

Corr. 1 Domains de prédominance et d'existence

1. À l'aide de K_s et de K , on exprime les concentrations des espèces dans une solution saturée en $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$:

$$[\text{Cr}^{3+}] = c^\circ \frac{K_s h^3}{K_e} = c^\circ 10^{12-3\text{pH}}$$

$$\text{et } [\text{Cr}(\text{OH})^{4-}] = c^\circ \frac{K_e K}{h} = c^\circ 10^{\text{pH}-14,4}$$

Or, le précipité d'hydroxyde existe donc

$$[\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})^{4-}] \leq C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{soit } 10^{12-3\text{pH}} + 10^{\text{pH}-14,4} \leq 10^{-1}$$

$$\text{d'où } 10^{12} h^4 - 10^{-1} h + 10^{-14,4} \leq 0$$

On peut alors raisonner par approximations, les premier et troisième termes étant généralement de valeurs très différentes. Si $[\text{Cr}^{3+}] \gg [\text{Cr}(\text{OH})^{4-}]$, alors à la limite $10^{12} h^3 = 10^{-1}$ donne un pH de 4,3 et on vérifie que le troisième terme était bien négligeable devant le premier. De même, pour $[\text{Cr}^{3+}] \ll [\text{Cr}(\text{OH})^{4-}]$, alors à la limite $10^{-1} h = 10^{-14,4}$ donne un pH de 13,4 et on vérifie que le premier terme était bien négligeable devant le troisième.

En conclusion, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ existe (solide) seulement pour

$$4,3 \leq \text{pH} \leq 13,4$$

Pour un pH inférieur à 4,3, Cr^{3+} prédomine et pour un pH supérieur à 13,4, $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$ prédomine (espèces dissoutes).

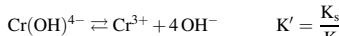
2. D'après ce qui précède, pour $\text{pH} \leq 4,3$,

$$[\text{Cr}^{3+}] \simeq C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour $4,3 \leq \text{pH} \leq 13,4$, la solution étant saturée en hydroxyde de chrome (III), l'expression du K_s donne

$$[\text{Cr}^{3+}] = c^\circ 10^{12-3\text{pH}}$$

Enfin, pour $\text{pH} \geq 13,4$, c'est $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$ qui prédomine (concentration d'environ C_{tot}) et laisse des traces de Cr^{3+} calculables par l'équilibre



$$\text{soit } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{K_s h^4}{K K_e} [\text{Cr}(\text{OH})^{4-}]$$

$$\text{donc } [\text{Cr}^{3+}] = c^\circ 10^{26,4-4\text{pH}}$$

Corr. 2 Établissement du diagramme potentiel-pH de l'élément cérium

Voici les résultats en vrac, la démarche étant la même que celle exposée en cours...

On trouve un pH de précipitation $\text{pH}_1 = 2,00$ pour $\text{Ce}(\text{OH})_{4(s)}$. De plus, pour $\text{Ce}(\text{OH})_{3(s)}$, le pH de précipitation est $\text{pH}_2 = 7,67$.

Ensuite, les frontières pour les couples $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$ sont (en volts)

$$\text{pH} \leq \text{pH}_1 \quad E_1 = 1,74 \text{ V}$$

$$\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2 \quad E'_1 = 2,22 - 0,24 \text{ pH}$$

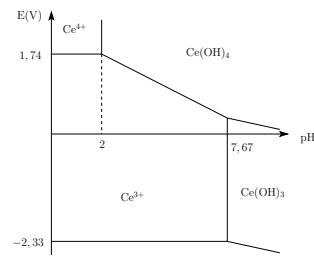
$$\text{pH} \geq \text{pH}_2 \quad E''_1 = 0,84 - 0,06 \text{ pH}$$

et les frontières pour les couples $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(0)$ sont (en volts)

$$\text{pH} \leq \text{pH}_2 \quad E_2 = -2,37 \text{ V}$$

$$\text{pH} \geq \text{pH}_2 \quad E'_2 = -1,91 - 0,06 \text{ pH}$$

On en déduit le diagramme attendu :



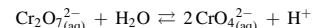
La superposition du diagramme de l'eau montrerait que seul les espèces $\text{Ce}(\text{III})$ sont stables en solution aqueuse.

Corr. 3 Diagramme potentiel-pH de l'élément chrome

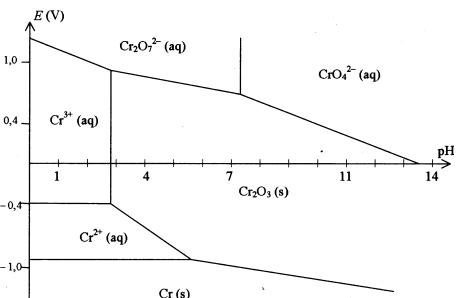
1. On classe les espèces par ordre croissant de nombre d'oxydation du chrome et par domaines de pH (le pH augmente en allant vers la droite du tableau) :

VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
III	$\text{Cr}_3^{3+}(\text{aq})$	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$
II	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	
0	$\text{Cr}(\text{s})$	

On note que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est l'espèce de degré VI dominante à faible pH car lorsque on ajoute H^+ , le pH diminue et on déplace l'équilibre suivant vers la gauche :



Le raisonnement est identique pour placer les espèces du degré d'oxydation III. Le diagramme complété est le suivant :



On remarque que le chrome (II) dismute au-delà d'un pH d'environ 5,5...

2. Je vous laisse placer les droites des couples de l'eau sur le diagramme précédent. On en déduit que Cr_3^{3+} et $\text{Cr}(\text{s})$ sont instables à tout pH dans l'eau (domaines disjoints du domaine de l'eau) et que le chrome (III) (sous ses deux formes) est stable à tout pH. Le chrome (VI) est peu stable (faible recouvrement de domaines mais qui peut être augmenté par les retards cinétiques).

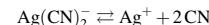
Corr. 4 Étude d'un diagramme potentiel-pCN

Voici les résultats en vrac, leur établissement n'étant pas très difficile (comme en cours).

Les frontières entre les complexes et les ions métalliques sont les suivantes :

- pCN = 10,55 entre $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et Ag^+ . Le complexe prédomine aux faibles valeurs de pCN, c'est-à-dire

aux valeurs les plus élevées de $[\text{CN}^-]$ par déplacement de l'équilibre (modération)



- pCN = 19,15 entre $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ et Au^+ . Le complexe prédomine aux faibles valeurs de pCN (même démarche que précédemment).
- pCN = 4,18 entre $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ et Zn^{2+} . Le complexe prédomine aux faibles valeurs de pCN (même démarche que précédemment).

Les autres frontières s'obtiennent par écriture des demi-équations électroniques et des formules de Nernst (en volts) :

$$\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}_{(\text{s})} \quad E = -0,658 + 0,12 \text{ pCN}$$

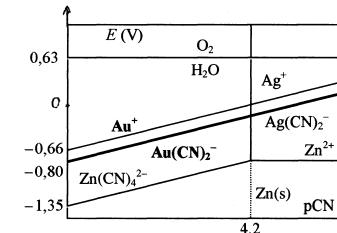
$$\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}_{(\text{s})} \quad E = -0,798 + 0,12 \text{ pCN}$$

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})} \quad E = -0,85 \text{ V}$$

$$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}_{(\text{s})} \quad E = -1,35 + 0,12 \text{ pCN}$$

$$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,63 \text{ V}$$

(Il y a 4 erreurs sur le diagramme suivant : lire Au à la place de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ à la place de Au^+ , Ag à la place de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à la place de Ag^+)



En milieu cyanure, les différents métaux du minerai sont totalement oxydés par le dioxygène, par exemple pour l'or : $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$. Ensuite on effectue une cémentation : on fait précipiter les espèces or (argent) par ajout d'une fine poudre de $\text{Zn}_{(\text{s})}$: au contact du zinc métallique, les ions $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) sont réduits et viennent former une fine couche métallique d'or (d'argent) sur les particules de zinc. Il ne reste qu'à les récupérer par filtration, puis à traiter les particules ainsi obtenues par de l'acide sulfurique, qui oxyde le zinc mais pas l'or (l'argent). On récupère finalement l'or (l'argent) sous forme métallique.

Corr. 5 Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

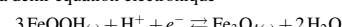
1. L'identification conduit à

$$\text{A : Fe}_{(\text{s})} \quad \text{B : Fe}^{2+} \quad \text{C : Fe}^{3+}$$

$$\text{D : FeOOH}_{(\text{s})} \quad \text{E : Fe}_3\text{O}_4_{(\text{s})}$$

Pour mieux préciser la position de ces deux dernières espèces, il faut absolument dire qu'un pH élevé favorise leur formation par déplacement d'équilibre à partir de l'autre espèce du même degré (écrivez les équilibres correspondants).

2. La demi-équation électronique

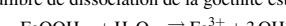


conduit à l'expression du potentiel (en volts)

$$E = E^\circ(\text{FeOOH}_{(\text{s})}/\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{s})}) - 0,06 \text{ pH}$$

La pente demandée est de $-0,06$ volts par unité de pH.

3. L'équilibre de dissociation de la goethite est



avec l'enthalpie standard de réaction

$$\Delta_f G^\circ = -10,6 - 3(157,1) + 495,7 + 237 = 250,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Or,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{(\text{s})}$$

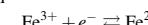
d'où $K_{(\text{s})} = 1,09 \cdot 10^{-44} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]$

On en tire le pH limite attendu

$$\text{pH} = 1,35$$

La formation de goethite démarre dès un pH relativement acide et sa réaction de formation en milieu acide doit être écrite avec des H^+ et non des OH^- . Je vous laisse l'écrire (en milieu basique, par contre, la réaction est l'opposée de l'équilibre de dissociation écrit précédemment).

4. On a déjà calculé le pH de ce point (question précédente). Il ne reste qu'à calculer le potentiel en considérant la demi-équation électronique



$$\text{avec } \mathcal{A}^\circ = -10,6 + 84,9 = 74,3 \text{ kJ.mol}^{-1} = \mathcal{F} E^\circ$$

$$\text{d'où } E^\circ = E_{\text{frontière}} = 0,77 \text{ V}$$

5. L'oxydation du fer en Fe^{3+} ou $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$ ne se produit pas en l'absence de $\text{O}_2(\text{g})$ (domaine commun avec l'eau).

6. Dans la zone A, il y a **immunité** (le fer solide reste intact). Dans la zone D, il y a **passivité** (la goethite étant protectrice, le fer solide recouvert est protégé, c'est-à-dire passifé). Dans les zones B, C et E, il y a **corrosion** (on forme des ions solubles ou bien Fe_3O_4 non protecteur : le fer solide est totalement attaqué).

Corr. 6 Lecture du diagramme potentiel-pH de l'élément vanadium

1. Les hydroxydes attendus sont

$$(I) \text{ V}(\text{OH})_2 \quad (II) \text{ V}(\text{OH})_3$$

$$(III) \text{ VO}(\text{OH})_2 \quad (IV) \text{ VO}_2(\text{OH})$$

On peut aussi compléter le diagramme en précisant les espèces des domaines :

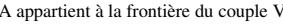
$$(1) \text{ VO}_2^+ \quad (2) \text{ VO}^{2+} \quad (3) \text{ V}^{3+}$$

$$(4) \text{ V}^{2+} \quad (5) \text{ V}_{(\text{cr})} \quad (6) \text{ VO}_2(\text{OH})_{(\text{s})}$$

$$(7) \text{ VO}(\text{OH})_{2(\text{s})} \quad (8) \text{ V}(\text{OH})_{3(\text{s})} \quad (9) \text{ V}(\text{OH})_{2(\text{s})}$$

Pour les espèces ioniques (1 à 4), il s'agit de domaines de prédominance. Pour les espèces solides (5 à 9), ce sont des domaines d'existence.

Le point A appartient à la frontière du couple $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$:

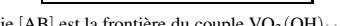


Son équation (en volts comme pour toute la suite) est

$$E = 1,00 - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{pH}_A = 0,5 \quad \text{donc } E_A = 0,94 \text{ V}$$

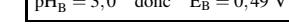
La partie [AB] est la frontière du couple $\text{VO}_2(\text{OH})_{(\text{s})}/\text{VO}^{2+}$:



$$\text{Avec } E = 0,94 - 0,18(\text{pH} - 0,5)$$

$$\text{on a } \text{pH}_B = 3,0 \quad \text{donc } E_B = 0,49 \text{ V}$$

Le point C appartient à la frontière du couple $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$:



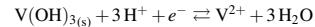
$$\text{Avec } E = 0,36 - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{on a} \quad \text{pH}_C = 3,0 \quad \text{donc} \quad E_C = 0,00 \text{ V}$$

En ce qui concerne le point D,

$$E_D = E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) = -0,25 \text{ V}$$

La partie [DG] est la frontière du couple $V(OH)_{3(s)}/V^{2+}$:

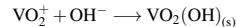


Avec $E = -0,25 - 0,18(\text{pH} - 3,0)$

$$\text{on a} \quad \text{pH}_G = 6,5 \quad \text{donc} \quad E_G = -0,88 \text{ V}$$

Pour montrer le parallélisme des droites BE, CF, GI et HJ, il suffit d'écrire les demi-équations électroniques correspondantes et qu'elles mettent chacune en jeu un nombre égal de H^+ et d'électrons : toutes les pentes sont de $-0,06$ volts par unité de pH.

2.a. L'hydroxyde $VO_2(OH)_{(s)}$ rouge brique précipite selon



et on calcule $K_s(\text{IV})$ à la limite de précipitation à $\text{pH} = 0,5$:

$$K_s(\text{IV}) = [VO_2^+] [OH^-] = 0,1 \times 10^{-13,5}$$

soit

$$K_s(\text{IV}) = 3,2 \cdot 10^{-15}$$

En procédant de même, on trouve pour $VO(OH)_{2(s)}$

$$K_s(\text{III}) = 10^{-23}$$

Pour l'hydroxyde $V(OH)_{3(s)}$,

$$K_s(\text{II}) = 10^{-34}$$

Pour l'hydroxyde $V(OH)_{2(s)}$,

$$K_s(\text{I}) = 10^{-16}$$

2.b. À $\text{pH} = 2,0$, l'élévation progressive de E d'une solution de V^{2+} provoque leur transformation en V^{3+} pour $E = -0,25 \text{ V}$. L'apparition du précipité rouge brique de $VO_2(OH)_{(s)}$ a lieu à l'intersection de [AB] avec $\text{pH} = 2$, soit pour

$$E = 0,94 - 0,18 \times (2 - 0,5) = 0,67 \text{ V}$$

3. Les quatre oxydes sont

$$(I') \quad V_2O \quad (II') \quad V_2O_3$$

$$(III') \quad V_2O_4 \quad (IV') \quad V_2O_5$$

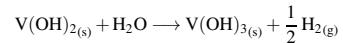
Ensuite, on reporte les droites des couples O_2/H_2O et H_3O^+/H_2 de l'eau et on voit qu'à l'exception de V_2O , tous les oxydes ont un domaine d'**existence** commun avec l'eau et peuvent donc être stable en sa présence. Le seul oxyde dont le domaine est **entièrement** contenu dans celui de l'eau est V_2O_4 : c'est par conséquent l'oxyde le plus stable en présence d'eau.

4. D'après le diagramme potentiel-pH, le vanadium n'est pas un métal noble car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau : en présence d'eau, le vanadium est oxydé.

La quasi-absence de réaction du vanadium, aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dilué, ne peut donc être que d'**origine cinétique** : la réaction de réduction de l'eau ou des ions hydroxium est très lente. Il est également possible que les oxydes ou les hydroxydes, qui se forment dès que le pH est supérieur à 3, forment une couche adhérente et compacte (imperméable) qui protège le métal

contre une oxydation en profondeur : c'est le phénomène de **passivation**.

5. L'hydroxyde $V(OH)_{2(s)}$ réagit directement sur l'eau car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau. La réaction a pour bilan



Cet hydroxyde ne peut par conséquent pas exister dans la nature, sauf s'il existe un blocage cinétique.

Corr. 7 Diagramme potentiel-pH de l'élément azote

1.a. On sait que $pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$ donc si $\text{pH} < 3,3$, HNO_2 domine et si $\text{pH} > 3,3$, NO_2^- domine.

1.b. Les demi-équations redox sont les suivantes (sont soulignées les espèces prédominantes) :



1.c. Les équations de Nernst associée sont (en volts, comme dans toute la suite)

$$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[NO_3^-]h^3}{[HNO_2]}$$

$$\text{et} \quad E_2 = 0,99 + 0,059 \log \frac{[HNO_2]hp^\circ}{p_{NO}}$$

On en déduit les équations des droites correspondantes :

$$(D_1) \quad E_1^* = E_1 - 0,089 \text{ pH}$$

$$(D_2) \quad E_2^* = E_2 - 0,059 \text{ pH}$$

L'intersection est en A ($-1,69; 1,09 \text{ V}$).

1.d. Je vous laisse tracer les deux droites. Ca n'a rien de bien sorcier en principe...

1.e. On remarque sur le diagramme précédent qu'il y a des domaines disjoints pour HNO_2 sur l'intervalle de pH de $\text{pH}_A = -1,69$ à $pK_a = 3,3$. Par conséquent, HNO_2 est instable thermodynamiquement dans cet intervalle et tend à se **dismuter** en NO et NO_3^- .

2. Pour $\text{pH} > 3,3$, l'espèce majoritaire de l'azote (III) est NO_2^- et il suffit de reporter

$$[HNO_2] = [NO_2^-] \frac{h}{Ka}$$

dans les expressions de la question 1.b, en prenant en plus $[HNO_2] = C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour le couple NO_3^-/NO_2^- ,

$$E'_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{Ka[NO_3^-]h^2}{[NO_2^-]}$$

$$\text{soit} \quad E'_1^* = E_1^* - 0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} pKa$$

$$(D'_1) \quad E'_1^* = 0,842 - 0,059 \text{ pH}$$

On procède de même pour le couple NO_2^-/NO ,

$$E'_2 = 0,99 + 0,059 \log \frac{[NO_2^-]h^2 p^\circ}{Ka p_{NO}}$$

$$\text{soit} \quad E'_2^* = E_2^* - 0,118 \text{ pH} + 0,059 pKa$$

$$(D'_2) \quad E'_2^* = 1,185 - 0,118 \text{ pH}$$

L'intersection de ces deux droites est en B ($5,80; 0,50 \text{ V}$). Je vous laisse faire le tracé et constater que pour $\text{pH} < 5,80$, l'azote (III) a des domaines disjoints donc **dismute**...

3. D'après ce qui précède, entre $\text{pH}_A = -1,69 \text{ V}$ et $\text{pH}_B = 5,80 \text{ V}$, l'azote (III) ne possède pas de domaine de prédominance : HNO_2 et NO_2^- se **dismutent** en NO et NO_3^- . Dans cet intervalle, on doit donc étudier le couple NO_3^-/NO de demi-équation électronique



En utilisant la loi de Hess entre les demi-équations (1), (2) et (3) et en exprimant les $\Delta_e G^\circ$, on montre aisément que

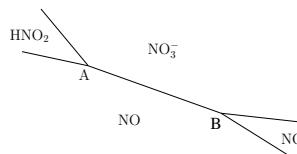
$$E_3^* = \frac{2E_1^* + E_2^*}{3} = 0,957 \text{ V}$$

$$\text{Ainsi, } E_{NO_3^-/NO} = 0,957 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[NO_3^-]h^4 p^\circ}{p_{NO}}$$

On obtient l'équation de la droite de ce couple sur le diagramme :

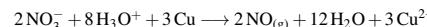
$$(D_3) \quad E_3^* = 0,957 - 0,079 \text{ pH}$$

Bien entendu, il ne s'agit de rien d'autre que du segment [AB] (logique car il y a continuité ici des frontières) ! Voici l'allure locale du diagramme que vous devez obtenir finalement :

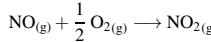


4.a. On arrive à avoir des acides ou des bases fortes à 10 mol.L^{-1} , soit un pH variant entre -1 et 15 (attention, lorsqu'on dépasse la limite du nivelllement dans l'eau, en-dessous de pH nul et au-dessus de pH 14, les formules du pH de la prépa ne marchent plus en toute rigueur...).

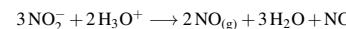
4.b. L'acide nitrique est un acide fort, donc une solution d'acide nitrique a rapidement un pH inférieur à 4 (pour $C \geq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). On reporte sur le diagramme potentiel-pH l'horizontale $E = 0,34 \text{ V}$ du couple Cu^{2+}/Cu . Alors, les domaines de Cu et NO_3^- sont disjoints, d'où la réaction



Au contact du dioxygène de l'air, le monoxyde d'azote produit des vapeurs rousses caractéristiques dues à $NO_{2(g)}$, en raison de la réaction



4.c. Dès que le pH est inférieur à $\text{pH}_B = 5,8$, l'ion nitrite se **dismute** selon



d'où encore l'observation de vapeurs rousses dans l'air...