

$$[Br_2] > [Br^-] \Rightarrow E > 1,14V$$

On se place dans la convention 2 :

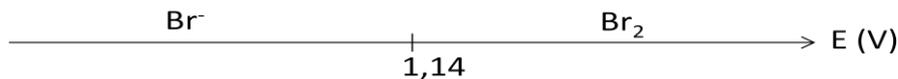
$$[Br^0] + [Br^{-I}] = 2[Br_2] + [Br^-] = c_0$$

A la frontière, on aura :

$$2[Br_2] = [Br^-] = \frac{c_0}{2} \Rightarrow E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{c_0}$$

On retrouve bien la même expression quelque soit la convention utilisée.

D'où le diagramme de prédominance :



3.1.2 Existence d'une forme solide ou gazeuse

3.1.2.1 Cas d'une forme solide

Convention :

On égale l'espèce soluble à la concentration arbitraire de tracé c_0 . Elle dépend du choix de c_0 . Au niveau du solide, il s'agit désormais d'un domaine d'existence et non de prédominance.

Exemple :

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)} \quad E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}] \quad \text{avec} \quad E^0 = -0,44V$$

D'après la convention pour $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[Fe^{2+}] = c_0 \Rightarrow E = -0,50V$$

On aura prédominance des ions Fe^{2+} si :

$$[Fe^{2+}] > c_0 \Rightarrow E > -0,50V$$

D'où le diagramme de prédominance :



3.1.2.2 Cas d'une forme gazeuse

Convention :

La pression de l'espèce gazeuse est fixée à une pression arbitraire de tracé P_0 .

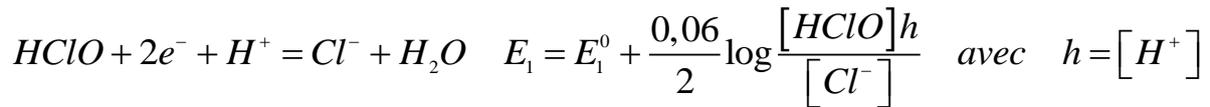
On se donne en général $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$. On est alors ramené au cas précédent, la frontière de séparation dépendant de la concentration.

Exemple :

$$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2} H_{2(g)} + H_2O \quad E = E^0 + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]}{P_{H_2}^{1/2}} \quad \text{avec} \quad E^0 = 0V$$

3.1.3 Influence du pH

Exemple :



On peut regrouper les termes de la manière suivante :

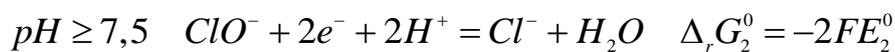
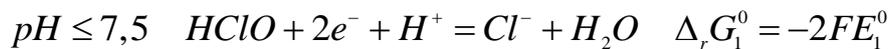
$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log h + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} = E_1^0 - 0,03 \text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]}$$

La frontière de séparation entre HClO et Cl⁻ dépend désormais du pH.

On appelle **potentiel standard apparent** le terme :

$$E_1^{\prime 0} = E_1^0 - 0,03 \text{pH}$$

Or, l'acide hypochloreux fait partie d'un couple acide-base dont le pK_A = 7,5 :



On a donc la relation acide-base suivante :



L'équation 1 étant la somme des équations 2 et 3, on a la relation suivante :

$$-2FE_1^0 = -2FE_2^0 - RT \ln K_A$$

On peut en déduire le potentiel standard de l'équation 2, ainsi que son potentiel standard apparent :

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,03 \text{pK}_A$$

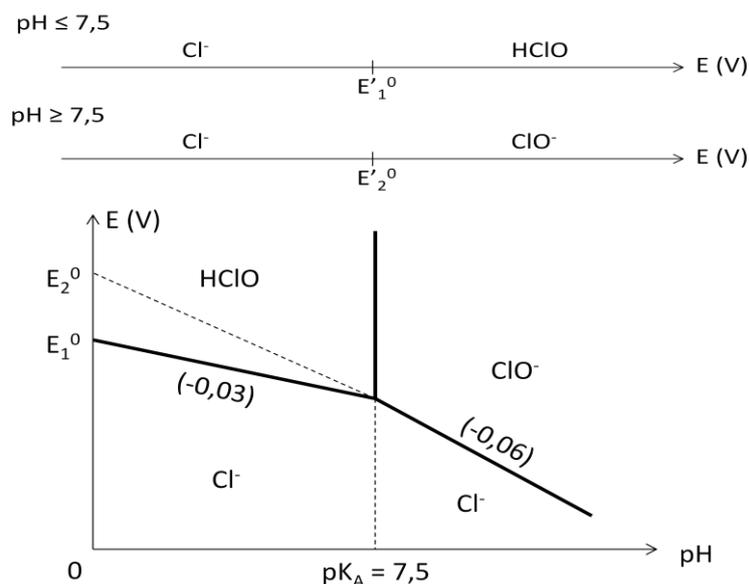
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]h^2}{[\text{Cl}^-]} = E_2^0 + 0,03 \log h^2 + 0,03 \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_2^{\prime 0} = E_2^0 + 0,03 \log h^2 = E_1^0 + 0,03 \text{pK}_A + 0,03 \log h^2$$

On peut vérifier que pour pH = pK_A, on a bien la continuité des potentiels :

$$\text{pH} = \text{pK}_A \Leftrightarrow [\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \Leftrightarrow E_1^{\prime 0} = E_2^{\prime 0} = E_1^0 - 0,03 \text{pH}$$

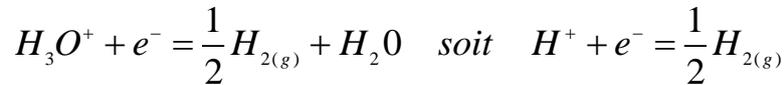
On peut résumer cette étude suivant deux diagrammes :



3.2 Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau

3.2.1 Eau oxydante

L'eau est un oxydant dans le couple H_2O/H_2 , soit H^+/H^0 . En milieu acide, on retrouve les couples H_3O^+/H_2 ou H^+/H_2 .



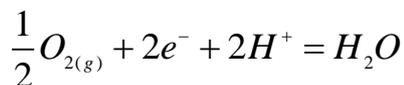
$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{a_{H^+}}{\sqrt{a_{H_{2(g)}}}} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[H^+]}{P_{H_{2(g)}}^{1/2}}$$

Si $P(H_2) = P^0 = 1$ bar, on a alors :

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log [H^+] = E_1^0 - 0,06 pH = 0 - 0,06 pH$$

3.2.2 Eau réductrice

L'eau est un réducteur dans le couple O_2/H_2O , soit O^0/O^{-II} . En milieu acide, on écrit :



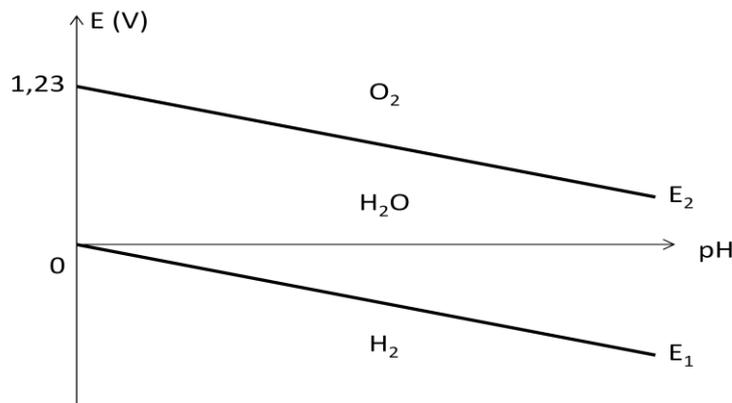
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{a_{O_{2(g)}}} a_{H^+}^2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{P_{O_{2(g)}}} [H^+]^2$$

Si $P(O_2) = P^0 = 1$ bar, on a alors :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [H^+] = E_2^0 - 0,06 pH = 1,23 - 0,06 pH$$

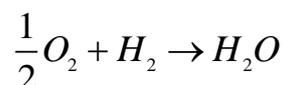
3.2.3 Tracé du diagramme

On obtient le diagramme suivant :



Remarques :

- L'eau a une grande zone de stabilité thermodynamique. La réaction est totale dans le sens :

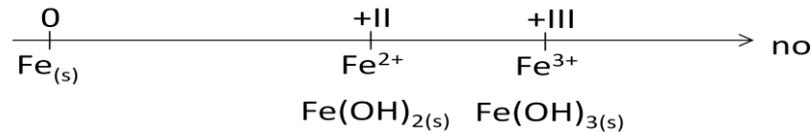


- Tout couple redox dont le potentiel appartient au domaine de stabilité de l'eau est stable dans l'eau. Par contre, tout couple redox dont le point figuratif est à l'extérieur du domaine de stabilité doit soit oxyder l'eau en O_2 , soit la réduire en H_2 .

3.3 Construction du diagramme potentiel-pH du fer

3.3.1 Données

On prend en compte les no 0, +II et +III. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$Fe^{3+} / Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V \quad \text{et} \quad Fe^{2+} / Fe_{(s)} : E_2^0 = -0,44V$$

$$Fe(OH)_{2(s)} : pK_s = 15 \quad \text{et} \quad Fe(OH)_{3(s)} : pK'_s = 38$$

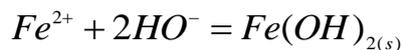
On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé c_0 (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3.2 Domaines de prédominance

On recherche le pH de précipitation de chaque hydroxyde.

- $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$:



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :

$$[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le précipité apparaît pour :

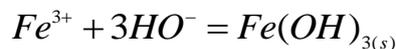
$$K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2}$$

$$h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_s} = 10^{-14} \Rightarrow pH = 7$$

Alors la concentration en Fe^{2+} devient :

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 = 10^{13} h^2$$

- $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$:



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :

$$[Fe^{3+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le précipité apparaît pour :

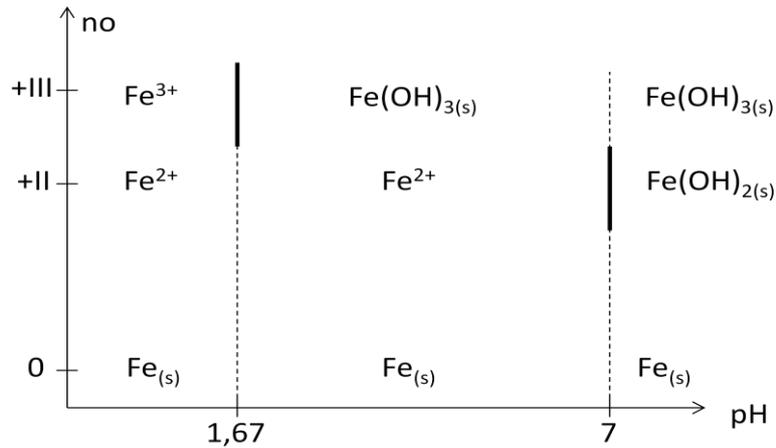
$$K'_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{h^3}$$

$$h^3 = c_0 \frac{K_e^3}{K'_s} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 1,67$$

Alors la concentration en Fe^{3+} devient :

$$[Fe^{3+}] = \frac{K'_s}{K_e^3} h^3 = 10^4 h^3$$

On peut donc en déduire le diagramme primitif : $n_0 = f(pH)$



3.3.3 Mise en équation

3.3.3.1 Etude du couple II/0

On a l'équation suivante :

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)} \quad E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}] \quad \text{avec} \quad E_2^0 = -0,44V$$

Si $pH \leq 7$:

$$[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = -0,47V$$

Si $pH \geq 7$:

$$[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2 \Rightarrow E = -0,05 - 0,06pH$$

On vérifie la continuité du potentiel en $pH = 7$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

3.3.3.2 Etude du couple III/II

On a l'équation suivante :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec} \quad E^0 = 0,77V$$

Si $pH \leq 1,67$:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,77V$$

Si $1,67 \leq pH \leq 7$:

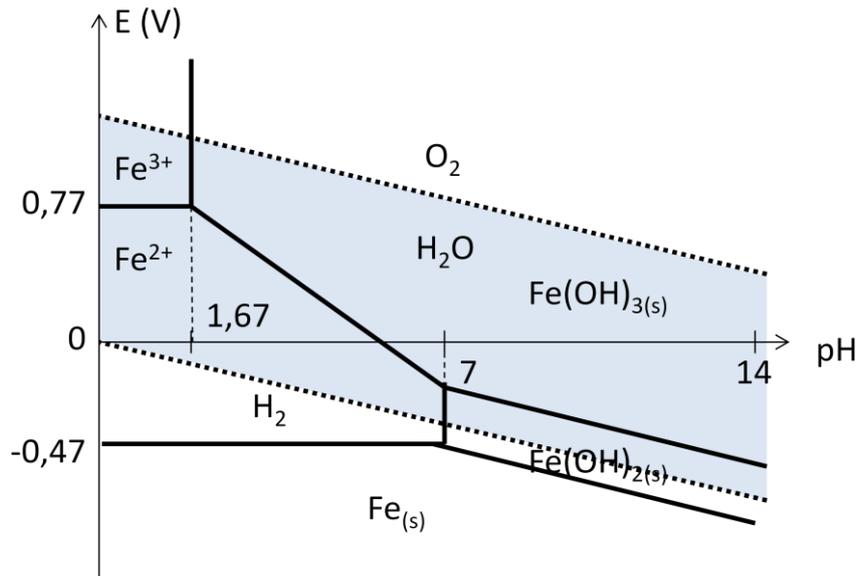
$$[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 1,07 - 0,18pH$$

Si $pH \geq 7$:

$$[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2 \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 0,23 - 0,06pH$$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en $pH = 1,67$ et 7 pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

3.3.4 Tracé et lecture du diagramme



3.3.4.1 Stabilité des no

Pour tout pH, la frontière Fe^{III}/Fe^{II} est au-dessus de la frontière Fe^{II}/Fe^0 . Il ne se produit jamais de dismutation. On a la réaction totale :

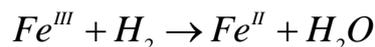


3.3.4.2 Stabilité dans l'eau désaérée

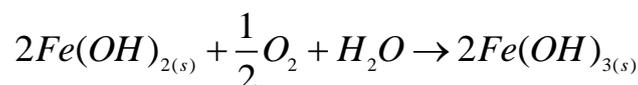
Fe^{II} et Fe^{III} ont des domaines de prédominance recouvrant partiellement la domaine de stabilité de l'eau : ils sont donc stables dans l'eau.

3.3.4.3 Stabilité dans l'eau aérée

Pour tout pH, l'eau est un oxydant plus faible que Fe^{III} , les frontières Fe^{III}/Fe^{II} sont au-dessus de la frontière H_2O/H_2 . Le sens thermodynamiquement favorisé est alors :



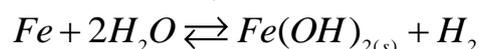
Par contre, le dioxygène (eau dite aérée) du couple O_2/H_2O à une frontière située au-dessus de la frontière Fe^{III}/Fe^{II} , il oxyde donc Fe^{II} en Fe^{III} . En milieu neutre :



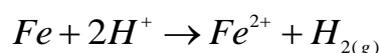
3.3.4.4 Attaque du fer

Le domaine du fer se trouve à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau : le fer est donc attaqué (corrosion).

En milieu neutre, l'eau (supposée non aérée) oxyde le métal faiblement :



En milieu acide, les ions H_3O^+ (à partir de HCl par exemple) oxydent le fer selon :



Le couple NO_3^-/NO ayant un oxydant plus puissant que le couple H^+/H_2 oxyde le fer en Fe^{3+} .

3.4 Utilisation des diagrammes E-pH

3.4.1 Méthode de lecture

En premier lieu, il faut identifier les divers domaines en passant par un diagramme primitif $no=f(pH)$.

La lecture des potentiels standards se fait pour $pH = 0$.

La lecture des pK_A ou pK_s se déduit des ruptures de pentes.

Le diagramme permet aussi de prévoir les propriétés chimique des divers no : stabilité, propriétés oxydantes ($E > 0,5 V$) ou réductrices ($E < 0 V$).

La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique. Deux espèces n'ayant pas de domaines de prédominance communs réagissent l'une sur l'autre. Avec l'eau, on peut prévoir la corrosion des métaux (hydrométallurgie).

3.4.2 Diagramme potentiel-pH du cuivre

3.4.2.1 Données

On prend en compte les no 0, +I et +II. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$\text{Cu}^+ / \text{Cu} : E_1^0 = 0,52V \quad \text{et} \quad \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ : E_2^0 = 0,16V$$

$$\text{Cu}_2\text{O} : pK_{s_1} = 14 \quad \text{et} \quad \text{Cu(OH)}_{2(s)} : pK_{s_2} = 18,2$$

On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé c_0 (très important pour la forme du diagramme) :

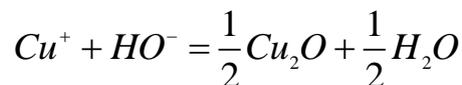
$$c_0 = [\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On se propose de retrouver tout ou partie de ces données sur le diagramme.

3.4.2.2 Domaines de prédominance

On recherche les pH de précipitation.

- $\text{Cu}^+/\text{Cu}_2\text{O}$:



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :

$$[\text{Cu}^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

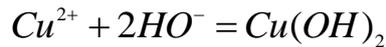
Le précipité apparaît pour :

$$K_{s_1} = [\text{Cu}^+][\text{HO}^-] = c_0 \frac{K_e}{h} \Rightarrow h = c_0 \frac{K_e}{K_{s_1}} \Rightarrow pH = 2,0$$

Alors la concentration en Cu^+ devient :

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_{s_1}}{K_e} h = h$$

- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :

$$[\text{Cu}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

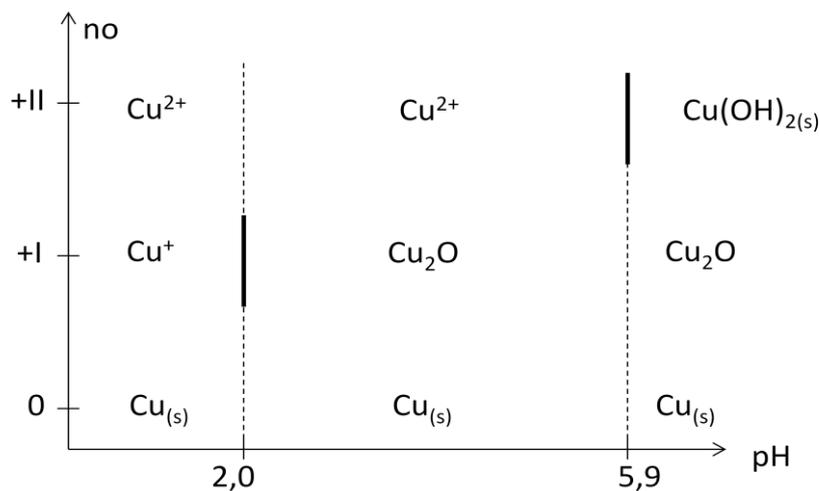
Le précipité apparaît pour :

$$K_{s_2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_{s_2}} \Rightarrow \text{pH} = 5,9$$

Alors la concentration en Cu^{2+} devient :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{s_2}}{K_e^2} h^2 = 10^{9,8} h^2$$

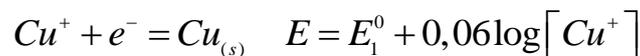
On peut donc en déduire le diagramme primitif : $\text{no} = f(\text{pH})$



3.4.2.3 Mise en équation

- Etude du couple I/0

On a l'équation suivante :



Si $\text{pH} \leq 2$:

$$[\text{Cu}^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,40\text{V}$$

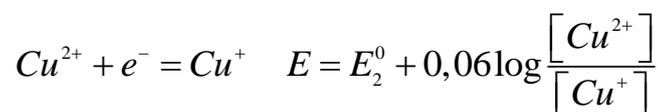
Si $\text{pH} \geq 2$:

$$[\text{Cu}^+] = h \Rightarrow E = 0,52 - 0,06 \text{pH}$$

On vérifie la continuité du potentiel en $\text{pH} = 2$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

- Etude du couple II/I

On a l'équation suivante :



Si $\text{pH} \leq 2$:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,16\text{V}$$

Si $2 \leq \text{pH} \leq 5,9$:

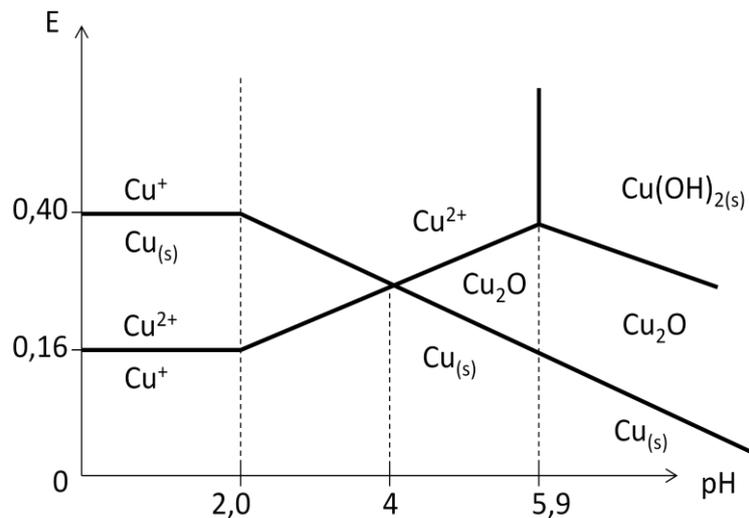
$$[\text{Cu}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Cu}^+] = h \Rightarrow E = 0,04 + 0,06\text{pH}$$

Si $\text{pH} \geq 5,9$:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{9,8} h^2 \text{ et } [\text{Cu}^+] = h \Rightarrow E = 0,75 - 0,06\text{pH}$$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en $\text{pH} = 2$ et $5,9$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

On peut tracer une première ébauche de diagramme :



On constate que les droites représentant les couples $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{0}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ se coupent en $\text{pH} = 4$. Soit par le calcul :

$$0,52 - 0,06\text{pH} = 0,04 + 0,06\text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 4 \text{ et } E = 0,28\text{V}$$

Pour $\text{pH} < 4$, les domaines de prédominance du Cu^{I} sont disjoints, il y a dismutation. Seules les espèces Cu^{II} et Cu^{0} sont à envisager.

- Etude du couple II/0

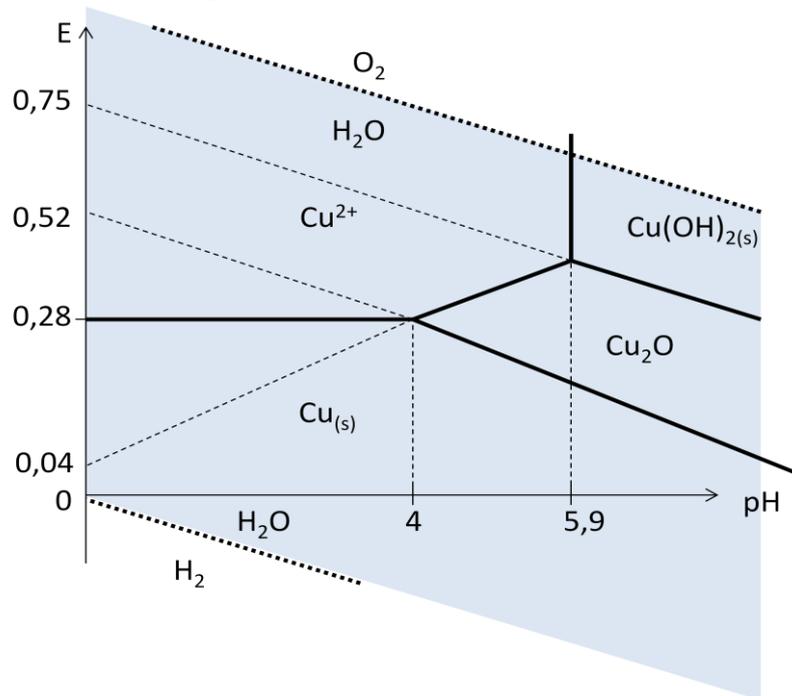
On a l'équation suivante :

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu} \quad E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Si $\text{pH} \leq 2$:

$$[\text{Cu}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,28\text{V} \Rightarrow E_3^0 = 0,34\text{V}$$

3.4.2.4 Tracé et lecture du diagramme



3.4.2.5 Lecture du diagramme

Lecture des données thermodynamiques :

- on trouve $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ par sa valeur à $\text{pH} = 0$ et la valeur de la concentration de tracé, soit :

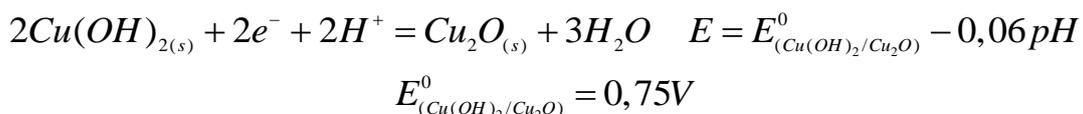
$$0,28 = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + 0,03 \log c_0 \Rightarrow E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34\text{V}$$

- on trouve $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ par la frontière de précipitation à $\text{pH} = 5,9$, soit :

$$K_{s_2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow \text{p}K_{s_2} = 18,2$$

- on trouve $E^0(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O})$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})$ et $E^0(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})$ du prolongement des segments de droite jusqu'à $\text{pH} = 0$, soit :

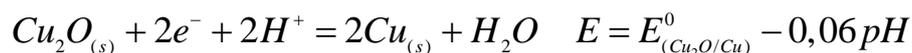
à $\text{pH} \geq 5,9$:



à $4 \leq \text{pH} \leq 5,9$:



$$E(\text{pH} = 0) = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})} - 0,12 = 0,04\text{V} \Rightarrow E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})} = 0,16\text{V}$$



$$E^0_{(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})} = 0,52\text{V}$$

Propriétés chimiques :

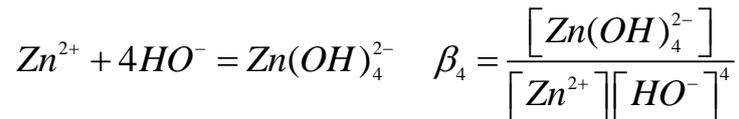
- Stabilité des no

Le cuivre II et cuivre 0 peuvent exister pour tout pH.

Le cuivre I se dismute en milieu acide.

Le cuivre est un métal peu réducteur (position élevée de sa frontière).

La réaction de complexation correspondant à la constante β_4 s'écrit :



A la limite de disparition du précipité :

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le précipité disparaît pour :

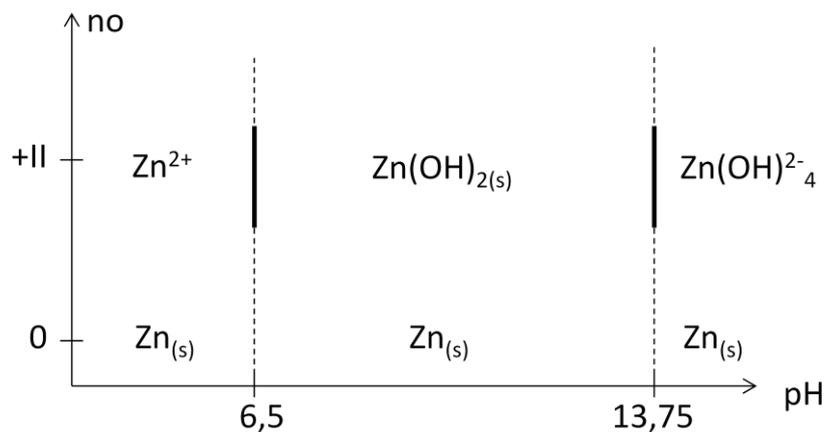
$$K_{s'} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4} = K_s \beta_4 = c_0 \frac{h^2}{K_e^2}$$

$$h^2 = \frac{K_s \beta_4 K_e^2}{c_0} \Rightarrow \text{pH} = 13,75$$

En présence du complexe, la concentration en Zn^{2+} est :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{\beta_4 [\text{HO}^-]^4} = 10^{39,5} h^4$$

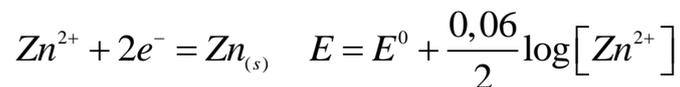
On peut donc en déduire le diagramme primitif : $\text{no} = f(\text{pH})$



3.5.1.3 Mise en équation

- Etude du couple II/0

On a l'équation suivante :



Si $\text{pH} \leq 6,5$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = -0,79\text{V}$$

Si $6,5 \leq \text{pH} \leq 13,75$:

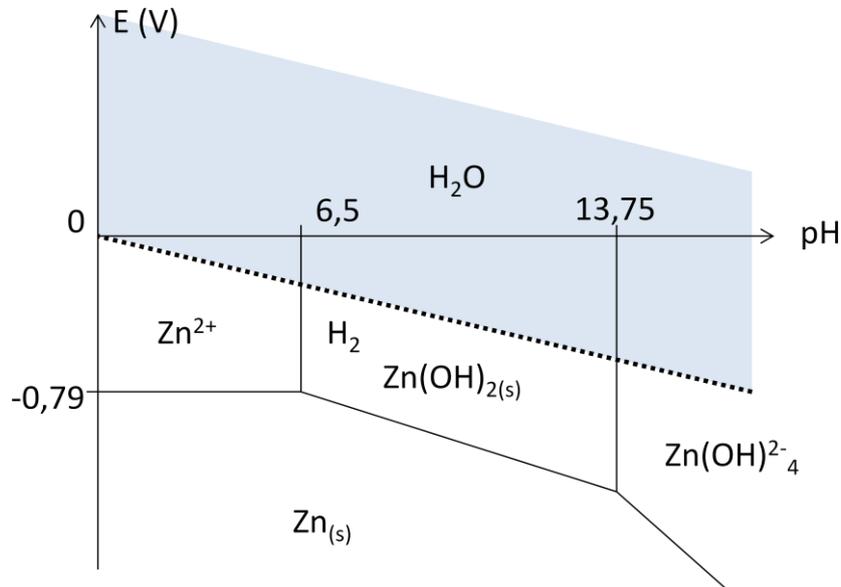
$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{12} h^2 \Rightarrow E = -0,40 - 0,06 \text{pH}$$

Si $\text{pH} \geq 13,75$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{39,5} h^4 \Rightarrow E = 0,43 - 0,12 \text{pH}$$

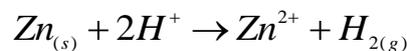
On vérifie toujours la continuité du potentiel en $\text{pH} = 6,5$ et $13,75$ pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

3.5.1.4 Tracé et lecture du diagramme

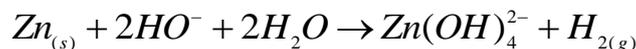


Le zinc métallique se trouve à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau : le zinc est donc attaqué (corrosion).

En milieu acide, on obtient :



En milieu basique, on obtient :



En milieu neutre, la réaction est plus lente.

Le zinc sera aussi attaqué par les acides à anion oxydant type NO_3^-/NO .

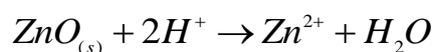
3.5.2 Hydrométallurgie du zinc

L'hydrométallurgie du zinc, contrairement à la pyrométallurgie, permet d'obtenir directement du métal à 99,99% sans raffinage.

La matière première est la calcine (ZnO) obtenue après grillage de la blende (ZnS) comme pour la pyrométallurgie.

3.5.2.1 Première lixiviation acide

C'est la première opération qui consiste à solubiliser la calcine sous forme d'ions Zn^{2+} . Pour cela, on utilise de l'acide sulfurique H_2SO_4 ce qui donne la réaction acido-basique suivante :



La plupart des impuretés sont également solubilisées (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , ...). Environ 80% du zinc est solubilisé.

3.5.2.2 Deuxième lixiviation acide

On attaque à chaud (90°C) avec un acide plus concentré.

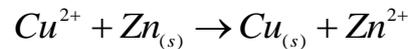
3.5.2.3 Lixiviation neutre : précipitation

Il faut maintenant éliminer les impuretés. En les supposant limitées aux éléments fer et cuivre, on peut superposer leur diagramme potentiel-pH (Annexe 3). On constate que le zinc est le plus électropositif des trois donc le plus réducteur.

On peut éliminer dans un premier temps les impuretés Fe^{2+} . Tout le fer est d'abord oxydé sous forme Fe^{3+} . Puis, on traite la solution par de la calcine. Les ions fer sont précipités sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et éliminés par décantation.

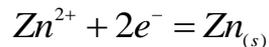
3.5.2.4 Cémentation

Il reste toujours les impuretés cuivre et autres. La solution est traitée par de la poudre de zinc. Elle consiste à réduire un cation métallique par un métal selon la réaction :



3.5.2.5 Electrolyse

Après toutes ces étapes, il reste les ions Zn^{2+} , H^+ , et SO_4^{2-} . La dernière étape consiste en une réduction par électrolyse suivant :



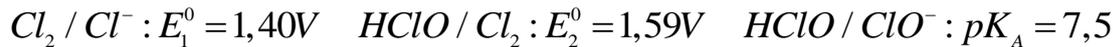
A retenir et savoir faire :

- Savoir construire le diagramme potentiel-pH de l'eau.
- Savoir construire le diagramme potentiel-pH du fer.
- Savoir utiliser les diagrammes potentiel-pH et les interpréter.
- Connaître le cas de l'hydrométallurgie du zinc

3.6 Exercices d'application**3.6.1 Construction et lecture du diagramme potentiel-pH du chlore**

a) Tracer le diagramme E-pH du chlore relatif aux composés : $Cl_{2(aq)}$, Cl^- , $HClO$ et ClO^- .

On donne :



$c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ représente la concentration totale en élément chlore dissoute dans le milieu, soit :

$$c_0 = [Cl^-] + 2[Cl_2] + [HClO] + [ClO^-]$$

b) Déterminer la composition exacte d'une solution à pH = 5 et E = 1,3 V.

c) De la lecture du diagramme, déduire la nature de l'eau de chlore ($Cl_{2(g)}$ dissout dans l'eau) selon le pH puis ses propriétés chimiques

3.7 Exercices**3.7.1 Diagramme potentiel-pH du mercure**

On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : mercure liquide Hg (non miscible), ion mercurieux Hg_2^{2+} , mercurique Hg^{2+} et oxyde mercurique $HgO_{(s)}$. On suppose que toute espèce soluble du mercure a une concentration de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Préciser le pH de précipitation de l'oxyde mercurique.

b) Etudier successivement les couples I/O et II/I du mercure selon le pH.

c) En déduire que le mercure I n'est stable qu'en milieu acide.

d) Tracer alors le diagramme définitif et lui superposer les couples de l'eau. Conclusions ?

e) Le mercure liquide est-il attaqué par une eau désaérée ? Par une eau aérée ?

f) Pourquoi, lors de la préparation du mercure par pyrométallurgie, dans l'étape finale de purification, ne peut-on utiliser le lavage à l'acide nitrique ?

Données :

$$E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,79V ; E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91V ; E^\circ(NO_3^-/NO) = 0,96V$$

