

# LC23 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

4 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

## 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 médimutation. 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
⚡ <b>JFLM1</b>	→ Dosage du dioxygène (p77)
⚡ <b>Porteu de Buchères</b>	→ Analyse du dosage du dioxygène (p245)
⚡ <b>Cachau</b>	→ Analyse du dosage du dioxygène (p413)
⚡ <i>BUP 770</i>	→ Hydrométallurgie du zinc
⚡ <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	→ Fer et iode (p126) si on veut
⚡ <b>Mesplède</b>	→ Fer et iode (p150) si on veut

## Prérequis

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

## Expériences

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

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Diagramme d'espèce unique</b>	<b>3</b>
1.1	Pertinence de l'usage d'un diagramme . . . . .	3
1.2	Lecture du diagramme . . . . .	4
1.3	Stabilité . . . . .	5
1.4	Détermination de constantes . . . . .	5
1.4.1	Potentiel standard . . . . .	5
1.4.2	Ka et Ks . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Superposition de diagrammes</b>	<b>6</b>
2.1	Superposition avec le diagramme de l'eau . . . . .	6
2.2	Fer en présence de permanganate . . . . .	7
2.3	Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Hydrométallurgie</b>	<b>9</b>
3.1	Élimination du fer . . . . .	10
3.2	Purification (tampon) . . . . .	11

## Introduction

Lors de précédentes leçons nous avons étudié séparément les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des espèces.

Pour cela on a défini la notion de diagramme de prédominance à une dimension. Néanmoins pour rendre compte de certaines réactions il faut tenir compte des deux phénomènes de concert, on passe donc à une représentation 2D : Les diagrammes E-pH.



### Fer en présence de permanganate

⚡ JFLM

⊖ 3 min

**Matériel :** Un bécher, un pH mètre/conductimètre, électrodes (référence, verre, platine), un adaptateur pour mesurer pH et E en même temps, solution de sel de Mohr, solution de permanganate de potassium, agitateur magnétique, soude 1 M, acide concentré.

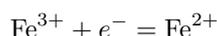
On part d'une solution de sel de Mohr  $Fe^{2+}$  ( $\simeq 20$  mL) On ajoute du  $MnO_4^-$  tant qu'il y a décoloration (Attention de ne pas en mettre trop sinon l'excès de permanganate rose va cacher la coloration jaune des ions  $Fe^{3+}$  formés).

On change le pH jusque  $pH > 2$  pour montrer la formation du précipité de  $Fe(OH)_2$

## 1 Diagramme d'espèce unique

### 1.1 Pertinence de l'usage d'un diagramme

Prenons un exemple, les ions du Fer. Si on prend le couple OxRed  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  on a



La formule de Nernst, que nous avons déjà vu lors du cours sur l'oxydoréduction, nous donne que l'équilibre des proportions entre ces deux ions est fixé uniquement par le potentiel. (*Écrire l'équation et tracer la flèche de prédominance*)

$$E = E^o + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

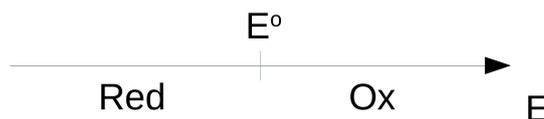


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance

Si l'on considère le couple acido basique  $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ , on a une simple équation acido basique de dissolution, de  $pK_s=37$ . Et là, malheur, le pH intervient, mais bon ça va il est tout seul.

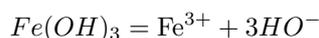




FIGURE 2 – Diagramme de prédominance

$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}]^3}{(C^o)^4} \quad \text{d'où}$$

$$\text{pH} = \text{pKe} - \frac{1}{3}(\text{pK}_s - \log[\text{Fe}^{3+}])$$

Mais il se passe quoi si je veux regarder l'équilibre entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ?

Bah là on fait intervenir les deux ! Le pH ET le potentiel, il est alors intéressant, pour un élément chimique donné, de tracer son diagramme de prédominance en deux dimensions, avec le pH en abscisse et le potentiel en ordonnée ! D'ailleurs pour le fer ça donne... Ça !

## 1.2 Lecture du diagramme

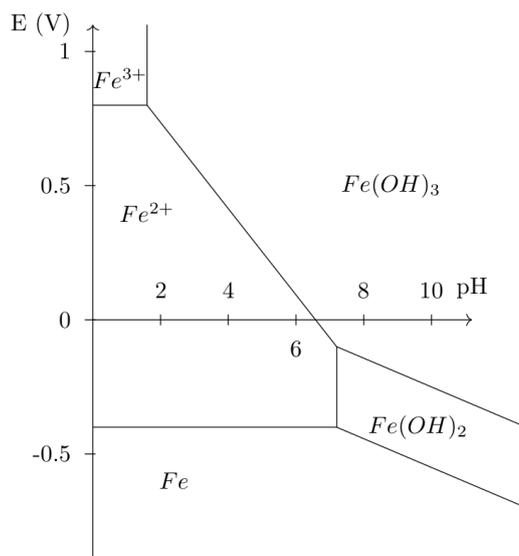


FIGURE 3 – Diagramme potentiel pH du fer.

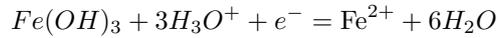
Dans ce diagramme apparaissent cinq espèces, séparées par des frontières. Une façon simple de se repérer dans le diagramme est la suivante. Les espèces sont classées de bas en haut par nombre d'oxydation croissant, et de gauche à droite par basicité croissante.

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

Ainsi les frontières verticales correspondent à diverses réactions (acido-basiques, précipitation, complexation) qui ne modifient pas le nombre d'oxydation de l'espèce observée. Nous avons déjà détaillé la complexation de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , par exemple.

Les frontières horizontales correspondent à des variations du nombre d'oxydation indépendantes du pH (oxydo-réduction ne faisant pas intervenir d'ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>). La frontière entre Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, déjà abordée, en est un exemple.

Par extension, les frontières obliques correspondent à des réactions changeant de degré d'oxydation d'un élément tout en faisant intervenir des ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>. Si l'on écrit la demi-équation entre le Fer(II) et Fe(OH)<sub>3</sub> :



La formule de Nernst donne alors :

$$E = E^o + 0.06 \log[Fe^{2+}] - 0.18pH$$

La pente est de  $0.06\alpha/n$ , avec  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation, et  $\alpha$  le nombre stoechiométrique de H<sup>+</sup> dans la demi-équation.

### La convention de tracé

Il existe plusieurs conventions de tracé. En effet si on regarde la position de la pente verticale entre Fe<sup>3+</sup> et Fe(OH)<sub>3</sub> on voit qu'elle dépend de la concentration en Fe<sup>3+</sup>.

Nous ne nous attarderons pas sur les conventions, mais la plus courante est une concentration totale en élément fixée. Ici on a pris pour tous les diagrammes la convention  $c_{tot} = 10^{-2} \text{ mol/L}$  ?

## 1.3 Stabilité

La façon la plus simple de lire un tel diagramme est de se placer à des coordonnées données, et d'y lire directement l'espèce prédominante. Par exemple à pH acide et à haut potentiel, on retrouve Fe<sup>3+</sup>, ce qui signifie que c'est l'espèce prédominante dans ce domaine.

Il est à noter que pour les espèces solides, le diagramme ne donne pas un domaine de prédominance, mais un domaine d'existence, à l'intérieur duquel le solide existe, et à l'extérieur duquel il n'existe pas.

## 1.4 Détermination de constantes

Une des intérêts principaux d'un diagramme E-pH est de permettre de trouver des constantes thermodynamiques.

### 1.4.1 Potentiel standard

La lecture à pH nul en tenant compte de la convention d'écriture donne directement le potentiel standard de tous les couples considérés.

**Exemple :** Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 0,771

### 1.4.2 Ka et Ks

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

*On a pu voir comment se lit un diagramme pour une seule espèce, mais ce qui nous intéresse c'est généralement le cas des diagrammes à plusieurs espèces, afin de trouver qui réagit avec qui pour donner quoi !*

## 2 Superposition de diagrammes

Rien qu'avec l'utilisation d'un solvant, on se retrouve toujours avec au moins 2 espèces différentes, ce qui rend l'étude séparée des diagrammes E-pH inutile. Cependant, lorsqu'on les superpose, on devient en mesure de déterminer quelles espèces seront stables ensemble et lesquelles vont réagir ensemble (et quels produits seront formés).

Retenons cependant quelque chose d'important : les diagrammes E-pH donnent des informations **thermodynamiques** sur une réaction. Ils ne permettent pas de prédire la cinétique d'une réaction, comme par exemple un blocage cinétique.

Ainsi, la superposition de deux diagrammes nous dit uniquement qu'**une réaction entre deux espèces dans des conditions données (pH) dont les domaines sont disjoints dans ces conditions sera thermodynamiquement favorable**. À l'inverse, si deux espèces ont leur domaine qui s'intersecte, alors leur réaction ne sera pas thermodynamiquement favorable.

### 2.1 Superposition avec le diagramme de l'eau

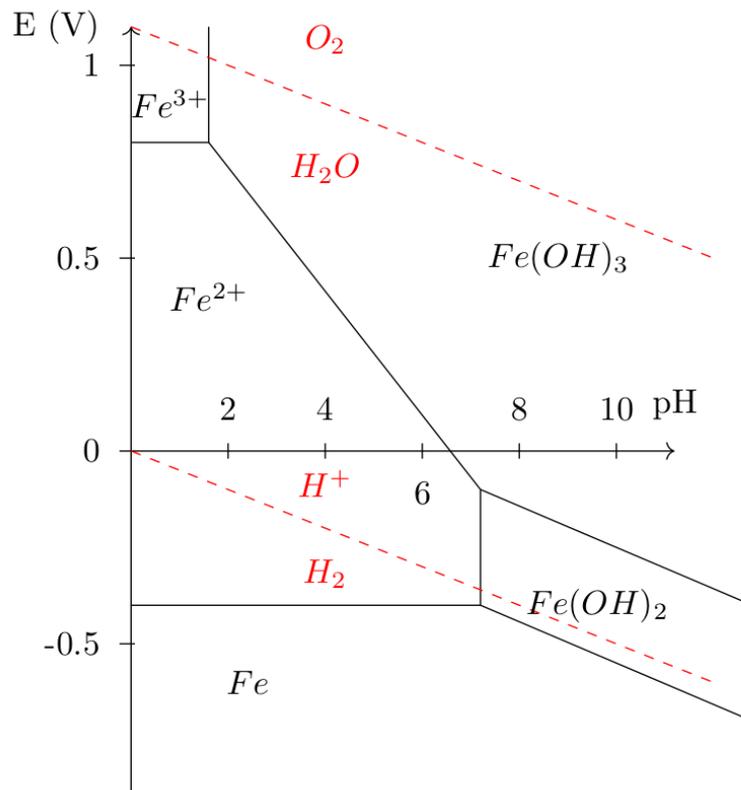
L'eau est dans la grande majorité des cas utilisée comme solvant, ce qui fait que la comparaison de diagrammes au diagramme de l'eau est très commune.

Le diagramme de l'eau met en jeu les couples  $O_2/H_2O$  et  $H^+/H_2$ . Les demi-équations redox et les potentiels de Nernst associés sont alors :

$$\begin{cases} O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O & E = E^0(O_2/H_2O) - 0.06\text{pH} \\ 2H^+ + 2e^- = H_2 & E = E^0(H^+/H_2) - 0.06\text{pH} \end{cases}$$

Superposons ce diagramme à celui d'autres espèces :

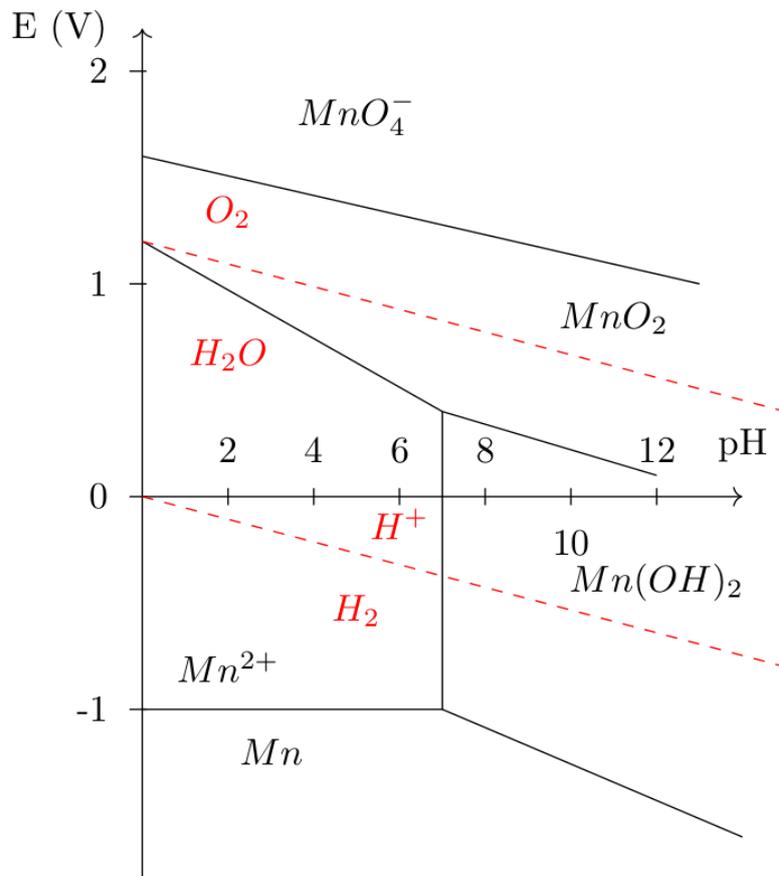
- Fer en présence d'eau



Cette superposition de diagrammes nous montre :

- Le fer solide n'est pas stable en présence d'eau car leur domaine sont disjoints. C'est le cas pour tout pH, mais on remarque qu'à pH acide les domaines sont bien plus disjoints qu'à pH basique, ce qui indique que la réaction est encore plus favorisée thermodynamiquement à pH acide.  
On apprend également que la réaction entre le fer solide et l'eau produit du  $H_2$  gazeux et des ions  $Fe^{2+}$  si  $pH < 7$  ou du  $Fe(OH)_2$  si  $pH > 7$ .
- On voit également que les ions  $Fe^{2+}$  ne sont pas stables en présence de  $O_2$  et donc réagissent pour former de l'eau et du  $Fe^{3+}$  si  $pH < 2$  ou du  $Fe(OH)_3$  si  $pH > 2$ .
- On peut déduire de ces deux premières remarques que le fer solide produit directement des ions  $Fe^{3+}$  ou du  $Fe(OH)_3$  en présence de  $O_2$ .

### • Manganèse en présence d'eau

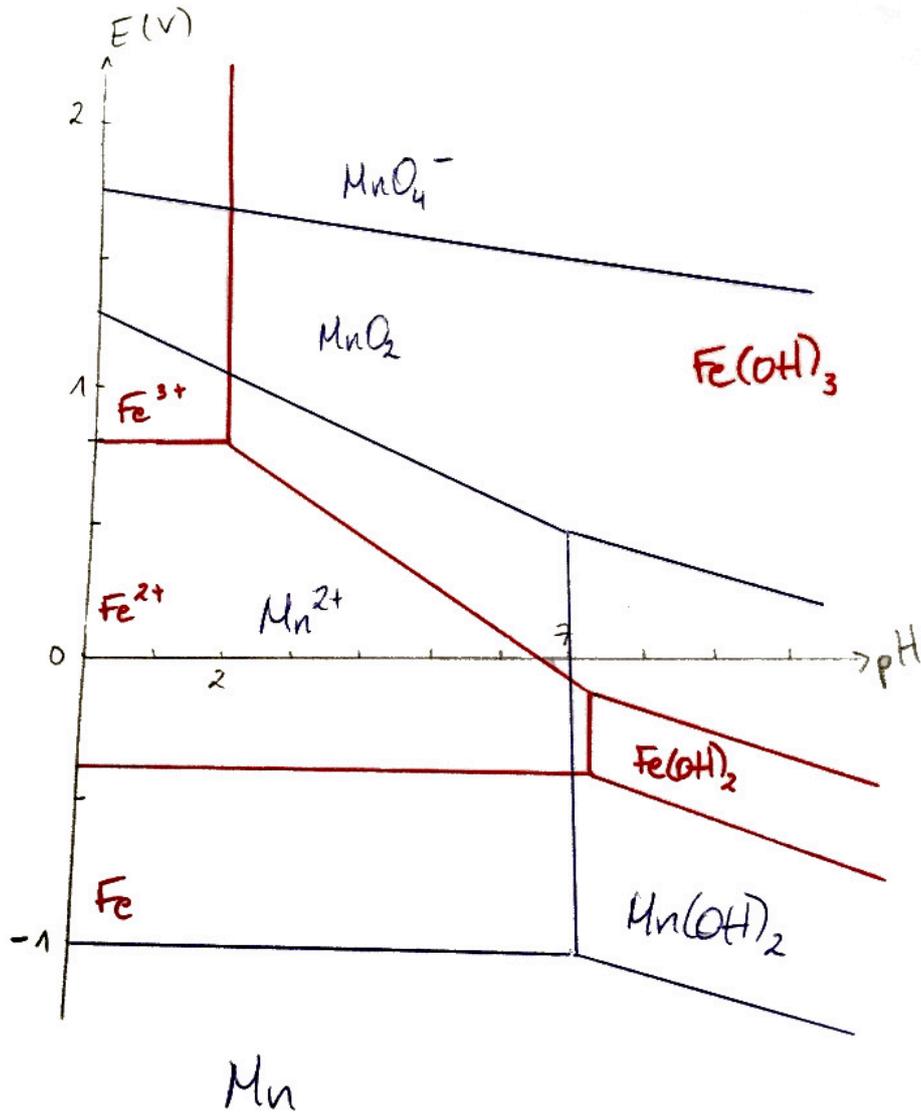


Cette superposition de diagrammes nous montre :

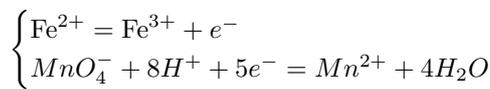
- $MnO_4^-$  n'est pas stable dans l'eau. Cependant, on rencontre quand même ces ions en solution car la réaction entre  $MnO_4^-$  et l'eau est très lente. Cela montre bien que les diagrammes E-pH ne donne que des informations sur la thermodynamique d'une réaction et la cinétique.
- $Mn(OH)_2$  est oxydé en  $MnO_2$  en présence de  $O_2$ . C'est sur cette réaction que le dosage de Winkler, que l'on verra un peu plus tard

## 2.2 Fer en présence de permanganate

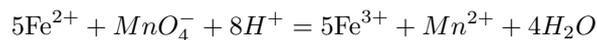
En introduction, on avait mis en présence des ions  $Fe^{2+}$  avec des ions permanganates et on a vu l'apparition du coloration jaune. On avait alors basifié le milieu pour voir apparaître un précipité. Pour comprendre cette expérience, superposons les diagrammes du fer et du manganèse.



On voit que les domaines de  $Fe^{2+}$  et de  $MnO_4^-$  sont disjoints. Les deux espèces réagissent donc pour former, en milieu acide, des ions  $Fe^{3+}$  et des ions  $Mn^{2+}$ . L'équation de la réaction s'obtient à partir des deux demi-équations :



On obtient donc la réaction



Si on basifie le milieu pour avoir un  $pH > 2$ , on voit qu'on sort du domaine de stabilité de  $Fe^{3+}$  pour obtenir du  $Fe(OH)_3$ , qui est bien le précipité obtenu.

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

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

⚡ JFLM1 p77

⊖

**Principe :** On fait réagir l' $O_2$  dissout dans l'eau avec  $Mn(OH)_2$  puis faire réagir avec de l'iode puis titrer l'iode avec du thiosulfate. On peut s'aider des diagrammes eau + Mn et I + Mn.

Pourquoi  $Mn(OH)_2$  ? Il faut basifier le milieu avec de la soude pour faire la réaction entre l'iode et le manganèse. On utilise ensuite l'iodométrie pour doser l'hydroxyde de manganèse (III) Pour cela on arrête la réaction avec  $O_2$  en repartant en milieu acide, et d'une pierre deux coup, on redissout le manganèse. Ensuite réaction avec I- pour former du  $I_2$ .

**En live :** On fait l'acidification + réaction avec KI (pour cela on a pris une partie de notre gros erlenmeyer et on l'a mis dans un petit bouché pour éviter de redissoudre du dioxygène.

Il reste à doser le diode formé par du thiosulfate de sodium.

**En live :** Dosage par colorimétrie avec de l'emploi d'amidon pour mieux repérer l'équivalence.

⚡ Porteu-de Buchère p245 et Cachau-Hereillat pour l'analyse.

On écrit les équations bilans et les les bilans de quantité de matière à l'équivalence.

**Pourquoi on met le thiodène en fin de titrage ?** Déjà, le thiodène (amidon + urée) 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).

*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 Hydrométallurgie

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

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

L'étape de **grillage** consiste à oxyder tous les métaux par combustion. On se retrouve avec du ZnO ainsi que beaucoup d'autres impuretés métalliques. On les fait passer en solution grâce à un solvant acide : c'est la **lixiviation**.

### 3.1 Élimination du fer

On passe à la troisième étape du processus : l'**élimination du fer**.

#### Élimination de fer dans une solution de métaux

⚡ BUP 770

⌚ 7 min

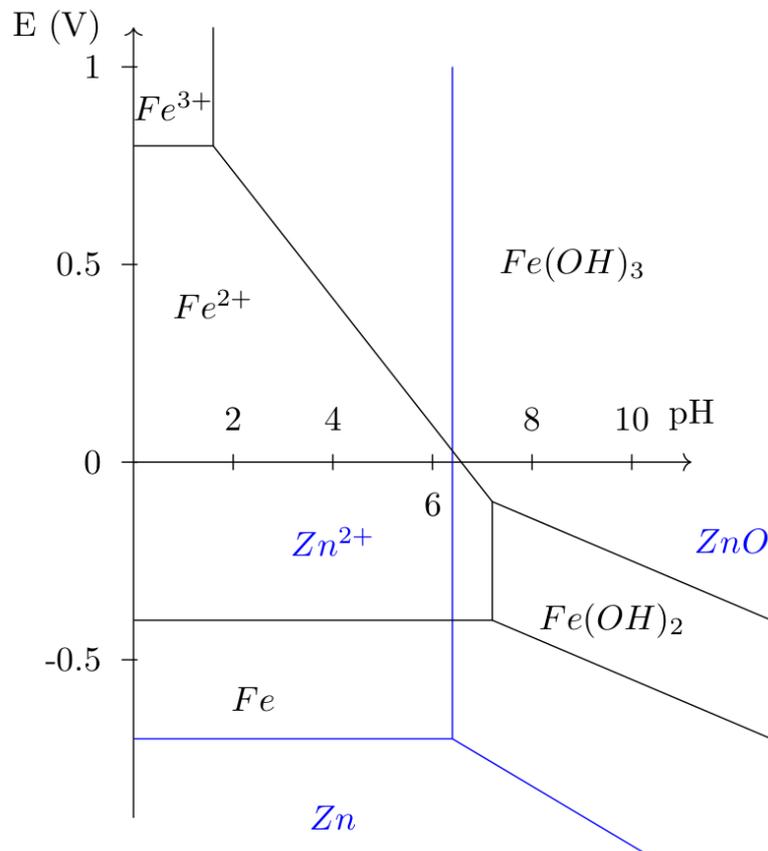
**Matériel :** Agitateur magnétique chauffant, filtre Buchner, trompe à eau, oxyde de zinc, chlorure de fer III, sulfate de cuivre II, pH-mètre/Potentiomètre, électrodes, thermomètre.

On va faire un mélange de chlorure de fer, d'oxyde de zinc et de sulfate de cuivre pour simuler le résultat après grillage (cette étape est aussi décrite dans le BUP si vous avez des penchants d'artificier et une cheminée pouvant monter à 950°C. Mais sinon le labo a des solutions déjà prêtes et c'est très bien. On n'a pas besoin de réellement contrôler les quantités de métaux que l'on verse, le but c'est qu'il y en ait.

On fait chauffer une solution de chlorure de fer et de sulfate de cuivre à 90°C, et pendant la chauffe on ajoute environ 3 g de sulfate d'ammonium (sans le sulfate d'ammonium, la filtrage du fer n'est pas possible). On peut tester la solution avec du thiocyanosulfate : il prend immédiatement une couleur brique, indiquant la présence d'ions fer.

On ajoute doucement de l'oxyde de zinc solide, environ 3 g encore. Il faut y aller doucement, le but est d'atteindre un pH d'environ 4,5. **Il est important d'utiliser de l'oxyde de zinc et de ne pas dépasser un pH de 5 :** un pH plus basique risque de faire précipiter le zinc, ce n'est pas le but, et l'usage d'une autre base risque de vous donner encore un autre précipité qui n'est pas souhaitable (la soude donne  $Mg(OH)_2$  par exemple).

Un précipité rouille persistant apparaît dans la solution précédemment jaune. On le filtre sur Buchner. La solution obtenue est bleue à cause du cuivre (si elle est verte, il reste un peu de fer en suspension). On peut de nouveau tester la solution avec du thiocyanosulfate : aucune couleur rouge n'apparaît, on s'est bien débarrassé du fer.



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

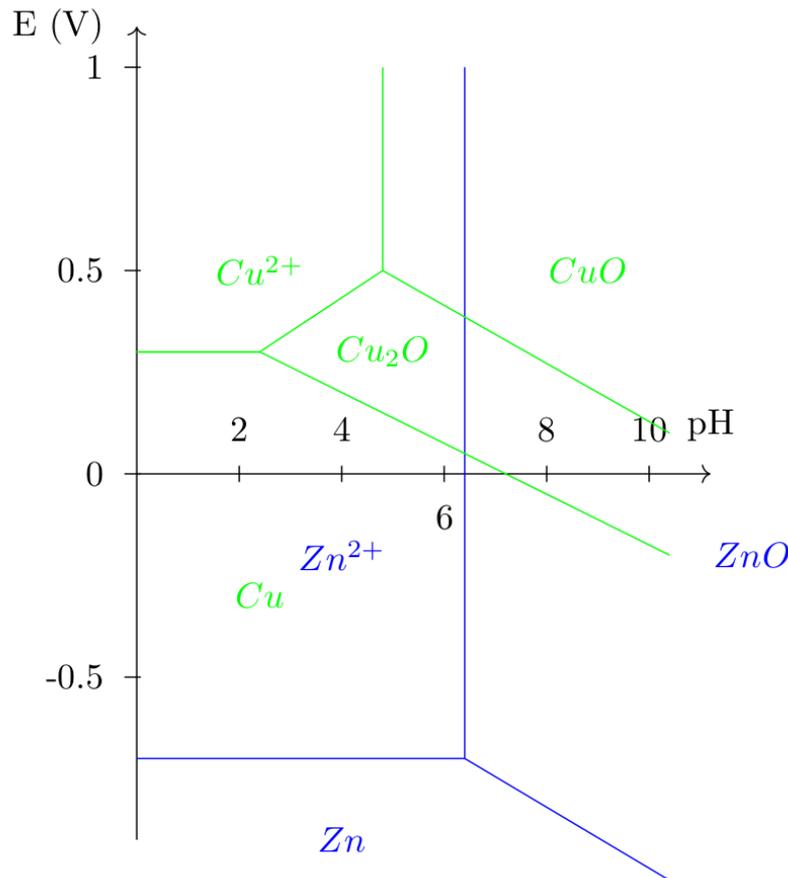
- $\text{pH} > 2$  pour éviter que le fer soit sous forme libre
- $\text{pH} < 6.5$  pour éviter que le zinc soit sous forme de précipité

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

### 3.2 Purification (tampon)

On attaque maintenant la 4ème étape du processus : la **purification**.

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



#### Élimination du cuivre dans un mélange d'ions $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}$

➤ BUP 770

⊖ 3 min

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

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

## Conclusion

Il manque l'aspect cinétique → courbes I-E.

## Commentaires

Prérequis : Pas le droit de mettre la construction des diagrammes E-pH, plus au programme. Réfléchir un peu plus sur la manip d'intro, qu'est-ce que les élèves savent : avoir les deux diagrammes de prédominance, faire des aller-retour entre expérience et théorie. C'est une leçon pour MPSI, à l'aise en théorie : UTILISER NERNST, surtout sur la première partie pour justifier que les frontières sont verticales, horizontales, obliques. On fait une leçon de MPSI, donc on peut justifier en Chimie de faire la théorie avant la manip. Commencer par décrire le diagramme en 30s : Pour chaque couple de points (E,pH), on sait quelle espèce prédomine. Montre l'intérêt du diagramme. Faire les diagrammes E-pH sur transparents. Ne pas hésiter à utiliser le logiciel CHIMGENE!! Sur pédagogie, on peut dire que la partie méthode de Winkler fait un bon DM (compte-rendu de TP par exemple).

## Questions

**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**

**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 ?**

**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 ?**

**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 Winkler est-il toujours d'actualité ?**

**Diagramme du fer : Comment le diagramme évolue si la concentration de tracé C0 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)**

**Comment marche le papier pH ?**

**Zones particulières en hydrométallurgie ? Passivation, corrosion, immunité.**