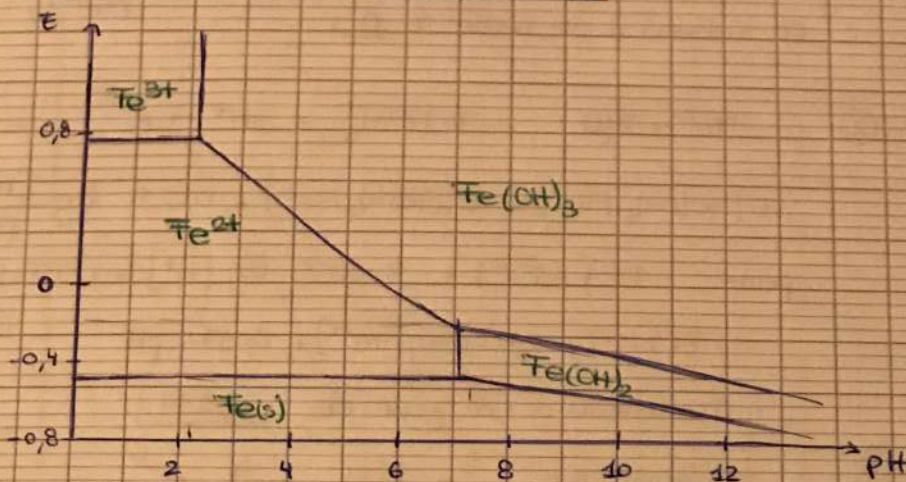
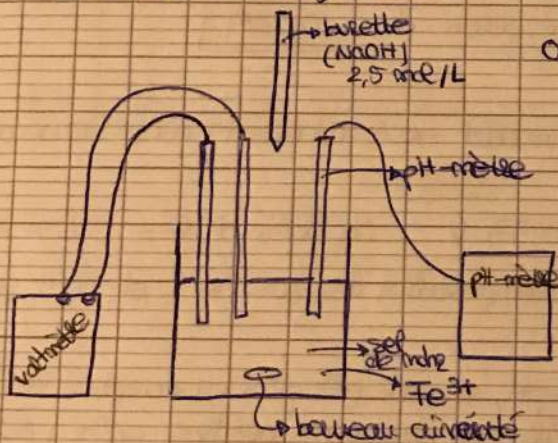


TP 11: Construction et utilisation de diagrammes E-pH

1) Construction du diagramme E-pH du Fe



Dans le protocole il y a écrit qu'il faut acidifier mais on n'en a pas besoin car pour avoir des ions Fe^{3+} il faut être en milieu acide donc la solution des ions Fe^{3+} est déjà acide.



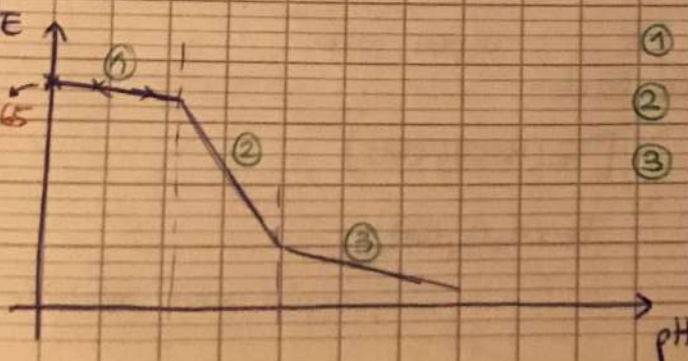
On met dans le bécot 3 électrodes

- Un pH-mètre
- Électrode de référence AgCl (pas besoin d'ajuster)
- Électrode de platine

bécot 150 mL
 (c'est de l'eau)
 pas de H_2SO_4 !
 20 mL chlorure de fer(III)
 20 mL sel sel de môle

On fait tomber la soude, on voit création de $Fe(OH)_3$ laillé, localement mais ça disparaît. on note les valeurs de $E = f(pH)$ au début on a un excès d'acide, le pH la diff de potentiel ne varie presque pas. mettre la solution de sable petit à petit mais ne pas trop traîner pour éviter oxydation avec l'air.

il y a un moment où le précipité ne disparaît pas. on obtient : expérimentalement



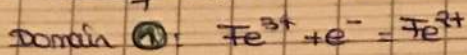
① $a = -0,02$

② $a = -0,163$

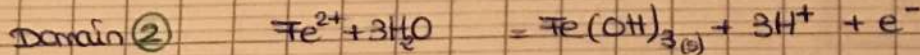
③ $a = -0,055$

On mesure ΔE avec le multimètre, il faut tracer $E = f(pH)$.
 Donc ne pas utiliser $\Delta E = E - E_{ref} \rightarrow E = \Delta E + E_{ref}$
 $E_{ref} = 0,22 V$

* théoriquement on s'attend à:



Nernst: $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
on s'attend à une pente de 0,1

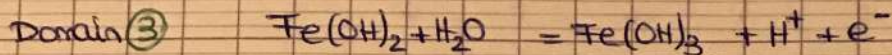


$E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$

$E() = E^\circ() + 3 \times 0,059 \cdot \log [\text{H}^+] - 0,059 \cdot \log [\text{Fe}^{2+}]$

$E() = E^\circ() - 0,059 \cdot \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \text{ pH}$

on s'attend à une pente de -0,177



$E() = E^\circ() + 0,059 \cdot \log [\text{H}^+]$

$E() = E^\circ() - 0,059 \text{ pH}$

on s'attend à une pente de -0,059

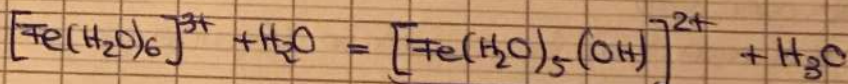
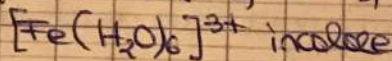
Les résultats obtenus expérimentalement sont cohérents avec ceux obtenus théoriquement on voit bien les 3 domaines.

À pH=0, $E_{\text{théor}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. On obtient $E = 0,65 \text{ V}$ expérimentalement. Ces résultats diffèrent car il y a complexation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par les ions sulfate.

Quand on trace un diagramme E-pH, on n'a pas pris en compte les ions qu'on ne connaît pas. Par exemple ceux qu'il y a dans les solutions qu'on utilise.

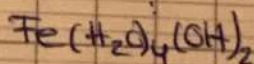
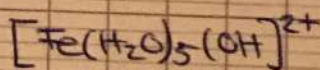
on ne maintient jamais les quantités d'espèces dissoutes constante car il y a formation des précipités, ajout de sable donc augmentation de la quantité d'espèces...

on ne peut pas bien expliquer ce qu'il y a au début car formation de plusieurs espèces:



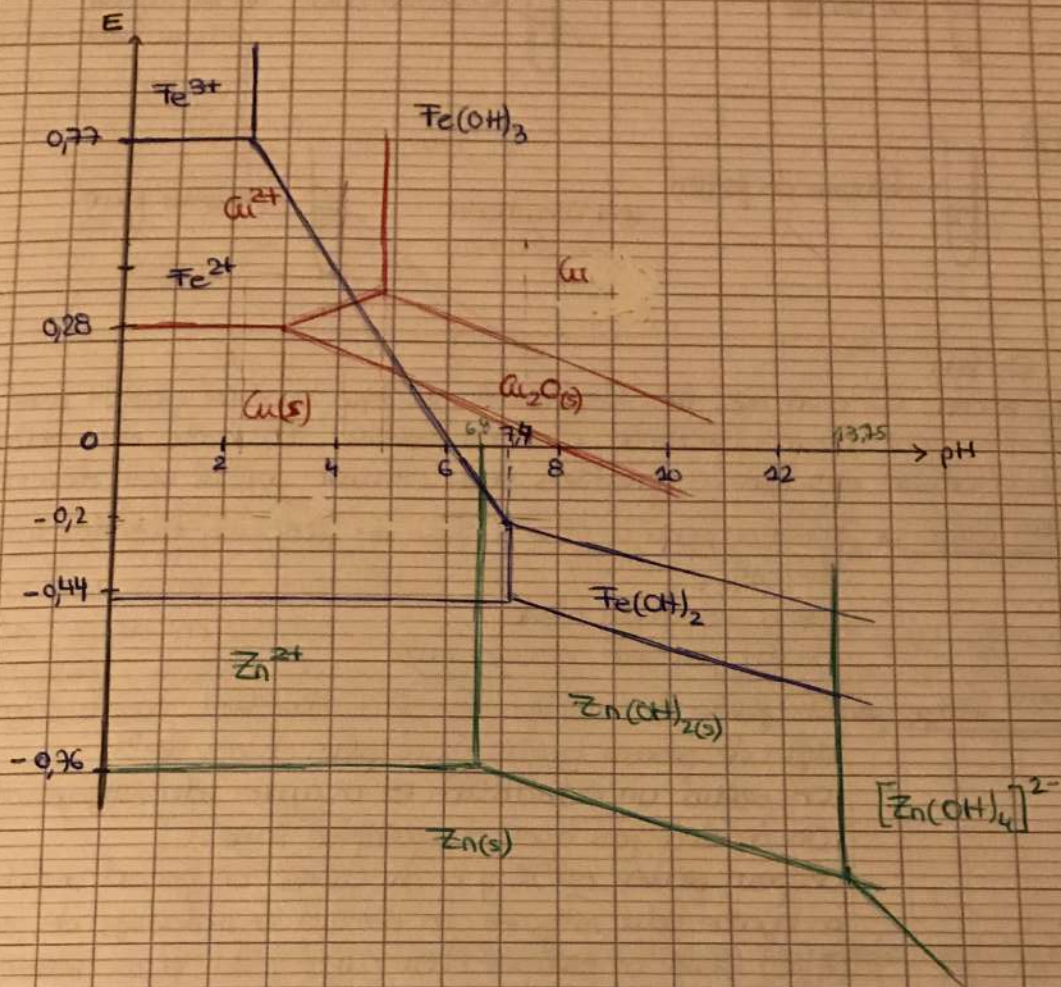
un peu jaune.

Quand on ajoute de la sable:



\vdots
jusqu'à avoir précipité.

3) Illustration du diagramme potentiel pH du zinc. Hydrometallurgie du zinc



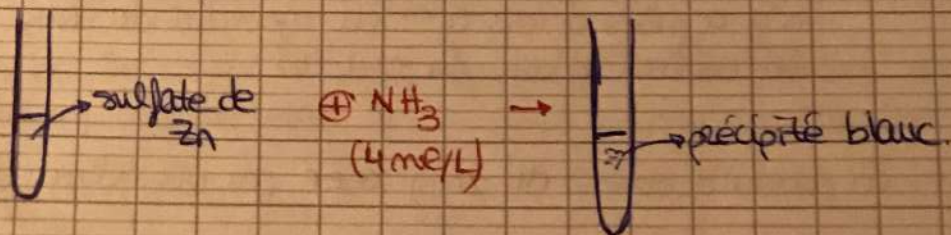
But de la manip: isoler le Zn.

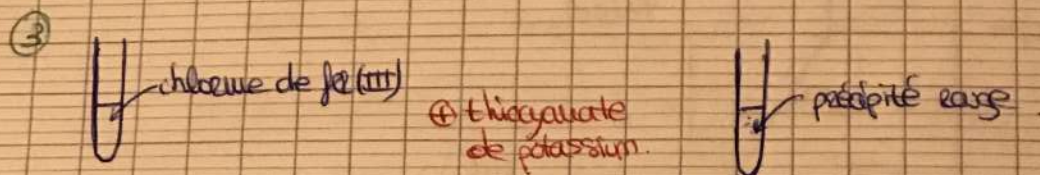
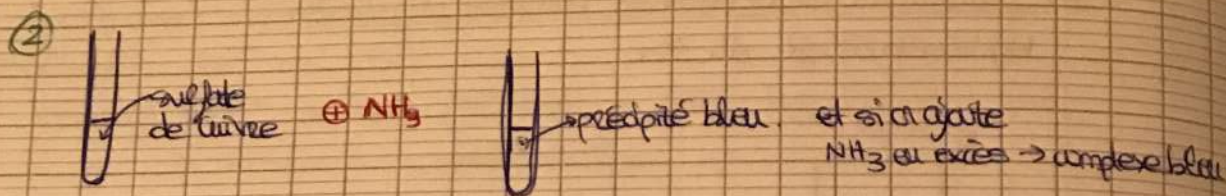
on a:
 - sulfate de zinc $c = 1 \text{ mol/L}$
 - sulfate de Cu(II) $c = 0,03 \text{ mol/L}$
 - chlorure de fer (III) $c = 0,03 \text{ mol/L}$.

On met 10 mL de chacun dans un b cher.

On fait des t rairs:

①





Le bécher où on a mis les 3 solutions va être basifié plutôt avec de l'oxyde de zinc pour ne pas introduire d'autres espèces. Par contre c'est solide donc ne pas introduire des grosses quantités sans attendre qu'il soit dissout !!

1ère étape \rightarrow basifier jusqu'à pH \approx 4 afin de précipiter tous les ions Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. *couleur brun-rouge*

On a mis un pH-mètre
On voit précipité orange-rouge

2ème étape \rightarrow On filtre le précipité. on fait des tests sur le liquide (filtrat) afin de prouver qu'il n'y a plus d'ions Fe^{3+} .
on prend un échantillon et on ajoute du thiocyanate de potassium.
On ne doit pas avoir de précipité rouge.
On peut prouver qu'il y a du cuivre: on prend un échantillon et on ajoute du $\text{NH}_3 \rightarrow$ on obtient un mélange de précipité bleu (Zinc) plus un précipité bleu (Cu). c'est blanc bleuté. Si on ajoute plus de NH_3 on complexe le cuivre et voit mieux le bleu.

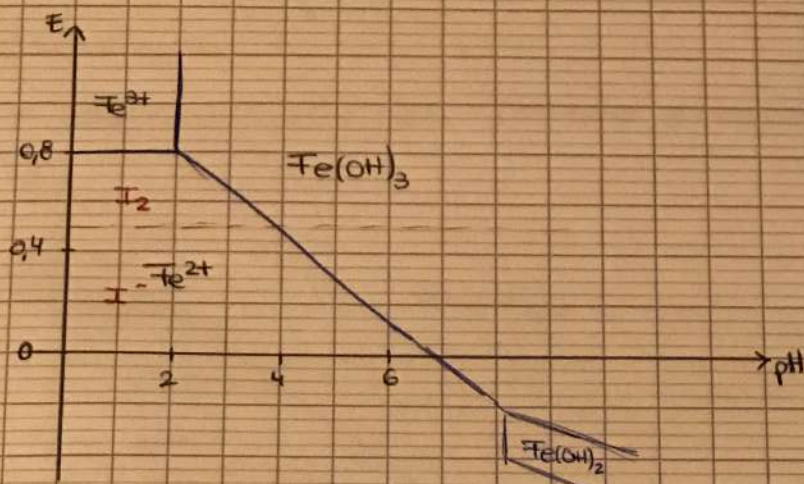
3ème étape \rightarrow On ajoute du Zn(s) en poudre (une bonne spatule). Il y a une réaction car les domaines de Zn(s) et Cu^{2+} sont disjointes. Il y a création de Cu(s) et Zn^{2+} .
c'est une réaction lente, donc laisser faire pendant un peu de temps. (ça s'appelle cementation).

4ème étape \rightarrow filtrer. Prendre échantillon du filtrat (liquide). montrer qu'il n'y a plus d'ions Cu^{2+} en ajoutant du NH_3 . on doit voir que la couleur blanc du précipité.

Après on pourrait obtenir du Zn(s) par électrolyse du Zn^{2+} .

On a que des ions $\text{Zn}^{2+} \uparrow$ comment on fait?

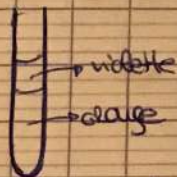
2) Réaction entre les couples Fe(III)/Fe(II) et I_2/I^-



Dans un tube à essais, on met des ions Fe(III) (chlorure de fer III).

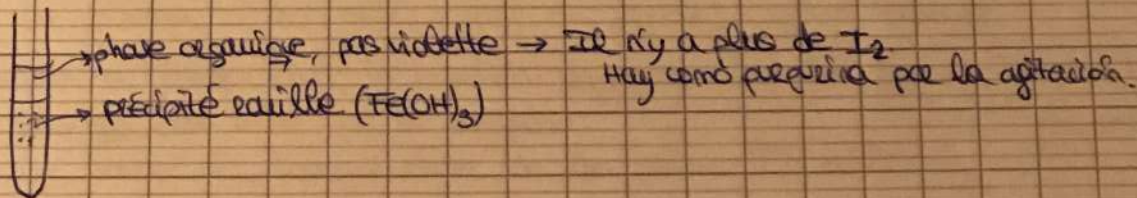
on met un excès d'iodure (I^-) pour réduire tous les ions Fe^{3+} . on obtient une couleur brune caractéristique du I_2 .

on ajoute du cyclohexane. Le I_2 qui est apolaire est plus affine avec les solvants apolaires (plutôt cyclohexane jaune) donc il va passer dans la phase organique, on va obtenir une couleur violette on a :



on met de la soude (assez pour qu'il dépasse la phase organique) et il y a formation du Fe(OH)_2 car réaction avec les ions Fe^{2+} . le solide est vert (précipité).

Après on met un bouchon et on agite tout. Comme I_2 et Fe(OH)_2 ont des densités disjointes, ils vont réagir une fois en contact pour former du Fe(OH)_3 et de I^- . On voit :



on mesure le pH de la phase aqueuse elle est d'environ 6-7. on ne veut pas que le pH soit trop haut car à pH ↑ l'iodate se dissout.

