

Diagramme E-pH

Travaux Dirigés

Méthodologie : Comment travailler les exercices ?

Avant la séance de TD :

- Sur une feuille de brouillon, avec un crayon à la main et le chapitre ouvert sous les yeux.
- Essayer des « trucs » même si cela n'aboutit pas.
- Faire des schémas complets et suffisamment grands.
- Ne rien écrire sur l'énoncé de TD afin de pouvoir refaire les exercices après la correction en classe.
- Réfléchir environ 10 à 15 min sur chaque exercice demandé. Si vous bloquez complètement sur une question/un exercice, passez à la suite au bout de 10 min, et me poser des questions.

Après la séance de TD :

- Refaire les exercices corrigés ensemble, sans regarder le corrigé dans un premier temps.
- Une fois l'exercice terminé ou si vous êtes totalement bloqué, reprendre avec le corrigé.

En autonomie

Cahier d'entraînement : pas d'exercices proposés sur ce chapitre

Savoir-faire

Pour les SF, on utilisera le diagramme du cuivre, où sont représentées les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. On donne : $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19$ et on travaille avec une convention de tracé de $c_{tr} = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Savoir-faire 1 – Placer des espèces sur le diagramme

Attribuer à chaque domaine son espèce majoritaire.

Savoir-faire 2 – Savoir justifier la pente d'une frontière

Retrouver la pente de la frontière entre les domaines 2 et 3.

Savoir-faire 3 - Savoir justifier la position d'une frontière verticale

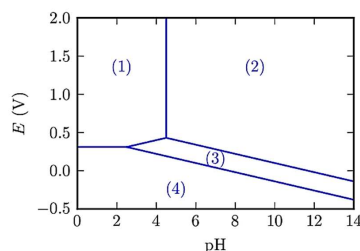
Retrouver la position de la frontière entre les domaines 1 et 2.

Savoir-faire 4 – Savoir repérer une dismutation/médiamutation

Le cuivre a-t-il des espèces subissant une dismutation ou une médiamutation ?

Savoir-faire 5 – Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction

Le métal cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ est-il stable dans l'eau ?

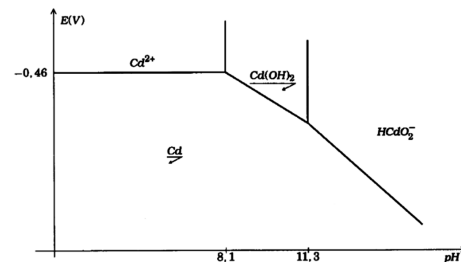


Exercices incontournables

Exercice 1 : Diagramme potentiel-pH du cadmium (★★★)

On donne le diagramme E-pH du cadmium pour une concentration en cadmium dissous égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Donner $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)})$.
- Calculer le produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$.
- Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ du domaine de $\text{Cd}_{(s)}$.
- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ?



Exercice 2 : Stabilité de l'élément fer dans l'eau (★★★)

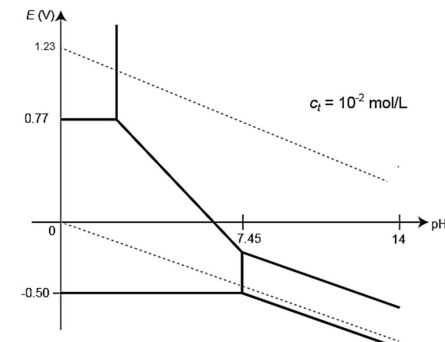
On considère ci-contre le diagramme E-pH du fer (en traits pleins), tracé pour les espèces chimiques fer solide $\text{Fe}_{(s)}$, ion fer II Fe^{2+} , ions fer III Fe^{3+} , hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

En traits pointillés est tracé le diagramme de l'eau.

Q1. Attribuer chaque espèce à son domaine.

Q2. Le fer est-il stable dans l'eau en milieu acide ?
Si non, écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

Q3. Même question en milieu basique.



Exercice 3 : Hydrométallurgie du zinc (★★★)

Cet exercice décrit schématiquement le processus d'obtention d'un métal. Les métaux sont présents dans la nature dans des minerais, généralement sous forme sulfurée ou sous forme d'oxydes, par exemple : $\text{ZnS}_{(s)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$ (et d'autres) pour le zinc, $\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (et d'autres) pour le cuivre. Le nombre d'oxydation des éléments métalliques dans ces composés est élevé (+I, +II, +III), et il faut donc les réduire pour aboutir aux métaux purs, de nombre d'oxydation nul : $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ par exemple.

Nous nous concentrons sur l'exemple du zinc, produit à 12 millions de tonnes en 2023, et à 90% par le procédé décrit ici dit d'hydrométallurgie.

a – Étape de grillage

Le minerai extrait contient principalement de la blende, $\text{ZnS}_{(s)}$. Il est transformé en oxyde de zinc $\text{ZnO}_{(s)}$ par réaction avec le dioxygène de l'air sous 900 à 1000°C.

On obtient alors un minerai, appelé calcine, qui contient $\text{ZnO}_{(s)}$, ainsi que d'autres oxydes comme des oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, etc.

b – Étape de lixiviation acide

Le minerai est mis en solution avec de l'acide sulfurique $2\text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$. Le zinc passe alors en solution, sous la forme $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$.

Q1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Le problème est que les autres oxydes passent également en solution. La solution contient alors des ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, etc., que l'on souhaite séparer du zinc.

c – Étape de lixiviation neutre : élimination des ions fer

Cette étape concerne l'élimination des ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$.

Il faut d'abord transformer les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ en ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, qui seront plus simples à éliminer.

Pour cela, on injecte du dioxygène dans la solution.

Q2. D'après le diagramme E-pH du fer (cf. exercice précédent), ceci a-t-il l'effet escompté ?
Écrire l'équation de la réaction qui correspond. Dit-on que les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ ont été oxydés ou réduits ?

On a maintenant des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$. On augmente le pH de la solution jusqu'à environ 5.

Q3. Toujours en s'aidant du diagramme, décrire ce qu'il se passe, ainsi que l'équation de la réaction correspondante. Comment faire pour éliminer facilement le produit de cette réaction ?

d – Étape de cémentation : élimination des autres ions

On suppose pour simplifier que la solution contient encore seulement des ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ (impuretés que l'on veut séparer), et les ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Q4. À la lecture des diagrammes E-pH du zinc et du cuivre, est-il facile de procéder comme précédemment (augmenter le pH pour faire précipiter les ions cuivre, puis filtrer pour les éliminer) ?

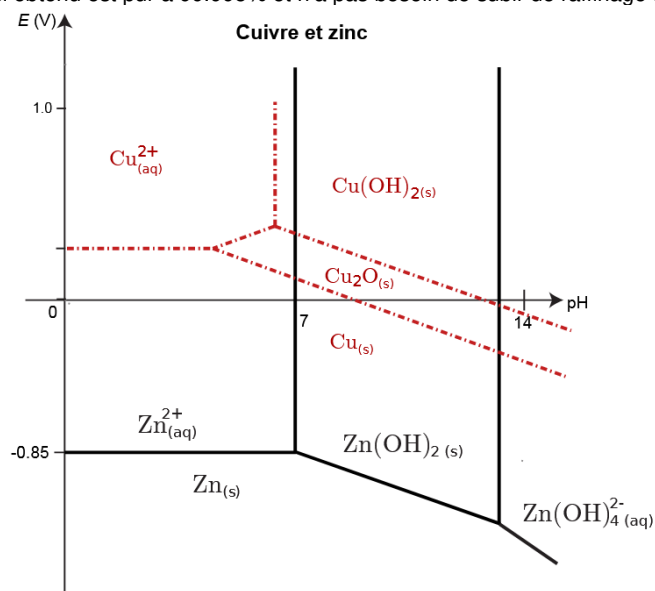
Q5. La stratégie retenue est de mettre du zinc solide en poudre dans la solution. Quel effet ceci a-t-il sur les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$? Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment élimine-t-on les produits ?

e – Étape d'électrolyse : réduction du zinc II en zinc métal

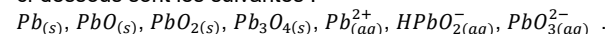
Les ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ sont maintenant réduits en zinc solide à l'aide d'une électrolyse. Ceci consiste à immerger une électrode dans la solution, dont on porte le potentiel dans le domaine d'existence de $\text{Zn}_{(\text{s})}$. Celui-ci se dépose alors sur l'électrode, et il est facile de le récupérer.

Q6. Pourquoi n'est-il pas possible de réaliser cette étape avec les ions cuivre et fer encore en solution ?

Le zinc ainsi obtenu est pur à 99.995 % et n'a pas besoin de subir de raffinage ultérieur

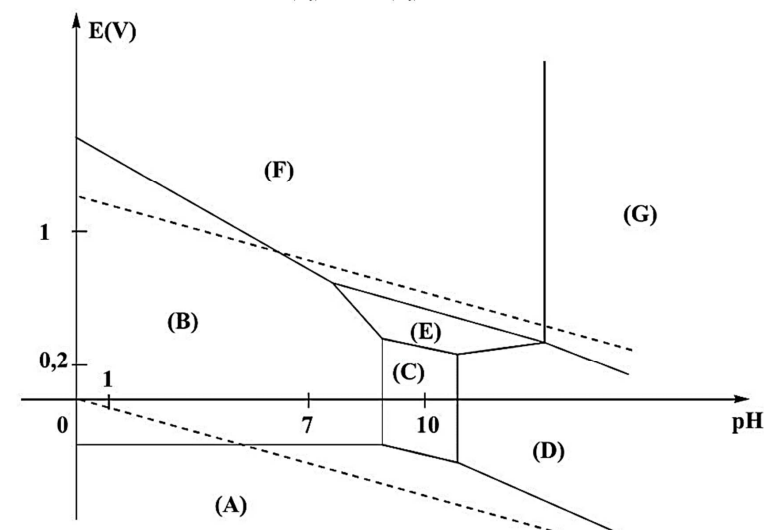
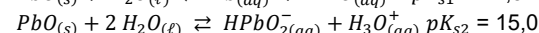
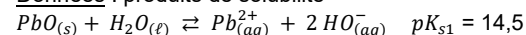
**Exercice d'entraînement****Exercice 4 : Diagramme du plomb (★★★)**

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes :



La concentration de chaque espèce dissoute est égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

Données : produits de solubilité



Q1. Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.

Q2. Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_{2(\text{s})}$ et $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Q3. Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}_{(\text{s})}$.

Q4. On trouve encore dans certains anciens logements des tuyaux d'eau potable en plomb (d'où le nom du métier : plombier). Le pH de l'eau est voisin de 7. Le plomb du tuyau est-il stable dans l'eau désaérée ? Et dans l'eau aérée ?

Q5. Le problème est que l'eau est forcément légèrement aérée (elle contient du O_2 dissout). Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une tuyauterie au plomb.

Le plomb étant toxique pour l'organisme, ces tuyaux sont interdits.