

préquis: R d'oxydation, construction d'un diagramme E-pH

Info: on a vu comment construire un diagramme E-pH

pour rappel, une échelle de E en ordonnée

- un diagramme de prédominance en pH en abscisse.

en particulier, on peut lire E^0 à $pH=0$ et déduire pK_a, pK_s des pentes.

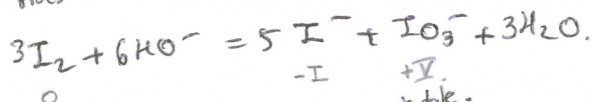
aussi appelé diag de Pourbaix.
prog sup.

I - Stabilité des espèces.

1) Oxydation, réduction

Définitions: oxydation: R d'oxydation au cours de laquelle le no d'un m él est \uparrow et \downarrow simultanément.
réduction: réaction inverse

ex: stabilité du diiode: 99 ml de solution d'iode ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) + 99 gouttes de soude concentrée \rightarrow décoloration (dissolution de l'iode)



\rightarrow diagramme E-pH: $pH > 8$

R avec d'autres él? superposition.

2) Superposition de diagrammes.

redox présent + celui d'oxygène.

diagramme de situation

identification des différents zones.

on peut retrouver les pentes via la relation de Nernst

ex: couples Fe(III)/Fe(II) et I_2/I^-

↓
général
↓
général

superposition des diagrammes au chlorure.

pH postérieur pour ne pas avoir à considérer IO_3^-

avec eau \rightarrow omniprésente.

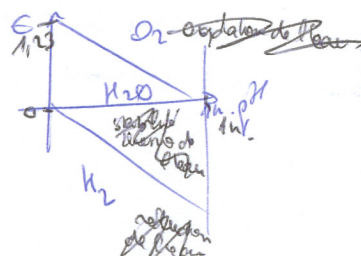
environnement: eau, air

3) Quelques aspects du phénomène de corrosion.

clivage: superposition diagramme Fe et H_2O . (concentration $C=10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)

phénomène de corrosion, immunité, passivation

\downarrow
 domaine commun avec l'eau.
 \downarrow
 Fe^{2+} et Fe^{3+} sont solubles dans l'eau.
 \rightarrow si l'on met en contact H_2O et Fe
 \downarrow
 solide qui n'est en place
 \downarrow
 zone avec H_2
 si il n'y a pas d'eau, Fe est immunisé.



\rightarrow limite de détectabilité.

Rq: $\text{Fe(OH)}_2(s)$ est vert.
nouvelle source possible de l'oxydation par O_2 .

II - Application au traitement de l'eau.

1) Principe

On va doser l'oxygène présent dans l'eau (dosage manganométrique), constitue une mesure de la qualité de l'eau.

\rightarrow traduit présence de micro-organisme
eau polluée \Rightarrow \ominus d' O_2 car micro-organisme le consomment.

8 mg/L \rightarrow 20°C - eau pure \rightarrow \oplus d' O_2 .

difficulté du dosage : si on libère \rightarrow fausse le dosage. car dissolution continue de O_2 de l'air.
 R avec I^- la bête, il faut un intervalle.

2) mise en œuvre

slide : présentation des procédés, étapes nécessaires. et montrer en quoi

- exp : dosage de ~~le manganèse~~ ^{eau du robinet} \rightarrow excès Mn^{2+}
- oxydation du manganèse par le dioxygène en mil basique. (proportion) $[O_2]_0 = \frac{[Mn(OH)_3]_f}{4}$
 - passage en mil acide $Mn(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 3H_2O$
 - réduction par I^- : $Mn^{3+} + I^- = Mn^{2+} + \frac{1}{2} I_2$. $\rightarrow [I_2] = [Mn^{3+}] / 2 = 2[Cr]$
 - dosage de I_2 (en réalité I_3^- car I^- en excès, on note myde) par thio-sulfate : $(I_2) V_0 = \frac{C_{thio} V_{eq}}{2}$
- $$[Cr] = \frac{C_{thio} V_{eq}}{4 V_0}$$

Dosage redondant.

est quatre de beau.

III - Application Industrielle : hydrometallurgie du zinc.

but : séparation du Zn des autres elb, réduire l'oxyde de zinc pour obtenir métal.

réalisé en sol aqueux.

BUT 770 une ore de zinc (2)

90% de la production mondiale de Zn.

1) leques : 1) dissolution acide (lixiviation) : $ZnO_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$
 pH 7.

2) précipitation des ions Fe, en den dolanase en rendant le milieu oxydant (injection O_2)
 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ puis pH 7 \rightarrow 5 : Fe^{3+} précipite, pas Zn^{2+} par ex.

3) purification : ajout de Zn solide dans la solution, réduit $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$
 (cementation) \rightarrow élimination.

4) restent Zn^{2+} presque purs + Mn^{2+} car plus réducteur que le Zn.

électrolyse \rightarrow à la cathode on a ~~la~~ réduction $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. \rightarrow on peut l'arrêter pour récupérer Zn.
 \rightarrow à l'anode on a oxydation de Mn^{2+} : MnO_2 .
 alliage de Pb.

CU : ici uniquement considérations thermodynamiques.

cinétique peut jouer un rôle déterminant \rightarrow ~~on peut~~ vers le versé plus tard.