

LC23 : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI/PCSI)

Pré-requis : Oxydoréduction (couples, équations de réaction, équation de Nernst),

Acides/Bases

Bibliographie :

[1] Bruno FOSSET. Chimie, tout-en-un, MPSI-PTSI. Dunod, 2013 / Bruno FOSSET. Chimie, tout-en-un, PCSI. Dunod.

[2] Plan PH-Suet

[3] HPrépa chimie 2ème année

<http://remy.duperray.free.fr/downloads-3/files/Potentiel-pH.pdf>

https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_du_zinc#Extraction_par_hydro-%C3%A9lectrom%C3%A9tallurgie

http://lefevre.pc.free.fr/site_4/tsspe/tsspetp1A.pdf

J. Mesplède - 100 manipulation de chimie organique et inorganique

Introduction:

Nous avons vu que l'oxydant Ox d'un couple Ox/Red est d'autant plus fort que le potentiel du couple est élevé. Or, ce potentiel dépend des activités de Ox et Red, mais également dans le cas général, du pH. Ainsi, le potentiel redox standard du couple correspond à la valeur de E quand toutes les activités sont égales à 1, et en particulier quand pH=0 et ne permet donc de faire des prévisions qu'à pH = 0, or les réactions électrochimiques en solution diluée correspondent rarement à cette situation, on doit donc étudier les variations de E en fonction du pH.

En outre, nous avons vu précédemment comment utiliser les diagrammes de prédominance. On se propose ici d'étendre les diagrammes de prédominance au cas où il existe deux variables de contrôle.

Ainsi, on appelle diagramme E-pH d'un élément un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable de l'élément. Ils sont également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom du chimiste belge (Marcel Pourbaix, 1904-1998) qui les a inventés.

I) Présentation des diagrammes E-pH

[1]

1) Hypothèses et rappels

Un élément chimique existe en général sous différentes formes. L'objectif est de définir les domaines de prédominance (espèce aq.) ou d'existence (espèce sol.) de ces différentes espèces en solution aqueuse. On construit pour cela un diagramme potentiel-pH : potentiel E(V) en ordonnée, et pH en abscisse. Les domaines d'existence/prédominance sont séparés par des frontières (horizontales, verticales ou obliques).

Le diagramme E-pH prend en compte, à une température donnée (298 K par convention), diverses espèces ayant toutes en commun un même élément. Les espèces peuvent être dissoutes, gazeuses, ou solides.

-Convention de frontière:

- C_t = constante : concentration totale (=concentration de travail) en élément dissous. (Cette concentration est la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau, chaque concentration étant multipliée par le nombre d'élément contenu dans l'espèce chimique puisqu'il s'agit d'une concentration en élément chimique.)

-A la frontière, il y a égalité des concentrations des espèces.

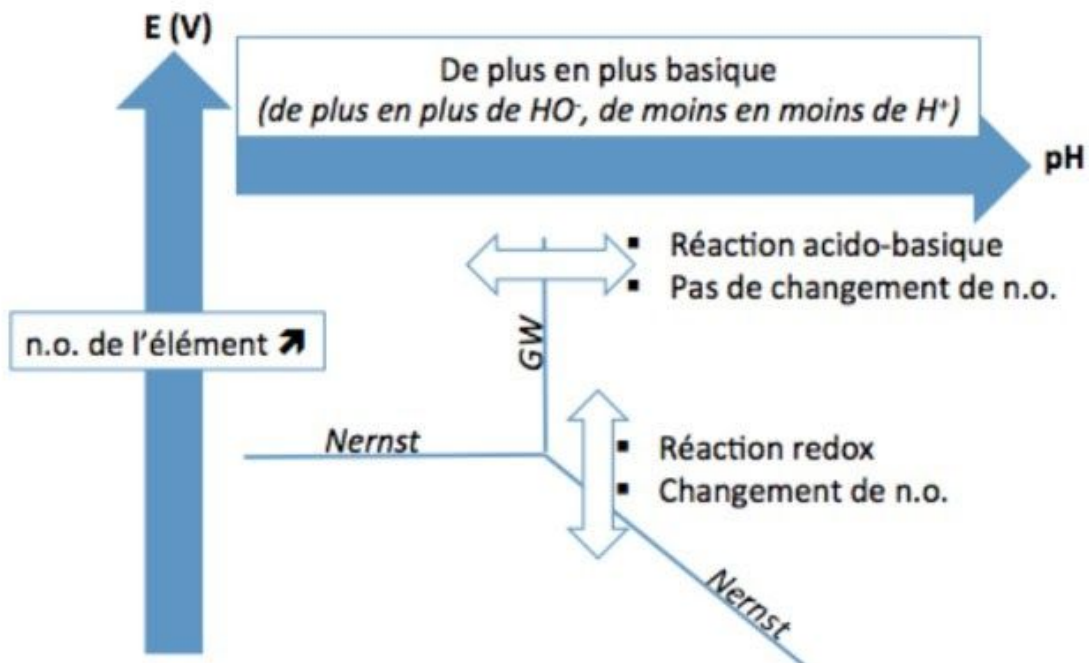
-Pour une espèce en solution et une espèce solide, la frontière correspond à la limite d'apparition de la phase solide, [espèce dissoute]= C_t .

-Pour une espèce gazeuse, on fixe arbitrairement la pression, en général $P_i=P^\circ=1$ bar.

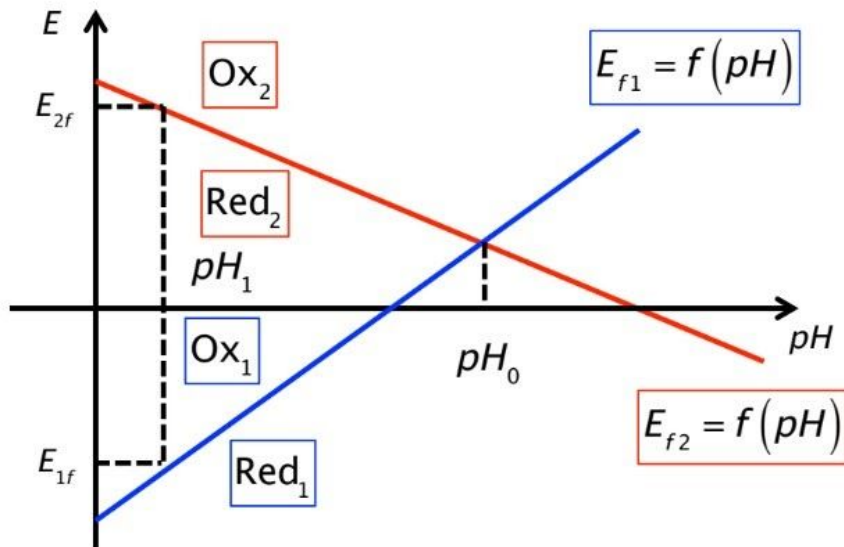
Souvent concentration très faible (10^{-6}) car utilisée pour étudier la corrosion. (on considère généralement qu'un métal M se corrode si $[M^+]>10^{-6}$.)

→ Frontière verticale : l'élément considéré a le même état d'oxydation, on peut alors envisager des bilans acido-basiques, de précipitation ou de complexation qui les relient. Pour un couple acide/base, à la frontière [acide]=[base] donc $pH=pK_a$, donc l'acide domine avant pK_a et la base au dessus du pK_a .

→ Frontière oblique/horizontale : l'élément considéré n'a pas le même état d'oxydation, c'est donc un couple redox, l'espèce au dessus de la frontière est l'oxydant, et en dessous le réducteur. La frontière est tracé à l'aide de l'équation de Nernst.



Critère de réactivité: Lorsque 2 espèces ayant leurs domaines de stabilité disjoint à pH donnée, sont mises en présences, leur réaction est favorisée thermodynamiquement. 2 espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont contigus. L'oxydant sera l'espèce dont le domaine de prédominance est le plus haut dans le diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est le plus bas ("règle du gamma). En superposant les diagrammes, on peut prévoir les espèces compatibles et celles qui vont réagir ensemble.

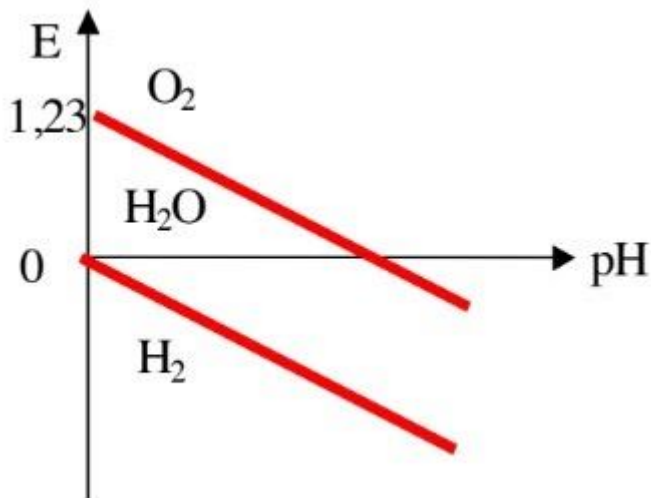


La constante de réaction sera d'autant plus grande que les droites sont éloignées.
 (Remarque: si les droites sont proches, la règle doit être appliquée avec prudence : en toute rigueur c'est l'affinité qui permet de trancher quant au sens de déplacement d'une réaction.)

2) Diagramme de l'eau

[1],[2],[3] p.152

L'eau étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule H_2O est amphotère, elle peut se comporter soit comme un réducteur (n.o(O) qui varie), soit comme un oxydant (n.o(H) qui varie).



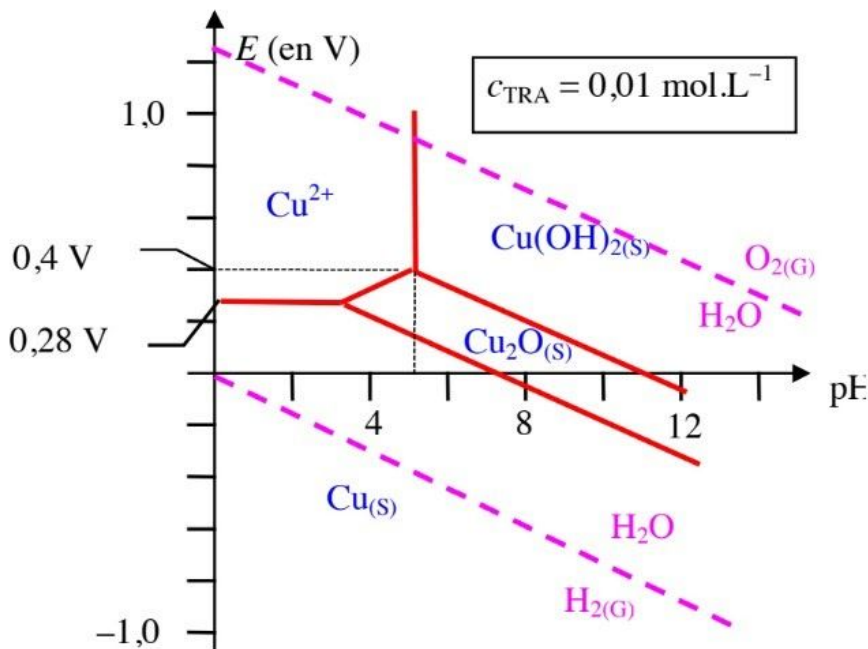
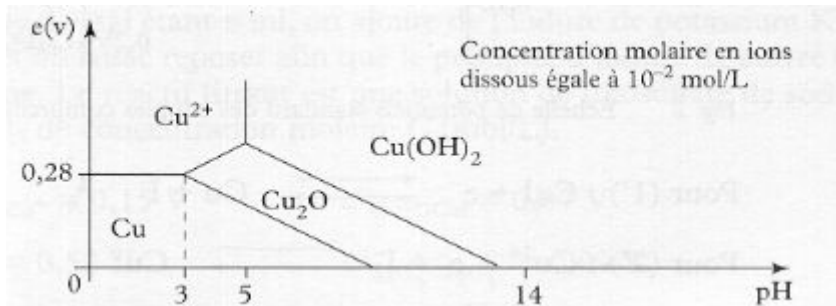
On en déduit thermodynamiquement:

- l'eau est stable entre les 2 droite tracées
- l'eau est réduit en H_2 (droite $-0,06pH$)
- l'eau est oxydée en O_2 (droite $1,23 - 0,06pH$)

(A savoir : L'expérience montre que la largeur de stabilité de l'eau observée en pratique est supérieure, elle est de l'ordre de 2 V ; la raison est d'ordre cinétique : la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à température ordinaire et il faut un potentiel nettement supérieur au

potentiel frontière pour la rendre rapide ; de même la réaction de réduction de l'eau peut-être lente et il faut souvent un potentiel nettement inférieur au potentiel frontière (jusqu'à - 0,25 V) pour la rendre rapide. Cette largeur est indépendante du pH car les 2 droites sont parallèles mais dépend de la pression de travail choisie.)

- Etudions le cas d'un métal (Cuivre) en présence d'eau:



-Zone de stabilité : zone où il existe dans l'eau.

-Zone de corrosion : zone où il existe pas mais où un ion ou un complexe dissous dans l'eau prédomine

-Zone de passivité : zone où il n'existe pas mais où prédomine un précipité (ce dernier forme une couche de protection autour du métal, ce qui le passive vis-à-vis de l'oxydation par l'eau).

Analyse (rapide) :

-Quel que soit le pH, Cu(0) et Cu(+II) possèdent un domaine de prédominance/existence avec H₂O. Par contre, l'état Cu(I) n'est représenté que par l'oxyde cuivreux Cu₂O.

-On voit que quelque soit le pH, le cuivre n'est pas oxydé par l'eau désoxygénée : le cuivre est un métal noble : domaine joint.

-Dans l'eau (aérée), on prévoit l'oxydation du métal cuivre par l'oxygène forme des ion Cu²⁺ en milieu acide, la solution devient bleue ou le précipité Cu(OH)₂.

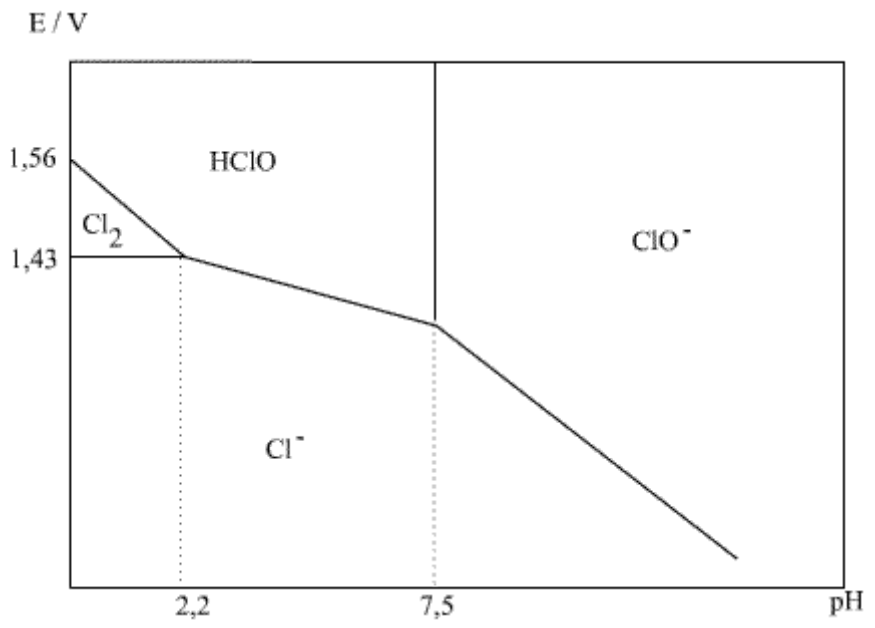
(Si le temps : parler de dismutation et de médiامتation:

La dismutation est une réaction redox dans laquelle l'ox et le red réagissent et sont une seule et même espèce. (Médiامتation réaction inverse). Cela se caractérise dans un diagramme par un "coin", cela signifie que l'espèce se dismute au delà du coin.

Exemple : Pourquoi ne faut-il jamais mélanger les produits ménagers?

Eau de javel (Cl⁻, ClO⁻) + Détartrant (H₃O⁺)

HClO_(aq) + Cl_(aq)⁻ + H_(aq)⁺ = Cl_{2(g)} + H₂O_(l) (sens direct : médiامتation, sens indirecte dismutation). → Formation de Cl₂ très toxique!!

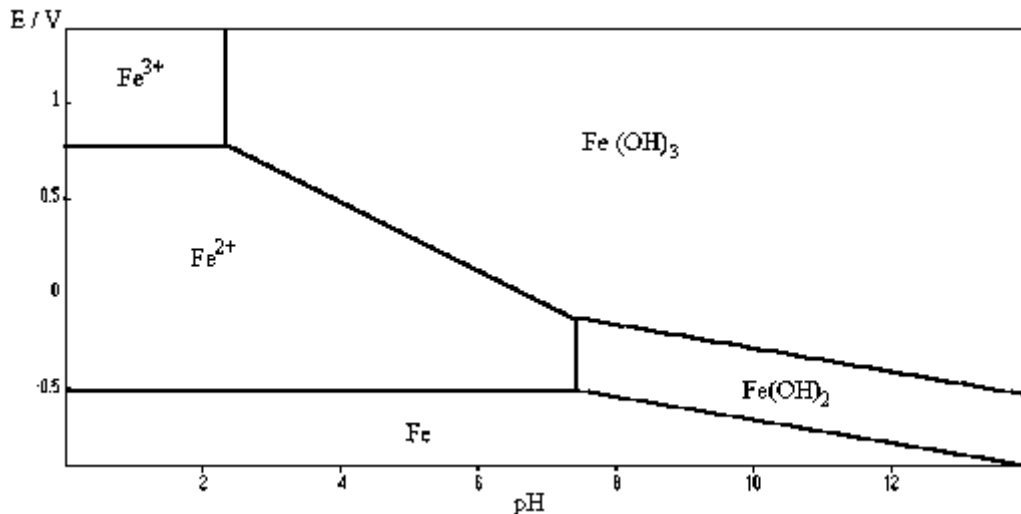


II - Diagramme E-pH du fer

Protocole n°1

1) Stabilité des différents espèces du fer

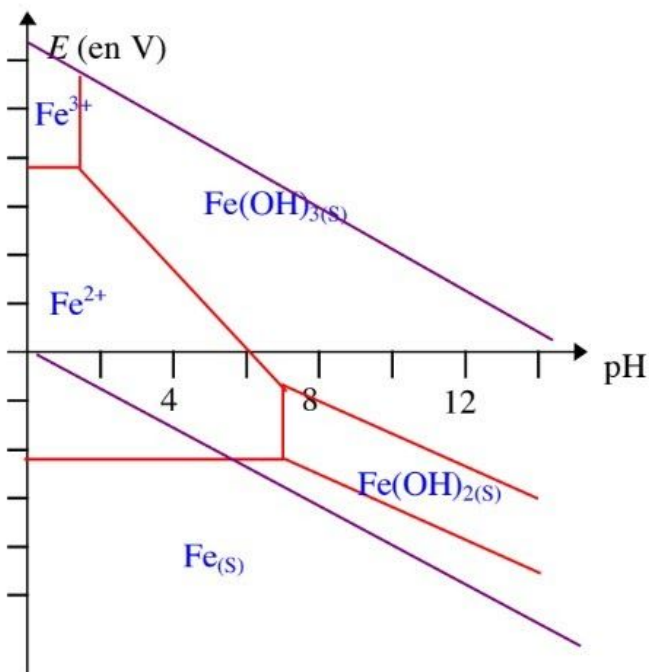
→ Réalisation du diagramme de mise en situation rapide (pour comprendre rapidement la construction) : on attribue les domaines d'existence et de prédominance en fonction des nombres d'oxydation, Puis on montre le diagramme réel:



- L'ion Fe³⁺ ne peut exister qu'en milieu très acide, pour cette raison que les solutions ferriques sont toujours très acides.
- Les solution ferreuses (Fe²⁺) sont également à pH acide.
- Le fer au degrés III et 0 n'ont pas de domaine commun, si l'on met en présence des ions Fe³⁺ et Fe(s) (sous forme de limaille), il se produit la réaction:

$$\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$$

2) Stabilité du fer dans l'eau



- A tout pH, le fer II et III est stable dans l'eau.
- Le fer métallique est oxydé en milieu acide : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ contrairement au cuivre, le fer n'est pas stable dans l'eau → domaine disjoint.
- En présence de dioxygène, seul le fer III est stable. Pour cette raison que les solutions de fer II utilisées au labo doivent être fraîches car elles s'oxydent progressivement en fer III au contact de l'air.

-De même, un précipité verdâtre de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ devient de couleur rouille par oxydation en contact avec O_2 en $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Plus généralement, la réduction de Fe^{2+} en Fe est possible pour tout couple donc la frontière est en dessous de celle de Fe^{2+}/Fe . L'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est possible en milieu acide par un oxydant tel que son potentiel est au dessus de celui entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, et à l'inverse il y a réduction pour tout potentiel en dessous.

III) Application : Hydrométallurgie du Zn

1) Principe de l'hydrométallurgie

La production de zinc dépassait les 10 millions de tonnes en 2012, assurée principalement par la Chine. Les utilisations notamment dans les secteurs du bâtiment et du transport font que la demande en zinc ne cesse de croître. Le zinc se trouve principalement dans un minerai : la blende. Ce minerai contient principalement du sulfure de zinc ZnS (entre 4 à 20%) et des impuretés, principalement du fer, du cuivre et du plomb. Tous ces éléments doivent être éliminés. Pour obtenir le zinc métallique, il faut donc procéder à plusieurs opérations :

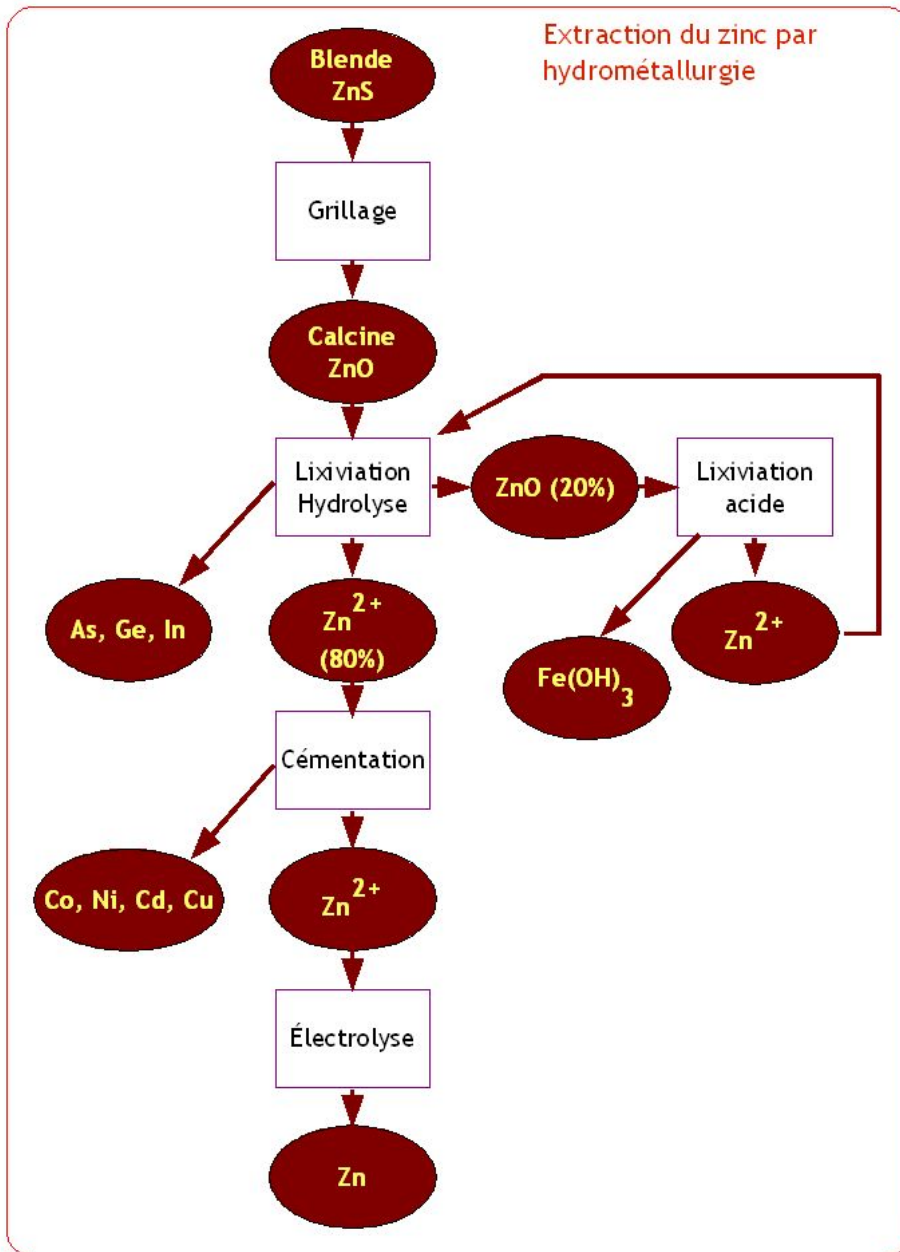
-Etape préliminaire : le grillage (La blende est chauffé en présence d'air pour obtenir l'oxyde de zinc ZnO , les autres impuretés se retrouvant également sous forme d'oxydes de fer, de cuivre et de plomb surtout. On obtient la calcine.)

-1ère étape : la lixiviation (But: élimination certains espèces → Cf partie III.2)

-2ème étape : purification par cémentation (Elimination des dernières impuretés → Cf partie III.3)

-3ème étape : purification par électrolyse (On utilise une plaque de plomb comme anode et une plaque d'aluminium comme cathode sur laquelle se dépose le zinc métallique pur à 99,95 %. Dans l'industrie, l'intensité du courant peut atteindre 100 kA et la production de zinc peut dépasser 3 tonnes par jour.)

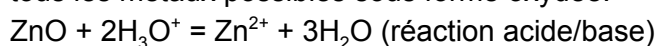
La production de métal à partir du minerai représente environ 70 % de la production, 30 % provenant du recyclage.



2) Lixiviation

Après l'étape du grillage, on obtient la calcine. L'élément Zn est alors sous forme d'oxyde ZnO, mélangés à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue. Le but de la lixiviation est de mettre en solution le zinc sous forme de l'ion Zn^{2+} .

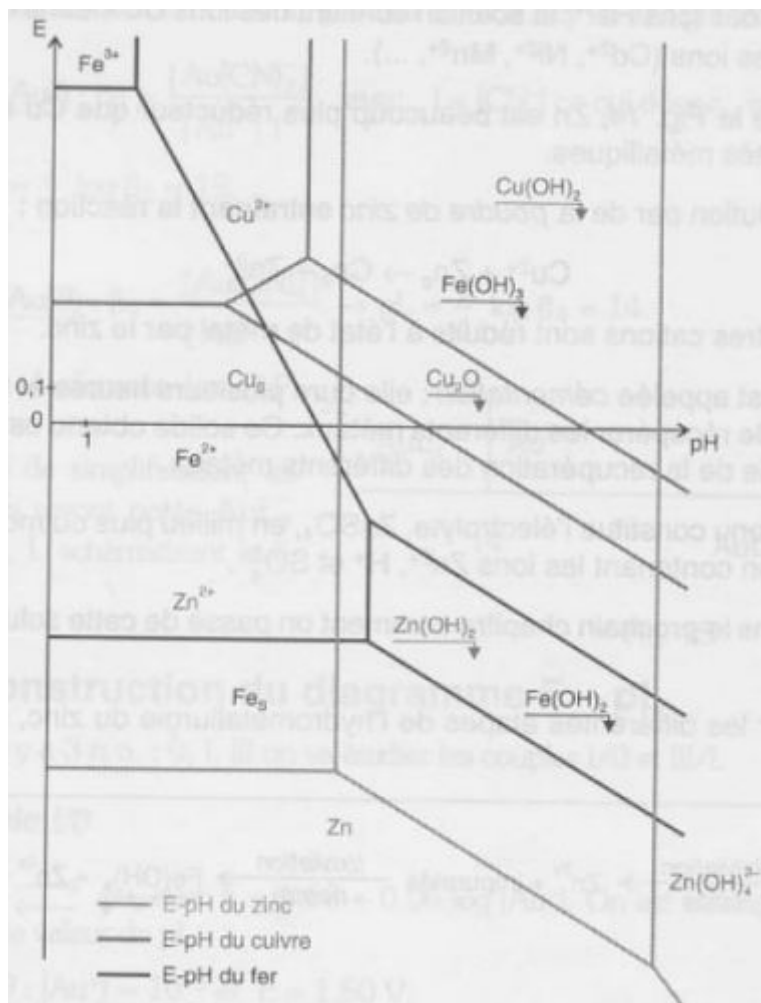
La calcine est traitée par une solution d'acide sulfurique (environ 2 mol/L) en milieu oxydant. On travaille en milieu oxydant pour se situer le plus en haut possible du diagramme E-pH pour que toutes les espèces Fe(II) soit converties en Fe(III) et les autres aussi en Zn(II) et tous les métaux possibles sous forme oxydée.



Tous les oxydes sont attaqués et passent en solution sous forme ionique (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ..) sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb $PbSO_4$ très peu soluble. Les éventuels métaux précieux (argent et or) et la gangue restent insolubles → Élimination par filtration.

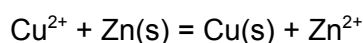
Environ 80% de ZnO est solubilisé par cette méthode. Une deuxième attaque à chaud (90°C) par acide plus concentré, permet de solubiliser le reste de ZnO.

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant (par injection d'air, de O₂ ou par ajout d'oxydant comme MnO₂ ou KMnO₄). On remarque avec le diagramme E-pH du fer que tous les ions Fe²⁺ sont ainsi oxydés en Fe³⁺ (car on est en milieu très acide). Par élévation du pH de la solution, on élimine les ions Fe³⁺ en les faisant précipiter. Dès que le pH de la solution augmente, le précipité d'hydroxyde de fer(III) Fe(OH)₃ apparaît ; il est alors séparé par filtration. (Dans l'industrie, cette étape, qui se réalise à un pH de 5 environ, est délicate car l'hydroxyde de fer(III) est extrêmement difficile à filtrer à cause de sa très faible granulométrie (mesure de la taille des particules).)



3) Cémentation

La solution aqueuse contient désormais, outre les ions Zn²⁺, un certain nombre de cations métalliques (notamment Cu²⁺). Le principe est de mettre en contact l'ion métal (exemple Cu²⁺) avec un métal ayant un pouvoir réducteur plus important (moins électronégatif). On utilise ici de la poudre de zinc fine. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers.



Après filtration, la solution possède une teneur en impuretés métalliques de l'ordre de 0,5 mg/L.

→ Pour finir, il y a une dernière étape, appelé électrolyse, permettant de récupérer le zinc métallique pur à 99,95 %.

Conclusion :

Les diagrammes E – pH permettent de prévoir les réactions thermodynamiquement possibles. Ils nous emmène doucement vers les questions de corrosion, puisqu'ils nous informent des domaines de stabilité et de corrosion du métal. Ces diagrammes sont très utiles pour étudier des réactions redox complexes. Il faut cependant garder à l'esprit que seules les considérations thermodynamiques sont prises en compte et que la cinétique a aussi son mot à dire pour déclarer possible une réaction.

Remarques :

-Sur les diagrammes préciser (aq),(l),(s)..

-Une autre application possible est le dosage de Winkler : méthode pour titrer le dioxygène dissous dans une solution https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Winkler

-concentration de travail

--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 ceux à la goethite (car moins de déchets).

-J'ai essayé de faire au mieux pour les conventions des frontières mais le jour J ne pas hésiter à refaire des recherches :)

Questions :

-Pyrométallurgique : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Pyrom%C3%A9tallurgie>

-Si on change la concentration, quel est l'influence sur les frontières? Un diagramme E-pH est toujours donné à une concentration de tracé précise. Un changement de cette convention peut le modifier mais relativement légèrement : la forme générale reste la même. https://www.ac-clermont.fr/disciplines/fileadmin/user_upload/SciencesPhysiquesEtChimiques/prepa/mortier/chimie/materiaux/SmortierBlaisePascalPC_E_ph.pdf

-Est-ce pareil d'équilibrer une demi-équation en milieu acide ou basique ? Quand l'écriture de la réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse fait apparaître des ions H⁺ à gauche de la flèche (côté réactifs), cela signifie que la réaction nécessite la présence d'une quantité importante de ces ions : on dit que la réaction est favorisée en milieu acide. Il est alors possible de faire apparaître des ions OH⁻ côté réactifs simplement en ajoutant à gauche et à droite autant de OH⁻ qu'il y a de H⁺ auxquels ils s'associent pour former H₂O.

-Pourquoi Cu⁺ n'apparaît pas sur le diagramme du cuivre ? Formation de Cu₂O

-Comment on étudie la cinétique des réactions d'oxydoréduction ? Pourquoi est-ce pertinent de regarder le courant ? Cf Leçon 21, car la vitesse est reliée à l'intensité.

-Construire le diagramme E-pH de l'élément Cl: J'ai déterminé les NO de différents espèces, j'ai utilisé la relation de Nernst, ils m'ont rapidement arrêté pour que je donne une allure, si je la connaissais.

- De quoi K_s dépend ? de la Température. Les unités ? Sans unité
- Définition d'une activité dans le cas général ? Notion de potentiel chimique, c'est l'écart à l'idéalité etc https://fr.wikipedia.org/wiki/Activit%C3%A9_chimique Dans quel cas est - ce assimilable à une concentration ? Concentration pas trop élevées.
- Comment marche le papier pH ? https://fr.vikidia.org/wiki/Papier_pH

LES PROTOCOLES

Protocole n°1: Diagramme E-pH du fer

Matériels:

- pH-mètre, électrode de verre (sonde à pH)
- Électrode de platine
- Electrode de référence (Électrode au calomel saturé ou électrode au chlorure d'argent)
- millivoltmètre
- agitateur

Substances chimiques:

- Solution tampons
- Solution de chlorure de fer (III) à 0.1 mol/L
- Solution de sel de Morh à 0.1 mol/L
- Solution d'acide sulfurique à 1mol/L
- Solution de soude à 1mol/L et 0.1 mol/L

Manipulation:

- Étalonner le pH-mètre avec les solutions tampons.
- Dans un bécher, vers 20mL de solution de chlorure de fer(III), 20mL de la solution de sel de Morh et 5mL d'acide sulfurique.
- Placer les électrodes dans la solution
- Ajout progressif de OH^- à 1mol/L

La solution initialement jaune clair $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ devient orange par formation de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ puis un précipité rouille d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaît.

- Puis ajout progressif de OH^- à 0.1 mol/L pour augmenter le pH plus doucement.

La solution forme un précipité vert/noir $\text{Fe}(\text{OH})_2$