité avec ce qu'on a fait précédemment : (attention à ne pas en dire trop pour ne pas empiéter sur la LC corrosion des métaux)) 2) Retour sur l'exemple d'intro (exemple plus complexe : → III/ Application : 1) qualité de l'eau (Winkler : ça prend du temps avec la manip, il faudra bien ça) 2) Ouverture métallurgie (tampon) des métaux

Introduction

Influence du pH en oxydoréduction On connaît deux grandes familles de réaction, A-B (échange de proton) et rédox (échange d'électrons). On a vu les diagrammes de prédominance ou d'existence, dépendant du pH pour A-B, et du potentiel pour rédox. Aujourd'hui, nous allons pousser ce raisonnement un peu plus loin en s'intéressant à des espèces qui interviennent à la fois dans des couples RedOx et dans des couples acide-base ou des couples de précipitation. L'espèce majoritaire va donc dépendre à la fois du potentiel et du pH de la solution.

Influence du pH dans l'oxydoréduction du fer et de l'iode

✎ Sarrazin p126, Mesplède p150 (protocole alternatif)

Matériel : Tube à essai, KI à 0.1 mol.L⁻¹, FeCl₃ à 0.1 mol.L⁻¹, cyclohexane (remplace le toluène), soude 1 mol.L⁻¹.

Présentation 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. Les couples mis en jeu sont Fe³⁺/Fe²⁺ et I₂/I⁻. **On va noter soigneusement les observations au tableau, les couleurs des solutions sont sur diaporama.**

Milieu acide : Verser 1 cm³ de solution FeCl₃ 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 Fe²⁺ 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 On ajoute 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 a réagi avec le précipité vert suivant la réaction suivante

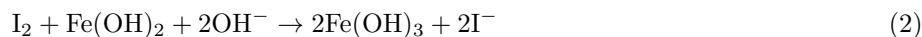


Diagramme E-pH Nous avons donc vu que le pH influait fortement les réaction d'oxydoréduction. Nous avons constaté la réduction du diiode en milieu acide, puis son oxydation en milieu basique. Pour interpréter ces résultats, le diagramme à utiliser va alors être un diagramme bi-dimensionnel que l'on appelle diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix, avec le potentiel en ordonnée et le pH en abscisse. 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.

Objectif Comprendre comment lire un diagramme E-pH, savoir quelles informations en tirer, et voir les applications qui en découlent. *En dosage, on met toujours les solutions de $KMnO_4$ dans la burette. Comment expliquer ceci ? Pourquoi ne doit-on pas mélanger de l'eau de javel avec un acide ?*

1 Diagramme E-pH d'un seul élément

✎ Gréças 2013 (chap 24) et Sanz (chap 16)

Pour comprendre comment lire un diagramme E-pH, on va s'intéresser au diagramme de Fer, ce qui va nous permettre de comprendre les réactions de l'expérience de l'introduction. **On projette le diagramme du Fer sur diaporama ou sur chimgéné.**

Applications du fer Iron is the most widely used of all the metals, accounting for over 90% of worldwide metal production. Its low cost and high strength often make it the material of choice material to withstand stress or transmit forces, such as the construction of machinery and machine tools, rails, automobiles, ship hulls, concrete reinforcing bars, and the load-carrying framework of buildings. Since pure iron is quite soft, it is most commonly combined with alloying elements to make steel. La fonte (2 à 7% de carbone) et l'acier(0,025 % à 2,1 %) sont les principaux alliages. Les aciers inoxydables doivent leurs propriétés de résistance à la corrosion à la présence de chrome qui, en s'oxydant, va former une fine pellicule protectrice.

1.1 Lecture du diagramme

Diagramme E-pH Un diagramme E-pH est un diagramme d'existence/prédominance bidimensionnel permettant l'interprétation ou la prévision de l'évolution d'un système. *Plus les domaines de deux espèces sont disjoints, plus la réaction entre ces espèces est quantitative. La seule utilisation du diagramme n'est valable que si le système évolue sous contrôle thermodynamique.*

Concentration de travail et convention de tracé On prend ici la convention suivante : la concentration de chaque espèce dissoute, autre que H^+ et HO^- , qui sont des variables, est prise égale à une valeur fixée $c_{tra} = 0.01 \text{ mol/L}$.

Bonus : autres types de convention Un diagramme est toujours donné avec deux informations :

- une valeur de la concentration de tracé
- une convention de tracé qui impose les conditions aux frontières. Il en existe 3 sortes. Nous prenons l'exemple du couple $I_2(aq)/I^-(aq)$ pour les illustrer.
 - La concentration en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égale à la concentration de tracé $[I_2] = [I^-] = c_{tra}$
 - la concentration totale en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale en espèce correspond à la concentration de tracé. $[I_2] = [I^-] = c_{tra}/2$ de sorte que : $[I_2] + [I^-] = c_{tra}$
 - la concentration en élément : les concentrations atomiques des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale atomique correspond à la concentration de tracé. $2[I_2] = [I^-]$ avec : $2[I_2] + [I^-] = c_{tra}$.

Bonus : influence de la concentration de tracé Comment le diagramme évolue si la concentration de tracé diminue ? Les lignes horizontales de type soluté/solide comme Fe^{2+}/Fe se baissent, les lignes de type soluté/soluté stoechiométriques comme Fe^{3+}/Fe^{2+} ne bougent pas. Pour le cuivre, Cu^+ peut même avoir son domaine de stabilité. Pour les lignes verticales, il faut examiner l'expression des constantes d'acidité. Les pentes gardent la même valeur.

Attribution des domaines, diagramme de situation Pour l'élément considéré, il faut classer toutes les espèces étudiées selon le nombre d'oxydation croissant, puis, pour un même nombre d'oxydation, selon leur faculté à libérer des protons. On trace le diagramme de situation qui figure le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces (domaine de pré dominance pour une espèce dissoute ou domaine d'existence pour une phase solide). Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Le diagramme de situation signale l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, et de frontières entre espèces de même nombre d'oxydation. Dessiner le diagramme de situation au tableau pour $Fe(s)$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$, en écrivant quelques demi-équation rédox et équation acido-basique. Le diagramme est sur diaporama mais c'est bien aussi de le faire en live.

Domaine 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 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 :



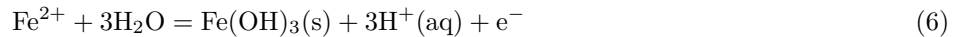
☞ Noter ici l'impérieuse nécessité de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si on souhaite appliquer l'équation de Nernst utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0. Ici, l'équilibre purement acido-basique n'est pas influencé par la valeur du potentiel : cela se traduit donc graphiquement par une verticale. On retrouve le diagramme de prédominance acido-basique.

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, sans échange de proton H^+ dans la demi-équation rédox du couple associée. Par exemple :



Ici, l'équilibre purement d'oxydoréduction n'est pas influencé par la valeur du pH : cela se traduit donc graphiquement par une horizontale. On retrouve le diagramme de prédominance redox.

Frontière oblique ⚡ Fosset p613. Les frontières inclinées correspondent à une réaction d'oxydoréduction, donc avec changement de nombre d'oxydation, faisant intervenir des ions H^+ ou OH^- , donc de potentiel de Nernst dépendant du pH. Par exemple :



on essaie d'équilibrer la réaction en live! donc d'après la relation de Nernst, en assimilant activité et concentration :

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) - 0.06 \log c_{tra} - (0.18V)pH \quad (7)$$

On peut vérifier la pente de -0.18 V/pH.

Résumé

- L'axe vertical nous permet de connaître le degré d'oxydation de l'espèce,
- Les frontières horizontales correspondent à des réactions RedOx sans échanges de protons,
- Les frontières verticales correspondent à des réactions acide-base sans échanges d'électrons,
- Les frontières obliques correspondent à des réactions impliquant des échanges de proton et d'électrons

Bonus : tracé expérimental de frontière Le tracé du diagramme de fer peut être réalisé en se déplaçant le long de la courbe limite de prédominance entre le fer aux degrés d'oxydation II et III. Pour ce faire, il suffit de préparer une solution équimolaire d'ions Fe^{2+} (aq) et Fe^{3+} (aq) acidifiée. En augmentant ensuite le pH par ajout de soude, la mesure conjointe du potentiel d'électrode et du pH donne accès au potentiel apparent du couple $Fe(III)/Fe(II)$.

1.2 Détermination des constantes thermodynamiques

⚡ Fosset adapté, ou Gréças, [lien utile](#).

Potentiel standard Si la frontière est horizontale, la détermination de E° se fait en lisant la valeur du potentiel, on trouve ici $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$. Si la frontière est oblique, la détermination du potentiel standard E° peut se faire à pH=0, en tenant compte de la concentration de tracé c_{tra} . En effet, les potentiels standard sont tabulés dans les conditions standard, où $a(H^+) = [H^+] = 1 \text{ mol/L}$ en solution idéale, donc pH=0. Par exemple, sur l'exemple précédent :

$$E = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = A - 0.18pH/V \quad (8)$$

où l'ordonnée à l'origine $A = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) - 0.06 \log c_{tra} = 1.18V$. Donc $E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1.18 + 2 \times 0.06 = 1.3V$. Vérifier les calculs.

pKs ⚡ Fosset p610. 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=7.45. Lorsque le précipité $Fe(OH)_2(s)$ apparaît le produit de solubilité est vérifié $K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = c_{tra}(K_e/h)^2$ donc $pK_s = 2(pK_e - pH) - \log(c_{tra}) = 2 \times (14 - 7.45) + 2 = 15.1$, qui est la valeur tabulée.

pKa La lecture du pKa se fait selon les frontières verticales. Pas d'application sur le fer.

Bonus : constante de formation de complexe Pas ici, mais possible en général. Il faut savoir le faire, c'est le même principe, par exemple Fosset p619.

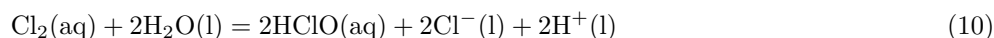
1.3 Stabilité propre d'une espèce

Coexistence de deux espèce, stabilité d'un mélange Si deux espèces d'un même élément ont une frontière commune elles seront toutes les deux stables en solution. En revanche, par unicité du pH et du potentiel en solution, deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints vont réagir l'une sur l'autre.

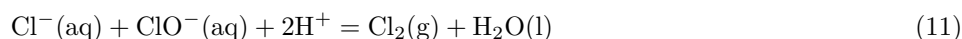
Exemple : médiaturation du fer Prenons le cas du nombre d'oxydation II du fer, on observe que pour tout pH, la frontière Fe^{III}/Fe^{II} est au dessus de la frontière Fe^{II}/Fe . Le nombre d'oxydation II est donc stable à tout pH. De plus, dans le cas du fer, à pH très acide par exemple, l'ion Fe^{3+}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



Bonus : dismutation du dichlore en milieu basique Dans le cas du chlore, on observe qu'il existe aucun domaine de stabilité du nombre d'oxydation 0 en milieu basique. Il se produit une réaction de dismutation. En effet le dichlore Cl_2 est à la fois l'oxydant du couple Cl_2/Cl^- et le réducteur du couple ClO^-/Cl_2 . On en déduit que le dichlore dissous se dismute pour un $\text{pH} > 2,17$. *Dans le diagramme, le dichlore est sous forme dissoute. Dans les cntp, l'état le plus stable est l'état gazeux.*



Application : danger du mélange eau de Javel/acide 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 degré d'oxydation I et -I : elle contient des ions hypochlorite ClO^- et des ions chlorure Cl^- . 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, le chlore au degré I et -I ont des domaines de prédominance disjoints, il vont alors réagir ensemble pour former du dichlore, un gaz toxique, selon :



Ce phénomène provoque des accident ménager lorsque l'eau de javel est utilisée en milieu acide.

Bonus : degré chlorométrique de l'eau de Javel L'unité officielle est la masse de dichlore produite par une masse donnée de solution, exprimée en % (% de chlore actif ou c.a.). Exemple : 1 g de dichlore produit par 100 g de solution.



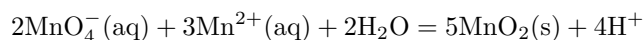
Dans les pays francophone, on a utilisé jusqu'en 2001 le degré chlorométrique Gay Lussac, quantité de chlore (et non pas dichlore) gazeux, exprimée en litres, nécessaire pour obtenir un litre d'eau de javel.

Bonus : dismutation du cuivre I en milieu acide 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 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. En milieu acide, la réaction de dismutation suivante se produit :



Bonus : stabilité du fer II et sel de Mohr A l'aide du diagramme E-pH on constate que le fer II est oxydé par le dioxygène de l'air. Ainsi, une solution d'ions fer II n'est pas stable. Le sel de Mohr ou alun de fer(II), est un solide ionique hydraté de formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est formé des ions fer(II), ammonium et sulfate. Il existe à l'état naturel, sous le nom de mohlrite. Le sel de Mohr est couramment utilisé à la place du sulfate de fer(II) FeSO_4 car ils libèrent tous deux des ions ferreux Fe^{2+} en solution mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que FeSO_4 : dans le sel de Mohr, le fer est complexé sous la forme ionique $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Bonus : Pourquoi le permanganate est-il toujours placé dans la burette en manganimétrie ? Il peut y avoir une réaction de médiamutation entre le permanganate MnO_4^- et les ions Mn^{2+} issus du titrage, selon



Cette réaction est à l'origine du précipité brunâtre observé dans les solutions de permanganate "âgées" ou si l'on mêle un peu de réducteur à une solution de permanganate.

Bonus : stabilité du permanganate en solution La superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé aux espèces $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont a priori en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

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 de deux éléments

2.1 Superposition de deux diagrammes

Lecture de la stabilité La superposition de deux diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique entre deux éléments. Par le même raisonnement que pour un seul élément, par unicité du potentiel et du pH en solution, si deux espèces ne possèdent pas de domaines d'existence commun, la solution n'est pas stable, il y a une réaction.

La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique. Deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints réagissent l'une sur l'autre.

Ces diagrammes ne donnent pas d'information sur la cinétique de la réaction.

Retour sur l'expérience introductive Il faudrait prendre comme convention de tracé celle des solutions utilisées. On interprète les résultats de l'expérience introductive

1. 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 de formation de I_2 est bien favorisée thermodynamiquement, ce qu'on observe par la couleur jaune de la solution et le passage d'une partie en phase organique, de couleur rose.
2. Puis lorsque l'on augmente le pH, Fe^{2+} est transformé sous forme basique $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dont le domaine est disjoint avec celui du diiode. Des ions iodure I^- sont alors formés.
3. En agitant, puisque I_2 se réduit en I^- , la phase organique se décolore. La réduction de I_2 s'accompagne de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



L'étude des diagrammes E-pH nous permet également de comprendre des techniques de titrages qui ne sont pas aisées à saisir telles quelles, comme le titrage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler.

2.2 Application : dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler

Contrôle qualité du dioxygène et objectifs 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. L'oxydation par les bactéries des matières organiques présentes dans une eau (organismes aquatiques, résidus de feuilles mortes, déchets industriels) consomme du dioxygène. La qualité/pollution d'une eau est donc liée à la quantité de dioxygène qu'elle contient. *L'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.* L'objectif est de déterminer le titre en O_2 de l'eau du réseau avec la méthode de Winkler et d'interpréter les différentes étapes du dosage à l'aide des diagrammes potentiel-pH des différents couples en présence. *Cette méthode est encore utilisée aujourd'hui pour calibrer les oxymètres : sondes lambda, oxymètre paramagnétique, pile à combustible ...*

Bonus : équilibre de Henry La loi de Henry dit que la concentration en O_2 dissous dans la phase liquide est proportionnelle à la pression partielle dans la phase gaz. La constante de proportionnalité est la constante de Henry.

Bonus : solubilité de O_2 en fonction de la température La solubilité diminue avec la température car la dissolution est exothermique : on passe d'une phase gaz avec peu d'interactions à une solvation avec des interactions de Van der Waals stabilisantes.

Bonus : permanganate Les permanganates sont notamment utilisés comme oxydants pour la synthèse de produits chimiques, en chimie analytique - titrations volumétriques par oxydoréduction, telles l'oxydabilité ou le dosage de l'acide oxalique - et en médecine - pour désinfecter. Le contre-ion est généralement le potassium.

Bonus : degré d'oxydation du thiosulfate On commence par établir la formule de Lewis. Pour l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ où n.o.(O)=-II, on trouve n.o.(S)=+IV pour le soufre central lié aux 3 O et à l'autre S périphérique, qui a pour n.o.(S)=0. Pour l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ d'enchaînement $\text{O}_3\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{SO}_3$ où n.o.(O)=-II, on trouve 2 atomes de soufre de n.o.(S)=O et 2 atomes de soufre de n.o.(S)=+V. Pour l'ion peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, d'enchaînement symétrique $\text{O}_3\text{SO}_2\text{SO}_3$ où n.o.(S)=+IV, 6 atomes d'oxygène de n.o.(O)=-II et 2 atomes d'oxygène de n.o.(O)=-I.

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

✚ Porteu-de Buchère p245 pour le protocole et Cachau-Hereillat Redox p413 pour l'analyse, JFLM1 p77, Fosset MPSI pour des explications et des valeurs expérimentales et des incertitudes, tenue de tableau <https://www.youtube.com/watch?v=bvhNLbRo10E>, beaux diagrammes

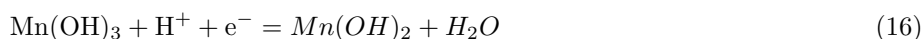
Présentation On fait la deuxième étape : acidification, réaction avec KI. Puis on fait le titrage par colorimétrie. Il s'agit d'un dosage indirect du dioxygène par formation de diiode (plutôt ions triiodure). On passe par les oxydes de manganèse car le dosage direct du dioxygène par les ions iodure ne peut être réalisé en raison de la lenteur de cette réaction et parce qu'il ne serait pas possible dans ce cas d'empêcher l'entrée d'air au cours du dosage ni de détecter simplement l'équivalence. A chaque étape, montrer le diagramme E-pH sur diaporama. Les concentrations de tracé ne sont pas indiquées par Porteu, mais on peut supposer que ce sont les concentrations correspondant à la solution fabriquée.

Préparation Peser un erlenmeyer de 100mL + agitateur magnétique + 0.25g de chlorure de manganèse + bouchon. Le remplir d'eau du robinet en évitant au maximum les bulles d'air (faire couler l'eau le long des parois) et jusqu'à une hauteur telle que, une fois bouché, le niveau d'eau affleure le bouchon (ceci pour ne pas emprisonner d'air qui serait également dosé). Vidéo : <https://youtu.be/kuLmqcX1HeY?t=38> On utilise un cristalliseur au cas où on déborde. Peser l'erlenmeyer rempli d'eau et en déduire le volume d'eau introduit.

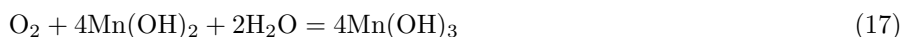
Première étape : formation de Mn(III) On introduit 4 pastilles de sodas. Boucher rapidement, pour ne pas que du dioxygène de l'air ne se redissolve. Le dioxygène dissous a été consommé, on s'est éloigné de l'équilibre. La loi de Le Chatelier donne que le dioxygène de l'air va se redissoudre en solution. La solution devient marron et trouble. On l'explique. Lors du mélange de chlorure de manganèse (II) et des ions hydroxydes, on assiste à la formation de solide dans le milieu :



Laisser sous agitation 30 minutes. La réaction est cinétiquement lente car les concentrations sont faibles. 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 $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$. Les espèces ont des domaines de stabilité disjoints donc la réaction est thermodynamiquement favorisée. Les deux demi-équations sont :

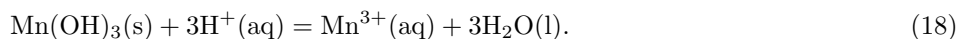


On a donc la réaction suivante



On observe, après agitation, un précipité brun d'hydroxyde de manganèse(III). En milieu basique, le dioxygène dissous dans l'eau oxyde l'hydroxyde de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ en un mélange variable d'hydroxydes et d'oxydes plus ou moins hydratés de manganèse (III) et (IV) ce qui conduit globalement à la formation d'un précipité marron. On suppose que seul l'hydroxyde de manganèse (III) est formé, ce qui ne change rien au résultat puisque les espèces formées sont pour finir converties en ion Mn^{2+} .

Deuxième étape : acidification et formation des ions triiodure 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. On homogénéise. La solution doit être rapidement versée sur l'acide afin d'éviter la réaction entre $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et le dioxygène de l'air au cours de cette étape. Ensuite, Mn^{2+} et O_2 ont des domaines de stabilité qui se recoupent : les ions Mn^{2+} ne réduisent pas le dioxygène. Pour pouvoir faire réagir quantitativement le dioxygène, il faut se placer en milieu basique afin d'obtenir $\text{Mn}(\text{OH})_2$ qui réduit quantitativement le dioxygène. Après avoir réduit tout le dioxygène, on repasse en milieu acide. Ainsi, lorsque la solution sera au contact de l'air après ouverture de l'erlenmeyer, et que du dioxygène repassera en solution, il ne sera pas réduit. Le dioxygène titré par cette méthode est donc uniquement le dioxygène dissous dans l'eau initialement prélevée. 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+} :



On est donc en présence des ions Mn^{3+} et des ions I^- . D'après le diagramme, après retour en milieu acide, Mn^{3+} devrait oxyder l'eau et former O_2 ! Si cela ne se produit pas, peut-être que la réaction est lente (limite d'utilisation d'un E-pH). Mais en fait si on produit O_2 , il va être réduit par I^- pour former I_2 qu'on va doser ensuite, donc le

dosage marche ! Mais du coup O_2 de l'air se dissout et réagit avec I^- ? Oui mais c'est lent, on peut le voir après le dosage, si on attend, O_2 va se dissoudre et oxyder I_2 et le complexe bleu foncé formé avec l'empois d'amidon va réapparaître ! Les deux demi-équations sont :



Comme leur domaine de stabilité sont disjoints, la réaction suivante est favorisée *Du fait de la complexation du diiode en présence d'un excès d'ions iodure, on forme des ions triiodure plutôt que du diiode.*



Troisième étape : titrage des ions triiodure par les ions thiosulfate On titre les ions triiodure I_3^- à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium à 0.01mol/L. Ajouter un peu d'empois d'amidon peu avant l'équivalence pour rendre net la disparition de la couleur bleu du complexe iode-amidon. On note la valeur du volume équivalent correspondant à la disparition de la teinte bleue. L'équation support du titrage est :



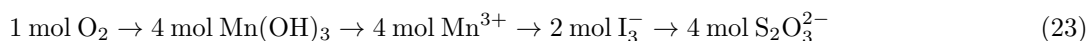
On trouve expérimentalement $V_{eq} = 15.3 \pm 0.2 mL$. Si la solution redevient bleue au bout d'un moment, cela signifie que le dioxygène de l'air a oxydé les ions iodure ajoutés en excès en diiode, qui forme à nouveau des complexes iode-amidon.

Bonus : diagramme E-pH de l'iode Dans le diagramme, on trouve l'ion IO_3^- iodate, I^- ion iodure et I_3^- triiodure. Pour avoir dismutation, il faut une espèce amphotère. Dans le diagramme simplifié, IO_3^- de n.o.(+V) apparaît en milieu basique, mais comme on travaille en milieu acide pour le dosage iodométrique, on ne le met pas.

Bonus : permanganate MnO_4^- absent du diagramme E-pH de Mn ? En effet, MnO_4^- n'est pas stable thermodynamiquement, il se dismute. Ainsi, il est absent du diagramme E-pH.

Bonus : thiodène Le thiodène est de l'empois d'amidon, mélangé à de l'urée.

Analyse des résultats On peut considérer l'enchaînement de réactions suivant, où $\rightarrow$ définit une relation stoechiométrique 🍷 on suppose qu'on a introduit tous les réactifs en excès !



Finalement, tout se passe comme si O_2 oxydait directement le thiosulfate : 1 O_2 pour 4 thiosulfate. On en déduit donc que

$$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{4V_{eau}} \quad (24)$$

Et ainsi (cf. Fosset pour des valeurs)

$$c_m(O_2) = [O_2]M(O_2) = \dots g/L \quad (25)$$

Incertitudes On le fait sur transparent 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 : $\Delta V_{eau} = 2 \text{ mL}$

L'incertitude relative finale est

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

Résultat et commentaires Ainsi, la concentration massique mesurée, avec son incertitude, est

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

. Nous pouvons donc analyser la qualité de l'eau du robinet, en le comparant la concentration massique de dioxygène dissous au tableau suivant [montrer le tableau sur le diaporama](#).

Bonus : autres critères pour l'eau potable La teneur en sulfate doit être inférieure à 250 mg/l; La teneur en chlorures doit être inférieure à 200 mg/l; La teneur en potassium doit être inférieure à 12 mg/l; Le pH de l'eau doit être compris entre 6,5 et 9; La teneur en nitrates ne doit pas dépasser 50 mg/l; La teneur en fluor doit être inférieure à 1.5 mg/l

Bonus : application à l'eau chlorée Le dosage d'une eau du robinet traitée au chlore peut être faussé en raison de l'oxydation des ions iodure par les composés chlorés oxydants contenus dans l'eau, le diiode alors formé étant également dosé.

Bonus : mesure de la solubilité du dioxygène On fait barboter O_2 dans de l'eau pendant un moment et on applique la méthode de Winkler.

Discussion de la méthode Outre la pression, la solubilité du dioxygène dans une eau diminue avec la température et l'altitude. Elle dépend aussi de l'éventuelle présence dans l'eau de matière organique consommant le dioxygène et dans une moindre mesure de la salinité. Le dosage d'une eau du robinet traitée au chlore peut être faussé en raison de l'oxydation des ions iodure par les composés chlorés oxydants contenus dans l'eau, le diiode alors formé étant également dosé.

Bonus : Qu'est-ce que le thiodène et pourquoi le met-on en fin de titrage ? Le thiodène est composé d'amidon et d'urée. L'amidon est un glucide présent dans la pomme de terre. L'amidon permet de repérer l'équivalence car quand l'amidon est complexé au diiode, le complexe est bleu foncé, et quand il n'y a plus de diiode la solution est incolore. Sinon l'équivalence est très difficile à repérer car la solution passe de jaune clair à incolore. Ensuite, la cinétique de la réaction entre le thiosulfate et le complexe amidon-diiode est très lente, donc si on ajoute le thiodène dès le début du titrage, il faudrait faire des petits ajouts et attendre longtemps entre chaque pour être sûr que tout le thiosulfate a réagi avant d'en ajouter et donc de ne pas dépasser l'équivalence. Ajouter le thiodène juste avant l'équivalence permet d'aller plus vite vers l'équivalence, et ensuite on fait de petits ajouts (mais c'est pas grave puisqu'on est proche de l'équivalence). Comme I_3^- est déjà un complexe, on forme un "super"complexe.

Bonus : d'où vient le mot "empois" d'amidon ? Le terme empois vient de empeser, signifiant apprêter (un tissu) en amidonnant. L'empois est aussi utilisé comme un apprêt pour donner de la raideur au linge.

2.3 Vers la corrosion humide des métaux

Soit on a le temps de faire l'hydrométallurgie (et cette partie est le 1)), soit on n'a pas le temps et on fait que cette partie

Réactions de métaux avec l'eau 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 vue 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.

Corrosion humide du fer, immunité du cuivre

✎ Inspiré de Cachau, p.187

Présentation On place du fer et du cuivre dans des tubes à essai. On ajoute de l'acide chlorhydrique, et on regarde ce qui se passe. On doit voir un dégagement gazeux pour le Fe, rien pour le Cu. On peut tester facilement que le gaz est du dihydrogène avec une allumette. On extrait ensuite la solution dans deux autres tubes à essai (en faisant attention à ne pas prendre de métal), puis on rajoute de la soude dans les nouveaux tubes à essai pour montrer la précipitation d'oxydes, et à nouveau on ne voit rien dans celui du cuivre, ce qui montre qu'il n'y avait

vraiment pas eu de réaction.

Domaines d'immunité, corrosion, passivation On peut alors distinguer trois domaines dans le diagramme E-pH d'un métal :

- domaine d'immunité : domaine de stabilité thermodynamique du métal solide dans l'eau.
- domaine de corrosion : domaine où le métal est oxydé en une forme soluble. Le métal est attaqué par l'eau.
- domaine de passivation : domaine où le métal est oxydé sous forme solide.

Application au fer et au cuivre 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. On remarque alors que le fer solide n'est pas stable en présence d'eau, en particulier en milieu acide.

Bonus : Passivation du zinc 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 $Zn(OH)_2$.

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.

3 Application : Hydrométallurgie du zinc

✎ LC 04, BUP 770, Grélias 2009 (chap 21) pp717-718, Techniques de l'ingénieur.

On s'appuie sur un schéma récapitulatif sur diaporama des étapes et des espèces en présence à chaque étape. On montre les diagrammes de Pourbaix de Zn, Cu, Fe, H_2O superposés sur Chimgéné ou on les décalque sur transparent à partir du Fosset MSPI ou autre.

3.1 Principe de l'hydrométallurgie

Présenter succinctement pour poser le contexte, les parties suivantes sont conséquentes, le diapo est clair !

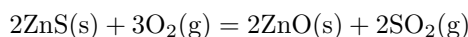
Le zinc On va s'intéresser au zinc, produit à hauteur de 12 millions de tonnes par an (2010). Dans la nature, on le récolte sous forme de sulfure de zinc ou blende ZnS . Il existe deux méthodes pour extraire un métal d'un minerai, la pyrométallurgie (20% de la production mondiale de zinc) et l'hydrométallurgie (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.

Application : couverture des bâtiments, zingage On emploie et façonne le zinc pour la couverture des bâtiments. A la surface se forme un oxyde qui lui donne sa couleur terne et une bonne résistance mécanique. *L'oxyde est le carbonate basique de zinc ($2Zn(CO_3)_3, Zn(OH)_2$).*

Application : galvanisation du fer La moitié du zinc est utilisé pour la protection contre la corrosion du fer : c'est la galvanisation du fer. La galvanisation à chaud au trempé consiste à revêtir et à lier de l'acier (*alliage de fer et carbone*) avec du zinc en immergeant l'acier dans un bain de zinc en fusion à 450°C environ. Ce procédé ne consiste pas uniquement à déposer du zinc sur quelques micromètres à la surface de l'acier. Le revêtement de zinc est chimiquement lié à l'acier de base, car il se produit une réaction chimique métallurgique de diffusion entre le zinc et le fer ou l'acier à 450°C. Quand on retire l'acier du bain de zinc, il s'est formé à sa surface plusieurs couches d'alliages zinc-fer sur lesquelles le zinc entraîné se solidifie.

Bonus : formation d'alliages Une proportion de 17% du zinc produit est utilisé pour fabriquer du laiton. Le laiton est un alliage de zinc et de cuivre, utilisé pour former des tubes et tuyaux, des pièces de fonderie, des pièces mécaniques comme les engrenages, de la boulonnerie, de la robinetterie, des pièces de serrurerie. On effectue aussi des alliages d'aluminium (Zamak, pièces automobiles).

Première étape : grillage Animation vidéo La première étape de séparation du zinc à partir du minerai est de l'extraire de sa forme la plus répandue, la blende ou sulfure de zinc ZnS . Cela se fait par grillage, sous un chauffage intense. **ODG:** 900-950 C. De plus, la réaction crée un gaz toxique, le dioxyde de soufre (*utilisé pour la production de soufre ou d'acide sulfurique*). Cela fait deux bonnes raisons de ne pas le faire au lycée.



Préparation de la calcine

⚡ BUP 770 (réduire les quantités) ou Bordas TS Spé p133.

On réduit les quantités du BUP, mais pas trop pour voir les tests caractéristiques. Peser l'oxyde de zinc ZnO, de sels de fer III $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et de sels de cuivre II CuO (300 mg de chaque ? ou comme le Bordas). On peut aussi mettre de la silice SiO_2 (représente la gangue), mais cela représente une filtration supplémentaire. On ne met pas Fe_2O_3 qui est trop difficile à dissoudre.

Métallurgie du zinc La métallurgie du zinc, à partir de la calcine (mélange d'oxyde de zinc et de divers autres oxydes) obtenue lors du grillage de minerai a pour but :

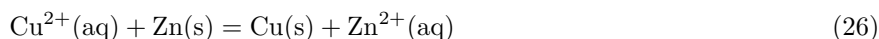
- de séparer le zinc des autres éléments présents,
- de réduire le zinc de l'oxyde afin d'obtenir le métal.

Bonus : Pyrométallurgie La métallurgie du zinc peut être réalisée à haute température $>1000^\circ\text{C}$ (d'où le nom de pyrométallurgie) en utilisant, comme agent réducteur, le monoxyde de carbone CO, dans des installations de type haut fourneau. Le zinc obtenu, appelé zinc d'œuvre, a une pureté de 98,5%, insuffisante pour les utilisations courantes du zinc. Il doit subir une purification, appelée raffinage, qui consiste à le séparer de ses principales impuretés (plomb et cadmium), par distillation dans des colonnes, selon le procédé New Jersey. Après raffinage, le zinc a une pureté de 99,99%. Au niveau mondial, la pyrométallurgie est utilisée pour produire environ 10% du zinc de première fusion (le zinc de première fusion est obtenu directement à partir de minerai, il se distingue du zinc de deuxième fusion obtenu par récupération et recyclage).

Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est la métallurgie effectuée en solution aqueuse. L'hydrométallurgie est également utilisée pour traiter des minerais pauvres de cuivre, les minerais d'uranium, de terres rares, mais c'est pour les minerais de zinc qu'elle connaît son plus grand succès et concerne une production importante 90% de la production mondiale de zinc de première fusion est obtenu selon cette technique. Elle se déroule en quatre étapes successives [On s'appuie sur un schéma](#) :

- Lixiviation acide. L'objectif de cette étape est de solubiliser le zinc de la calcine, initialement sous forme d'oxyde de zinc ZnO, et de l'obtenir sous forme de cations métalliques Zn^{2+} . Pour cela, on attaque la calcine avec une solution acide (*ex : acide sulfurique*), selon la réaction $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Mais au cours de ce traitement les impuretés du minerai sont aussi solubilisées sous formes cationiques : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ... *sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb peu soluble. Industriellement, Cette étape dure de 1h à 4h, et de 75% à 90% du zinc passe en solution*
- Lixiviation neutre : précipitation des ions fer(III) sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, puis filtration.
- Purification par cémentation : on ajoute du zinc (*industriellement, on ajoute de la calcine*) dans la solution. Comme le zinc(0) réduit les cations métalliques moins réducteurs comme Cu^{2+} , selon



. Puis on filtre.

- Electrolyse qui transformé les ions Zn^{2+} en métal Zn. On peut atteindre des puretés de 99.995%.

On va s'intéresser aux deux premières étapes. La superposition du diagramme de l'eau à celui d'un métal permet de comprendre les propriétés hydrométallurgiques du métal.



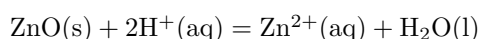
3.2 Lixiviation

Réduction du zinc 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, on attaque la calcine avec une solution d'acide sulfurique à 2M, c'est la lixiviation.

Bonus : Définition : lixiviation On appelle lixiviation l'extraction par dissolution chimique de certains constituants d'un minerai, convenablement pulvérisé. On l'utilise souvent pour extraire d'un minerai les métaux et les minéraux de valeur : cuivre, zinc, uranium...

Interprétation avec le diagramme E-pH

Réaction de la lixiviation Dans un milieu acide, le zinc va passer en solution selon :



Préparation et lixiviation acide de la calcine

▲ BUP 770

Lixiviation Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=dSpSXoIX7V8&feature=youtu.be&t=232> On dilue la "fausse" calcine dans 10 mL d'eau. Sous agitation, on ajoute de l'acide sulfurique 2M, à la pipette jusqu'à atteindre le pH initial désiré de 0.5-1, qu'on vérifie au papier pH. *NE PAS AJOUTER TROP D'ACIDE, sinon on ne pourra pas remonter à pH=5 pour la précipitation de la jarosite.* Il y a une forte élévation de la température. La solution a la couleur bleue des ions de Cu(II). La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation de pH. En industrie, cette dissolution dure de une à quatre heures et 75 à 90% du zinc passe en solution.

Filtrage (optionnel) La silice (et en pratique l'oxyde de plomb, peu soluble pKs = 7,8, tout comme les métaux précieux or et argent, et la gnaque non carbonatée) sont en suspension, on filtre. *Si les filtrations des solides sont trop longues, vous pouvez mettre un peu de célite sur le Büchner pour faciliter la filtration.*

Problématique des impuretés Cependant, en pratique, on n'obtient pas uniquement de l'oxyde de zinc pur après grillage, mais de la calcine, c'est-à-dire un mélange de plusieurs oxydes (de zinc, de cuivre, de fer, de plomb, etc.) et d'autres impuretés (comme la silice). Les autres oxydes passent aussi en solution. Il faut éliminer ces impuretés, sinon on risque de déposer d'autres éléments plus facilement réductibles que le zinc au moment de l'électrolyse.

Mise en évidence des impuretés

On fait deux prélèvements de quelques mL dans des tubes à essais pour faire les tests caractéristiques, avec des tubes témoins préparés préalablement, pour bien montrer qu'on a les mêmes couleurs et permettre d'induire la présence de tel ou tel cation.

Mise en évidence des ions fer III Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=KuxY_zXue5U&feature=youtu.be&t=100 En présence d'ions thiocyanate SCN^- , il se forme un complexe rouge $FeSCN^{2+}$. Le complexe $FeSCN^{2+}$ possède une couleur rouge sang. La couleur des complexes des métaux de transitions s'explique par des transitions électroniques de type d-d. Si le complexe est coloré alors que le métal ne possède pas d'électrons d, la couleur sera due à un transfert de charge du ligand vers le centre métallique. Alternativement, en présence d'ions hexacyanoferrate (II), il se forme un précipité de bleu de Prusse.

Mise en évidence des ions cuivre II Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=czm2pwjftc&feature=youtu.be&t=443> La présence des ions Cu^{2+} est déjà annoncée par la couleur bleue de la solution. On les met en évidence à l'aide d'ions I^- . Sur un prélèvement de quelques mL de solution, on verse quelques gouttes de solution de KI. La réaction suivante lieu $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$. La présence de Cu^{2+} est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre (I), CuI qui en présence du diiode et des ions Cu^{2+} , apparaît vert-jaune.



Comment purifier des impuretés ?

3.3 Purification

Elimination des ions fer III par précipitation Afin d'obtenir un métal pur, il est nécessaire d'éliminer ces cations de la solutions avant l'étape d'électrolyse. La superposition des diagramme E-pH fait apparaître un domaine où le zinc est sous forme ionique, tandis que les ions Fe^{3+} précipite en oxyde de fer $Fe(OH)_3$, à $pH=3$. Pour augmenter le pH de la solution, on utilise de l'oxyde de Zinc ZnO car c'est une espèce amphotère, se comporte comme une base et un acide. De plus, cela permet de ne pas ajouter d'impuretés dans le mélange.

Elimination des ions fer II Il n'est pas possible de faire la même chose avec les ions Fe^{2+} : le procédé d'élimination du fer II s'effectue donc en deux étapes. Dans un premier temps, il faut oxyder les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} (par ajout de O_2 , dioxyde de manganèse ou permanganate de potassium). Ensuite, il faut se placer dans un domaine de pH permettant l'existence de zn^{2+} et la précipitation de $Fe(OH)_3$. Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles.

Le résidu solide, peut contenir, si le minerai de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le minerai (par exemple ZnO, Fe_2O_3 précipite). Il est nécessaire de récupérer ce zinc. Aller voir le BUP. + Il y a encore du zinc dans le précipité de l'étape précédente. On aimerait bien le filtrer et le laver, mais c'est pas possible (pourquoi ?) donc on passe par d'autres méthode. Un exemple est le procédé dit à la "jarosite qui a ajouter du sulfate d'ammonium, forme un solide la jarosite que l'on peut facilement filtrer ! Jarosite : $K^+Fe_3+3(OH^-)_6(SO_4^{2-})_2$

Elimination des ions fer III par précipitation On commence par éliminer les ions fer (III). La stratégie est de les faire précipiter et filtrer le solide. On pourrait passer en milieu basique et faire précipiter de l'hydroxyde de fer mais il est difficile à filtrer. On va donc plutôt former de la jarosite $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2$. La jarosite est une famille de composés de formule $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4M_2$ avec $M = Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+, H^+...$ Il faut rendre le milieu plus basique pour la former. On ajoute ZnO amphotère qui sert de base ici et qui permet de plus de ne pas ajouter de nouvelles impuretés dans le mélange. En industrie, on ajouterait de la calcite. Cependant, il faut rester en milieu assez acide pour éviter de créer l'hydroxyde de fer qui traverserait le filtre. Notre objectif est un pH de 5.

Elimination des ions fer III par précipitation

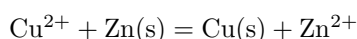
▲ BUP 770

Obtention de la jarosite à pH contrôlé Pour former une jarosite, on chauffe la solution vers 90 C. On ajoute alors du sulfate d'ammonium. On ajoute de l'oxyde de zinc pour augmenter le pH jusqu'à $pH=5$. La quantité de ZnO à ajouter dépend des conditions de dissolution. Dans tous les cas, il ne faut pas dépasser un pH de 5 afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Sinon, ajouter de l'acide sulfurique 2 mol/L pour maintenir le pH à la bonne valeur. Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît. La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable selon la réaction suivante : $4SO_4^{2-} + 6Fe^{3+} + 2NH_4^+ + 6H_2O \rightarrow Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2 + 12H^+$. Industriellement, on n'ajoute pas de l'oxyde de zinc mais on remet de la calcine. Le filtrage suivant éliminera à la fois la nouvelle silice et la jarosite, et le cycle recommence. Le pH est maintenu à 5 pendant ce processus, d'où le nom de lixiviation neutre.

Filtration On filtre sur Buchner la jarosite et la solution obtenue est bleue. Si on avait pas ajouté de sulfate d'ammonium, après filtration, la solution n'aurait pas été bleue, mais verte, cette couleur étant due à la présence, avec le bleu des ions Cu^{2+} , d'une fine suspension, rouille, de $Fe(OH)_3$, qui a traversé le filtre. Au cours du temps, on constate la décantation de l'hydroxyde de fer (III) et la réapparition de la coloration bleue.

Test de l'absence des ions fer III Un test similaire à l'aide d'ions thiocyanate ou hexacyanoferrate (II) montre l'absence, dans la solution, des ions Fe^{3+} .

Elimination des ions cuivre II par réduction Maintenant il reste les ions cuivre II (en pratique aussi Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}). L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. Pourquoi le zinc ? En effet, le zinc est très réducteur (-0,76 V) et arrive à réduire tous les ions métalliques sauf Mn^{2+} (-1,17 V). De plus, l'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. La réaction d'oxydoréduction est alors :



Cémentation

⚡ Bordas p.133. Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=32XCDfJxLoU&feature=youtu.be&t=79> près élimination des ions fer (III), ajouter environ 0,3 g de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrer : le filtrat perd sa couleur bleue.

Test de l'absence d'ions Cu^{2+} A Pour gagner du temps sur la filtration, on peut utiliser le filtrat de la préparation. La coloration bleue de la solution disparaît. Les tests précédents montrent l'absence des ions Cu^{2+} .

Cémentation Les métaux réduits se déposent sur les particules de zinc, d'environ trente micromètres de diamètre. Cette opération de purification est appelée cémentation.

En industrie La cémentation est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de une à huit heures). La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 25 à 50 kg/t de Zn produit. Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelé ciment, est traité afin de récupérer les métaux contenus et en particulier le zinc.

Electrolyse ⚡ LC 04. Vidéo <https://youtu.be/y3WJFsr7HDY?t=354>

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.

Ouverture : 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. Ainsi, on sait que le permanganate en solution aqueuse existe (cf les tps) alors qu'il semble impossible au vu du diagramme. De même, certains métaux qui devraient être corrodés en milieu humide ne le sont en fait pas trop pour des raisons cinétiques.

Compléments

Pyrométallurgie contrairement à l'hydrometallurgie, se fait à haute température, utilise comme agent réducteur le monoxyde de carbone. Le zinc n'est pas assez pur en sortie, il faut ensuite le purifier avec une étape de raffinage (distillation dans des colonnes).

Bonus hydrométallurgie Etape avant la lixi : **Grillage** Le grillage a pour but de transformer le sulfure en oxyde (ZnS en ZnO). Comment ? On chauffe très fort. Pourquoi ? ça je sais pas

Qualité de l'eau et O_2 $L'(\text{O}_2)$ constitue un indicateur de l'activité biologique, plus particulièrement de la photosynthèse et permet d'évaluer les capacités auto épuratoire de la rivière (oxydation). La teneur en oxygène commande fortement la vie aquatique. On considère que celle-ci est, d'un point de vue de la fonction biologique, perturbée dès que la concentration passe en dessous de 5 mg/L et des mortalités piscicoles sont à redouter en dessous de 3 mg/l. **De plus, le processus de dégradation des matières organiques et de l'ammoniaque par autoépuration naturelle nécessite une teneur suffisante en oxygène dissous.** Une faible teneur en oxygène dissous provoque une augmentation de la solubilité des éléments toxiques qui se libèrent des sédiments Une eau chargée en matières organiques dégradables par des microorganismes est sous saturée en O_2 . **En effet, la forte présence de matières organiques dans un plan d'eau par exemple, permet aux microorganismes de se développer tout en consommant de l'oxygène. L'oxygène dissous est donc un paramètre utile dans le diagnostic biologique du "milieu eau".**

Pluies acides L'acidification est due à la présence dans l'atmosphère de gaz susceptibles de se dissoudre dans l'eau en formant des espèces acides. Il s'agit essentiellement des oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) et d'azote (NO et NO_2). Ces polluants réagissent dans l'atmosphère avec le dioxygène et l'eau pour former respectivement de l'acide sulfureux H_2SO_3 et de l'acide nitrique HNO_3 .

Remarque : Dans des conditions normales, le pH de l'eau de pluie se situe autour de 5,6 (mais peut osciller entre 3,8 et 8) : elle est donc naturellement légèrement acide, en raison essentiellement de la solvation du dioxyde de carbone atmosphérique, qui forme de l'acide carbonique H_2CO_3 . https://fr.wikipedia.org/wiki/Pluie_acide

Passage

Questions

- **Dosage Winckler** : 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 ? Pourquoi si l'on fait réagir le dioxygène de l'eau, d'autre se dissout ? C'est un déplacement d'équilibre. Il s'agit de l'équilibre de Henry, si l'on déplace l'équilibre en consommant du produit, un nouvel équilibre se crée. Loi ? Loi de Le Chatelier. Qu'est ce que le thiodène (indicateur utilisé pour la présence de diode, lors du dosage de Winkler). J'ai dit de l'amidon, je savais pas trop mais c'était écrit sur la boîte. Ils sont venus à me faire dire que c'était des glucides, présents dans les pommes de terre, et j'ai émis l'hypothèse qu'il faisait un complexe avec le diode, j'en savais pas grand chose.
- **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)
- **Diagramme de l'iode** ; est-il aussi simple ? IO_3^- a quel NO ? Est-il dismuté ? Alors pq ne pas l'avoir mis ? Vous travaillez à pH=8 pour la manip d'intro quelle espèce a-t-on ? N'a-t-on pas une autre réaction en plus de la décoloration ?
- Construire le diagramme E-pH de l'élément Cl
- **Hydrométallurgie du zinc** quelques précisions, comme les étapes qui précèdent celles de lixiviation et de cémentation. J'avais juste mentionné en leçon la flottation et le grillage, j'ai plus détaillé sans trop de problème. J'ai insisté sur la particularité du Fer dont le précipité sous forme d'hydroxyde de Fer III est trop fin pour pouvoir le séparer efficacement (je ne l'avais pas dit en leçon car ce n'était pas le sujet), j'ai donc parlé des procédés à la jarosite ou encore jeux à la goethite (car moins de déchets).
- de quoi Ks dépend ? De T. Les unités ? Sans unité, je suis revenue sur la définition avec les activités, qui est égale à c/c_0 pour un soluté.
- Définition d'une activité dans le cas général ? Je suis revenue sur les potentiels chimiques.
- Pressions partielles pour un gaz, fractions molaires dans le cas des mélanges parfaits. Écart à l'idéalité, fugacité, etc. Dans quel cas est - ce assimilable à une concentration ? Concentration pas trop élevées.
- Comment marche le papier pH ? mélange d'indicateurs colorés.
- Est-ce pareil d'équilibrer une demi-équation en milieu acide ou basique ?
- Pourquoi Cu + n'apparaît pas sur le diagramme du cuivre ?
- Pourquoi le dioxygène ne réagit pas avec I^- lors de la mise en solution de KI ? Hmm, il n'y en a plus beaucoup ?
- Connaissez vous une autre méthode pour titrer le dioxygène dissous dans l'eau ? Quelle est l'incertitude sur votre dosage ?
- Comment on étudie la cinétique des réactions d'oxydoréduction ? Pourquoi est-ce pertinent de regarder le courant ?
- **Si on parle de chimie organique** D'où vient votre diagramme potentiel-pH avec l'acide acétique et l'éthanol ? Quelle autre espèce faudrait-il considérer dans ce diagramme ?
- **Pluies acides** 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 ? Pourquoi avoir utilisé le diagramme E,pH de l'eau ? Pourquoi donc avoir utilisé l'acide nitrique et pas un autre acide ?

- Où se trouve le domaine de corrosion dans le diagramme (E, pH) du fer ?
- 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 ?
- D'où vient votre volume molaire ?
- 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 ?
- Était-ce judicieux de prélever la solution de KI avec une pipette jaugée ?
- Le volume équivalent est-il bien adapté ? Que changer ?
- 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 ?
- Pourquoi une solution d'ions fer II n'est pas stable ? Stabilité des ions Fe^{2+} en solution et/ou à l'air libre ? Utiliser les diagramme potentiel-pH du fer superposé à celui de l'eau pour répondre.
- Sel de Mohr : composition ? intérêt ?
- Existe-t-il un unique diagramme potentiel-pH par élément ? Autant que de conventions et concentrations de tracé.
- Quelles sont les différentes conventions de tracé possibles ?
- Pourquoi les ions Cu^{+} existent-ils mais pas les ions Fe^{+} ? $Cu(Z=29)$ en $3d^{10} 4s^1$ donc Cu^{+} gaz rare en $3d^{10}$. Fe en $Z=29$.
- Expliquer les apparitions de précipité lors des manipulations.
- Différence entre domaine d'existence et de prédominance.
- A quel type de réaction correspondent les frontières verticales des diagrammes potentiel- pH ? frontières horizontales ? Frontières obliques ?
- Domaines de corrosion ? passivité ? immunité ?
- Description des électrodes utilisées pendant les expériences.
- A quel niveau placez-vous la leçon ? Quelle filière ?
- Remplacer la leçon dans le programme : qu'y-a-t-il avant ? après ?
- Règle du gamma, limites ? Cela permet juste de repérer les réactions de constante d'équilibre >1 . Le sens de réaction dépend des concentrations mises en jeu.
- Définition de concentration de tracé/travail. Revient sur l'eau. Donner le couple Ox/red (et non le couple H_2O/H_2 , faire attention à l'ordre). Pourquoi H_2/H^{+} le plus souvent et pas H_2O/H_2 : "plus facile pour écrire redox" mais surtout, dans l'ESH, c'est ce couple qui est pris en compte.
- Comment expliquer que quand il y a des domaines disjoints, l'espèce n'existe pas ? Raisonner à pH fixé avec la règle du gamma.
- Donner les noms de MnO_4^{-} permanganate et Mn_2O_3 oxyde de manganèse. Donner la formule de Lewis du permanganate. Nom de l'ion IO_3^{-} iodate. I^{-} ion iodure. I_3^{-} triiodure. Pour avoir dismutation, il faut une espèce amphotère.
- Pourquoi Cu^{2+} bleu en solution ? Ca complexe en solution $Cu(H_2O)_6^{2+}$
- Cu^{+} tout le temps instable ? Non, il faut avoir une concentration suffisante, ça dépend de la convention de tracé. $Cu^{2+} = 10^{-6}$. On a toujours que la constante de réaction de la dismutation est >1 . Mais sens direct pas forcément favorisé si les concentrations sont faibles.
- Avec le pourcentage de cuivre dismuté, quelle grandeur peut-on calculer ? Constantes d'équilibre, potentiel standard.

- pourquoi on met MnO_4^- toujours dans la burette ? Pour éviter médiamutation avec Mn^{2+} Mn_2O_3 . Ou dismutation du chlore.
- Que proposer pour développer des compétences orales ? Demander à un élève de faire un synthèse du cours ou du TP. Promouvoir la discussion en groupe.
- Grand oral. Sur un des enseignements de spécialité. Thème au choix de l'élève. Echange avec le jury, à l'opposé du TPE. Epreuve finale de terminale. Choix du sujet courant première. Plus de TPE.

Interêt 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 diiode ? 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 changerait ? 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 = empoi 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 Ks ? Parler en pKs, 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.

- D'où vient votre diagramme potentiel-pH avec l'acide acétique et l'éthanol ? Quelle autre espèce faudrait-il considérer dans ce diagramme ? 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 ? Pourquoi avoir utilisé le diagramme E,pH de l'eau ? Pourquoi donc avoir utilisé l'acide nitrique et pas un autre acide ? 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 ? D'où vient votre volume molaire ? 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 ? Était-ce judicieux de prélever la solution de KI avec une pipette jaugée ? Le volume équivalent est-il bien adapté ? Que changer ? 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 Winckler : 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) Diagramme de I1 ; est-il aussi simple ? IO_3^- a quel NO ? Est-il dismuté ? Alors pq ne pas l'avoir mis ? Vous travaillez à pH=8 pour la manip d'intro quelle espèce a-t-on ? N'a-t-on pas une autre réaction en plus de la décoloration ?

- Allure du diagramme E-pH de l'élément Cl. Retour sur l'hydrométallurgie du zinc, quelques précisions, comme les étapes qui précèdent celles de lixiviation et de cémentation. J'avais juste mentionné en leçon la flottation et le grillage, j'ai plus détaillé sans trop de problème. J'ai insisté sur la particularité du Fer dont le précipité sous forme d'hydroxyde de Fer III est trop fin pour pouvoir le séparer efficacement (je ne l'avais pas dit en leçon car ce n'était pas le sujet), j'ai donc parlé des procédés à la jarosite ou encore jeux à la goethite (car moins de déchets). 4) Pourquoi si l'on fait réagir le dioxygène de l'eau, d'autre se dissout ? C'est un déplacement d'équilibre. Il s'agit de l'équilibre de Henry, si l'on déplace l'équilibre en consommant du produit, un nouvel équilibre se crée. Loi ? Loi de Le Chatelier. 5) Retour sur les constantes d'équilibre : de quoi Ks dépend ? De T. Les unités ? Sans unité, je suis revenue sur la définition avec les activités, qui est égale à c/c_0 pour un soluté. Définition d'une activité dans le cas général ? Je suis revenue sur les potentiels chimiques. Pressions partielles pour un gaz, fractions molaires dans le cas des mélanges parfaits. Écart à l'idéalité, fugacité, etc. Dans quel cas est-ce assimilable à une concentration ? Concentration pas trop élevées. 6) Qu'est-ce que le thiodène (indicateur utilisé pour la présence de diode, lors du dosage de Winkler). J'ai dit de l'amidon, je savais pas trop mais c'était écrit sur la boîte. Ils sont venus à me faire dire que c'était des glucides, présents dans les pommes de terre, et j'ai émis l'hypothèse qu'il faisait un complexe avec le diode, j'en savais pas grand chose. 7) Comment marche le papier pH ? je ne savais pas, alors que c'est un classique... J'ai parlé d'indicateur coloré mais j'ai dit que je ne savais pas.
- Est-ce pareil d'équilibrer une demi-équation en milieu acide ou basique ? Pourquoi Cu + n'apparaît pas sur le diagramme du cuivre ? Pourquoi votre manip a échoué ? Pourquoi le dioxygène ne réagit pas avec I⁻ lors de la mise en solution de KI ? Connaissez-vous une autre méthode pour titrer le dioxygène dissous dans l'eau ? Quelle est l'incertitude sur votre dosage ? Comment on étudie la cinétique des réactions d'oxydoréduction ? courbes I-E. Pourquoi est-ce pertinent de regarder le courant ?
-

Plan

Intro. Vous connaissez potentiel. Vous connaissez pH. Lien entre les deux ? Manip introductive : ions permanganate (oxydant), ions iodure (réducteur), dissous dans des solutions de pH différent → couleur différente **bonnes couleurs**. Au tableau : schéma sur flèche verticale de potentiel standard, règle du gamma. Conclusion : pour rendre compte des phénomènes d'oxydoréduction, il faut prendre en compte le pH.

I) Dépendance en pH du potentiel E 1) Lien entre pH et potentiel. Le potentiel standard est défini à 25° et à pH=0. Il faut regarder comment le potentiel évolue avec le pH. Formule de Nernst, potentiel apparent. Exemple avec IO_3^-/I_2 . 2) Diagramme E(pH). Diapo : diagramme du cuivre, de l'iode. Commenter la monotonie des nombres d'oxydation en montant, descendant. Domaines : prédominance ou existence. Frontières : horizontales (échanges d'électrons uniquement), vertical (échanges de protons uniquement), oblique (les 2). Convention choisie pour les frontières. Au dessus de la frontière, plus concentré que la concentration de référence. Diagramme de l'eau. II) Utilisation et exploitation des diagrammes. 1) Superposition de diagrammes $E(pH)$. Diapo avec animations de deux diagrammes (Iode et permanganate) qui se superposent. Coloriage des domaines de prédominance de 2 espèces → montre le caractère disjoint. Réexplique les manips du début et les couleurs observées en fonction du pH. Sur le diapo : droites verticales pour indiquer le pH des solutions.

Domaines disjoint pas exclu à superposition de diagrammes de deux espèces différentes. Exemple du cuivre et nombre d'oxydation 1 du cuivre en pH acide qui est instable (ses deux domaines sont disjoints). 2) Dismutation et médiamutation. Ecriture de la dismutation du cuivre au tableau. Ecrire dismutation et médiamutation sous/sur les doubles flèches. Cherche les proportions de dismutation (?) de l'oxyde de cuivre en dosant les ions Cu^{2+} . Manip : oxyde de cuivre + acide. A montrer : filtrer sur Buchner pour s'assurer qu'il n'y a que cuivre (et pas d'oxyde de cuivre), i.e. que la réaction est totale. **rincer avec de l'eau ? grave ici ou pas ?**. Ecriture de la réaction de titrage. Titrage indirect. Ajoute I^- et on dose le diiode. Titrage par du thiosulfate. Montrer le diagramme EpH du diiode et du thiosulfate et montrer la réaction qui se passe. Attention pH pas trop acide sinon dismutation de $S_4O_6^{2-}$? Mais en vraie réaction lente donc pas si important. Doit filtrer (par gravité suffisant) pour enlever le précipité de CuI. Préparer direct le bécher à doser sous la burette. Difficulté : repérer l'équivalence. C'est pour ça qu'on rajoute de l'empois d'amidon. Discussion sur l'incertitude.

Conclusion : très concret, utilisé en hydrométallurgie.

Commentaires

Mettre la construction du diagramme en prérequis. Rappel rapide des notions sur un diapo. Ensuite application.

Plan I) élément seul (avec deux applications). dismutation du cuivre. ou d'autres exemples comme : pourquoi on met MnO_4^- – toujours dans la burette ? Pour éviter médiamutation avec Mn^{2+} Mn_2O_3 . Ou dismutation du chlore. II) superposition de deux éléments (dont un avec l'eau) (deux applications aussi).

Bonne expérience de départ. Test de la liqueur de Fehling pour les aldéhydes (miroir d'argent aussi) utilisé en SVT pour le glucose. DNPH pour cétone et aldéhyde.

Bien cadrer les hypothèses. Ne pas oublier de dire que c'est des diagrammes asymptotiques ? (gé po compri).

Bien définir les termes (par exemple, mettre une petite phrase de définition pour dismutation, ampholyte). Pour les incertitudes : gum.

Faire attention aux chiffres significatifs dans les incertitudes (par exemple une concentration connue à 0.1 mol/l pas possible.

Passage : Valentin

Plan :

Niveau : MPSI Prérequis : Oxydoréduction, acides/bases, précipités, diagramme E-pH Ojectifs : lire et interpréter les diagrammes E-pH I) Diagramme E-pH d'un seul élément : A) Rappels sur les conventions de tracé : température fixe, aux frontières solide/espèce dissoute : l'espèce dissoute à la concentration de travail, les gaz ont la pression de travail. B) Lecture du diagramme E-pH : description des zones sur une diagramme et lien avec le nombre d'oxydation. Au frontières on écrit Nernst, exemple du Fer. Explication de la différence entre domaine d'existence de prédominance. C) Détermination d'une constante E° , K_s , etc... : On prend l'exemple du Fer et on écrit la réaction d'oxydoréduction, on applique Nernst, on utilise la continuité du potentiel pour avoir E° . Pour le produit de solubilité, on étudie une frontière verticale, On écrit l'équilibre de dissociation $Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + OH^-$, et on relie au pH. D) Médiomutation/dissmutation : définition, exemple : médiomutation () Dismutation (cuivre). Expérience d'un spray de sur une feuille branche : On écrit un texte au iode de potassium à $pH = 2$, et dans le vaporisateur on mets du iode à pH plus élevé. Lors de la vaporisation on a la réaction suivante : $IO_3^- + 6H^+ + 5I^- = I_2 + 3H_2O$ (cf "encre magique").

II) Superposition de diagrammes E-pH : A) Discussions : On peut faire des prévisions thermodynamique, mais pas cinétique. Ci des domaine de stabilité pour deux espèce sont disjoint, alors les espèces peuvent réagir. Si les deux espèces ont en commun une partie en commun de leur domaine de stabilité, alors le système n'évolue pas/plus. B) Exemple de superposition du diagramme du Fer et de l'eau : On peut constater des domaines disjoints : $Fe + 2H_3O^+ = Fe^{2+} + H_2 + H_2O$ en milieu acide, en milieu basique on fait réagir le Fer avec de l'eau. Le fer solide n'est pas stable dans l'eau, mais cinétique relativement lente.

III) Applications : dosage de l' O_2 dissous dans l'eau On projette le diagramme E-pH de l'eau et du O_2 , et on fait l'expérience du dosage de l' O_2 . Classique mais on a plus le temps, expérience un peu négligée, on a voulu faire dosage colorimétrique + le passage en milieu acide.

Questions :

- Calcul de la concentration du dosage (il y a une coquille askip) ?
- Conditions sur les réactions successives qui mènent jusqu'à l'iode ? Totale, ce qui impose une relation directe entre les quantités de matière. En fait, l'erreur était qu'on a mis une mole de O_2 donne 4 mol de $Mn(OH)_3$ et que dans les calculs c'était l'inverse. **On peut retenir que dans une réaction de titrage, l'invariant est quantité de matière sur coeff stoechiométrique.**
- Attention, quand on parle de soude c'est OH^- en solution. Sinon on parle d'hydroxyde solide.
- Pourquoi boucher l'erlen dans la méthode de Winckler ? Pour éviter de mettre du O_2 en plus. Et après ? Peu important parce qu'on est dans un domaine commun avec O_2 . **(Penser à mentionner qu'il n'est plus important de boucher avec avoir ajouter l'acide).**
- Décrire où on est dans le diagramme E-Ph lors des différentes étapes. Penser au fait qu'on est souvent à la frontière (surtout quand il y a des solides).
- Décrire ce qui se passe quand on ajoute du iode (ça devient violet et ça se décolore ensuite pq ? Les ions I^- réagissent avec O_2 de l'air et redevient jaune.
- On peut retrouver les pentes, mais on ne construit pas les diagrammes E-pH.
- Discuter des conventions de tracé. Quelle est la 'vraie' ? Celle des éléments.
- On parle de diagramme E-pH d'un élément mais aussi de diagramme de l'eau, ambigu ?
- Insister sur le fait que pour équilibrer des équations redox, il ne faut **jamais le faire avec des OH^-** . Le point est que les potentiels standards sont définis à pH nul. Pourquoi desfois H_3O^+ et pas H^+ ? Purement parce que ça simplifie la vie... Donc deux raisons d'utiliser des H^+ : 1) Plus simple et 2) Potentiels standards à pH nul. Si on veut un bilan en milieu basique,

- Fe^{2+} stable dans l'eau ? Non, mais sel de Mohr l'est.
- **QVR** : Un élève ne veut pas jeter ses solutions à l'évier, on lui dit quoi ? Typiquement, des ions Mn^{2+} c'est un pb de jeter à l'évier ? Quel est le devenir des bidons de récupérations ? Solutions organiques ? Solutions inorganiques, ça dépend de la concentration, ça coûte cher. On récupère s'il y a des métaux lourds et concentrés ($\sim 10^{-2}M$). En pratique, on fait évaporer l'eau pour concentrer les solutions. Les acides et bases se neutralisent.

Commentaires/remarques :

- On a un peu dépassé, rentrer directement dans le vif du sujet avec diagramme de Mn.
- Le dosage de Winckler est une bonne application. On peut limite centrer la leçon dessus en mettant en pré-requis comment placer les espèces dans un diagramme E-pH.
- L'expérience de médiamutation est bien, mais il faut la mettre plus en valeur en accrochant le résultat par exemple. Attention aux coefficients stoechiométrique.
- Il peut y avoir de l'eau laissé à l'air libre pendant une durée longue (3j) le temps d'avoir l'équilibre entre $O_{2(gaz)}$ et $O_{2(aq)}$ dissous.
- Bien préciser qu'on mets tout les réactifs limitant en excès pour les dosages indirects.
- Eviter de dire qu'on a construit les diagrammes E-pH, on les donne tout simplement aux élèves. Savoir les trois conventions de tracés, les calculs de pentes, repérer les zones etc...
- La convention de tracé est importante, car les espèces thermo stables à une certaine concentration sont différentes que celles stables à une autre concentrations.
- Le "diagramme E-pH de l'eau" n'a pas de sens, c'est seulement le diagramme E-pH du H_2 d'une part, et de l' O_2 d'autre part.
- Penser aussi au permanganate qui n'est pas stable non plus dans l'eau (mais attention il peut avoir des traces de manganèse oxydé au fond d'un vieux bécher).
- On peut dire que lorsque que le pH augmente, les espèces perdent H^+ ou gagne OH^- au lieu de raisonner sur les concentrations.
- En fait l'ion hydraté c'est pas H_3O^+ , c'est un gros complexe (cf DM de chimie 1).
- Essayer d'équilibrer au moins une fois en milieu basique, et en passant par les demi-équations redox pour montrer qu'on sait tout faire.
- C'est bien d'avoir dit qu'on fait de la thermo' et non de la cinétique.
- Faire un fil rouge autour du dosage de Winkler est une bonne idée, et on le fait proprement à la goutte près à la fin. Le jury le connaît par coeur, il faut donc être au taquet dessus. On peut faire aussi le dosage de l'eau de javel, mais on se "balade" moins dans le diagramme E-pH.
- On peut mettre l'accent sur les chemins dans le diagrammes à pH ou E fixé.
-