

Diagramme E-pH (construction exclus)

Léa Bessonart

December 23, 2021

Niveau: PTSI

Pré-requis: nombre d'oxydation, Potentiel de Nernst, électrolyse, Réactions acide/base et d'oxydoréduction, titrage indirects, solubilité, incertitudes

Sources:

- Chimie générale, classe prepa, Démolliens, 2ème année.
- H prépa 2ème année
- Dunod PCSI

Introduction pédagogique

Les réactions acide/base, de précipitation et d'oxydo-réduction ont été vues. Dans ces cours, les élèves auront également vu les notions de nombres d'oxydation et de dosage indirect. Ce cours fait suite aux premiers cours d'électrochimie durant lequel la formule de Nernst a été introduite. Comme l'un des attendus des élèves est de prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagramme, on va tout le long de la leçon l'étudier à travers divers exemple. Cependant, nous ne nous intéresseront pas à la construction de ces diagramme dans cette leçon. Cela sera fait dans la prochaine leçon.

Introduction

Un diagramme E-pH définit les domaines de prédominance ou d'existence des divers formes de l'élément étudié en fonction de deux variables : le potentiel et le pH. En effet, E dépend en général du pH, d'après l'équation de Nerst.

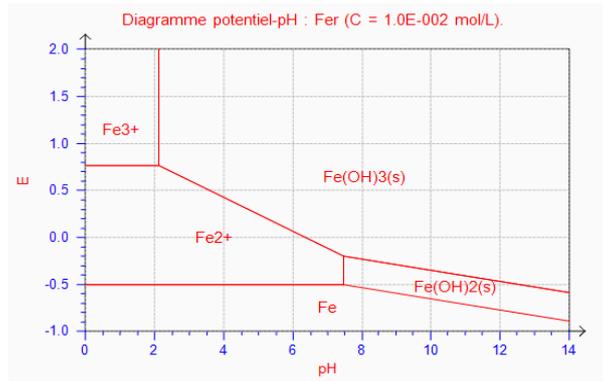
L'avantage de se diagrammes est doubles premièrement il permet de déterminer rapidement les constantes thermodynamiques mais aussi de nous renseigner sur les espèce stable thermodynamiquement. C'est ce que nous allons essayer de comprendre dans cette leçon en nous appuyant sur des exemples concrets à savoir la détermination de la quantité d' O_2 dissous dans l'eau du robinet et la formation d'un métal de zinc pur, par hydrométallurgie.

1 Lecture des diagrammes E-pH

1.1 Diagramme E-pH du Fer

Nous allons commencer cette leçon par apprendre à interpréter un diagramme potentiel pH. Pour ce faire, nous allons nous concentrer sur le diagramme du fer.

Il faut remarquer plusieurs choses:

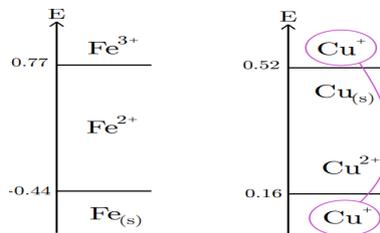


- Les espèces sont réparties en fonction de leurs nombres d'oxydation. Plus le degré d'oxydation est grand, plus l'espèce se trouve au potentiel le plus grand. On a Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ pour n.O (+III) puis, pour des potentiels plus bas Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ pour n.O (+II) et enfin, Fe au n.O (0)
- Les droites horizontales ou obliques correspondent à des changements de nombres d'oxydations: ce sont des réactions d'oxydoréduction
- Les droites verticales séparent des espèces de même nombre d'oxydation. On a une réaction acido-basique.

Comment faut-il faire pour interpréter ce type de diagramme ?

Commençons par nous placer à potentiel fixé. On fait varier le pH. On remarque que Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont prépondérants qu'en milieu acide; en milieu basique Fe^{2+} précipite sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_2$ (s) de couleur verte alors que Fe^{3+} donne un précipité rouille de $Fe(OH)_3$ (s).

La chose la plus importante de la leçon est de comprendre que deux espèces ne peuvent pas exister en solution si leurs domaines sont disjoints.

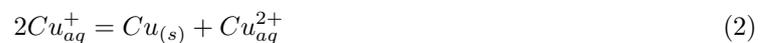


Ici, le fer(II) est stable pour tout pH vis-à-vis du fer(0) et fer(III). En revanche, le fer (0) et le fer (III) ne peuvent pas exister. La réaction sera favorable au produit fer(II).



Cette réaction est une médiamutation. C'est à dire que c'est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont constitués par une seule et même espèce.

La réaction inverse est appelée dismutation. C'est une réaction rédox dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont constitués par une seule et même espèce. Pour le cas du fer, chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence ou de prédominance par rapport à ses voisins : aucune d'elles ne tend donc à se dismuter. On va tout de même donner un exemple:



Je vous ai également dit en introduction que l'une des choses intéressantes que permet ce diagramme c'est de pouvoir déterminer les constantes thermodynamiques.

1.2 Constante de réaction

Un intérêt du diagramme E-pH est de permettre de trouver des constantes thermodynamiques

Par exemple, on peut calculer la constante de solubilité de $Fe(OH)_2$:

$$Fe(OH)_{2(s)} = Fe_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^- \quad Ks = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \quad (3)$$

On lit sur le diagramme que lors de l'apparition du solide, on est vers $pH = 7,5$, ce qui donne $[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{-6.5} mol/L$

Avec la convention de tracé $C_t = 0,01 mol/L$, on en déduit directement: $Ks = 1.10^{-15}$.

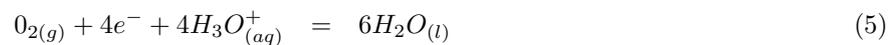
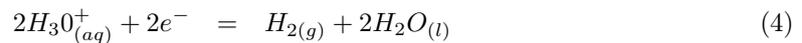
Le deuxième intérêt fondamental de ces diagrammes est de pouvoir prévoir la réactivité et la stabilité thermodynamique d'espèces en contact avec d'autre. C'est ce que nous allons essayé de voir à l'aide d'un autre exemple.

2 Prédiction de la réactivité des espèces

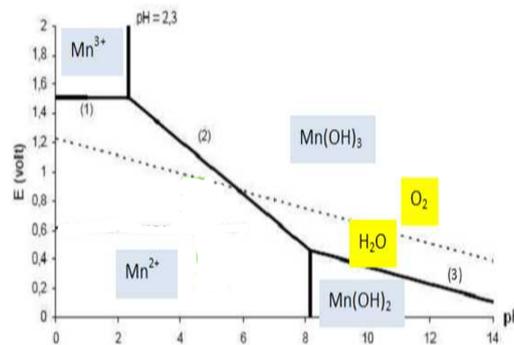
2.1 Étude de la stabilité par superposition de diagramme

Le but de cette sous partie est d'étudier la stabilité d'un élément dans l'eau et notamment de prévoir les réactions qui seront spontanées et stable thermodynamiquement.

Les deux couples de l'eau sont H_2O/H_2 et O_2/H_2O dont les équations sont données par :



On superpose à présent ce diagramme à celui du manganèse. La méthode de regarder si les domaines sont disjoints s'applique là aussi car c'est la méthode pour tout types de diagramme E-pH.



- Quelque soit le pH, la frontière séparant les domaines de prédominance ou d'existences du manganèse (II) et $Mn(OH)_3$ se trouve à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau. Ces espèces ne peuvent ni oxyder l'eau, ni la réduire. Elles sont stables. Leurs domaines coexistent avec le domaine de stabilité de l'eau.
- Dans une eau aérée, c'est à dire une eau contenant du dioxygène dissous, $Mn(OH)_2$ s'oxyde pour former du $Mn(OH)_3$. En effet, leur domaine sont disjoints et donc il y a réaction possible.

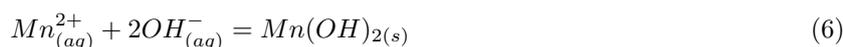
Je vous présente ce diagramme pour une raison particulière. On va voir que l'on peut l'utiliser dans le but de déterminer la quantité d' O_2 dissous dans l'eau du robinet. On ne peut pas faire le dosage directement

car on va continûment dissoudre du O_2 de l'air et cela faussera les résultats. Il faut donc " transformer" le O_2 dissous en une autre espèce que l'on pourra doser. On choisit donc le manganèse.

Protocole expérimental:

- On se met au dessus d'un grand cristalliseur. On remplit à ras bord un erlen de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique
- On ajoute 700 mg de soude et 2g de chlorure de manganèse (solide)
- on bouche rapidement sans emprisonner d'air et on agite 30min. Un solide brun précipite.
- On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol/L jusqu'à' pH <3.
- ajouter 3g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement
- Pipetter exactement $V_0 = 50,0mL$ de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate e sodium de concentration 0,010 mol/L, en présence de thiodène.

Du coup on commence par dissoudre du chlorure de manganèse $MnCl_2$ dans l'eau à doser. On aura alors formation des ions Mn^{2+} . Comme on peut le voir, Mn^{2+} à un domaine joins avec O_2 . Par conséquent il ne va pas pouvoir consommer le dioxygène de l'eau. On doit donc passer en milieu basique. Pour cela, on va ajouter directement de la soude pour faire augmenter de pH et avoir précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II). $Mn(OH)_2$ est un précipité blanc.



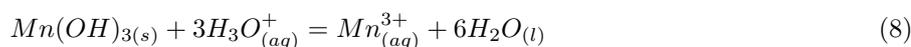
Ainsi, il sera possible d'avoir une réaction entre O_2 dans l'eau et $Mn(OH)_2(s)$ car leurs domaines sont disjoints.



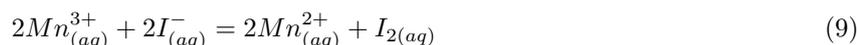
$Mn(OH)_3(s)$ est un précipité brun. C'est ce que vous pouvez voir dans mon erlen. J'ai réalisé les premières étapes en amonts.

2.2 application au dosage de Winkler

Je le répète ici, mais le but est de déterminer la quantité d' O_2 dissoute dans l'eau. A ce stade, nous avons un précipité $Mn(OH)_3$ en solution que l'on va passer sous forme ionique afin de pouvoir l'utiliser. Pour cela, on passe en milieu acide par ajout d'acide sulfurique à 9M. Pour cela, on se place sous la hôte.

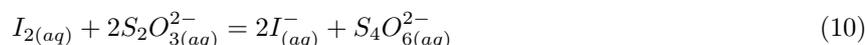


Cependant, on ne peut pas doser directement Mn^{3+} . On va devoir le faire réagir avec une autre especes et on choisi pour cela d'ajouter de l'iodure de potassium en excès (KI). On l'ajoute en excès car il faut absolument consommer tous les ions Mn^{3+} .



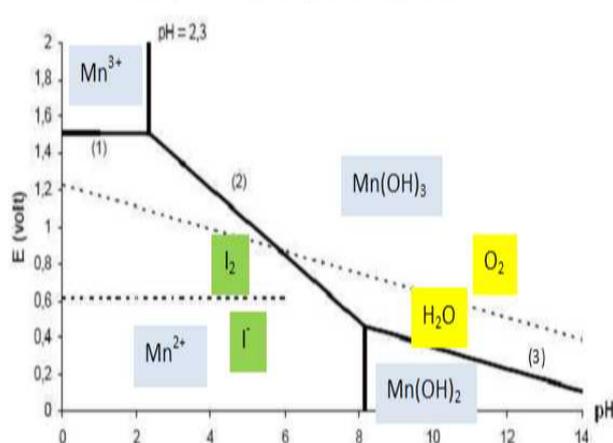
Tout ces réactions mènent donc a faire un titrage indirect iodométrique. On se balade dans le diagramme E-pH pour doser les O_2 au travers les diverses especes.

On dose ensuite le diiode I_2 par des ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$. On a alors



Le dosage peut etre fait en dehors de la hôte car l'acide est maintenant dilué.

On note donc le volume équivalent (Ici proche de 5mL)



Si l'on revient sur les équations, on peut noter que:

$$4n_{O_2} = n_{Mn(OH)_3} \quad (11)$$

$$n_{Mn(OH)_3(s)} = n_{Mn^{3+}} \quad (12)$$

$$n_{I_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{2} = \frac{n_{Mn(OH)_3(s)}}{2} = 2n_{O_2} \quad (13)$$

Ainsi, doser I_2 c'est bien la même chose que doser O_2 dissous dans l'eau.

L'équation du dosage nous donne que

$$[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq} = 2n_{I_2} \quad (14)$$

$$= 4n_{O_2} \quad (15)$$

$$= 4[O_2]V_0 \quad (16)$$

C'est à dire que :

$$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}}{4V_0} \quad (17)$$

Pour les incertitudes, on a la formule de propagation des incertitudes :

$$u([O_2]) = [O_2] \sqrt{\left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u([S_2O_3^{2-}])}{[S_2O_3^{2-}]}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2} \quad (18)$$

avec :

$$u([O_2]) = [O_2] \sqrt{\left(\frac{0,05 \cdot 10^{-3}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{8,4 \cdot 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{0,05 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}}\right)^2} \quad (19)$$

Cependant, la méthode de Winkler présente des limites. La précision du résultat dépend essentiellement de la manière dont l'échantillon est manipulé. Il ne faut pas qu'il y ait ajout ou perte de O_2 pendant la manipulation. De plus, l'échantillon ne doit pas contenir de soluté susceptible capable d'oxyder ou de réduire l'iode.

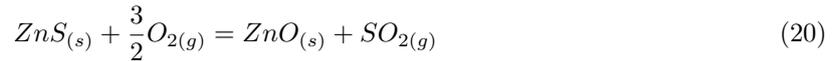
Je vous propose à présent, un dernière application des diagramme potentiel-pH dans le domaine de l'instruit.

3 Hydrométallurgie du Zinc

L'idée est d'obtenir un métal de zinc pur à 99,995 % grâce à une méthode appelé hydrométallurgie. Elle assure environ 80% de la production mondiale de Zinc.

Il faut passer par de nombreuses étapes pour passer du minerai de zinc (principalement de la blende ZnS) au zinc métalliques. Le minerai contient des impuretés sous forme d'oxyde, de sulfures, de carbonates de métaux très divers et également des éléments non métalliques comme le silicium sous forme de silice. Les étapes sont les suivantes:

- Le grillage : L'opération de grillage consiste à transformer les sulfures en oxydes par fort chauffage en présence d'air. L'équation de cette transformation s'écrit:



On a formé de la calcine.

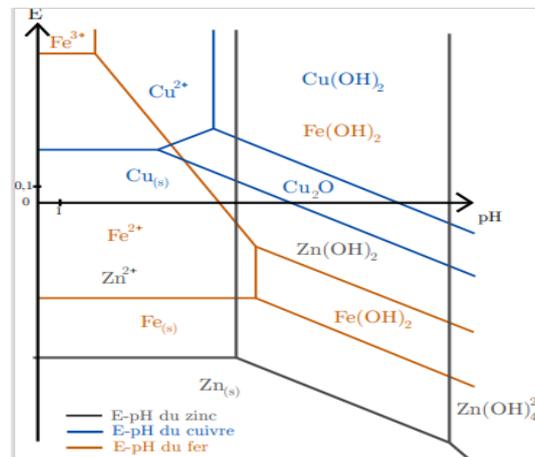
- Lixiviation : La seconde étape est la lixiviation. C'est l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline. La calcine est traitée par de l'acide sulfurique H_2SO_4 . L'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction:



On aura donc des Zn^{2+} mais également les impuretés sous forme cationique, Fe^{3+} , Cu^{2+} . Les sels de sulfates peu solubles comme $Pb(SO_4)(s)$ précipitent car ils sont très peu soluble.

- Purification de la solution de Zn^{2+} : Les étapes de purifications ont pour but l'obtention d'une solution l'obtention d'une solution à électrolyser dans laquelle l'espèce la plus facile à réduire est Zn^{2+} .

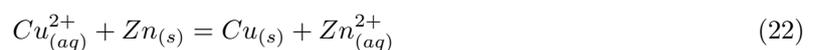
La superposition des diagrammes E-pH du fer, du cuivre et du zinc permet d'interpréter les phénomènes mis en jeu.



On constate que, quelque soit le pH, le zinc est le plus réducteur des 3 métaux. Il est donc impossible de préparer du $Zn_{(s)}$ par réduction du Zn^{2+} en présence de ces impuretés. Il faut donc éliminer ces impuretés.

On passe la solution à un pH plus élevé, au alentour de 5 afin de faire précipiter Fe^{3+} en $Fe(OH)_3$. On élimine les $Fe(OH)_3$ par décantation. Il reste donc Cu^{2+} .

Pour éliminer Cu^{2+} , on va le réduire à l'état métalliques grâce à une poudre de zinc.



Cu(s) ainsi formé s'accumule sur de la poudre de zinc et est éliminé par décantation. L'opération mise en jeu se nomme cémentation. Elle consiste en la réduction d'un cation métalliques par un autre métal.

Tous les cations métalliques plus faciles à réduire que Zn^{2+} sont ainsi éliminés par cémentation. De ce fait, lors de l'électrolyse, on pourra, par réduction obtenir du zinc métalliques pratiquement pur à la cathode.

Conclusion

Nous avons illustré l'importance des diagrammes E-pH. Ils permettent, comme les zones disjointes réagissent, de prévoir les réactions. On peut contrôler les réaction souhaitée grâce au pH des réactions redox. On a notamment pu étudier ses applications à travers 2 exemples: le dosage de Winkler et l'hydrométallurgie du zinc.

Cependant, il est important de préciser que ces diagrammes ne tiennent compte que de la thermodynamique et pas de la cinétique. Le cinétique joue en fait un rôle déterminant dans les réactions. On peut étudier la vitesse des réaction grâce aux courbes intensité-potentiel.

Questions

- **Pourquoi les ions Mn^{3+} ne réagissent pas avec l'eau?** Il y a un blocage cinétique.
- **Pourquoi on ne peut pas doser directement le dioxygène?** On n'a pas de réaction rapide, totale, unique avec une équivalence détectable.
- **Comment est-ce qu'on détecte l'équivalence avec l'empois d'amidon? Quel est le critère à donner aux élèves?** détermination à la goûte près.
- **Pour le calcul d'incertitudes, commenter les chiffres significatifs. Quel est le critère à donner aux élèves?** D'après le nouveau programme, on donne maintenant l'incertitude à deux chiffres significatifs. Cela permet de calculer le Z score.
- **Commenter le résultat. Comment qualifier cette eau? "Eau industrielle". A quelle valeur peut-on considérer l'eau comme potable?**
- **Commenter l'incertitude sur le volume équivalent.** Une demi-graduation c'est $0.05 \cdot 10^{-3} mL$.
- **On attendait un volume équivalent à $5 mL$. Qu'est-ce qu'on en pense?** On pourrait le multiplier par 3 pour réduire les incertitudes par 3. **Comment réduire les incertitudes, alors?** On aurait pu diluer la solution titrante par 2.
- **Est-ce qu'on dose vraiment du diiode?** Non, on dose les ions I_3^- issus de la réaction entre le diiode et l'iodure en excès.
- **Pourquoi on ne met pas directement l'empois d'amidon?** La décomplexation entre les deux est lente, ce qui affecte la détection de l'équilibre.
- **Pourquoi se mettre sous la hotte pour utiliser l'acide sulfurique à $9M$? Quels composés courants nécessitent d'être mis sous hotte?** Plutôt pour des solvants organiques. Pour l'acide sulfurique, c'est peu pertinent.
- **Comment est-ce qu'on place les espèces verticalement et horizontalement pour leur attribuer un domaine d'un diagramme E-pH?** On place verticalement les espèces par degrés d'oxydation décroissants quand on descend. Horizontalement, Quand pH augmente, les espèces perdent H^+ ou gagnent OH^- . On écrit un bilan équilibré avec H_2O et H^+ quand l'échange de H^+ ou OH^- n'est pas visible. L'espèce acide étant celle qui libère H^+ d'après le bilan écrit.
- **Comment voir ce gain / cette perte?** On doit écrire les équations de réaction.
- **Définition d'un acide et d'une base.**

- **Qu'est-ce que la concentration de tracé? Quel est son impact sur l'allure d'un diagramme? Quels domaines ont tendance à grossir / diminuer avec la concentration de titrage? Quelle est la différence entre un oxyde et un hydroxyde? Lesquels sont favorisés à haute/basse concentration de tracé? 3 conventions de tracé (exemple avec l'iode ($I_2/I^-/IO_3^-$ dans le diagramme) :**

- A/ C_t = somme des concentrations en élément dissous (égalité des concentrations en élément aux frontières) cela donne $C_t = 2[I_2]+[I^-]+[IO_3^-]$ et $2[I_2] = [I^-]$ à la frontière I_2/I^- par exemple
- B/ C_t = somme des concentrations des espèces dissoutes (égalité des concentrations aux frontières) cela donne $C_t = [I_2]+[I^-]+[IO_3^-]$ et $[I_2] = [I^-]$ à la frontière I_2/I^- par exemple
- C/ C_t = concentration de chaque espèce dissoute. cela donne $C_t = [I_2] = [I^-] = [IO_3^-]$

La "vraie" est la A/. En PTSI, la convention C/ est la plus fréquente. Quand C_t diminue, les domaines d'existence diminuent en surface. Oxyde MnO_m plutôt à basse C_t . Hydroxyde $M(OH)_n$ plutôt à haute C_t

- **Un oxyde de fer III ? Fe_2O_3**
- **Certains élèves sont perturbés quand on dit diagramme potentiel-pH de l'eau, alors qu'on parle normalement de diagramme potentiel pH d'un élément ?** En effet le diagramme de l'eau est en réalité de diagramme partiel de l'oxygène et de l'hydrogène
- **Calcul du K_S . On a écrit la concentration de $Fe(OH)_2$. Problème?** C'est un précipité.
- **Conventions de tracés ?** Égalisation de la concentration entre deux espèces, celle ou on prend la somme des espèces dissoutes, et celle (la vrai) ou on prend la somme de toutes les espèces (correspond à quantité totale d'élément)
- **Qui a établi les diagrammes E-pH en premier?** Diagramme de Pourbaix.
- **Où est-ce que l'expression du K_S donnée est valable?** Elle est valable dans la zone d'existence du solide, frontière comprise.
- **Que font les industriel du dioxyde soufre? $SO_2 \rightarrow SO_3$ (oxydation avec O_2) $\rightarrow H_2SO_4$ (dissolution dans $H - 2O$).** La filière du zinc est aussi la filière de l'acide sulfurique.
- **Comment s'appelle l'étape où on enlève les impuretés par précipitation du cuivre?** La cémentation.
- **Dans l'expérience, quand on acidifie le milieu, avec quoi réagissent les ions hydronium? $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, HO^- .** On ajoute un large excès de H_2SO_4 car avant de dissoudre les deux hydroxydes, il faut neutraliser les ions hydroxyde ajoutés en excès lors de la 1ère étape.
- **Que pensez-vous de l'humour en classe, sur une copie et sur les bulletins?**

Remarques

- Dernière partie de trop, empêche d'aller au bout de Winkler
- Le jury préfère qu'on en fasse moins bien mais en profondeur. On pourrait tenir toute la leçon sur Winkler. On pourrait exploiter les premiers diagrammes sur les espèces utilisées dans l'expérience. Idem pour la dismutation etc.
- Au niveau des conventions: la convention de tracé est la somme des concentrations en éléments dissous.
- Pour choisir une convention de tracé, on cherche à avoir un diagramme qui reflète les phénomènes étudiés, donc on choisit une concentration de tracé faible si on a une concentration faible dans le milieu etc.
- Les hydroxydes sont plutôt stables à concentration élevée et les oxydes à concentration faible.

- Le diagramme E-pH de l'eau est en fait la superposition des diagrammes E-pH de l'oxygène et de l'hydrogène.
- Près des points d'intersection des segments, on sort de l'hypothèse de 2 espèces seules et les calculs seraient à refaire. Il est totalement inutile d'aller voir ce qu'il se passe aux intersections de 3 segments. Ce n'est pas dans l'esprit de ces diagrammes.
- Pour l'acide on va sous la hotte pour éviter une projection, mais pas pour l'aspiration.
- Le problème avec H_2SO_4 c'est qu'il réagit de façon exothermique et ça brûle.
- Ne pas remettre son masque avec des gants de chimie.
- Ne pas prélever la solution à doser dans le récipient qui la contient pour ne pas souiller toute la solution.
- Ne pas s'arrêter au trait de jauge à la montée. Commenter ses gestes techniques pendant qu'on les fait.
- I^- a un domaine disjoint avec O_2 donc le dosage est sans fin et il faut donc s'arrêter à la première équivalence.
- Expliquer la troncature de l'incertitude.
- On peut garder deux chiffres significatifs pour l'incertitude et ainsi calculer le Z-score $\frac{|X_{exp} - X_{attendue}|}{u(X)}$ et on le veut inférieur à 2
- Conclure sur la potabilité de l'eau sinon c'est un peu dommage.
- SO_2 source de formation de l'acide sulfurique, c'est donc récupéré par l'industrie.
- en vrai on filtre pas le $Fe(OH)_3$ car il est trop fin et infâme
- Parler de cinétique explicitement et ouvrir sur un exemple explicite. Parler du permanganate de potassium par exemple.
- Site pour les diagrammes E-pH à différentes concentrations de tracé: <https://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php>