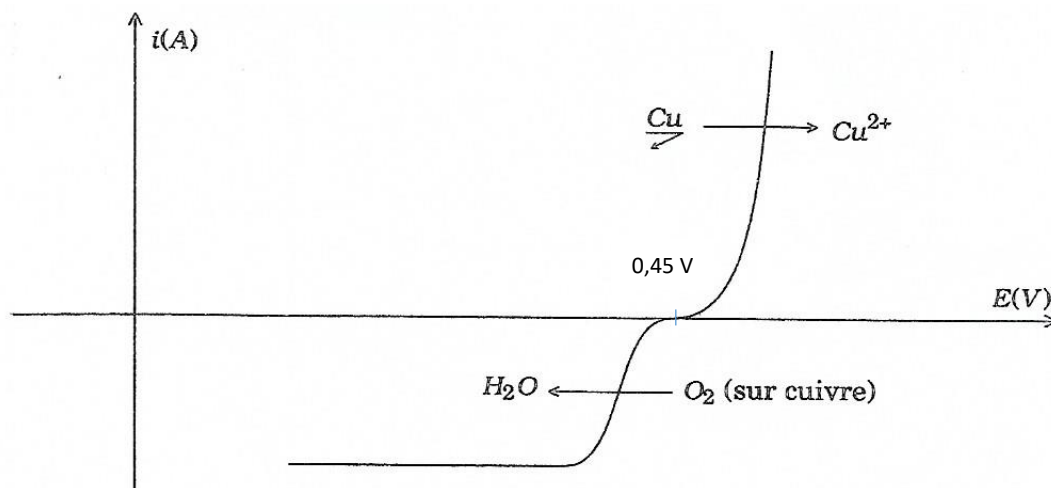


TD CHIMIE 2 - Courbes $i(E)$

EXERCICE 1 : Oxydation du cuivre

- On donne $\log(\beta_4) = 12,6$ où β_4 est la constante globale de formation de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$; déterminer le potentiel standard apparent du couple $\text{Cu}(+\text{IV})/\text{Cu}_{(s)}$ en milieu ammoniacal.
En déduire que le cuivre est plus réducteur en milieu ammoniacal que dans l'eau pure.
- Interpréter les courbes $i(E)$ des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(d)}/\text{H}_2\text{O}$ données ci-dessous dans l'eau pure.



- Le cuivre est-il oxydé par l'oxygène dissous dans l'eau pure ?
Qu'en est-il si l'on ajoute de l'ammoniac en quantité suffisante ?

EXERCICE 2 : Attaque oxydante de l'aluminium

On réalise les expériences suivantes :

- Une plaque d'aluminium est plongée dans de l'acide chlorhydrique faiblement concentré : on n'observe pas de réaction.
- Une plaque d'aluminium est plongée dans de l'acide chlorhydrique concentré : on observe un dégagement gazeux.
- Une plaque d'aluminium est plongée dans une solution de soude concentrée : on observe un abondant dégagement gazeux.

Interpréter qualitativement ces trois expériences : On s'aidera du diagramme potentiel pH ci-dessous et on tracera l'allure des courbes $i(E)$ pour chaque expérience.

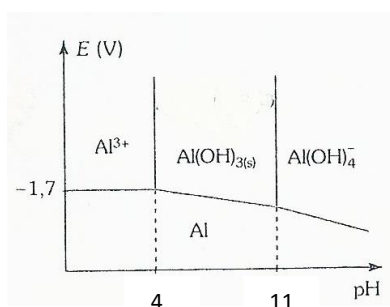


Diagramme $E(\text{pH})$ de l'Al

EXERCICE 3 : Préparation de l'électrolyse du zinc (Mines-Ponts extrait)

12- Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potentiel relative au couple Zn^{2+}/Zn peut avoir des allures différentes (figure 4). Comment s'appelle le segment AB ? Expliquer sa présence (vous pourrez vous aider d'un schéma).

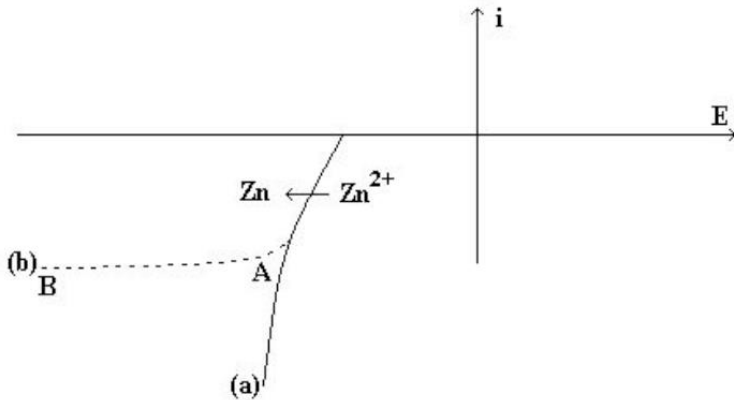


Figure 4 : courbes intensité-potentiel du zinc
 a) Zn^{2+} concentré
 b) Zn^{2+} dilué

Compléter la courbe (b) lorsque l'on diminue encore le potentiel appliqué à l'électrode.

- Données :
- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{ V}$
 - $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44\text{ V}$
 - $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77\text{ V}$
 - $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00\text{ V}$
 - $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23\text{ V}$

Après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.

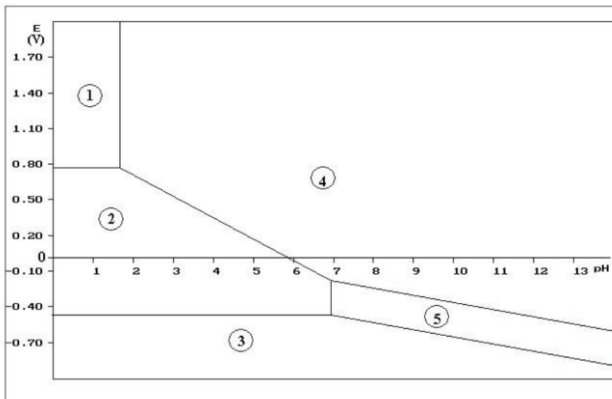


Figure 3 : diagramme potentiel-pH simplifié du fer

1 = Fe^{3+} ; 2 = Fe^{2+} ; 3 = Fe ; 4 = $Fe(OH)_3(s)$; 5 = $Fe(OH)_2(s)$

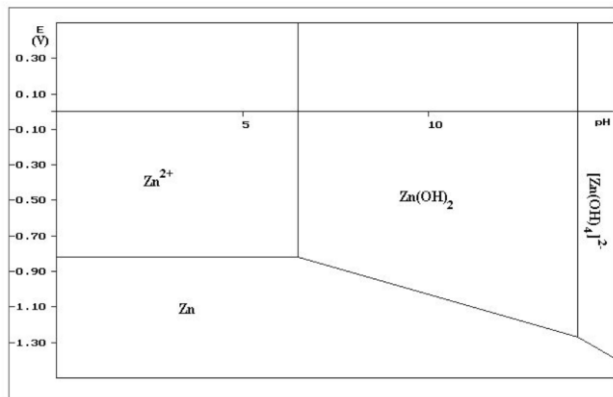


Figure 2 : diagramme potentiel-pH du zinc

13- Ecrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

14- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène. Justifier que l'on puisse facilement éliminer l'élément fer par ce procédé.

Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes : Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

15- A l'aide de la figure 5, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

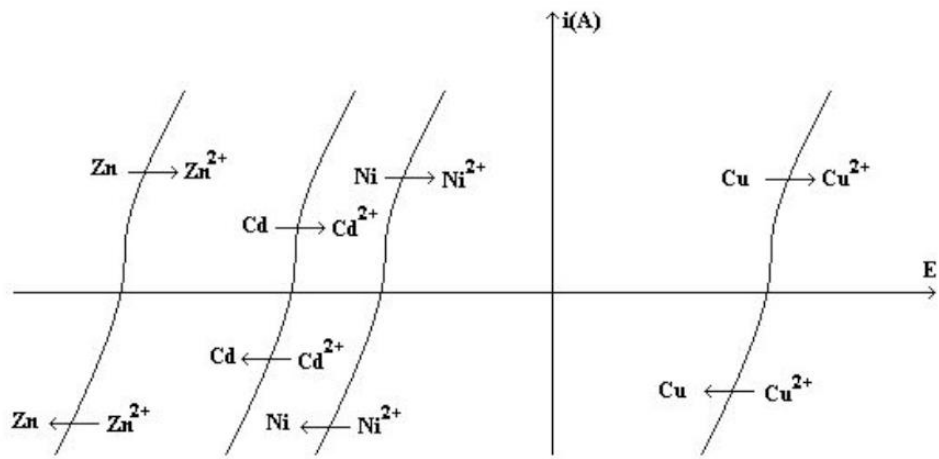


Figure 5 : courbes intensité-potentiel pour différents métaux