



TD CH9 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

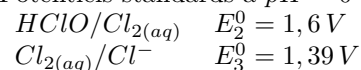
CH1 – Diagramme potentiel-pH du chlore

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

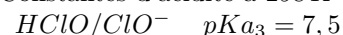
1. Justifier la position de la frontière d.
2. Calculer la pente de la frontière c.
3. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$.
4. L'eau de Javel est une solution contenant des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- . Pourquoi est-il dangereux d'utiliser simultanément de l'eau 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 .
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 $P_i = 1 bar$.
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 : $E^0(O_2/H_2O) = 1,23 V$; $E^0(H^+/H_2) = 0,00 V$.

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 lixivation sulfurique (acide fort) de concentration $0,8 mol.L^{-1}$, en excès.

1. La lixivation 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 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+} .

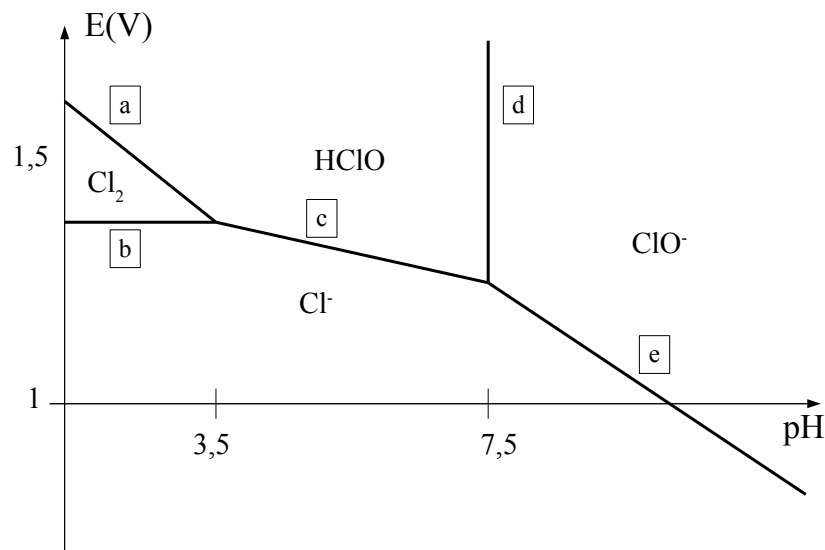


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du chlore. On suppose la concentration de tracé égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1 bar.

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 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le cuivre et de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $Cu, Cu^{2+}, Cu_2O, Cu(OH)_2$.

- Placer les différentes espèces dans les différents domaines de ce diagramme.
- 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.
- On insuffle de l'air ou du dioxygène pur dans la solution obtenue après lixivation. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu. Calculer sa constante d'équilibre.
- Proposer alors une opération à réaliser pour pouvoir séparer ensuite l'élément fer de l'élément cuivre par simple filtration.

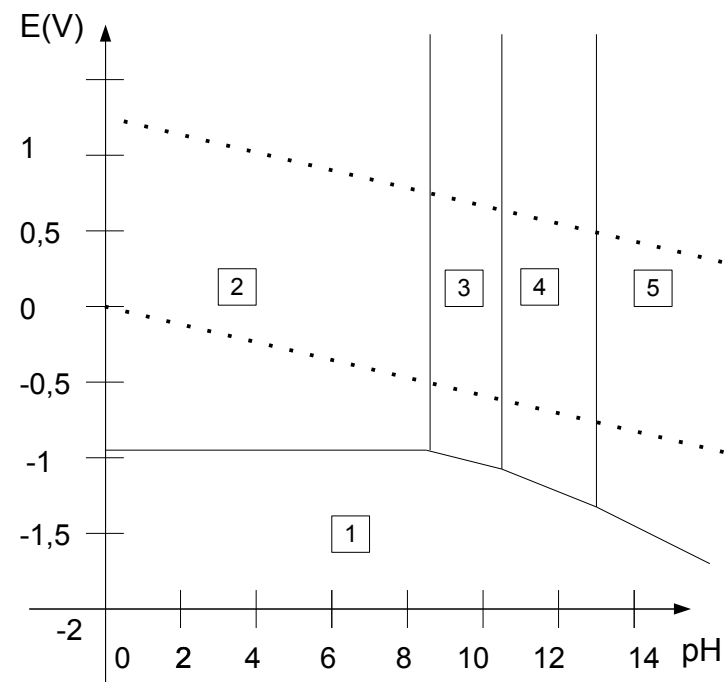


FIGURE 2 – Diagrammes E-pH du zinc et de l'eau.

CH4 – Acier inoxydable

L'acier inoxydable est un alliage majoritairement composé de fer, de moins de 1,2 % (en masse) de carbone et contenant également au moins 10,5 % (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

1. L'élément chrome.

- Le chrome a pour numéro atomique $Z = 24$. A l'aide des règles usuelles de remplissage, proposer la configuration électronique de l'atome de

chrome dans son état fondamental.

- 1.2 En réalité, la configuration électronique du chrome dans son état fondamental fait exception à l'une des règles de remplissage et se termine par $ns^1(n-1)d^5$. Justifier simplement ce comportement particulier.
2. **Acier inoxydable** La figure fig.4 présente un diagramme simplifié potentiel-pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L^{-1} , ce dernier fait intervenir 6 espèces : $Cr(s)$, $Cr^{2+}(aq)$, $Cr^{3+}(aq)$, $Cr_2O_3(s)$, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$, $CrO_4^{2-}(aq)$.
 - 2.1 Montrer que Cr^{3+}/Cr_2O_3 est un couple acide-base. En justifiant, identifier la base et l'acide du couple.
 - 2.2 Montrer que $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$ est un couple acide-base. En justifiant, identifier la base et l'acide du couple.
 - 2.3 Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.
 - 2.4 Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles.
 - 2.5 Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

Une couche de passivation dite native se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution dont la valeur du pH est égale à 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation.

 - 2.6 Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation ? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

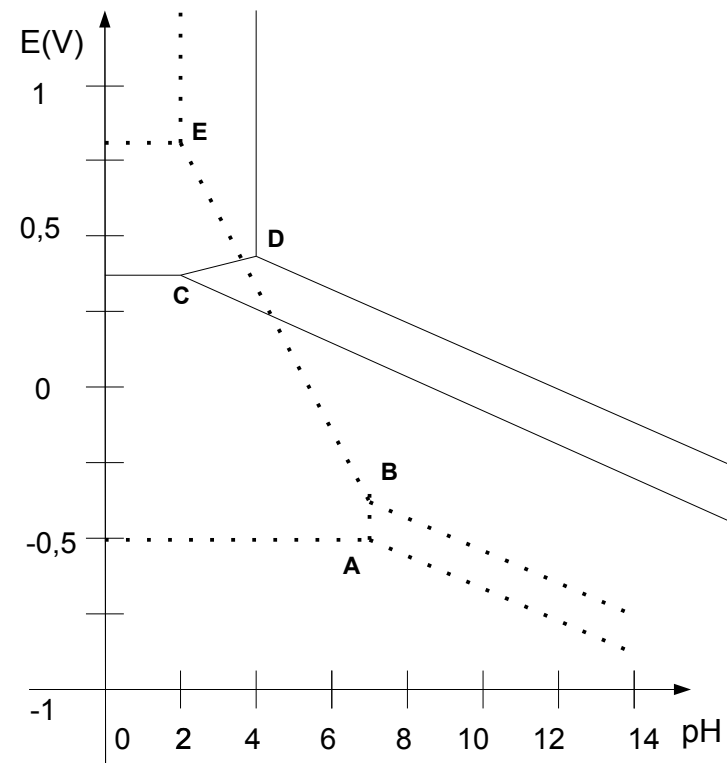


FIGURE 3 – Diagrammes E-pH du fer et du cuivre. $A(7, 5; -0, 5)$, $B(7, 5; -0, 22)$, $C(2; 0, 34)$, $D(2; 0, 77)$, $E(2; 0, 46)$

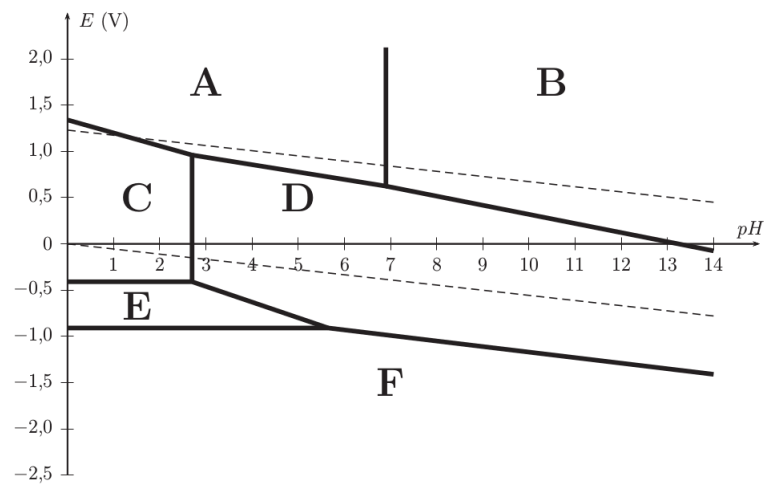


FIGURE 4 – Diagramme E-pH du chrome