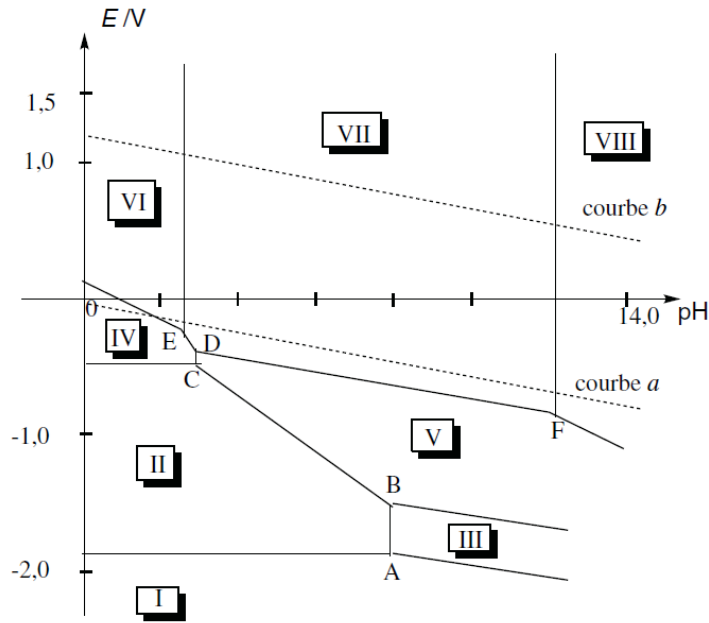


Séance de TD6 : diagrammes E-pH et E-pL

Exercice 1 ! Le diagramme potentiel-pH simplifié du titane

(donné ci-dessous à 298 K) a été tracé :

- pour une concentration totale c de titane dissous par litre de solution (en l'absence de métal) ;
- pour un pH variant entre 0 et 15 ;
 - en ne considérant que les espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , HTiO_3^- ;
 - en ne considérant que les espèces solides : Ti , $\text{Ti}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$;
- en utilisant les constantes $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ et $K_e = 10^{-14}$.



Les courbes a et b correspondent aux limites du domaine de stabilité de l'eau. Les coordonnées de quelques points remarquables sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C	D	E	F
pH	8,5	8,5	2,67	2,67	2,5	12,0
Potentiel / V	-1,81	-1,42	-0,37	-0,24	-0,20	-0,80

1. Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux courbes a et b .
2. Indiquer dans chacun des domaines numérotés I, II, III, IV, V, VI, VII et VIII, l'espèce stable ou prédominante. Que peut-on dire de l'espèce VII ?
3. Déterminer la concentration c utilisée pour ce tracé.
4. Calculer le produit de solubilité de $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{s})$ qui sera noté K_{s2} . Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines I/III et III/V.
5. Retrouver par le calcul les coordonnées de C et E en utilisant les données.
6. Indiquer sur ce diagramme les zones d'immunité, de corrosion et de passivation.
7. Montrer que le titane est instable dans l'eau. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

Données à 298 K

Produits de solubilité : $K_s(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-40}$; $K_s(\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-29}$.

Potentiels standard :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

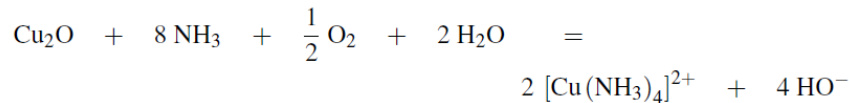
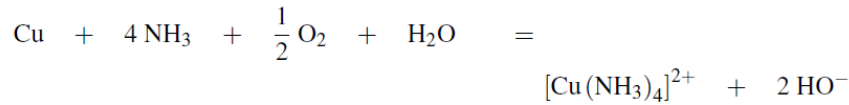
$$E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}(\text{s})) = -1,63 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0,37 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = 0,10 \text{ V}.$$

Exercice 2 : hydrométallurgie du cuivre

La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie est une lixiviation acide ou basique, qui permet de solubiliser le cuivre. Dans le cas d'une lixiviation ammoniacale, les processus chimiques peuvent être modélisés par les équations suivantes :



Par souci de simplicité, les ions $X^{p\pm}$ représentent les espèces solvatées par l'eau

1. Quels sont les rôles respectifs joués par l'ammoniac et par le dioxygène ?

Nous allons établir le diagramme $E/V = f(\text{pNH}_3)$, avec $\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3]/c^\circ)$ qui permet de définir les conditions de lixiviation (c° représente la concentration standard, égale à $1,000 \text{ mol.L}^{-1}$).

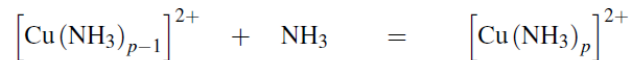
2. Les ions Cu^+ sont-ils stables en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$, en l'absence d'ammoniac ? Justifier qualitativement la réponse.

Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$.

Les ions Cu^{2+} forment avec NH_3 plusieurs complexes dont la formule peut s'écrire $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_p]^{2+}$, p étant un entier tel que $1 \leq p \leq 4$.

Les ions Cu^+ forment avec NH_3 le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

3. À l'aide des données fournies à la fin de l'énoncé, calculer les valeurs des constantes de formation successives $K_{p-1,p}$ pour les équations :



En déduire le diagramme de prédominance des espèces en fonction de pNH_3 .

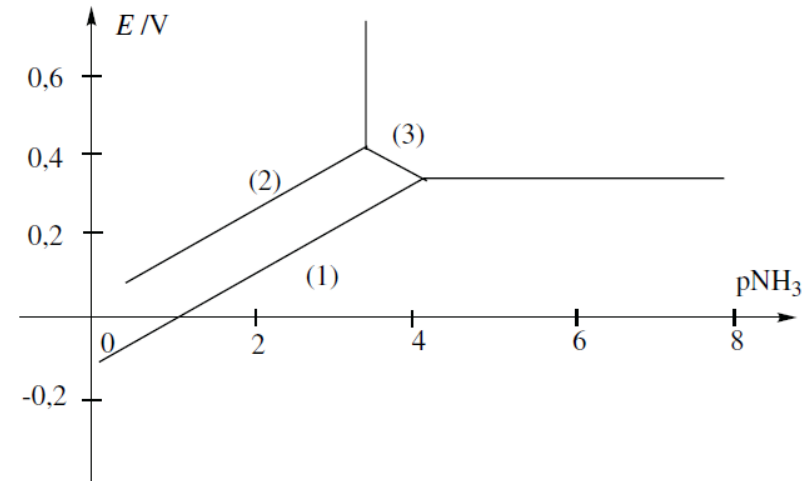
On donne les valeurs des potentiels standard E_4° du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}(\text{s})$ et E_6° du couple $\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ : E_4^\circ = -0,15 \text{ V}$ et $E_6^\circ = 0,82 \text{ V}$.

4. Calculer le potentiel standard E_5° du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Afin de simplifier les calculs, on ne considérera dans la suite que les espèces suivantes : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cu^{2+} , Cu .

5. Justifier cette simplification.

6. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du cuivre du diagramme ci-dessous obtenu pour une concentration totale en cuivre égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



7. Établir par le calcul les pentes des frontières (1), (2) et (3).

8. Calculer la valeur du potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions suivantes : $p(\text{O}_2) = p^\circ$ et $\text{p}(\text{NH}_3) = 0$, ce qui correspond approximativement à un pH égal à 11. Conclure sur la faisabilité du processus de lixiviation. On peut obtenir les ions cuivre en solution. Ceux-ci sont ensuite extraits par un solvant ou par électroextraction. Enfin une étape de cémentation permet de récupérer le cuivre sous forme métallique.

Données à 298 K : on posera $\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$.

Potentiels standard à $\text{pH} = 0$:

couple	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	0,16	0,52	1,23

Constantes de dissociation globales des complexes cuivre(II)/ammoniac :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+} :$$

n	1	2	3	4
$\text{p}K_{d,n}$	4,1	7,6	10,5	12,6

Constante de dissociation globale du complexe cuivre(I)/ammoniac $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ :$
 $\text{p}K'_{d,2} = 10,8$.

