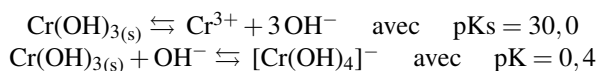


T.D. χ_5 : Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction : diagrammes potentiel-pH**Exercice 1 Domaines de prédominance et d'existence**

L'hydroxyde de chrome (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$, est amphotère et peu soluble ; il participe aux deux équilibres suivants :



- Quel est le domaine d'existence de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans une solution de nitrate de chrome (III) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$? Quels sont les domaines de prédominance des ions chrome (III) Cr^{3+} et tétrahydroxochromate (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$?
- Exprimer, en fonction du pH, la concentration en ions chrome (III) Cr^{3+} dans la solution précédente.

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

Établir le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément cérium pour une concentration de tracé égale à 10 mmol.L^{-1} .

On donne $E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}) = -2,33 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$, $pK_{s1}(\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})) = 21$ et $pK_{s2}(\text{Ce}(\text{OH})_4(\text{s})) = 50$.

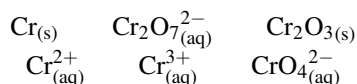
Exercice 3 Diagramme potentiel-pH de l'élément chrome

On donne le diagramme potentiel-pH du chrome, à 25°C , la concentration des espèces dissoutes étant de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La première frontière verticale se situe à pH égal à 2,7.

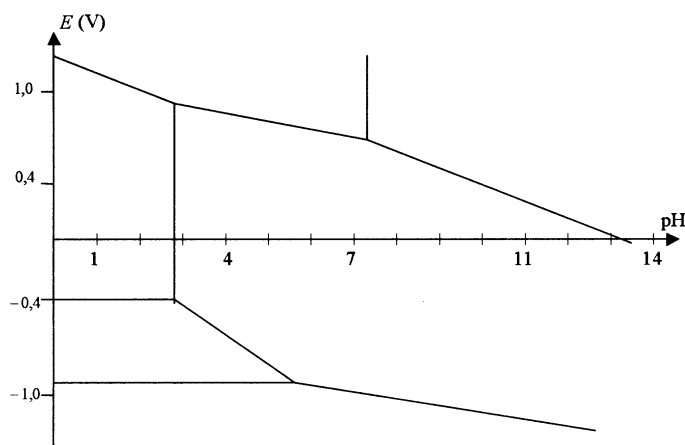
On donne, pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$:

$$E^\circ = 1,36 \text{ V}$$

- Placer les six espèces suivantes dans les différents domaines du diagramme :



- Que dire de la stabilité thermodynamique de ces six espèces dans l'eau ? Discuter selon le pH.

**Exercice 4 Étude d'un diagramme potentiel-pCN**

On donne, en volt, les E° des couples $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}(\text{s})$: 0,80 ; $\text{Au}^+_{(\text{aq})}/\text{Au}(\text{s})$: 1,68 ; $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}(\text{s})$: -0,76. On donne également les logarithmes des constantes de formation globale des cyanocomplexes $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$: 21,1 ; $\text{Au}(\text{CN})_2^-$: 38,3 ; $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$: 16,7.

Placer sur un diagramme E -pCN, avec $p\text{CN} < 7,0$, les frontières des couples complexe/métal, en prenant pour la concentration de chaque complexe $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En milieu tamponné où CN^- est prépondérant par rapport à HCN ($\text{pH} \simeq 10$), quelle est l'équation de la frontière $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ de $E^\circ = 1,23 \text{ V}$? Les minerais d'or et d'argent contiennent des impuretés telles que le zinc. À l'aide du diagramme, trouver un moyen d'extraire ces métaux et de les obtenir sous forme métallique.

Exercice 5 Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

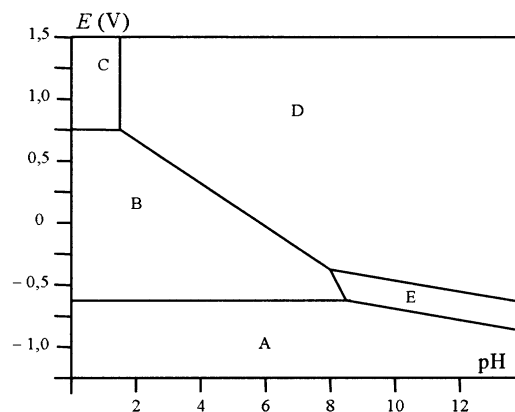
Le diagramme potentiel-pH donné a été tracé en considérant les espèces suivantes :

- solides : le fer α noté Fe, l'oxyde magnétique Fe_3O_4 et la goëthite FeOOH ;
- dissoutes : les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_3O^+ et OH^- .

La concentration en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ au maximum. On donne les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f G^\circ$ (en kJ.mol^{-1}) de quelques espèces à 298 K :

| Espèce | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ | $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ | $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ | $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$ |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| $\Delta_f G^\circ$ | -237 | 0 | -157,1 | -84,9 | -10,6 | -495,7 |

- Indiquer de quelles espèces du fer les domaines de prédominance ou d'existence A à E du diagramme sont représentatifs.
- Calculer la pente du segment de droite correspondant à la coexistence de l'oxyde magnétique et de la goëthite.
- Calculer la valeur de pH à partir de laquelle on peut observer la formation de la goëthite.
- Calculer les coordonnées du point d'intersection des segments de droite délimitant les domaines B, C et D du diagramme.
- En considérant la position des droites représentatives des couples $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$, pour des pressions gazeuses de 1,0 bar, que peut-on dire de l'oxydation du fer en $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et en $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$ en l'absence de dioxygène ?
- Dans l'hypothèse où seule la goëthite forme une couche protectrice du métal, pour quels domaines du diagramme peut-on prévoir l'immunité, la corrosion ou la passivité du fer ?

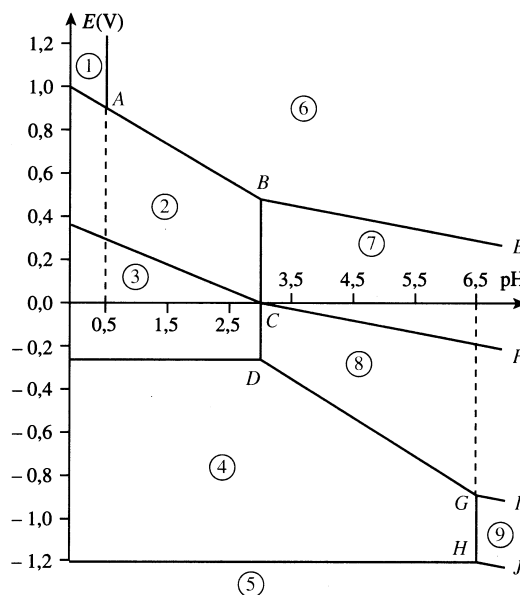


Exercice 6 Lecture du diagramme potentiel-pH de l'élément vanadium

Pour étudier quelques propriétés du vanadium et de ses dérivés, on dispose du diagramme simplifié donné, tracé en milieu acide : potentiel $E = f(\text{pH})$ du vanadium, $V_{(s)}$, associé aux espèces solubles dans l'eau : V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} et VO_2^+ (chacune à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III) et (IV).

| couple | VO_2^+/VO^{2+} | VO^{2+}/V^{3+} | V^{3+}/V^{2+} | $V^{2+}/V_{(s)}$ | $O_{2(g)}/H_2O$ |
|---------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $E^\circ(\text{V})$ | 1,00 | 0,36 | -0,25 | -1,18 | 1,23 |

- Donner les formules des hydroxydes (I), (II), (III) et (IV). Compléter (en justifiant) le diagramme fourni, en faisant figurer chaque espèce dans son domaine de prédominance. Calculer les ordonnées des points A, B, C et G ; vérifier sur le graphe. Montrer que les droites BE, CF, GI et HJ sont parallèles.
- On constate que l'hydroxyde correspondant à l'ion le plus oxydé est rouge brique.
 - Calculer son produit de solubilité K_s , ainsi que celui des trois autres hydroxydes.
 - On élève progressivement, à $\text{pH} = 2,0$, le potentiel d'une solution d'ions V^{2+} . À partir de quel potentiel voit-on apparaître le précipité rouge brique ?
- Les oxydes de vanadium (V_2O_x) correspondant aux hydroxydes (I), (II), (III) et (IV) occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules (V_2O_x) des quatre oxydes : (I'), (II'), (III') et (IV'). Quel est le plus stable en présence d'eau ?
- D'après le diagramme potentiel-pH, le vanadium est-il un métal noble ? Comment expliquer la quasi absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis d'acide chlorhydrique dilué ?
- L'hydroxyde correspondant à l'ion V^{2+} réagit directement sur l'eau. Pourquoi ? Selon quelle réaction ? Trouve-t-on cet hydroxyde dans la nature ?



Exercice 7 Diagramme potentiel-pH de l'élément azote

On se propose, dans un premier temps, de tracer un diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en solution aqueuse en se limitant aux trois substances : acide nitrique HNO_3 , acide nitreux HNO_2 et monoxyde d'azote NO , ainsi qu'aux anions NO_3^- et NO_2^- . Ce diagramme sera ensuite utilisé pour l'étude de quelques réactions chimiques. On donne les potentiels standard, à $\text{pH} = 0$, des deux couples rédox suivants : pour NO_3^-/HNO_2 , $E^\circ = +0,94 \text{ V}$; pour HNO_2/NO , $E^\circ = +0,99 \text{ V}$. Pour l'acide nitreux, $\text{p}K_a = 3,3$.

Le diagramme potentiel-pH du système sera d'abord tracé d'un point de vue théorique : la frontière qui sépare deux domaines de prédominance correspondra, pour les espèces en solution, à une concentration d'une mole par litre et, pour les gaz, à la pression de référence d'un bar. Ce diagramme théorique sera tracé pour $-2 < \text{pH} < 12$.

- On étudie d'abord le domaine où $\text{pH} < 3,3$.
 - Justifier le choix de cette coupure.
 - Écrire les demi-équations redox des deux couples cités plus haut. En déduire les espèces prédominantes dans ce domaine.
 - Écrire les équations de NERNST associées aux deux couples considérés. Donner les équations des droites D_1 et D_2 correspondantes ainsi que les coordonnées de leur point d'intersection.
 - Tracer le diagramme potentiel-pH en prenant en abscisse 1 cm par unité de pH et en ordonnée 1 cm pour 0,1 V.
 - Établir les domaines de prédominance des espèces. Que peut-on en déduire pour la stabilité thermodynamique de l'une d'entre elles ?
- Reprendre une étude similaire pour le domaine où $\text{pH} > 3,3$ et compléter le diagramme.
- À partir du diagramme théorique complet, représenter explicitement les frontières qui séparent les domaines de prédominance des espèces thermodynamiquement stables.
- Pour des solutions rencontrées au laboratoire, quel est le domaine de pH accessible pratiquement ?
 - Sachant que le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est égal à $+0,34 \text{ V}$, prévoir le ou les résultats de l'action de l'acide nitrique sur le cuivre.
 - Dans une autre expérience, on prend une solution aqueuse molaire de nitrite de sodium, $NaNO_2$, que l'on acidifie progressivement par de l'acide sulfurique concentré. Qu'observe-t-on ?