



TD CH9 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

D.Malka – MPSI 2016-2017 – Lycée Saint-Exupéry

CH1 – Diagramme potentiel-pH du chlore

On donne le diagramme potentiel-pH du chlore fig.1.

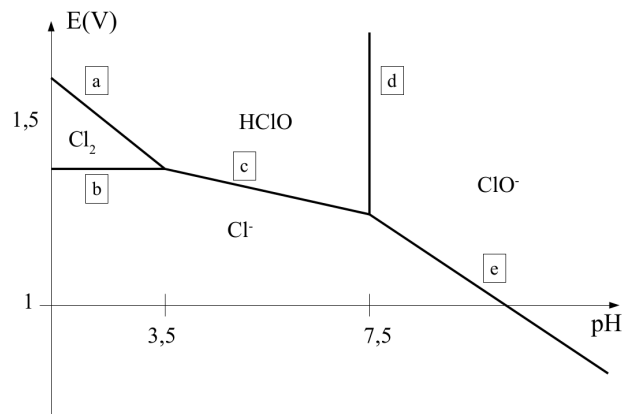
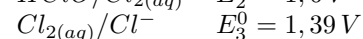
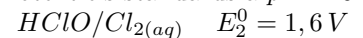


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du chlore

1. Justifier la position de la frontière d.
2. Calculer la pente de la frontière c.
3. L'eau de Javel est une solution contenant des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- . Pourquoi est-il dangereux d'utiliser simultanément de l'eau de Javel et un détartrant (type acide chlorhydrique) ?

Données :

— Potentiels standards à $pH = 0$ et à $298 K$:



— Constantes d'acidité à $298 K$:



CH2 – Corrosion du zinc

On peut étudier les aspects thermodynamiques de la corrosion du zinc par voie humide à l'aide du diagramme potentiel-pH fig.2, tracé à $25^\circ C$ pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 10^{-6} mol.L^{-1}$ pour les espèces : Zn , $HZnO_2^-$, $Zn(OH)_2$, ZnO_2^{2-} , Zn^{2+} . 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 .

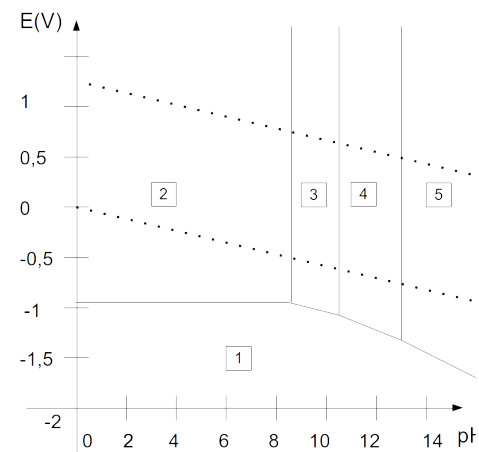


FIGURE 2 – Diagrammes E-pH du zinc et de l'eau.

1. Montrer que les espèces $HZnO_2^-$, $Zn(OH)_2$, ZnO_2^{2-} , Zn^{2+} sont liées par des équilibres acido-basiques. 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 d'un domaine 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 considérera pour les espèces gazeuses une pression partielle $P_i = 1 \text{ bar}$.
4. On place une lame de zinc dans une solution aqueuse désaérée. Le zinc est-il corrodé? Ecrire l'équation de réaction associée dans une solution de $pH = 4$ puis pour une solution de $pH = 9$.
5. Le diagramme permet-il de savoir si la corrosion du zinc a bien lieu et si elle se déroule rapidement?

Données : $E^0(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^0(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$.

CH3 – Hydrométallurgie d'un minerai de cuivre

Les minerais 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 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 forme de l'oxyde CuO . Le minerai est tout d'abord broyé, puis subit une lixiviation sulfurique (acide fort) de concentration $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, en excès.

1. La lixiviation donne des ions Cu^{2+} Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

Une des principales impuretés métalliques contenues dans le minerai de départ correspondant à l'élément fer. Ce fer passe en solution lors de la lixiviation, 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 les diagrammes potentiel-pH du fer (en pointillé) et du cuivre (en trait plein) (fig.3). La convention de tracé est une concentration totale en espèces solubles de 1 mol.L^{-1} pour le cuivre et de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le fer. Les espèces prises en compte pour le fer sont $Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3$ et pour le cuivre $Cu, Cu^{2+}, Cu_2O, Cu(OH)_2$.

2. Placer les différentes espèces dans les différents domaines de ce diagramme.

3. 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.
4. On insuffle de l'air ou du dioxygène pur dans la solution obtenue après lixiviation. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu. Calculer sa constante d'équilibre.
5. Proposer alors une opération à réaliser pour pouvoir séparer ensuite l'élément fer de l'élément cuivre par simple filtration.

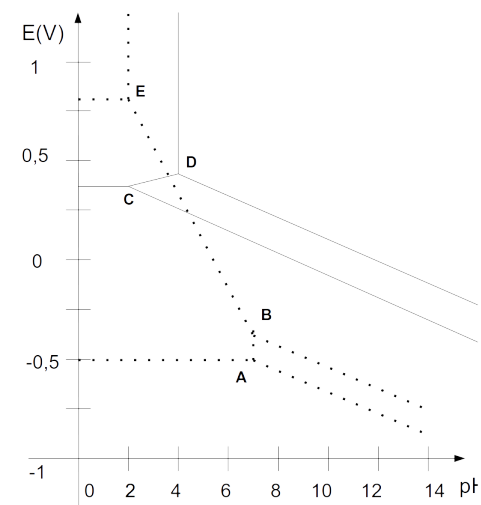


FIGURE 3 – Diagrammes E-pH du fer et du cuivre. $A(7,5; -0,5)$, $B(7,5; -0,22)$, $C(2; 0,34)$, $D(2; 0,77)$, $E(2; 0,46)$