

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

TD n° 6 : Diagrammes E-pH

Exercice 1 : Méthode de Winkler

À l'équilibre, et selon la loi de Henry $P(O_2) = K_H \cdot x(O_2)$, la solubilité du gaz O_2 dépend de la pression partielle en ce gaz $P(O_2)$ au dessus de la solution, où $x(O_2)$ représente la fraction molaire en dioxygène dans l'eau, et K_H la constante de Henry du gaz. L'équilibre de Henry n'est plus vérifié dans des milieux où le gaz est dissous et consommé en permanence (systèmes chimiques ou biologiques) : c'est le cas des eaux de rivière ou des eaux usées. La concentration en dioxygène dissous est inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

À 50 mL de la solution à doser, on ajoute 0,5 g de chlorure de manganèse (II) puis quelques pastilles de soude. Après dissolution, la solution est laissée à l'abri de l'air pendant 30 min. Après addition d'acide sulfurique jusqu'à obtenir un pH proche de 0, on ajoute 1 g d'iodure de potassium. Après agitation, la solution est dosée à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Le potentiel standard du couple Mn^{3+}/Mn^{2+} est de 1,51 V/ESH. Les produits de solubilité sont respectivement $2 \cdot 10^{-36}$ et $2 \cdot 10^{-13}$ pour $Mn(OH)_3$ et $Mn(OH)_2$.

a. Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_2$ pour une solution d'ions Mn^{2+} à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_3$ pour une solution d'ions Mn^{3+} à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

c. Tracer pour $0 < pH < 14$ le diagramme $E - pH$ pour le système Mn(III)/Mn(II) pour des concentrations en espèces dissoutes de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

d. Tracer sur le même diagramme les droites relatives aux couples O_2/H_2O et I_2/I^- .

On donne : $E^o = 1,23 \text{ V/ESH}$ et $E^o = 0,62 \text{ V/ESH}$. On prendra $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$.

2. S'appuyer sur le diagramme E-pH établi précédemment pour répondre aux questions suivantes :

a. Écrire les équations des réactions de la soude sur Mn^{2+} , puis du dioxygène dissous dans l'eau sur le composé obtenu. Cette dernière réaction est relativement lente.

b. Après passage en milieu acide, écrire l'équation de la réaction qui met en jeu les ions iodure.

c. Le potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ étant de 0,08 V/ESH, montrer que l'on peut doser du diiode par une solution de thiosulfate de sodium. Comment peut-on repérer la fin de la réaction ?

d. Justifier le mode opératoire, notamment l'ordre des manipulations, ainsi que le fait que les réactions soient quantitatives.

3. Dosage

a. Soit x la concentration en mol.L^{-1} du dioxygène dissous dans l'eau et V le volume en mL de la solution de thiosulfate versé pour obtenir l'équivalence lors du dosage du diiode. Exprimer la relation entre x et V .

b. Une expérience a donné $V = 12,0 \text{ mL}$. Calculer la concentration en dioxygène de la solution initiale.

Exercice 2 : Eau de Javel

1. L'eau de Javel est un mélange, supposé équimolaire, de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Quel est son pH ? Quel est le potentiel redox du système ?

2. Il est fortement déconseillé d'acidifier la solution. Justifier cette remarque.

3. Quand on ajoute de l'eau de Javel dans une solution de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, on observe l'apparition d'un précipité brun. Interpréter cette observation.

4. Discuter la stabilité des ions hypochlorite ClO^- en solution aqueuse.

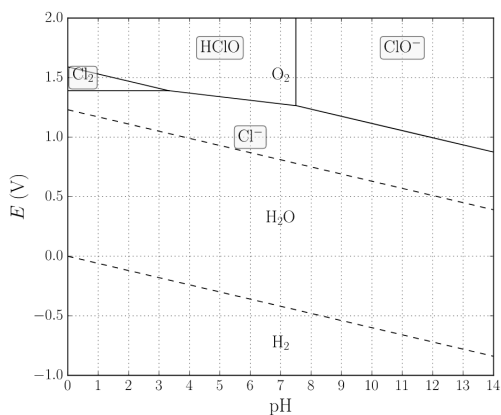
Calculer la constante d'équilibre de la réaction $\text{ClO}^- = \text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Que peut-on en conclure ?

5. En présence de catalyseurs (MnO_2 , NiO_2 , CoO_2) ou sous l'action de la lumière, l'eau réagit très lentement sur les ions hypochlorite.

a. Quels sont les oxydes de cobalt qui réagissent avec l'eau pour des solutions de pH compris entre 7 et 14 ?

b. Prévoir l'évolution d'une solution d'hypochlorite mise en présence d'oxyde de cobalt CoO . Montrer le rôle catalytique joué par CoO_2 .

Données :



Couple	$\text{CoO}_2/\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_2\text{O}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$
$E^\circ(\text{V})$	1,48	1,02	0,78

$$pK_a(\text{HClO}^-/\text{ClO}^-) = 7,5$$

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,72 \text{ V}$$

$$C_t = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 3 : Hydrazine

Extrait d'agrégation de physique-chimie option physique 2020

1. En prenant comme exemple l'hydrazine, expliciter succinctement la démarche permettant d'établir le nombre d'oxydation d'un élément (azote dans ce cas) en raisonnant sur la notion d'électronégativité.
2. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes envisageables pour l'élément azote et illustrer chacun des cas par un exemple.

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément azote est représenté sur la FIGURE pour les espèces chimiques $N_{2(g)}$, $H_2N_{4(aq)}$ et $N_2H_5^+(aq)$ avec la convention $P_{NH_3} = P = 1 \text{ bar}$.

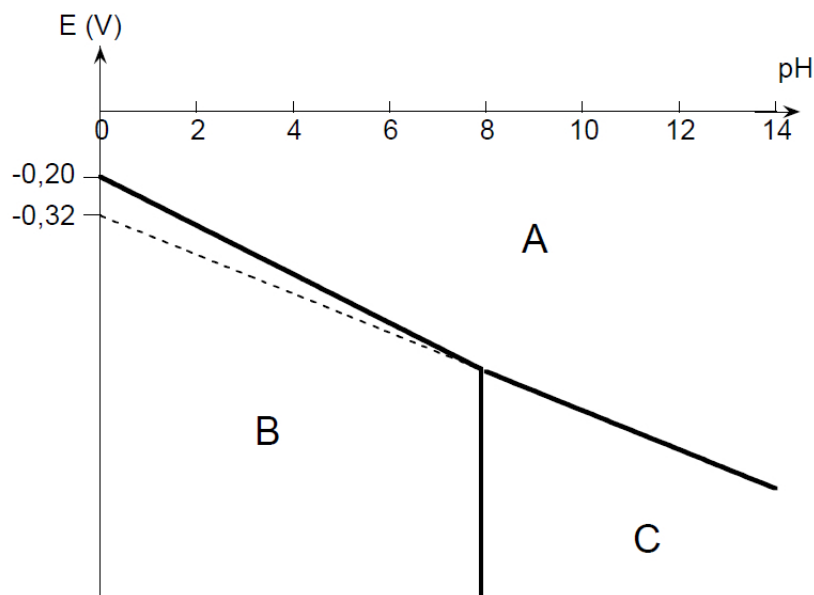


FIGURE – Diagramme potentiel-pH

3. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B et C.
4. Estimer à l'aide du diagramme la valeur du pK_a du couple $N_2H_5^+/N_2H_4$ à 298 K.
5. Déterminer la pente de la frontière A/B (une détermination graphique n'est pas attendue).
6. Déterminer la concentration des espèces dissoutes dans le diagramme de la FIGURE.

Données : $E^\circ(N_2/N_2H_5^+) = -0,23 \text{ V}$ et $E^\circ(N_2/N_2H_4) = -0,35 \text{ V}$.

Exercice 4 : Extraction d'alumine de la bauxite

Extrait d'agrégation de physique-chimie option physique 2015

La FIGURE représente la superposition des tracés des diagrammes potentiel-pH (E-pH) des éléments aluminium et fer en solution aqueuse pour une concentration totale atomique maximale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces chimiques envisagées pour l'élément aluminium sont $Al(OH)_3$, Al^{3+} , Al , $[Al(OH)_4]^-$. Les espèces chimiques envisagées pour l'élément fer sont : $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe .

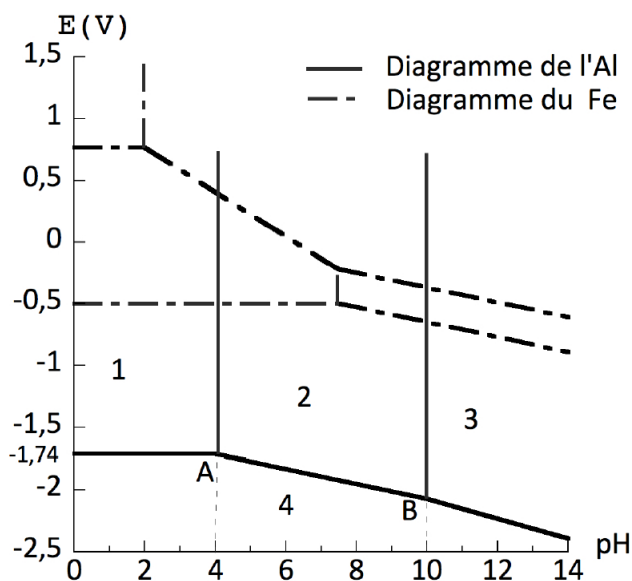


FIGURE – Diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et fer en solution aqueuse

On s'intéresse dans un premier temps à l'étude du diagramme E-pH de l'aluminium.

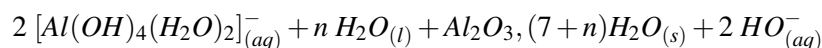
1. Donner la définition d'une espèce amphotère acido-basique. Montrer que l'hydroxyde d'aluminium correspond à cette définition en écrivant les équations des réactions correspondantes.
2. Attribuer les espèces chimiques à chacun des quatre domaines numérotés de 1 à 4. Préciser dans chaque cas si ce sont des domaines de prédominance ou d'existence.
3. Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de $Al(OH)_3$ à 25°C grâce à la FIGURE.
4. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe $[Al(OH)_4]^-$ dont la constante d'équilibre est β_4 .
5. Retrouver, par le calcul, la valeur du pH limite entre les domaines numérotés 2 et 3.
6. Donner la valeur des pentes des trois frontières 1/4, 2/4 et 3/4.
7. Déterminer la valeur du potentiel standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ du couple $Al(OH)_3(s)/Al(s)$.

DOCUMENT – Procédé Bayer d'extraction de l'alumine à partir de la bauxite.

La première étape de l'élaboration industrielle de l'aluminium consiste en l'extraction d'alumine (Al_2O_3) à partir de la bauxite naturelle, composée d'oxyde d'aluminium hydraté (40-60%) mélangé entre autre à de l'oxyde de fer (III) (10-20%). Ce procédé industriel, mis au point par Karl Joseph Bayer en 1887, et toujours exploité aujourd'hui, se détaille de la façon suivante. Après broyage, le minerai de bauxite est mis en suspension dans une solution de soude concentrée, à chaud et sous pression. Après refroidissement, le mélange est filtré pour éliminer un résidu solide de couleur rouille. Le filtrat peut ensuite être acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré pour conduire à la formation d'un précipité blanc qui est alors récupéré par filtration. Ce solide est alors calciné (chauffage à plus de 1200°C) pour obtenir l'alumine. Industriellement, la précipitation du solide blanc est en fait provoquée par dilution du filtrat.

Source : d'après *L'actualité chimique*, mai 2013, n° 374

8. Expliquer l'intérêt de broyer le minerai avant de l'introduire dans la solution de soude. Expliquer également pourquoi industriellement l'attaque basique de la bauxite est réalisée à haute température.
9. En hydrométallurgie, indiquer comment se nomme l'étape de mise en présence du minerai avec la solution aqueuse basique.
10. Préciser la nature chimique du résidu solide de couleur rouille et les espèces chimiques contenues dans le filtrat correspondant.
11. Indiquer quels sont les rôles de cette étape de mise en suspension de la bauxite en milieu alcalin. À partir des diagrammes présentés sur la FIGURE, donner la gamme de pH dans laquelle il est nécessaire de se placer pour que cette étape soit efficace.
12. Indiquer la nature chimique du précipité blanc obtenu après acidification du filtrat. Expliquer en quoi il est important de contrôler le pH lors de cette étape et préciser la gamme de pH dans laquelle il faut se situer à partir des données de la FIGURE.
13. Écrire l'équation de la réaction de calcination du solide blanc.
14. En considérant l'équation de réaction suivante :



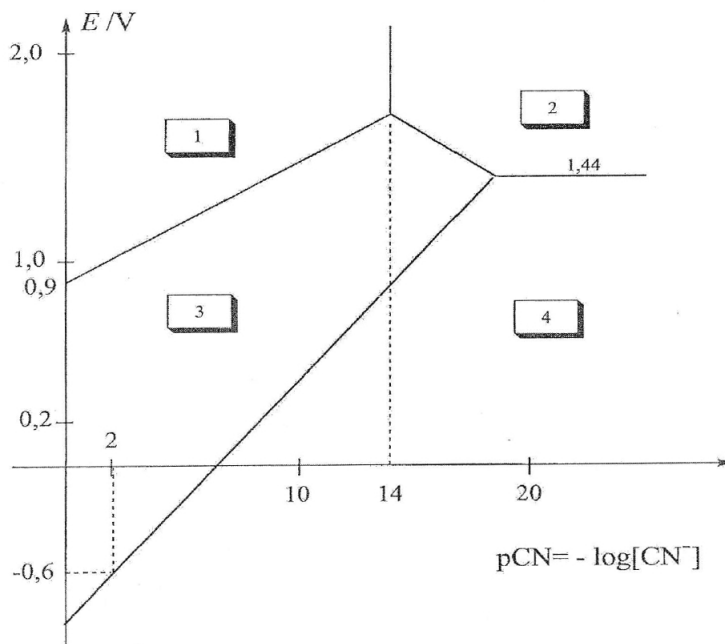
Expliquer qualitativement comment la dilution du filtrat permet d'induire la précipitation.

Exercice 5 : E-pCN de l'or

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent une part des métaux précieux : Au (2 à 3 $g.t^{-1}$), Ag, Pt et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. À titre de comparaison, la teneur moyenne en or des minerais naturels d'or est de 5 $g.t^{-1}$.

Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique par lixiviation cyanurée. Le diagramme E-pCN de l'or est un analogue des diagrammes E-pH. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'élément or en milieu cyanuré (CN^-).

$pCN = -\log[CN^-]$ est porté en abscisse. La concentration de tracé vaut $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 298 K. Les espèces de l'or considérées sont $Au_{(s)}$, Au^{3+} , $Au(CN)_4^-$.



1. Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.

2. Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[Au(CN)_4]^-$.

3. Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[CN^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (et $pH = 10,5$), on injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.

4. Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $O_{2(g)}/H_2O$ (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

5. En quoi ce processus permet-il d'extraire de l'or? Quel genre d'étape faudra-t-il envisager ultérieurement pour récupérer $Au_{(s)}$? Quel réactif proposez-vous (vous écrirez l'équation bilan)?

Données : Potentiels standards à $pH = 0$: $E^o(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^o([Zn(CN)_4]^{2-}) = -1,26 \text{ V}$.