

LC8 : Diagrammes en électrochimie

Lucie Marpoux, Léo Corne

Element imposé

Diagramme E-pH et E-pL

Introduction pédagogique

Niveau PCSI/L1

Prérequis :

- Oxydoréduction en milieux aqueux (Degré d'oxydation, potentiel standard, potentiel apparent, Nernst) (PCSI)
- Equilibres acido-basiques (PCSI)
- Diagrammes de prédominances/d'existence (PCSI)
- Précipitation/complexation (PCSI)

Difficultés :

- Conventions de tracé
- Lire un diagramme
- Superposer des diagrammes

Biblio :

- Pourbaix
- Fosset PCSI
- HPrépa Matériaux inorganiques
- Dessanges-leveque PC-PC*
- Blétry
- Sites agregation chimie
- TI Métallurgie de l'or M2401
- ChimGéné

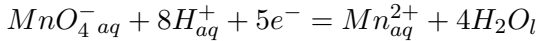
Activités liées

- TP : Dosage de Winkle, tracer E-pH du fer, tracer E-NH₃ de l'argent
- TD : tracer et étudier des E-pH (Zn, Mn...)
- Activité documentaire : hydrométallurgie du zinc

Objectif : Surmonter les difficultés et faire comprendre aux élèves que les diagrammes sont des outils thermo.

Introduction

Ce qu'on a vu avant.



$$E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E_{MnO_4/Mn^{2+}}^o + 0,06/5 \times \log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]C^o}\right)$$

T=25°C=298 K

$$D'où E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E_{app} + 0,06/5 \log\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]C^o}\right)$$

Objectif : trouver les potentiels pour tout pH!

1 Tracé de diagrammes E-pH

Projection Fosset PCSI de diagramme de prédominance puis passage en E pH et histoire avec Pourbaix

On a vu les diagrammes d'existence et de prédominance, en potentiel et en pH. Maintenant, on passe en 2D, avec les diagramme de Pourbaix (chimiste belge)

On va prendre l'exemple du fer

1.1 Méthode pour un élément

Méthode :

— Inventaire des espèces : Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₃(s), Fe(OH)₂(s)

— Déterminer le degré d'oxydation (0, +II, +III, +III, +II)

— On fait un diagramme sans les pentes : juste DO = f(pH)

Remarque : même DO veut dire qu'on a un équilibre A/B Fe²⁺ + 2HO⁻ = Fe(OH)₂. Donc on met les espèces les + basiques à droite, et plus acides à gauche

1.2 Tracé des frontières

Convention de tracé : Aux frontières, on fixe la concentration des espèces dissoutes (la pression pour les gazs) et la température

Projeté des conventions de tracé

— **Convention simple** : Frontière entre 2 espèces, concentrations de travail égales Ex : I₂/I⁻, [I₂]_f=[I⁻]_f=c_{travail}

— **Convention en espèces** : La somme des concentrations vaut la concentration de travail et les concentrations sont égales Ex : [I₂]_f=[I⁻]_f=c_{travail}/2

— **Convention atomique** : Concentration "en atomes" égales et concentration totale "en atome" vaut la concentration de travail Ex : 2[I₂]_f=[I⁻]_f=c_{travail}/2

Remarque : Il est très important de vérifier la convention de travail ainsi que la concentration aux frontières

E-pH du fer

Etude des frontières : Convention simple (c_{travail} = 10⁻²)

Frontière horizontale : Fe²⁺/Fe : Fe²⁺ + 2e⁻ = Fe

On est à l'équilibre (car frontière) donc on peut écrire Nernst :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^o + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{[Fe^{2+}]_f}{c^o}\right)$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^o + 0.03 \log\left(\frac{c_{travail}}{c^o}\right)$$

donc $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440 - 0.06 = -0.5 \text{ V}$

Frontière sans variation de pH

Frontière verticale : $Fe^{2+}/Fe(OH)_2 : Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2 OH^-$ $pK_s = 15.1$

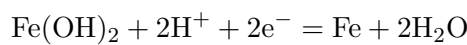
$[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$ et $[Fe^{2+}]_f = c_{travail}$

$$10^{-pK_s} = \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^2 \frac{c_{tra}}{c^o}$$

pH = 7.45

Frontière sans variation du DO

Frontière en fonction affine du pH : $Fe(OH)_2/Fe$



$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^o + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[H^+]_f^2}{(c^o)^2} \right) = E_{Fe(OH)_2/Fe}^o - 0.06pH$$

Continuité et unicité du potentiel aux frontières : Pas besoin de connaître le potentiel standard du couple. (toutes les espèces sont présentes, on peut écrire Nernst dans les 2 cas, et on a un double équilibre électrochimique, et un équilibre A/B qui fait le lien). A pH=7.45, $E_{Fe(OH)_2/Fe}^o = -0.5 + 0.06 \times 7.45 = -0.05 \text{ V}$

On peut tracer en pH mais aussi en pOH etc jusqu'à pL (**généralisation**). pH = potentiel hydrogène, on peut faire du potentiel en ligand (OH pOH, NH_3 p NH_3) **Projection d'un diagramme E-pL $CuNH_3$**
C'est la même méthode pour E-pL (tracer diagramme DO-p NH_3)

1.3 E-pH en milieux aqueux

Ne pas oublier 3 espèces en milieu aqueux : H_2O , O_2 , H_2

Projection des couples de l'eau et du diagramme et superposition du diagramme du fer
(Certaines espèces métastables car barrière cinétique)

2 Utilisations et applications

2.1 Lixiviation du cuivre

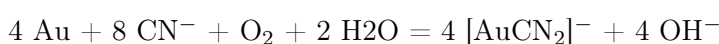
Minerai de cuivre avec impuretés de fer. On le dissout dans l'acide concentré, on augmente le pH et on filtre, et on électrolyse.

Diagramme cuivre, fer, eau avec protocole et fleches sur le diagramme

2.2 Extraction de l'or

Dans la presque totalité des cas, l'hydrométallurgie de l'or est basée sur sa mise en solution par le cyanure (le métal est alors contenu dans la liqueur d'attaque). Elle est appliquée selon deux techniques : la lixiviation dynamique en réacteur agité mécaniquement en usine et la lixiviation statique en tas ou en fosse en plein air. Dans les deux cas, le minerai a subi auparavant des opérations plus ou moins complexes de prétraitement.

Les ions cyanures forment des complexes très stables avec non seulement l'or mais encore avec l'argent et les autres métaux qui peuvent l'accompagner (Cu, Hg, Zn, Ni, Co, ...). Diagramme E-pL



Puis on fait de la cémentation sur poudre de zinc : $2 [\text{AuCN}_2]^- + \text{Zn} = 2 \text{Au} + [\text{ZnCN}_4]^{2-}$

On fait ensuite de l'électroraffinage de l'or pour produire le métal

2.3 Dismutation

Cu^+ lors de la construction des courbes : on se rend compte de la dismutation (qu'on peut comprendre aussi avec les potentiels $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.17 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$)

2.4 Corrosion - PAS CETTE LECON

Citation sur la corrosion et cout de la corrosion (Pourbaix) puis projeté diagramme du fer et eau

Un des problèmes qui a poussé les chimistes à travailler pour les E-pH

Définition zones :

- Immunité : Zone où le métal est thermodynamiquement stable
- Corrosion : Zone où l'espèce métallique prédomine sous forme soluble
- Passivation : Zone où l'espèce métallique est sous forme d'oxyde ou de composé insoluble

E-pH : thermo et pas cinétique! Le fer dans l'eau acide ne se solubilise pas d'un seul coup.

3 Conclusion

Savoir tracer et utiliser E-pH, information thermo uniquement. Savoir utiliser en TP!

4 Question

- Comment obtenir pL à partir de pH? Et pL généralisation de pH ou pH cas particulier de pL? pH cas particulier
- Comment tracer le pOH? Miroir Miroir
- Pourquoi le Fer par rapport à un autre élément? Hesitation avec Cuivre mais pour le cuivre on a une dismutation.
- Si la concentration n'est pas à l'équilibre on ne peut pas utiliser le diagramme? Si en attendant l'équilibre
- Potentiel existe dans un système hors équilibre? Oui potentiel pas de Nernst
- Qu'est ce qu'une zone? Entre les frontières
- Comment on fait pour prévoir qu'on aura une frontière horizontale? Car dépend pas du pH, que échange d'électron

5 Retour

Pour les zones d'immunités (différents de phénomènes), pas dire élément (pourquoi?) et pas parler solubilité Il y a stabilité dans l'eau et dans l'eau oxygéné (pas pareil)

Attention en PCSI il n'y a pas de E-pL mais le mettre en E-pL.

Faire le lien compétence du programme et TD/TP

E-pL : Au (avec présence de CN) ou hydrométallurgie du zinc.

Ne pas faire la partie corrosion (se fait avec courbe i-E parce que passivation se voit pas sur diagramme E-pH)

Une fois que les FeOH_3 ont précipité enlever le diagramme du Fer.

Pas oublier la nature des espèces