

# Diagrammes potentiel-pH

## Extrait du programme de TSI2

Dans la partie 5.3 « diagrammes potentiel-pH », ceux-ci sont exploités pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques. Leur construction et leur utilisation pour déterminer des constantes thermodynamiques ne constituent pas des objectifs de formation. La confrontation avec la réalité amène à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes étudiée en première année.

| Notions et contenus                                                                     | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>5.3. Diagrammes potentiel-pH</b>                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.<br>Diagramme potentiel-pH de l'eau. | <p>Identifier les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni associés à des espèces chimiques données.</p> <p>Prévoir une dismutation ou médismutation en fonction du pH du milieu.</p> <p>Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.</p> <p>Prévoir la stabilité thermodynamique des espèces dans l'eau.</p> <p>Exploiter des diagrammes potentiel-pH pour expliquer les phénomènes de corrosion, de passivation et d'immunité.</p> <p><b>Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</b></p> |

# Sommaire

|                                                                                                            |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>EXTRAIT DU PROGRAMME DE TSI2</b>                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>SOMMAIRE</b>                                                                                            | <b>2</b>  |
| <b>1 PRESENTATION</b>                                                                                      | <b>3</b>  |
| 1.1 INTERET                                                                                                | 3         |
| 1.2 DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'EAU                                                                        | 3         |
| <b>2 LECTURE ET UTILISATION D'UN DIAGRAMME POTENTIEL-PH</b>                                                | <b>4</b>  |
| 2.1 IDENTIFIER LES DIFFERENTS DOMAINES D'UN DIAGRAMME E-PH                                                 | 4         |
| 2.2 DETERMINER DES FRONTIERES ENTRE COUPLES OXYDO-REDUCTEURS                                               | 4         |
| 2.3 PREVOIR LA STABILITE THERMODYNAMIQUE DES ESPECES DANS L'EAU                                            | 5         |
| 2.4 CORROSION HUMIDE                                                                                       | 6         |
| 2.5 PREVOIR LE CARACTERE THERMODYNAMIQUEMENT FAVORISE D'UNE TRANSFORMATION PAR SUPERPOSITION DE DIAGRAMMES | 8         |
| 2.6 PREVOIR UNE DISMUTATION OU MEDIAMUTATION EN FONCTION DU PH DU MILIEU                                   | 8         |
| <b>3 EXERCICES TYPE ECRIT</b>                                                                              | <b>9</b>  |
| 3.1 DIAGRAMME DU CUIVRE                                                                                    | 9         |
| 3.2 APPLICATION INDUSTRIELLE A L'HYDROMETALLURGIE DU ZINC                                                  | 10        |
| 3.3 CENTRALE TSI 2020                                                                                      | 13        |
| 3.4 CCINP TSI 2021                                                                                         | 15        |
| <b>4 DM (A RENDRE POUR LE 03/04/2023)</b>                                                                  | <b>18</b> |

# 1 Présentation

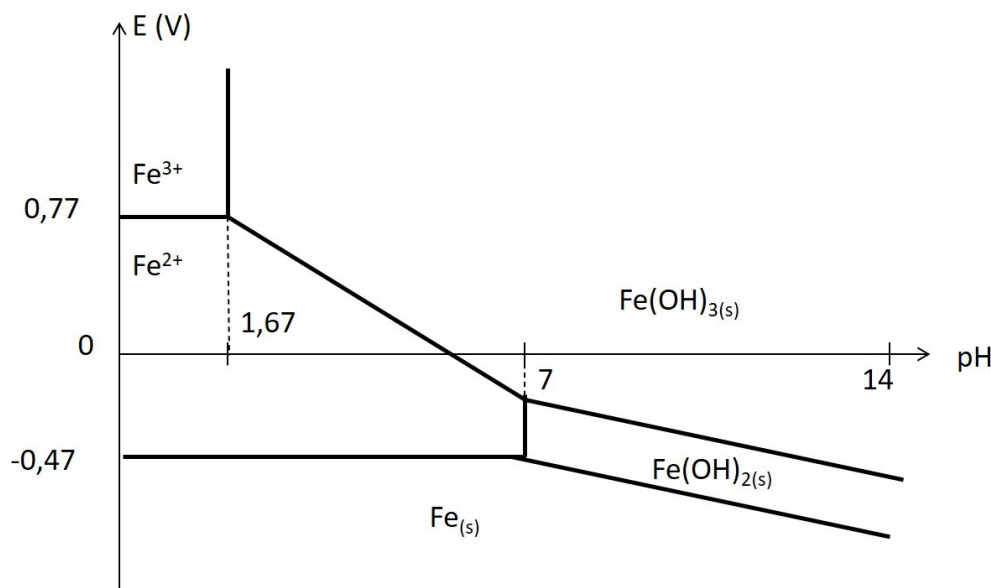
## 1.1 Intérêt

Un diagramme potentiel-pH représente les domaines de stabilité (domaines de prédominance ou d'existence) d'espèces chimiques correspondant aux différents nombres d'oxydations d'un même élément, en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution.

En lisant ce diagramme, on sait sous quelles conditions de pH et de potentiel il faut se trouver pour qu'un élément prédomine.

### Exemple :

Voici le diagramme potentiel-pH du fer



- 1) Quelles valeurs de pH et de potentiel faut-il choisir pour retrouver majoritairement du fer sous forme  $Fe_{(aq)}^{3+}$  ? On appellera cette zone sa zone de prédominance.
- 2) Que peut-on dire de la zone de prédominance de  $Fe_{(aq)}^{2+}$  ? Commenter.
- 3) On retrouve sur ce diagramme des espèces sous forme solide. Comment appelle-t-on alors les zones dans lesquelles on les retrouve ?

## 1.2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

L'étude suivante s'effectue en solution aqueuse. Il est donc important de savoir tracer le diagramme  $E$ -pH de l'eau.

### Données :

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$H_2O_{(l)}/H_{2(g)}: E_1^0 = 0,00V \quad \text{et} \quad O_{2(g)}/H_2O_{(l)}: E_2^0 = 1,23V$$

On suppose que les pressions partielles des gaz sont prises égales à 1 bar.

- 1) Ecrire la demi-équation électronique correspondant au couple d'oxydo-réduction  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ . On équilibrera la réaction à l'aide du couple acido-basique de l'eau  $H_3O_{(aq)}^+/H_2O_{(l)}$ .
- 2) On nomme  $E_1$  le potentiel du couple  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ . Ecrire la relation de Nernst correspondant à ce couple. En déduire l'expression de  $E_1$  en fonction de  $E_1^0$  et du pH.
- 3) Représenter sur un diagramme  $E = f(pH)$  la droite correspond à  $E_1$ . Placer  $H_2O_{(l)}$  et  $H_{2(g)}$  dans leur domaine de prédominance.
- 4) Ecrire la demi-équation électronique correspondant au couple d'oxydo-réduction  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ .
- 5) On nomme  $E_2$  le potentiel du couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ . Ecrire la relation de Nernst correspondant à ce couple. En déduire l'expression de  $E_2$  en fonction de  $E_2^0$  et du pH.
- 6) Représenter sur le même diagramme  $E = f(pH)$  que précédemment, la droite correspond à  $E_2$ . Placer  $H_2O_{(l)}$  et  $O_{2(g)}$  dans leur domaine de prédominance.

## 2 Lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH

On se basera sur l'étude du diagramme E-pH du fer pour introduire les différentes notions au programme.

### Données :

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

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

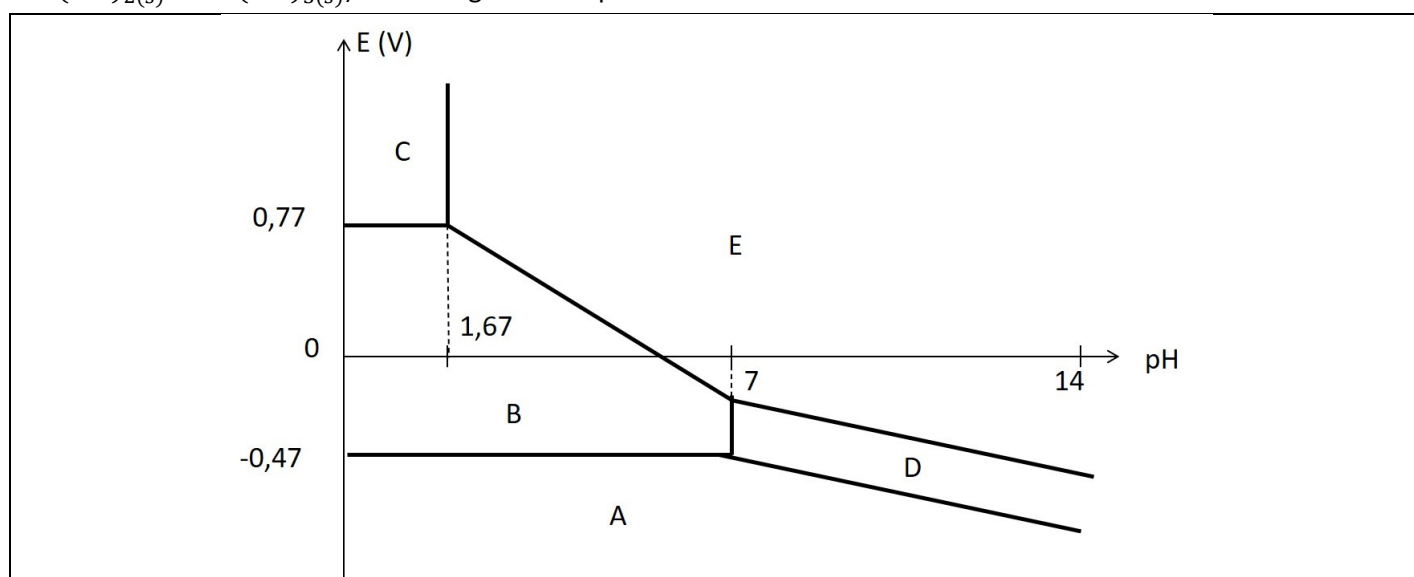
$$Fe(OH)_{2(s)} : pK_s = 15 \quad \text{et} \quad Fe(OH)_{3(s)} : pK'_s = 38$$

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

$$c_T = [Fe_{(aq)}^{3+}] = [Fe_{(aq)}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

### 2.1 Identifier les différents domaines d'un diagramme E-pH

On cherche dans cette partie à placer les différentes espèces listées dans les données ( $Fe_{(aq)}^{3+}$ ,  $Fe_{(aq)}^{2+}$ ,  $Fe_{(s)}$ ,  $Fe(OH)_{2(s)}$  et  $Fe(OH)_{3(s)}$ ) sur le diagramme E-pH du fer ci-dessous.



- 1) Donner la valeur du nombre d'oxydation du fer dans chacune des espèces considérées. Cette donnée est-elle suffisante pour placer les espèces dans le diagramme ?
- 2) Donner l'équation de dissolution de  $Fe(OH)_{2(s)}$ . Exprimer son produit de solubilité. Déterminer le pH d'apparition du précipité  $Fe(OH)_{2(s)}$ , noté  $pH_1$ . En déduire les domaines d'existence et de prédominance.
- 3) Donner l'équation de dissolution de  $Fe(OH)_{3(s)}$ . Exprimer son produit de solubilité. Déterminer le pH d'apparition du précipité  $Fe(OH)_{3(s)}$ , noté  $pH_2$ . En déduire les domaines d'existence et de prédominance.

### Point méthodologie :

Plus une espèce est oxydante, plus son nombre d'oxydation est élevé, plus son potentiel est élevé.

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément dans les espèces à placer.
- 2) Placer les espèces si elles ont toutes un nombre d'oxydation différent.
- 3) Pour les espèces que l'on retrouve pour un même nombre d'oxydation, déterminer l'équation de la réaction acido-basique ou de précipitation entre ces espèces.
- 4) En déduire le placement des espèces suivant le pH.

### 2.2 Déterminer des frontières entre couples oxydo-réducteurs

- 4) Retrouver l'expression de la frontière  $E_2 = f(pH)$  entre  $Fe_{(aq)}^{2+}$  et  $Fe_{(s)}$ .
- 5) Retrouver l'expression de la pente de la frontière  $E_2 = f(pH)$  entre  $Fe(OH)_{2(s)}$  et  $Fe_{(s)}$ .

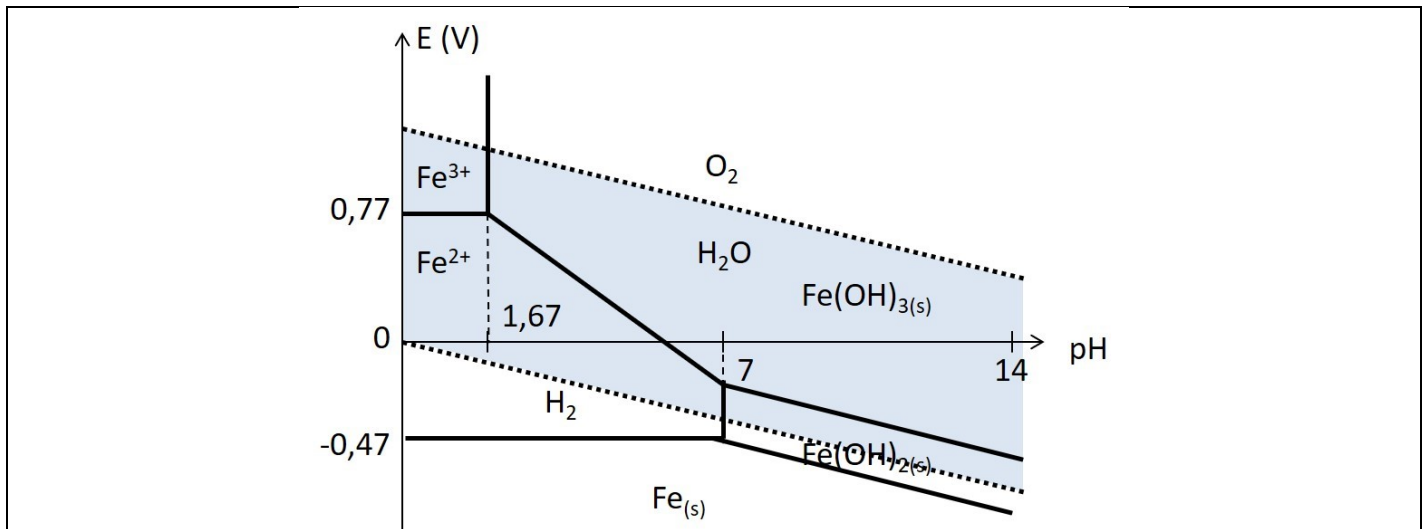
### Point méthodologie :

Les frontières entre couples oxydo-réducteurs sont déterminés par la relation de Nernst.

- 1) Ecrire la demi-équation électronique du couple. L'équilibrer si besoin avec le couple acido-basique  $H_{(aq)}^+/H_2O_{(l)}$ .
- 2) Ecrire la relation de Nernst correspondante.
- 3) Simplifier l'expression en utilisant la définition du pH.

### 2.3 Prévoir la stabilité thermodynamique des espèces dans l'eau

En superposant le diagramme E-pH du fer à celui de l'eau, on peut déterminer la stabilité de ces espèces en présence d'eau. On retrouve ci-dessous le diagramme E-pH du fer superposé à celui de l'eau.



- 6) Comparer les domaines d'existence de  $Fe_{(s)}$  et de prédominance de  $H_2O_{(l)}$  ? Que peut-on en conclure ? Ecrire alors la réaction du fer solide avec l'eau.
- 7) Comparer les domaines de prédominance des autres espèces et de  $H_2O_{(l)}$  ? Que peut-on en conclure ?
- 8) Faire la même étude avec  $O_{2(g)}$ . On parle alors d'oxydation dans l'eau aérée. Expliquez.

#### Point méthodologie :

Pour trouver la stabilité thermodynamique d'une espèce dans l'eau, il faut superposer leurs diagrammes E-pH. Une espèce est stable thermodynamiquement dans l'eau si son domaine recouvre partiellement celui de l'eau. Dans le cas contraire pour trouver la réaction d'une espèce avec l'eau :

- 1) Lire sur le diagramme l'oxydant et/ou le réducteur associé.
- 2) Ecrire les demi-équations électroniques des deux couples.
- 3) En déduire l'équation de la réaction en additionnant les demi-équations en fonction du nombre d'électrons.

## 2.4 Corrosion humide

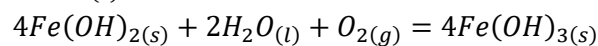
On a montré précédemment que le fer solide était attaqué par l'eau. On appelle ce phénomène, le phénomène de corrosion humique.

### 2.4.1 Tracé du diagramme E-pH du fer

Mais bien que cette réaction soit thermodynamiquement favorisée. Le phénomène de corrosion est cinétiquement lent, donc les concentrations d'ions produits restent très faibles. Ainsi, pour mettre en évidence ce phénomène sur un diagramme E-pH, on choisit une concentration de tracé  $c_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

De plus, dans le cas du fer, les hydroxydes de fer ( $Fe(OH)_{2(s)}$ ,  $Fe(OH)_{3(s)}$ ) qui se formaient plus rapidement et apparaissaient dans le diagramme E-pH précédent sont remplacés par l'oxyde ferrique  $Fe_2O_{3(s)}$  (principal constituant de la rouille) qui est plus stable thermodynamiquement (seul oxyde stable à 25°C), mais qui met plus longtemps à apparaître. La formation de l'oxyde ferrique  $Fe_2O_{3(s)}$  peut se décomposer en trois étapes :

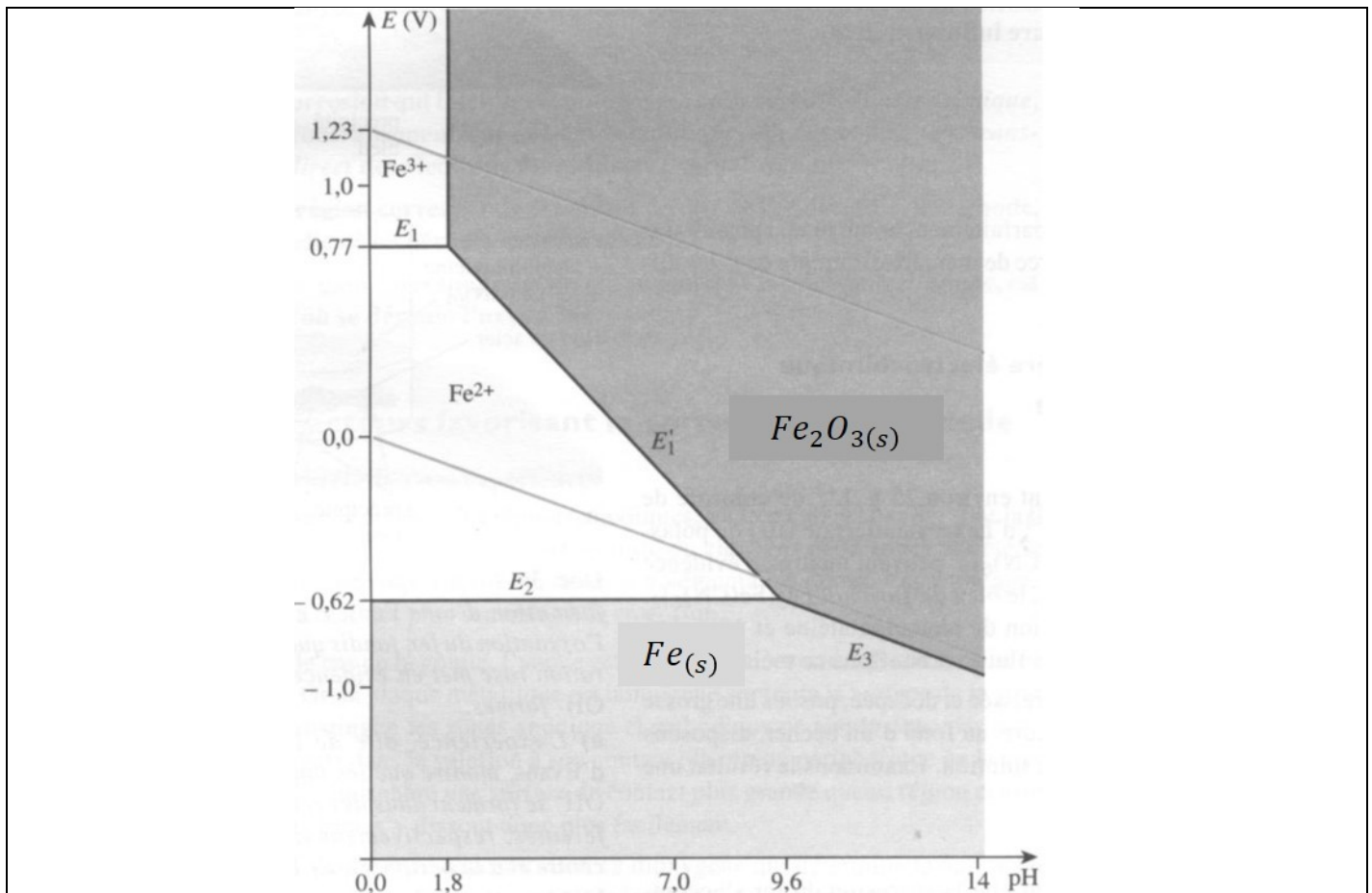
- formation de  $Fe(OH)_{2(s)}$  par action sur le fer de l'eau :  $2Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)}$
- oxydation de  $Fe(OH)_{2(s)}$  en  $Fe(OH)_{3(s)}$  sous l'action du dioxygène de l'air :



- transformation spontanée de ce solide en  $Fe_2O_{3(s)}$  :  $2Fe(OH)_{3(s)} = Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(l)}$

Ainsi les nouvelles espèces à mettre dans le diagramme E-pH sont :  $Fe_{(s)}$ ,  $Fe_{(aq)}^{2+}$ ,  $Fe_{(aq)}^{3+}$  et  $Fe_2O_{3(s)}$ .

Le diagramme E-pH est alors le suivant :



9) Expliquez le positionnement du domaine d'existence de  $Fe_2O_{3(s)}$ .

10) La frontière  $E_2 = f(pH)$  entre  $Fe_{(aq)}^{2+}$  et  $Fe_{(s)}$  ne se trouve plus à la même valeur. Pourquoi ?

## 2.4.2 Domaines du diagramme E-pH

Sur un diagramme E-pH pris avec une concentration de tracé  $c_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , on peut retrouver les domaines suivants :

Définitions :

**Domaine d'immunité :** domaine de stabilité thermodynamique du métal ou domaine d'existence du métal

**Domaine de corrosion :** domaine de prédominance de l'élément métallique sous forme soluble (forme ionique)

**Domaine de passivation :** domaine d'existence de l'élément métallique à l'état d'oxydes ou composés insolubles

Remarques :

On dit qu'un métal est passivé quand il est recouvert d'une fine couche d'oxydes (ou hydroxydes). Mais la protection du métal contre la corrosion n'est pas forcément parfaite. La qualité de la couche passivante est liée au fait qu'elle recouvre uniformément le métal, à sa résistance mécanique, du pH, ...

Dans le cas de  $Fe_2O_{3(s)}$ , la couche n'est pas totalement imperméable et donc la passivation n'est pas très efficace.

**11)** Identifier les différents domaines sur le diagramme E-pH du fer.

## 2.4.3 Protection contre la corrosion

Sans protection particulière, les métaux sont oxydés par l'air (corrosion sèche) ou l'eau (corrosion humide), et le coût économique de cette corrosion est énorme. De nombreuses techniques ont été développées pour protéger les métaux.

Dans le cas du fer : Le fer ou l'acier (alliage contenant principalement du fer et du carbone en faible proportion) n'ont pas de passivation notable dans les conditions usuelles.

### 1<sup>ère</sup> technique : dépôts mince

On parle de dépôts minces quand on recouvre le métal d'une couche protectrice (peinture, laque, vernis) d'épaisseur inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . Cette méthode est souvent utilisée pour protéger les constructions métalliques mais présente le désavantage de devoir être renouvelée régulièrement et de ne plus protéger en cas de rayures.



La tour Eiffel est repeinte en moyenne tous les 7 ans, il faut 60 tonnes de peinture...

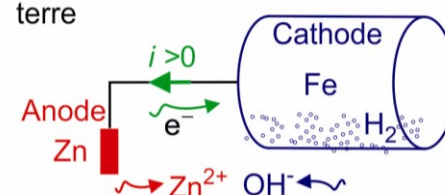
### 2<sup>ème</sup> technique : dépôts épais, métallisation

On dépose une couche de métal d'épaisseur allant jusqu'à 5 mm sur le fer. Soit ce métal est moins réducteur que le fer, comme le nickel  $Ni_{(s)}$  qui lui, résiste à la corrosion. Soit ce métal est plus réducteur que le fer, mais se passive à l'air comme le zinc  $Zn_{(s)}$  et assure donc son rôle de protecteur.

### 3<sup>ème</sup> technique : anodes sacrificielles

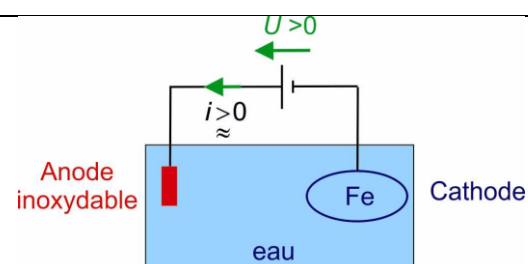
On utilise la corrosion différentielle pour protéger par exemple une cuve en acier enterrée, en la reliant électriquement à une électrode de zinc. De nouveau, c'est le zinc, plus réducteur que le fer, qui est corrodé par l'eau qui contient la terre : l'électrode de zinc est donc une anode sacrificielle qu'il faudra penser à renouveler avant sa destruction totale

terre



### 4<sup>ème</sup> technique : protection électrochimique

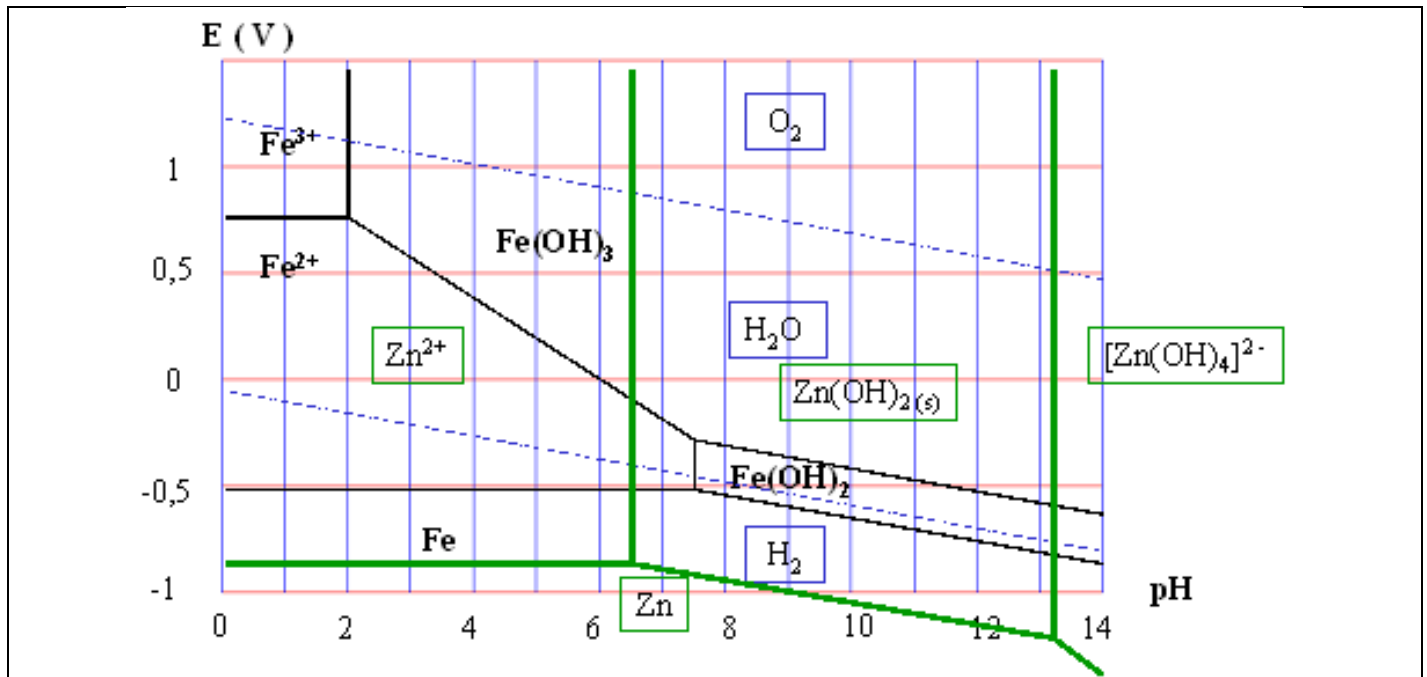
On peut imposer le sens du courant à l'aide d'un générateur pour protéger une structure en fer en lui donnant le rôle de cathode (protection cathodique).



## 2.5 Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé d'une transformation par superposition de diagrammes

Comme on a pu le faire en superposant les diagrammes de l'eau et du fer, il est possible de prévoir les réactions qui seraient thermodynamiquement favorisée en superposant les diagrammes E-pH de différents éléments.

Ci-dessous les diagrammes du fer, du zinc et de l'eau superposés pour  $c_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



- 12) Pour  $pH < 2$ , proposer les réactions thermodynamiquement favorisées qui pourraient se passer entre les espèces en fer et en zinc.
- 13) Discuter de la stabilité thermodynamique du zinc dans l'eau.
- 14) Dans le cas où la concentration de trace serait de  $c_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , où placeriez-vous les domaines d'immunité, corrosion et passivation pour le zinc ?
- 15) Expliquez alors comment on peut protéger le fer avec une couche de zinc.
- 16) Expliquer la technique de l'anode sacrificielle.

## 2.6 Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu

Sur le diagramme E-pH du fer fourni en partie 2.4, on peut remarquer que ne figure pas l'oxyde dans lequel le fer est au nombre d'oxydation +II. Cet oxyde de fer, l'oxyde ferreux  $FeO_{(s)}$ , n'est pas stable à 25°C. Il se dismute en  $Fe_{(s)}$  et  $Fe_2O_{3(s)}$ .

- 17) Si on voulait le faire apparaître sur le diagramme E-pH, où faudrait-il le mettre ?
- 18) Ecrire la réaction de dismutation de l'oxyde ferreux.
- 19) Conclure quant à la stabilité du fer au nombre d'oxydation +II.
- 20) On plonge dans une solution contenant des ions  $Fe_{(aq)}^{3+}$  une lame de fer. Quelle réaction se produit ? comment la nomme-t-on ?

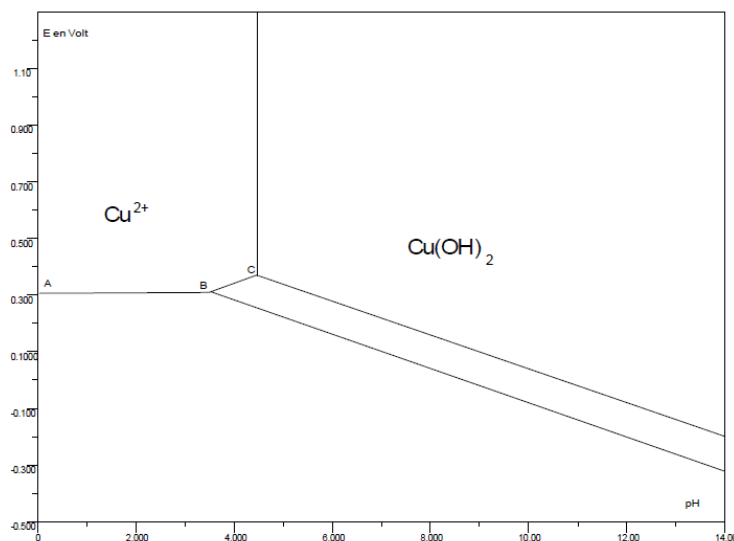
### 3 Exercices type écrit

#### 3.1 Diagramme du cuivre

On donne ci-dessous le tracé du diagramme E-pH du cuivre tracé pour une concentration de travail  $C_T$  en espèces solubles, à déterminer.

Seules les espèces au degré II ont été placées.

Les espèces  $Cu$ ,  $Cu(OH)_2$  et  $Cu_2O$  sont solides.



Les coordonnées des points A, B et C sont données ci-dessous :

**A :** pH = 0,0 et E = 0,31 V  
**B :** pH = 3,5 et E = 0,31 V  
**C :** pH = 4,5 et E = 0,37 V

Données :

Produit de solubilité de  $Cu(OH)_2(s)$ :  $pK_{s1} = 20$

Questions :

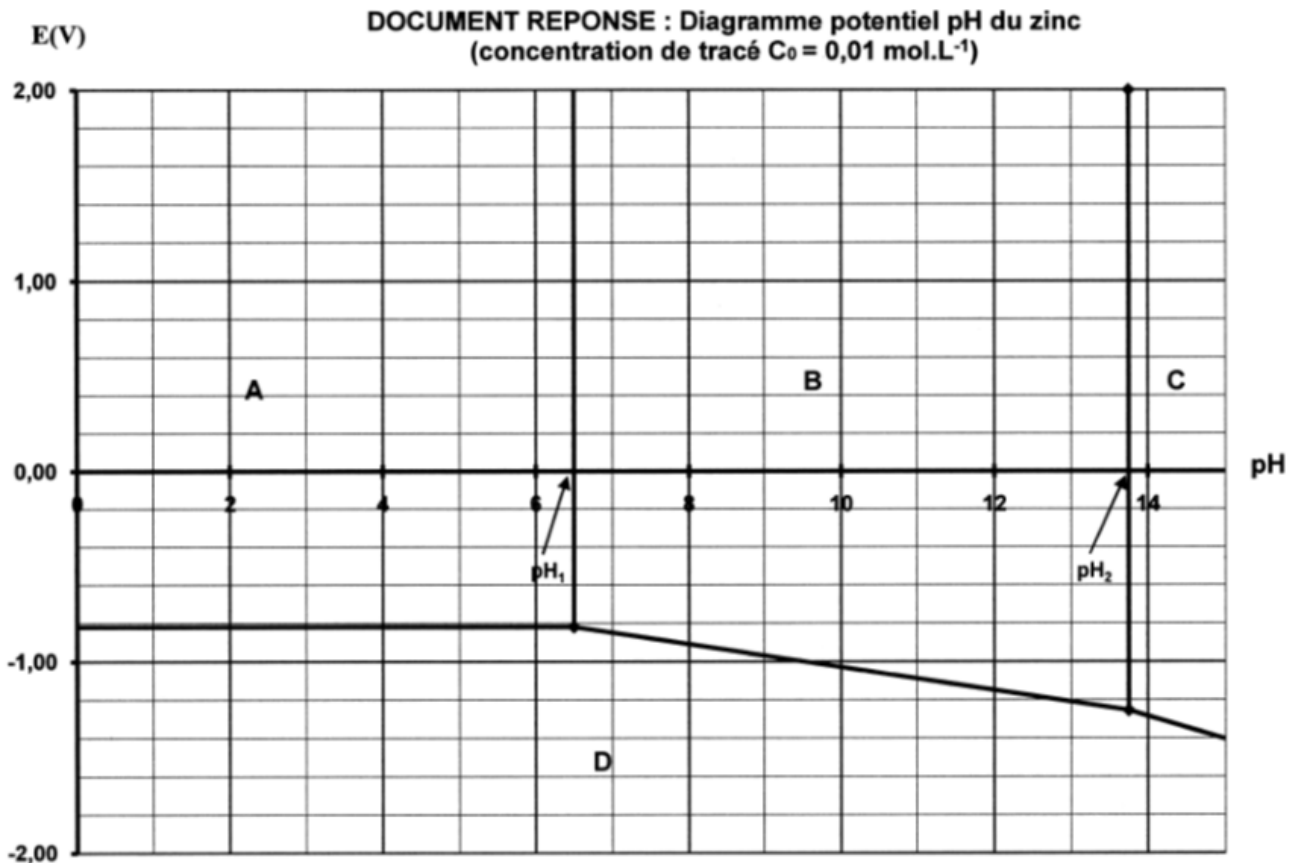
- 1) A partir de la frontière entre  $Cu^{2+}$  et  $Cu(OH)_2$ , montrer que la concentration de tracé  $C_T$  en espèces solubles est égale à  $C_T = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ .
- 2) Placer les espèces  $Cu$  et  $Cu_2O$  sur le diagramme E-pH en justifiant votre réponse.
- 3) Retrouver le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $Cu^{2+}/Cu$ .
- 4) Les deux espèces  $Cu^{2+}$  et  $Cu$  font partie aussi des couples  $Cu^{2+}/Cu^+$  et  $Cu^+/Cu$  de potentiels standard  $E_2^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16V$  et  $E_3^0(Cu^+/Cu) = 0,52V$ . Retrouver par le calcul le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $Cu^{2+}/Cu$ .
- 5) Tracer sur le diagramme E-pH, les droites frontières pour le couple  $Cu^{2+}/Cu^+$  et pour le couple  $Cu^+/Cu$  pour une concentration en espèces solubles  $C_T = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$  et placer les espèces  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$ , et  $Cu$ .
- 6) L'ion  $Cu^+$  est-il stable en solution aqueuse ? Justifier. Quel phénomène subit l'ion  $Cu^+$  ?  
Ecrire l'équation bilan de la réaction subie par l'ion  $Cu^+$  et sa constante  $K^0$ . On donne  $K^0 = 10^6$ .
- 7) Calculer la valeur maximale possible de la concentration en ions  $Cu^+$  dans une solution à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$  en ions  $Cu^{2+}$ .
- 8) Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar. En déduire les espèces du cuivre stables dans l'eau.

## 3.2 Application industrielle à l'hydrométallurgie du zinc

### 3.2.1 Diagramme potentiel-pH du zinc

On fournit le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc (concentration de tracé  $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La pression partielle des gaz est prise égale à 1 bar.



#### Données :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $RT \ln(10)/F = 0,06$  à  $25^\circ\text{C}$
- Potentiels standard apparents :  $E_1^0([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn_{(s)}) = -1,21 \text{ V}$
- Produit de solubilité :  $K_s(Zn(OH)_{2(s)}) = K_s = 10^{-17}$
- Réaction de formation globale :  $Zn^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$  de constante d'équilibre  $K_{eq} = \beta_4 = 10^{15,5}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

- 1) Sur ce diagramme, le plan est séparé en quatre zones A, B, C et D. Attribuer chacune de ces zones à une des espèces suivantes :  $Zn_{(s)}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_{2(s)}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Justifier.
- 2) Calculer la valeur de  $pH_1$ , pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc,  $Zn(OH)_{2(s)}$ .
- 3) Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau superposé à celui du zinc.
- 4) Conclure quant à la stabilité du zinc métallique dans l'eau.

### 3.2.2 Transformation du minerai de Zinc

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

#### 3.2.2.1 Grillage de ZnS

Le sulfure de zinc constitue le premier maillon de la chaîne de production du zinc métallique. La première étape de l'obtention du zinc consiste à griller  $ZnS$  dans le dioxygène.

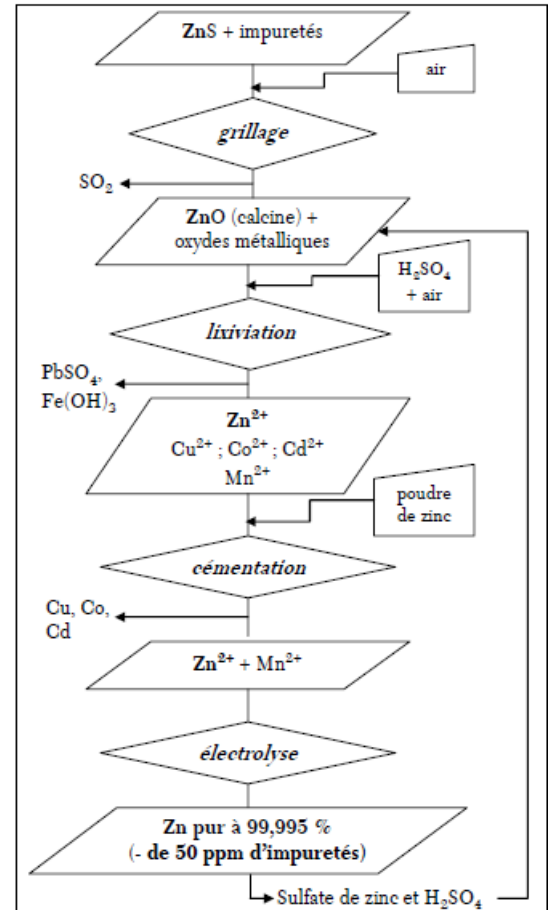
5) Sachant qu'il se forme de l'oxyde de zinc (II)  $ZnO_{(s)}$  (appelée calcine) et du dioxyde de soufre gazeux  $SO_{2(g)}$ , écrire l'équation de la réaction, pour une mole de  $ZnS$ .

#### 3.2.2.2 Lixiviation de l'oxyde de zinc

La lixiviation consiste ici à attaquer le minerai par une solution aqueuse acide ou alcaline.

L'oxyde de zinc préparé précédemment est impur. Il contient de nombreuses impuretés métalliques, dont  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $PbO_2$ . Aussi soumet-on le mélange obtenu à deux lixiviations successives, la première étant acide ( $pH = 3$ ), la seconde, « presque neutre » ( $pH = 6$ ). On utilise des solutions aqueuses d'acide sulfurique plus ou moins concentrées.

6) A l'aide de diagramme  $E = f(pH)$  fourni en annexe, montrer que la première lixiviation permet d'éliminer le fer (III) présent, en l'engageant dans un précipité dont on précisera la nature.



On réalise alors la seconde lixiviation. Le pH du milieu est modifié par ajout de calcine préparée antérieurement. C'est un oxyde « basique ».

7) Indiquer pourquoi l'ajout de calcine  $ZnO_{(s)}$  modifie le pH du milieu : écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

8) Pourquoi n'ajoute-t-on pas une base plus commune, comme la soude, directement dans le milieu ?

9) On introduit également, à ce niveau de la transformation, du dioxygène dans le milieu réactionnel.

Après avoir complété le diagramme  $E = f(pH)$  fourni par le tracé des frontières des couples de l'eau, montrer l'intérêt de ces deux opérations. Préciser la nature du précipité dans lequel est engagé le fer, à l'issue de cette modification des conditions réactionnelle. Que deviennent le cuivre et le manganèse ?

Finalement, on obtient une solution aqueuse acide de sulfate de zinc, impure, car elle contient différents cations métalliques qui n'ont pu être éliminés par les opérations précédentes.

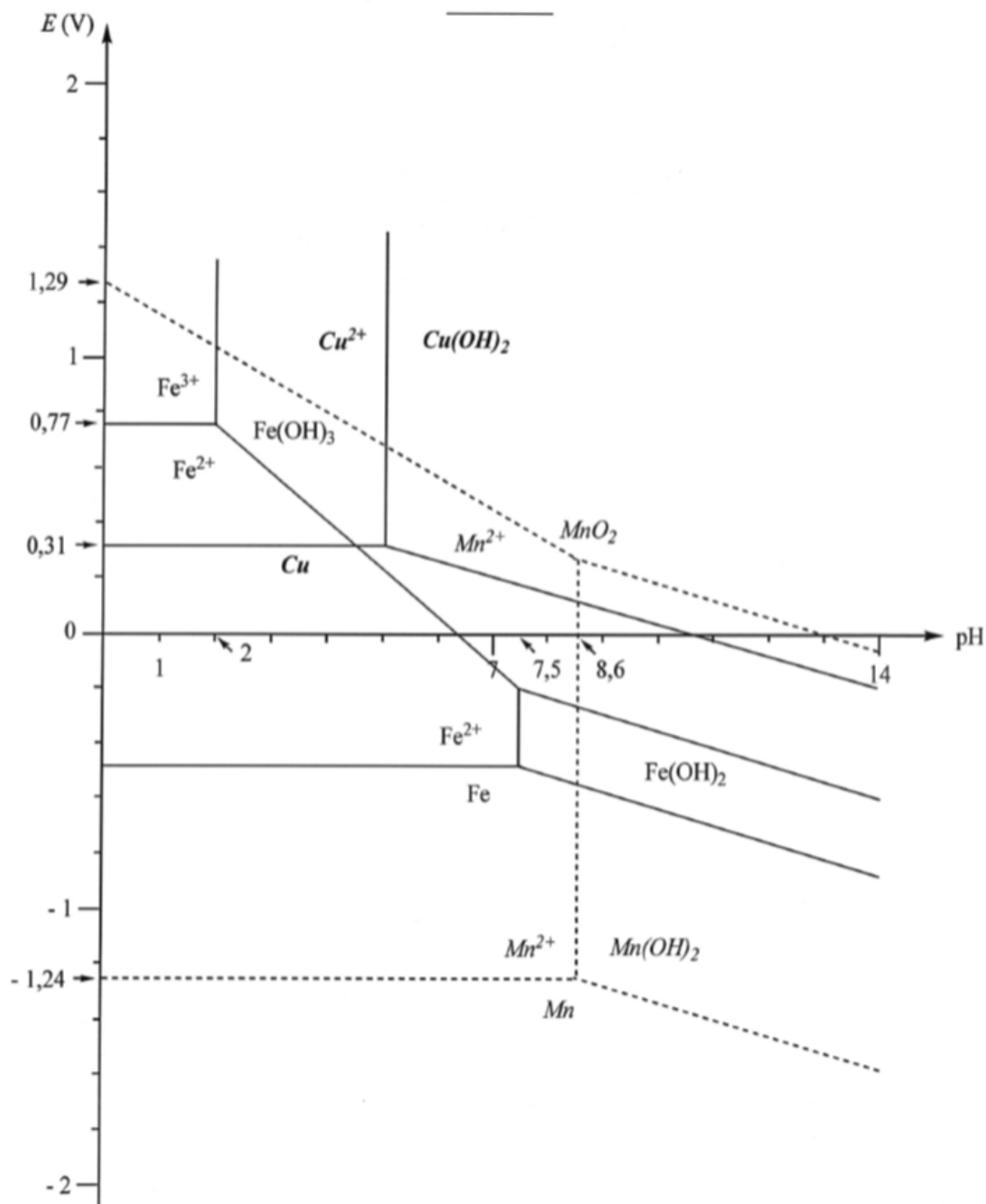
#### 3.2.2.3 Cémentation de la solution sulfurique

La cémentation consiste à ajouter une fine poudre de zinc à la solution précédente.

10) Montrer qu'à l'issue de cette opération on obtient une solution aqueuse débarrassée de la plupart des cations autres que  $Zn^{2+}$ .

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 :  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$

## Annexe

Diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du fer, du cuivre et du manganèse

Fer et Manganèse :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 Cuivre :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.3 Centrale TSI 2020

#### IV Utilisation d'un anti-oxydant

Pour protéger les aliments d'une attaque bactérienne (lutte contre le pourrissement), l'industrie agroalimentaire utilise un conservateur. Pour éviter l'oxydation (changement de couleur des aliments, altération, rancissement), elle emploie un anti-oxydant.

Les antioxydants sont des espèces chimiques qui évitent l'oxydation des aliments. Dans la classification agroalimentaire, les antioxydants sont numérotés de E300 à E337.

**Q 33.** Lorsqu'on laisse une tranche de pomme à l'air libre, au bout de quelques minutes elle brunit. Si préalablement, cette tranche a été arrosée de jus de citron ou d'orange, le brunissement n'a plus lieu. En outre, une tranche d'orange garde sa couleur. Conclure sur la composition des agrumes.

La vitamine C (ou acide ascorbique), qui a pour code E300, est utilisée comme agent antioxydant pour la conservation de certains aliments. Elle est présente dans le jus d'orange. On se propose de titrer la vitamine C de formule brute  $C_6H_8O_6$ , notée  $AscH_2$  dans du jus d'orange à l'aide d'une méthode indirecte par iodométrie.

- *Étape 1* — Presser une orange et filtrer le jus. Prélever  $V_0 = 10,0$  mL de ce jus et les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- *Étape 2* — Verser environ  $V_1 \approx 10$  mL d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 10 % dans l'erlenmeyer.
- *Étape 3* — Introduire dans l'erlenmeyer  $V_2 = 20,0$  mL de solution de diiode  $I_2$  à  $C_{I_2} = 5,00 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Le diiode  $I_2$  est placé en large en excès. Agiter. Attendre environ 20 minutes.
- *Étape 4* — Titrer la solution avec une solution de thiosulfate de sodium à  $C_s = 1,00 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>. Lors de la décoloration de la solution, le volume versé de solution titrante est  $V_e = 12,4$  mL.

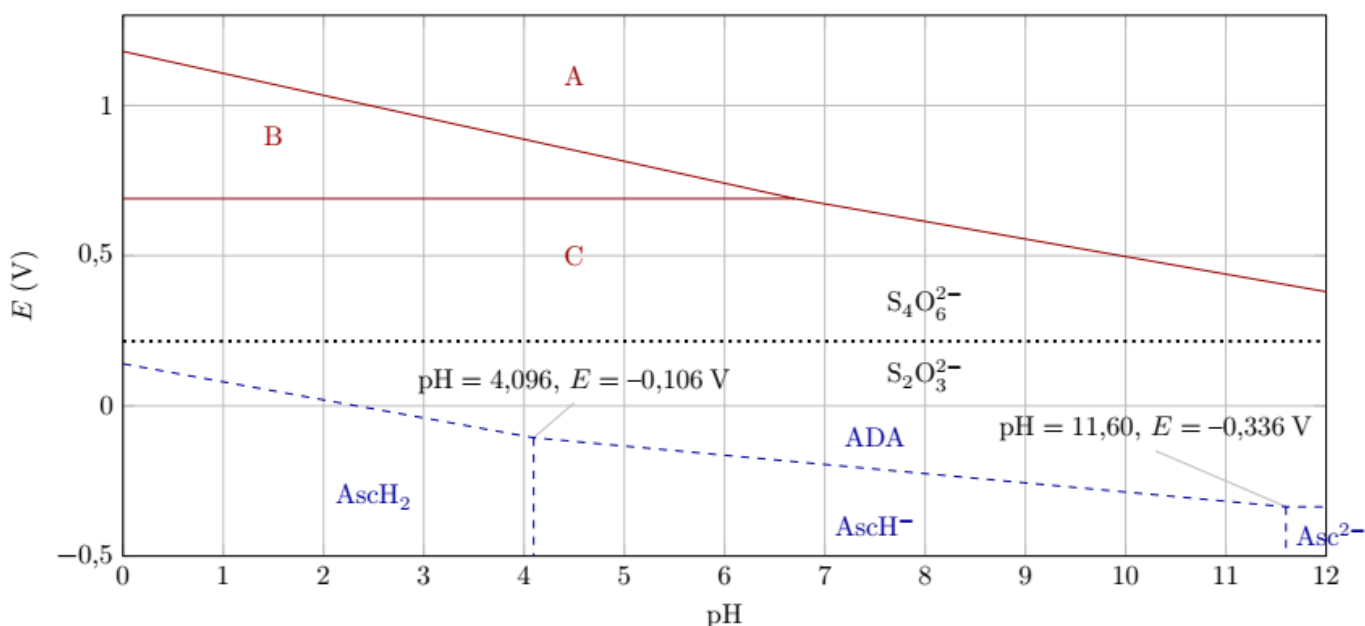
##### IV.A – Diagramme E-pH de l'iode et de la vitamine C

Le diagramme E-pH simplifié de l'élément iode I (trait continu) est donné figure 6. Il est tracé pour une concentration atomique en élément iode de  $5 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Les espèces à considérer pour l'élément iode sont  $IO_3^-$ ,  $I_{2(aq)}$  et  $I_{(aq)}^-$ .

Sur la frontière entre deux espèces solubles, on admettra l'égalité des **concentrations atomiques** de l'élément considéré.

Le diagramme de la vitamine C (trait discontinu) est superposé à celui de l'iode. La vitamine C est un diacide. Les espèces considérées pour ce diagramme sont  $AscH_2$  ( $C_6H_8O_6$ ),  $AscH^-$  ( $C_6H_7O_6^-$ ),  $Asc^{2-}$  ( $C_6H_6O_6^{2-}$ ) et l'acide déshydroascorbique de formule brute  $C_6H_6O_6$  noté ADA.

La frontière entre le couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  figure également (trait pointillé) sur ce même diagramme.



**Figure 6** Diagrammes E-pH simplifiés de l'iode ( $5 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>), de la vitamine C ( $1 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>) et du couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  ( $1 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>)

- Q 34.** Justifier que le domaine B correspond au diiode  $I_2$  et identifier les espèces chimiques décrivant les domaines A et C.
- Q 35.** Déterminer, par le calcul, la pente de la frontière entre les domaines  $IO_3^-(aq)$  et  $I_2(aq)$ .
- Q 36.** À l'aide du diagramme E-pH, déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple  $AscH_2/AscH^-$ .

#### IV.B – Analyse des différentes étapes

**Q 37.** À l'aide du diagramme E-pH de l'iode, expliquer pourquoi dans l'étape 2, on ajoute de l'acide phosphorique avant d'ajouter le diiode. Donner le type de réaction faisant intervenir le diiode  $I_2$  placé en milieu basique. Écrire l'équation de cette réaction.

**Q 38.** Nommer les instruments de verrerie nécessaires pour prélever  $V_0 = 10,0\text{ mL}$  de jus d'orange,  $V_1 \approx 10\text{ mL}$  d'acide phosphorique et  $V_2 = 10,0\text{ mL}$  de solution de diiode.

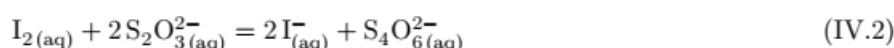
Au cours de l'étape 3, l'équation qui modélise la transformation chimique s'écrit :



**Q 39.** À l'aide des diagrammes E-pH, justifier que l'acide ascorbique  $C_6H_8O_6$  réagisse de façon quantitative avec le diiode  $I_2$ .

**Q 40.** Justifier que, dans l'étape 3, on demande dans le protocole : « Attendre environ 20 minutes ».

L'équation de la réaction support du titrage se produisant au cours de l'étape 4 est



On supposera que cette réaction est rapide.

**Q 41.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de titrage (IV.2). Conclure.

#### IV.C – Détermination du titre massique d'acide ascorbique dans un jus d'orange

- Q 42.** Exprimer la quantité de matière  $n_{I_2,0}$  de diiode  $I_2$  introduit dans l'erlenmeyer.
- Q 43.** Exprimer la quantité de matière  $n_{I_2,e}$  de diiode  $I_2$  qui a réagi lors du titrage.
- Q 44.** En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique  $AscH_2$  présent dans la prise d'essai et la concentration molaire  $C(AscH_2)$  en acide ascorbique du jus d'orange.
- Q 45.** En déduire la concentration massique  $C_m(AscH_2)$  en acide ascorbique du jus d'orange.

## Données

Les valeurs dépendantes de la température sont fournies à 298 K.

— Formules brutes. Vitamine C :  $C_6H_8O_6$ . Radical phényle (Ph-) :  $C_6H_5-$ .

— Potentiels standard

| Couple    | $I_2(aq)/I_{(aq)}^-$ | $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ | $C_6H_6O_6(aq)/C_6H_8O_6(aq)$<br>ADA/ $AscH_2$ |
|-----------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| $E_0$ (V) | 0,62                 | 0,08                              | 0,13                                           |

— Masses molaires

| Acide ascorbique                                   | Acide benzoïque                                    |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $M_{C_6H_8O_6} = 176\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $M_{C_7H_6O_2} = 122\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

— Constantes d'acidité

| Couple | $Ph-COOH(aq)/Ph-COO_{(aq)}^-$ | $H_2O/HO_{(aq)}^-$ | $H_3O_{(aq)}^+/H_2O$ |
|--------|-------------------------------|--------------------|----------------------|
| $pK_a$ | 4,2                           | 14,0               | 0                    |

—  $T$  (K) =  $\theta$  (°C) + 273.

—  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$ .

— Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### 3.4 CCINP TSI 2021

#### III.2 - Électrode sacrificielle de magnésium

| Aide aux calculs                                         |                                                          |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $\frac{4 \times 1,74 \times 9,65}{2,43 \times 15} = 1,8$ | $\frac{4 \times 2,43 \times 15}{1,74 \times 9,65} = 8,7$ |

| Données                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Potentiels standard à 298 K à <math>pH = 0</math> :</p> <p><math>Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)} : E_1^0 = -0,44 \text{ V}</math></p> <p><math>Mg_{(aq)}^{2+}/Mg_{(s)} : E_2^0 = -2,37 \text{ V}</math></p> <p>Équations de frontière des couples de l'eau à 298 K pour lesquelles les conventions sont telles que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar :</p> <p><math>H_2O_{(l)}/H_{2(g)} : E_3 = -0,06 \text{ pH}</math></p> <p><math>O_{2(g)}/H_2O_{(l)} : E_4 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}</math></p> |

La cuve d'un chauffe-eau est en acier, qui est un alliage essentiellement constitué de fer. Au contact de l'eau, la cuve peut subir un phénomène de corrosion. Pour  $7 < pH < 9$ , le fer solide  $Fe_{(s)}$  réagit avec l'eau et conduit à la formation d'ions fer(II)  $Fe_{(aq)}^{2+}$ , qui à leur tour, réagissent avec le dioxygène  $O_{2(g)}$  pour former de la rouille  $Fe_2O_{3(s)}$ .

**Q61.** Établir l'équation de la réaction menant des ions fer(II)  $Fe_{(aq)}^{2+}$  à la formation de rouille  $Fe_2O_{3(s)}$ .

La première protection de la cuve contre la rouille est son émaillage, mais l'émail possède naturellement des micro-porosités où la corrosion peut s'amorcer. C'est pourquoi on trouve dans tout chauffe-eau un système de protection supplémentaire contre la corrosion. Une possibilité réside en la présence d'une électrode de magnésium dite " sacrificielle ".

On s'intéresse à la stabilité du magnésium solide  $Mg_{(s)}$  dans l'eau et dans le dioxygène. On considère les espèces  $Mg_{(s)}$ ,  $Mg_{(aq)}^{2+}$  et  $Mg(OH)_{2(s)}$  dans le diagramme  $E$ - $pH$  du magnésium de la **figure 10** à la concentration de trace de  $C_t = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à 298 K.

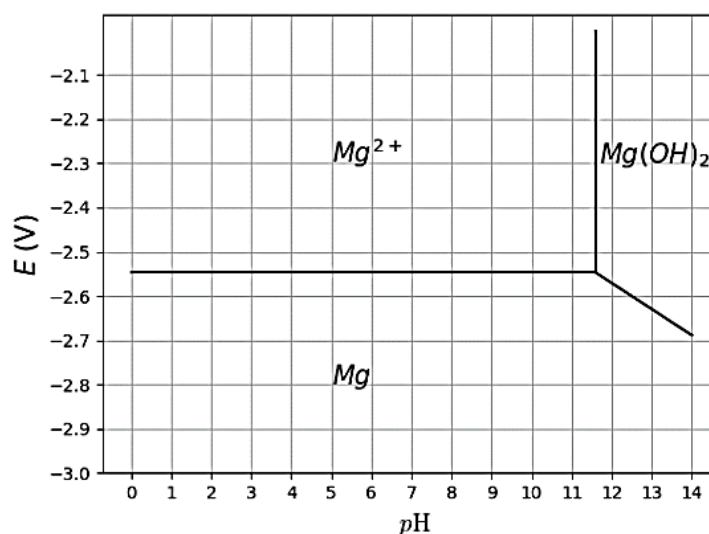
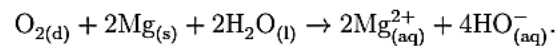


Figure 10 - Diagramme  $E$ - $pH$  du magnésium

- Q62. Justifier la position relative de chacune des espèces sur le diagramme  $E$ -pH de la figure 10.
- Q63. Déterminer, par le calcul, l'équation de la frontière séparant  $Mg_{(aq)}^{2+}$  et  $Mg_{(s)}$ . Est-ce en accord avec le diagramme ?
- Q64. Déterminer, par le calcul, la pente de la frontière séparant  $Mg(OH)_{2(s)}$  et  $Mg_{(s)}$ .
- Q65. On suppose qu'une variation de température modifie peu les frontières. Conclure sur la stabilité du magnésium dans l'eau et dans le dioxygène.

La cuve d'un chauffe-eau en acier est ainsi reliée à une électrode sacrificielle de magnésium qui plonge dans l'eau de la cuve. Le métal le plus réducteur sert alors d'anode et le moins réducteur de cathode. La surface de la cathode se charge en électrons. À l'interface cathode/eau, le dioxygène dissous dans l'eau de la cuve  $O_{2(d)}$  se réduit mais le métal reste intact.

L'équation de la réaction totale qui se produit au sein de la cuve, écrite en milieu basique, est :



Ce phénomène est analogue à une pile en court-circuit, dont un schéma est fourni sur la figure 11.

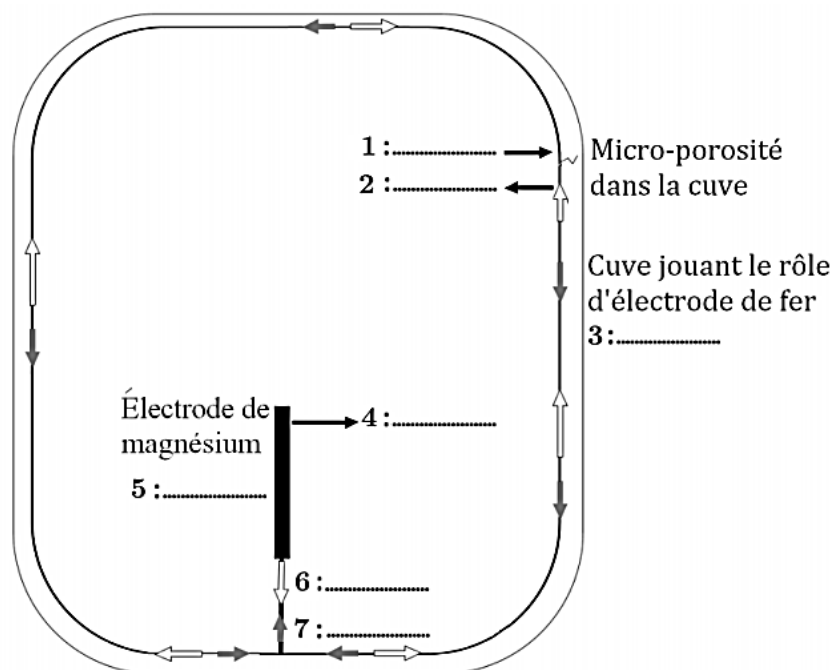


Figure 11 - Évolution de la résistance thermique équivalente en fonction de l'épaisseur de tartre pour une longueur arbitraire du thermoplongeur  $L = 50$  cm

- Q66. Rappeler la définition d'une anode.
- Q67. Quel rôle joue l'électrode de magnésium (anode ou cathode) ? Justifier.
- Q68. En déduire la demi-équation d'oxydo-réduction qui se déroule au niveau de l'anode et celle qui se déroule au niveau de la cathode.
- Q69. Associer, à chaque numéro de 1 à 7 de la figure 11, le terme manquant sur les lignes en pointillés, en choisissant parmi les termes suivants : *anode*, *cathode*, *sens des électrons*, *sens du courant électrique*,  $Mg^{2+}$ ,  $O_{2(d)}$  et  $HO^-$ .
- Q70. Justifier le nom d'électrode sacrificielle donné à l'électrode de magnésium.
- Q71. La consommation de l'électrode sacrificielle favorise-t-elle la formation de calcaire ? Justifier. On se reportera à la figure 6. On négligera la formation du précipité  $Mg(OH)_{2(s)}$  qui, pour une faible concentration d'ions  $Mg_{(aq)}^{2+}$ , se forme à un pH trop élevé.

Au bout d'un certain temps l'électrode a totalement disparu et le chauffe-eau ne dispose plus de système de protection : la corrosion peut survenir. Elle doit donc être changée régulièrement. La fréquence de remplacement varie selon le type d'eau et peut varier de quelques mois à plusieurs années. Il est donc difficile de connaître précisément le besoin de remplacement mais il est cependant possible de l'estimer.

**Q72.** Au contact du magnésium, la cuve est parcourue par une densité de courant de l'ordre de  $j_e = 50 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ . Estimer la durée de vie en jours de l'électrode de magnésium.

| Données relatives à la Q72 |
|----------------------------|
|----------------------------|

|                                                                        |
|------------------------------------------------------------------------|
| Surface intérieure de la cuve du chauffe-eau : $S_c = 3,0 \text{ m}^2$ |
|------------------------------------------------------------------------|

|                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------|
| Électrode de magnésium : volume $V = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ |
|---------------------------------------------------------------------|

|                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| Masse molaire du magnésium : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Masse volumique du magnésium : $\rho(\text{Mg}) = 1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                         |
|---------------------------------------------------------|
| 1 Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------------------------------|

|                   |
|-------------------|
| 1 jour = 86 400 s |
|-------------------|

## 4 DM (à rendre pour le 03/04/2023)

### II.A – Protection contre la corrosion

L'oléoduc est construit en acier, alliage de fer et de carbone. Comme tout métal, il est susceptible de subir un phénomène de corrosion qui peut conduire à une détérioration plus ou moins importante de la conduite. Le fait que l'oléoduc soit enterré rend les interventions de maintenance délicates. C'est pourquoi une méthode dite de protection cathodique est généralement utilisée.

Avant d'étudier cette méthode de protection, on s'intéresse à la corrosion de la conduite. Pour simplifier l'étude, on suppose que l'oléoduc est uniquement constitué de fer. On a représenté sur la figure 4 le diagramme potentiel-pH du fer (la convention de tracé étant que la somme des concentrations des espèces dissoutes en solution est égale à  $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Les espèces chimiques considérées sont  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ .

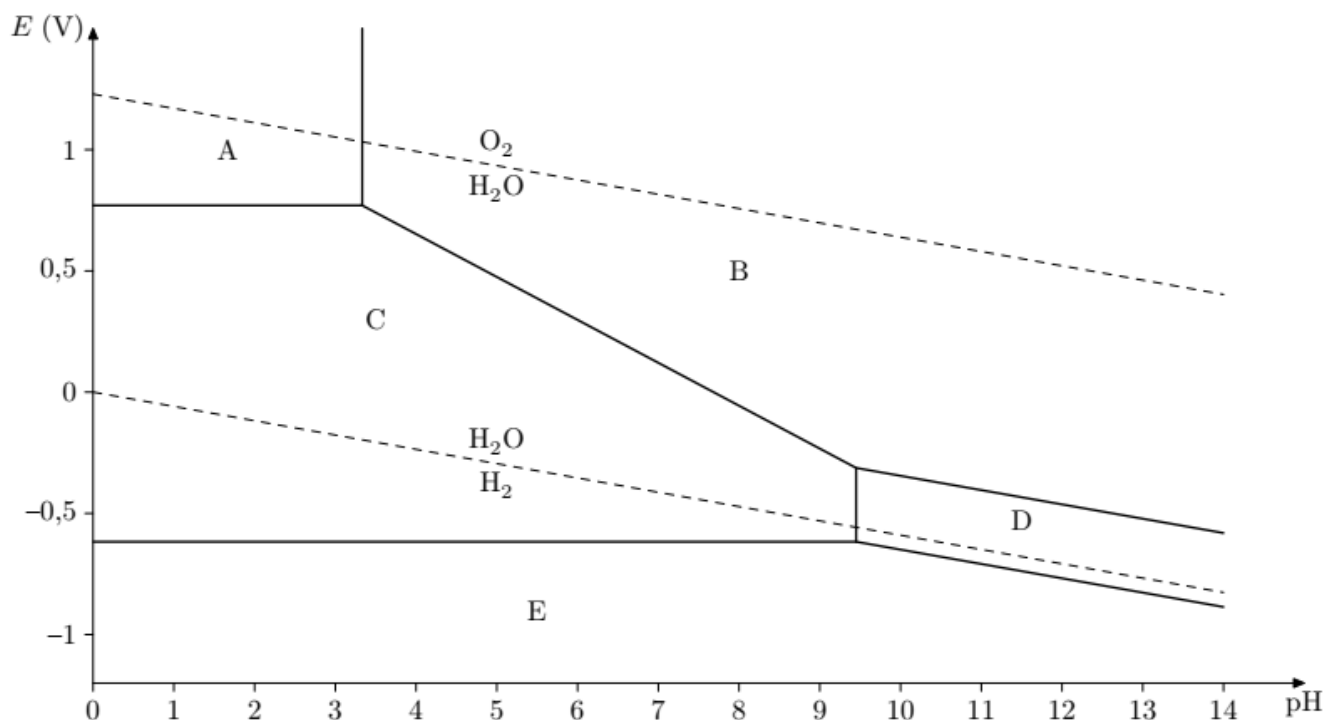


Figure 4 Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

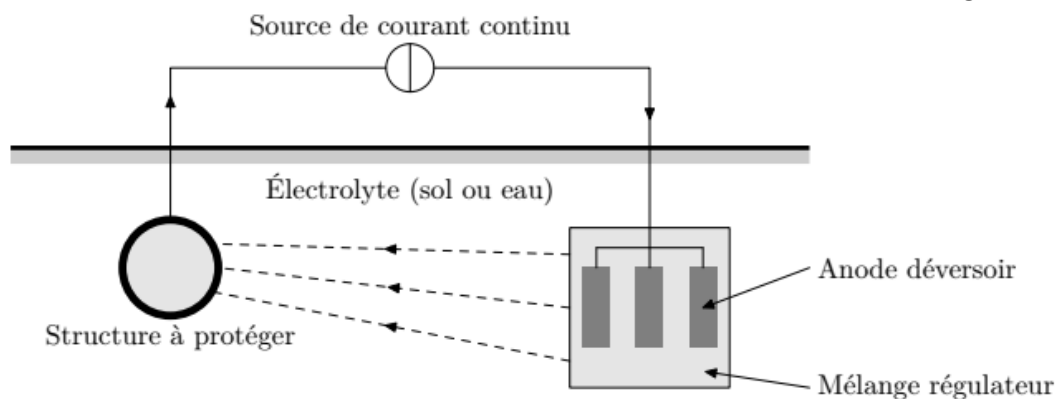
**Q 16.** Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans chacune de ces cinq espèces.

**Q 17.** En précisant le raisonnement, affecter aux domaines notés A, B, C, D et E l'espèce chimique adéquate. Sur le diagramme sont également représentés les domaines de prédominance des couples formés à partir de l'eau, soit  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ .

**Q 18.** Le fer est-il thermodynamiquement stable dans l'eau ? Justifier.

**Q 19.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation chimique entre le fer et le dioxygène dissous dans l'eau, en milieu proche de la neutralité.

Afin de protéger la conduite contre la corrosion, on met en œuvre une protection dite cathodique par courant imposé. Celle-ci consiste à relier la conduite à la borne négative d'un générateur faisant circuler un courant continu entre la conduite et une anode reliée à la borne positive, dite déversoir, elle aussi enterrée, selon le schéma de principe représenté figure 5. L'anode est supposée ici inattaquable.



**Figure 5** Principe de la protection cathodique

**Q 20.** Justifier le fait que la conduite joue le rôle de cathode.

Afin de protéger efficacement la conduite, les normes préconisent d'abaisser son potentiel à  $-800$  mV.

**Q 21.** Justifier ce choix.

Le sol situé entre la conduite et l'anode déversoir contient de l'eau et du dioxygène dissous.

**Q 22.** Écrire les demi-équations électroniques ayant lieu à l'anode et à la cathode. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique associée à la protection cathodique de la conduite.

**Q 23.** Que représentent les lignes dessinées en pointillés sur la figure 5 ?