

Travaux dirigés du chapitre : 4.3 Diagramme potentiel-pH

Partie : 4 Transformation chimique de la matière

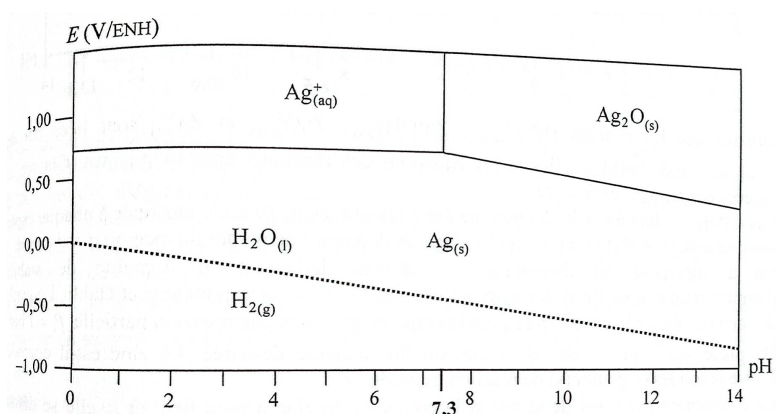
1 Étude de diagramme E-pH d'élément métallique

1.1 L'argent un métal noble.

On donne le diagramme E-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces : Ag(s) , $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$, pour une concentration en ions argent égale à $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a superposé au diagramme la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2\text{(g)}$ pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

1. Établir l'équation de la frontière relative au couple $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$.
2. Quelle est la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O(s)}/\text{Ag(s)}$?
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent (sans variation de la concentration initiale en ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ dans la solution) ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il oxydé par l'eau ?

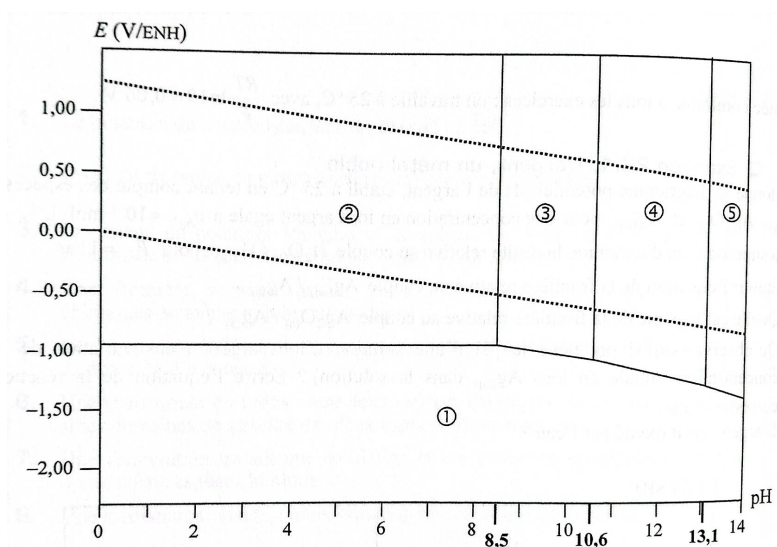


Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

1.2 Corrosion du zinc

On peut étudier les aspects thermodynamiques de la corrosion du zinc par voir humide à l'aide du diagramme potentiel-pH ci-dessous, tracé à 25 °C pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces : Zn(s) , $\text{HZnO}_2^-(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Les conventions de frontière sont les suivantes :

- il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à c_0 .

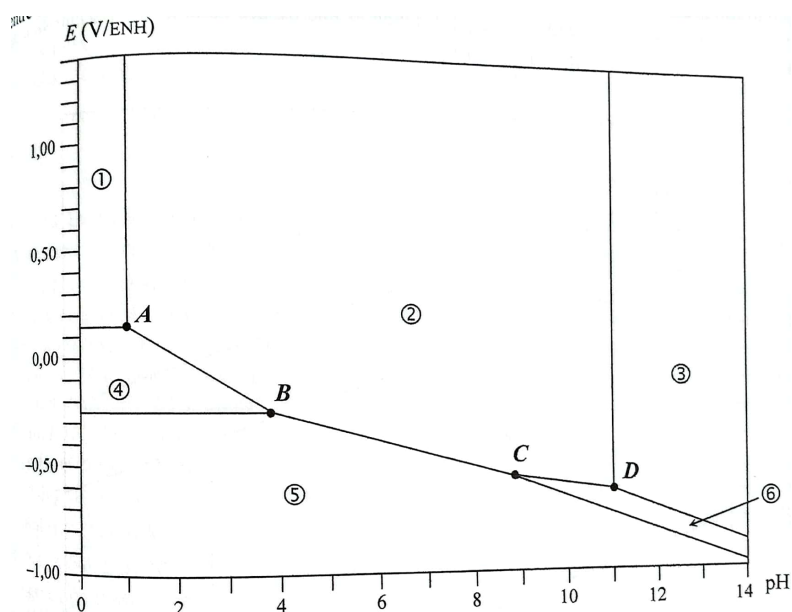


1. Montrer que les espèces HZnO_2^- (aq), Zn(OH)_2 (s), ZnO_2^{2-} (aq) et Zn^{2+} (aq) sont liées par des équilibres acido-basiques. Écrire les équations des réactions correspondantes. Classer ces espèces par basicité croissante.
2. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de 1 à 5, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
3. On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples Ox/Red correspondants et établir l'équation des deux droites. On considèrera pour les espèces gazeuses une pression partielle $p_i = 1$ bar.
4. On place une lame de zinc dans une solution aqueuse désaérée. Le zinc est-il corrodé? Écrire la (ou les) équation(s) de réaction associée(s).
5. Le diagramme permet-il de savoir si la corrosion du zinc a bien lieu, et si elle se déroule rapidement?

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00$ V

1.3 Diagramme potentiel-pH de l'étain

Le diagramme potentiel-pH de l'étain, représenté ci-dessous de façon simplifiée, a été établi à 25 °C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : Sn(s) , $\text{SnO}_2\text{(s)}$, HSnO_2^- (aq), SnO_3^{2-} (aq), Sn^{2+} (aq), Sn^{4+} (aq). Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.



1. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de 1 à 6, attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
2. Dédire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydo-réduction standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et déterminer la pente de la droite (AB).
3. Retrouver par le calcul la valeur du pH au point B. Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Montrer que le couple $\text{SnO}_2(\text{s})/\text{SnO}_3^{2-}$ est un couple acide/base et déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a , exprimée pour un proton échangé ; donner la valeur de $\text{p}K_a$.

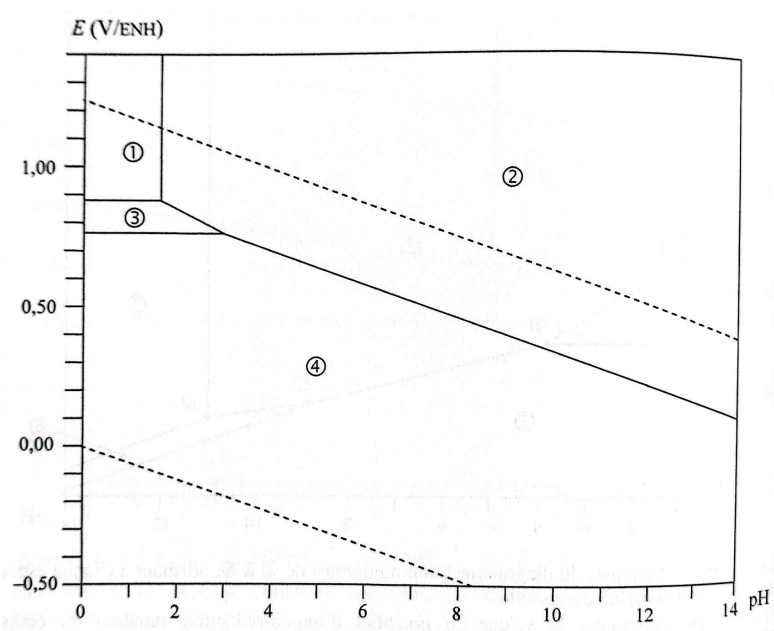
Données : $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = +0,14 \text{ V}$.

1.4 Diagramme potentiel-pH du mercure

On donne le diagramme du mercure, établi en tenant compte des espèces $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Hg}(\text{l})$, $\text{HgO}(\text{s})$, $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$.

Le diagramme a été tracé à 298 K avec les conventions aux frontières suivantes :

- on fixe la concentration totale en ions mercure dissous (I) et (II) égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- quand deux espèces solubles apparaissent dans un équilibre chimique, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
- s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce solide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



1. Attribuer les domaines de stabilité 1 à 4 du diagramme aux différentes espèces du mercure. Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.
2. Le mercure est-il stable dans l'eau désaérée ? dans l'eau aérée ?
3. Établir, à partir des données et des conventions de tracé fournies, l'équation des frontières 1/3 et 1/2. Calculer la pente de la frontière 2/3.
4. Qu'observe-t-on lorsqu'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce 3 ? Écrire l'équation correspondante. Comment se nomme ce type de transformation ?
5. Lorsque l'on recherche des ions du mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante :
 - déposer une goutte de solution aqueuse acidifiée contenant éventuellement des ions du mercure sur une lame de cuivre préalablement polie ;
 - attendre quelques instants et laver la lame de cuivre à l'eau ;
 - s'il se forme un amalgame blanc brillant sur la lame de cuivre, la solution contient alors des ions de mercure.
 - (a) Pourquoi la solution contenant des ions du mercure doit-elle être acidifiée ? Pourquoi doit-on attendre ?
 - (b) Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Écrire les équations des réactions possibles en milieu acide.

Données : $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,92 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$;
pour l'équation $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HgO}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ on a $K_1^\circ = 10^{-2,3}$

2 Dosages

2.1 Dosage en retour des ions borohydrure

On cherche à vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium NaBH_4 .

Pour cela, on réalise un dosage en retour des ions borohydrure BH_4^- par iodométrie. Le protocole est le suivant :

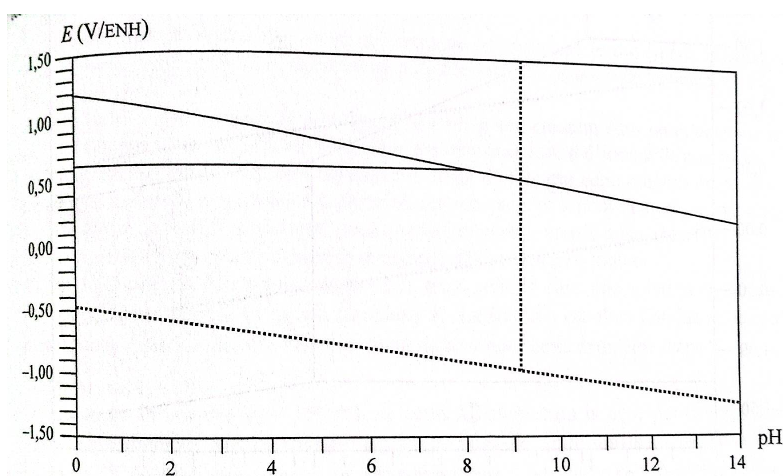
on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium commercial dans 80,0 mL d'une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, contenant 10,0 mL d'iodate de potassium KIO_3 .

Après 10 min de réaction on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On prélève 10,0 mL de cette solution, que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL, et on complète avec de l'eau distillée.

On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium KI (en excès), puis on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration 2 mol.L^{-1} , jusqu'à $\text{pH} = 1$.

Le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c_t = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. La décoloration de la solution est observée pour un volume versé $V_{eq} = 21 \text{ mL}$.



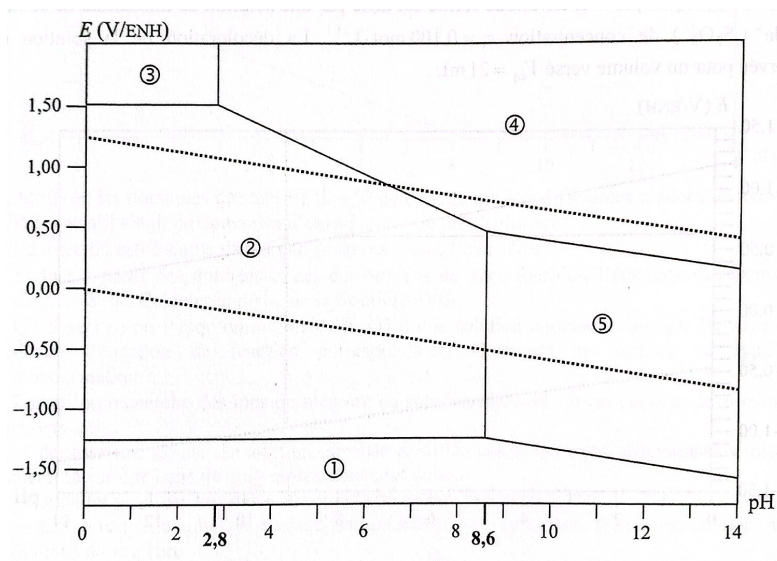
1. Sur la figure précédente, on a superposé les diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode I^- , IO_3^- et I_2 , et pour les espèces du bore BH_4^- , B(OH)_3 et B(OH)_4^- . Indiquer dans chaque domaine la nature de l'espèce prédominante.

On fera attention au fait que l'électronégativité de l'hydrogène est supérieure à celle du bore $\chi(\text{H}) > \chi(\text{B})$.

2. Écrire les équations des trois réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans le protocole expérimental.
3. Quel est le rôle de l'ajout d'ions iodure ? Pourquoi acidifie-t-on la solution pour obtenir le diiode ?
4. Calculer la quantité de matière de borohydrure de sodium dans la prise d'essai de 10 mL.
5. Déterminer la pureté du borohydrure de sodium commercial, définie par $p = \frac{m_{\text{NaBH}_4}}{m_{\text{échantillon}}}$.

Données : $M(\text{NaBH}_4) = 37,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,09 \text{ V}$; $\text{p}K_a(\text{B(OH)}_3/\text{B(OH)}_4^-) = 9,2$

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



On donne ci-dessus le diagramme E-pH du manganèse à 298 K et pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On s'intéresse aux espèces suivantes : Mn(s) , $\text{Mn(OH)}_3\text{(s)}$, Mn^{2+} , $\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}$, Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.

1. Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles espèces correspondent à chacun des domaines numérotés de 1 à 5.
2. Rappeler les deux demi-équations d'oxydo-réduction associées aux couples de l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, à $T = 298 \text{ K}$.
3. D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du produit de solubilité de Mn(OH)_2 et du potentiel standard d'oxydo-réduction du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)}$.
4. (a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ? Justifier.
(b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique ($\text{pH} \simeq 11$), on observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.

Dosage du dioxygène dissous

5. Première étape

On remplit d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. On ajoute ensuite quelques pastilles de soude et 2,00 g de chlorure de manganèse. On bouche immédiatement la fiole jaugée avant d'agiter jusqu'à dissolution des réactifs.

- (a) Justifier cette opération.
- (b) Écrire l'équation de la réaction entre la soude et le manganèse(II). Le composé obtenu est-il soluble ?
- (c) Écrire l'équation de la réaction entre le composé précédent et le dioxygène dissous dans l'eau. Justifier, par analyse du diagramme potentiel-pH, l'utilisation de la soude.

6. Deuxième étape

On ouvre la fiole jaugée au bout de 30 minutes, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique concentré et 1,00 g d'iodure de potassium.

- Justifier pourquoi on doit attendre 30 minutes avant d'effectuer cette seconde étape. Quelles précautions indispensables, liées à la sécurité, doit-on prendre lors de cette deuxième étape ?
- Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le manganèse(III) ?
- Écrire l'équation de la réaction entre le manganèse(III) et les ions iodure.
- En fait, le diiode est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans une solution contenant des ions iodure. On obtient alors un ion complexe I_3^- . La solution est alors limpide et de couleur jaune. Quelle équation doit-on écrire en toute rigueur pour cette deuxième étape ?

7. Troisième étape

On prélève alors un volume $V_0 = 100$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c = 1,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On utilise du thiodène comme indicateur de fin de réaction (il donne une coloration bleue à la solution en présence de diiode).

- Quel instrument de verrerie peut-on utiliser pour mesurer ce prélèvement ?
Le dosage nous a donné un volume à l'équivalence : $V_{eq} = 15,3$ mL, avec une incertitude de 0,5 mL.
- Écrire l'équation de la réaction entre les ions thiosulfate et les ions I_3^- .
- En déduire la concentration du dioxygène dissous dans l'eau. On précisera l'incertitude relative associée à ce calcul.
- Les quantités de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium introduites initialement étaient-elles suffisantes ?
- Le même dosage, effectué à un autre moment de l'année, nous a fourni une concentration $[O_2] = 4,32 \cdot 10^{-4} \pm 0,13 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Ce résultat est-il en accord avec le dosage précédent ?

Données :

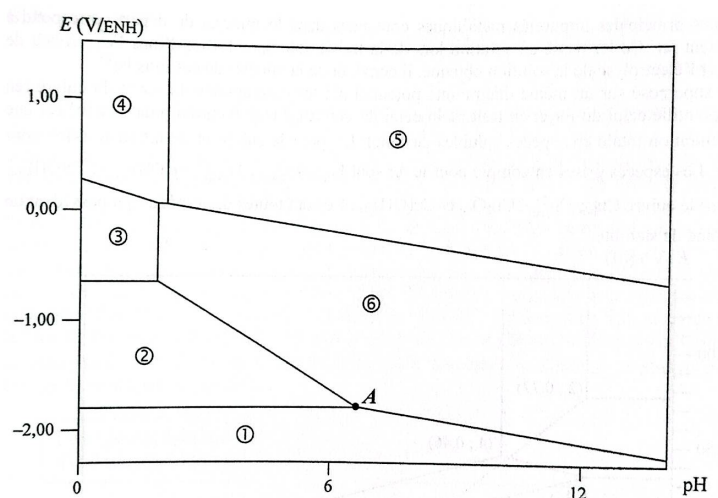
- masse molaire du chlorure de manganèse $MnCl_2$ dissous : 198 g.mol⁻¹
- masse molaire de l'iodure de potassium KI dissous : 166 g.mol⁻¹
- $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V ; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08$ V ; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V ; $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00$ V.

3 Traitement métallique

3.1 Traitement d'un minerai d'uranium

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un combustible constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Le combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'uranium. Le principal minerai d'uranium est la pechblende, qui contient essentiellement U_3O_8 . Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (450 μ m environ) avec addition d'eau. La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($Na^+ + ClO_3^-$).

1. Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?
2. En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.
En présence d'eau, on travaillera avec les espèces U(s) , U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U(OH)}_4(\text{aq})$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$. Le diagramme potentiel-pH est fourni pour $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Attribuer chaque domaine 1 à 6 à une espèce de l'uranium. Justifier. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
4. Calculer les équations des deux frontières verticales.
5. Déterminer les pentes des segments séparant 2 et 6 d'une part, 1 et 6 d'autre part.
6. En quoi le point A est-il particulier ? Écrire la réaction que subit 2 au-delà de ce point.



7. Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
8. Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on de l'uranium à la fin de cette étape ?
9. Écrire l'équation-bilan de la réaction UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

Après une série de transformations menant au fluorure UF_4 , une réduction par voie sèche permet l'obtention d'uranium métallique.

Données :

- potentiel standard $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$
- produits de solubilité $\text{U(OH)}_4(\text{s}) = \text{U}^{4+} + 4\text{HO}^-$ $K_{s1} = 10^{-49}$
- produits de solubilité $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{HO}^-$ $K_{s2} = 10^{-24}$

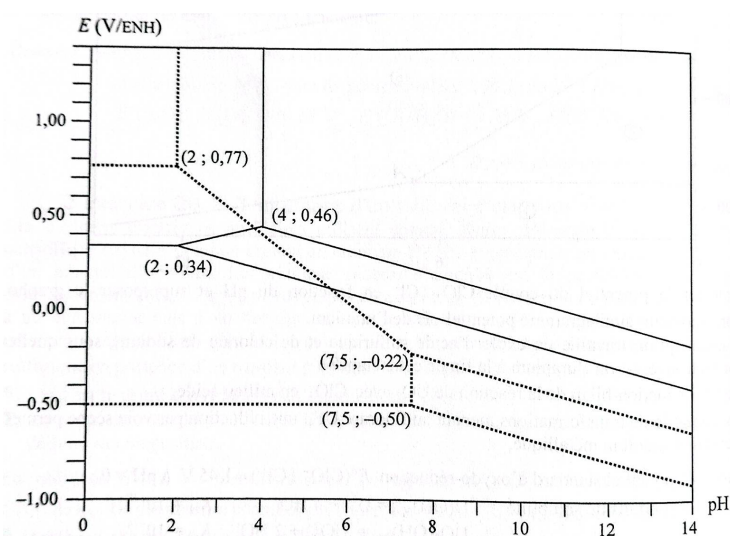
3.2 Traitement hydrométallurgique d'un minerai de cuivre

Les minerai de cuivre sont de deux types principaux : les minerais dits sulfurés, dans lesquels l'élément cuivre est associé à l'élément soufre et les minerais dits oxydés, dans lesquels il est associé à l'élément oxygène. On s'intéresse ici au traitement d'un minerai contenant l'élément cuivre uniquement sous la forme d'oxyde de cuivre CuO(s) . Le minerai est tout d'abord finement broyé, puis subit une lixivation sulfurique par une solution d'acide sulfurique (acide fort) de concentration $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, en excès.

1. Quel est le rôle de l'opération de lixivation ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Une des principales impuretés métalliques contenues dans le minerai de départ correspond à l'élément fer. Ce fer passe en solution lors de la lixivation, sous forme d'ions Fe^{2+} . Avant de réaliser l'électrolyse de la solution obtenue, il convient de la purifier de ces ions Fe^{2+} .

On a superposé sur un même diagramme potentiel-pH les diagrammes du fer et du cuivre (entrainé pointillé celui du fer et en trait plein celui du cuivre). La convention pour le tracé est une concentration totale en espèces solubles de 1 mol.L^{-1} pour le cuivre et de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le fer. Les espèces prises en compte pour le fer sont Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ et pour le cuivre Cu(s) , $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ et $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$. Ce sont toutes des espèces qui possèdent un domaine de stabilité.



2. Placer les différentes espèces dans les différents domaines de ce diagramme, en justifiant votre choix.
3. Calculer le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple $\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ et le produit de solubilité de Cu(OH)_2 , en utilisant à chaque fois les coordonnées d'un point commun à différents domaines du diagramme.
4. Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar. On donnera au préalable les deux équations des droites.
5. On insuffle de l'air ou du dioxygène pur dans la solution obtenue après lixivation. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu. Calculer sa constante d'équilibre.
6. Proposer alors une opération à réaliser pour pouvoir séparer ensuite l'élément fer de l'élément cuivre par simple filtration.