

Corr. 1 Domaines 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 $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$:

$$[\text{Cr}^{3+}] = c^0 \frac{K_s h^3}{K_e^3} = c^0 10^{12-3\text{pH}}$$

et $[\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}] = c^0 \frac{K_e K}{h} = c^0 10^{\text{pH}-14,4}$

Or, le précipité d'hydroxyde existe donc

$$[\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}] \leq C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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 $[\text{Cr}^{3+}] \gg [\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}]$, 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 $[\text{Cr}^{3+}] \ll [\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}]$, 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, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ **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, $\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}$ **prédomine** (espèces dissoutes).

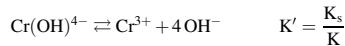
2. D'après ce qui précède, pour $\text{pH} \leq 4,3$,

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

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

$$[\text{Cr}^{3+}] = c^0 10^{12-3\text{pH}}$$

Enfin, pour $\text{pH} \geq 13,4$, c'est $\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}$ qui prédomine (concentration d'environ C_{tot}) et laisse des traces de Cr^{3+} calculables par l'équilibre



soit $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{K_s h^4}{K K_e^4} [\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}]$

donc $[\text{Cr}^{3+}] = c^0 10^{26,4-4\text{pH}}$

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 $\text{Ce}(\text{OH})_4(\text{s})$. De plus, pour $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$, 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)

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

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

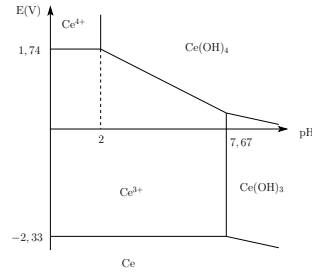
$$\text{pH} \geq \text{pH}_2 \quad E'_1 = 0,84 - 0,06 \text{ pH}$$

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



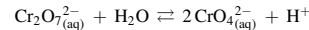
La superposition du diagramme de l'eau montrerait que seul les espèces $\text{Ce}(\text{III})$ sont stables en solution aqueuse.

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

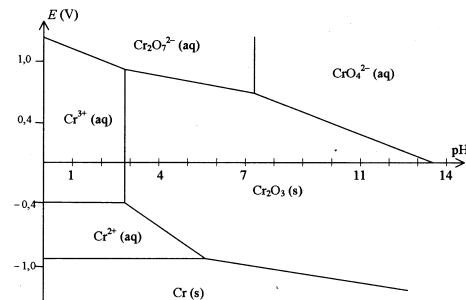
1. On classe les espèces par ordre croissant de nombre d'oxydation du chrome et par domaines de pH (le pH augmente en allant vers la droite du tableau) :

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

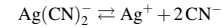
Corr. 4 Étude d'un diagramme potentiel-pCN

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 :

- $\text{pCN} = 10,55$ 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)



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

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

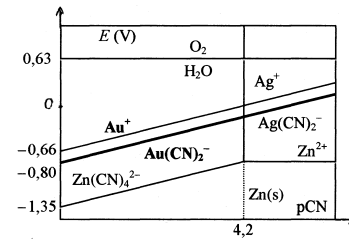
$$\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s}) \quad E = -0,798 + 0,12 \text{ pCN}$$

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

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

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

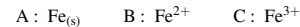
(Il y a 4 erreurs sur le diagramme suivant : lire Au à la place de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ à la place de Au^+ , Ag à la place de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à la place de Ag^+)



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 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.

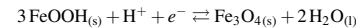
Corr. 5 Diagramme potentiel-pH de l'élément fer

1. L'identification conduit à



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

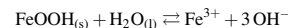


conduit à l'expression du potentiel (en volts)

$$E = E^\circ(\text{FeOOH}(\text{s})/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})) - 0,06 \text{ pH}$$

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

3. L'équilibre de dissociation de la goéthite est



avec l'enthalpie libre standard de réaction

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

$$\text{Or,} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K(\text{s})$$

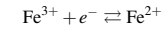
$$\text{d'où} \quad K(\text{s}) = 1,09.10^{-44} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]$$

On en tire le pH limite attendu

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

La formation de goéthite 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



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

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

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).

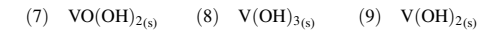
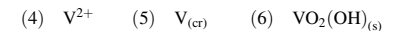
6. Dans la zone A, il y a **immunité** (le fer solide reste intact). Dans la zone D, il y a **passivité** (la goéthite étant protectrice, le fer solide recouvert est protégé, c'est-à-dire passivé). Dans les zones B, C et E, il y a **corrosion** (on forme des ions solubles ou bien Fe_3O_4 non protecteur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

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

1. Les hydroxydes attendus sont

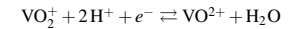


On peut aussi compléter le diagramme en précisant les espèces des domaines :



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 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$:

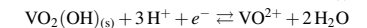


Son équation (en volts comme pour toute la suite) est

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

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

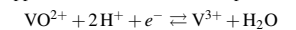
La partie [AB] est la frontière du couple $\text{VO}_2(\text{OH})_2(\text{s})/\text{VO}^{2+}$:



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

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

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



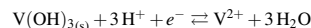
$$\text{Avec} \quad E = 0,36 - 0,12 \text{ pH}$$

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

En ce qui concerne le point D,

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

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

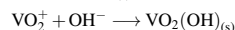


Avec $E = -0,25 - 0,18 (\text{pH} - 3,0)$

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

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 $\text{VO}_2(\text{OH})_{(s)}$ rouge brique précipite selon



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

$$K_s(\text{IV}) = [\text{VO}_2^+][\text{OH}^-] = 0,1 \times 10^{-13,5}$$

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

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

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

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

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

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

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

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 $\text{VO}_2(\text{OH})_{(s)}$ a lieu à l'intersection de [AB] avec $\text{pH} = 2$, soit pour**

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

3. Les quatre oxydes sont



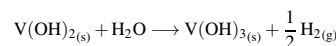
Ensuite, on reporte les droites des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ de l'eau et on voit qu'à l'exception de V_2O , tous les oxydes ont un domaine **d'existence** commun avec l'eau et peuvent donc être stable en sa présence. Le seul oxyde dont le domaine est **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 hydronium 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 $\text{V}(\text{OH})_{2(s)}$ réagit directement sur l'eau car son domaine d'existence est entièrement disjoint de celui de l'eau. La réaction a pour bilan

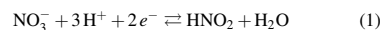


Cet hydroxyde ne peut par conséquent pas exister dans la nature, sauf s'il existe un blocage cinétique.

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

1.a. On sait que $\text{pKa}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$ 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)

$$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^3}{[\text{HNO}_2]}$$

et $E_2 = 0,99 + 0,059 \log \frac{[\text{HNO}_2] h p^\circ}{p_{\text{NO}}}$

On en déduit les équations des droites correspondantes :

(D₁) $\boxed{E_1' = E_1^\circ - 0,089 \text{ pH}}$

(D₂) $\boxed{E_2' = E_2^\circ - 0,059 \text{ pH}}$

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 $\text{pKa} = 3,3$. Par conséquent, HNO_2 est instable **thermodynamiquement** dans cet intervalle et tend à **se dismut** 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

$$[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-] \frac{h}{K_a}$$

dans les expressions de la question 1.b, en prenant en plus $[\text{HNO}_2] = C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$,

$$E_1' = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_a [\text{NO}_3^-] h^2}{[\text{NO}_2^-]}$$

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

(D₁') $E_1'^* = 0,842 - 0,059 \text{ pH}$

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

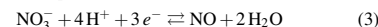
$$E_2' = 0,99 + 0,059 \log \frac{[\text{NO}_2^-] h^2 p^\circ}{K_a p_{\text{NO}}}$$

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

(D₂') $E_2'^* = 1,185 - 0,118 \text{ pH}$

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 $\Delta_r G^\circ$, on montre aisément que

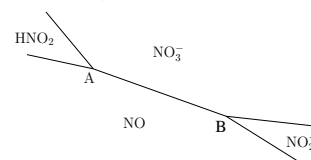
$$E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = 0,957 \text{ V}$$

Ainsi, $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,957 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-] h^4 p^\circ}{p_{\text{NO}}}$

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

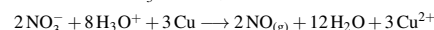
(D₃) $E_3^* = 0,957 - 0,079 \text{ pH}$

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 :

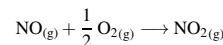


4.a. On arrive à avoir des acides ou des bases fortes à 10 mol.L^{-1} , soit un pH variant entre -1 et 15 (attention, lorsqu'on dépasse la limite du nivellement dans l'eau, en-dessous de pH nul et au-dessus de pH 14, les formules du pH de la prépa ne marchent plus en toute rigueur...).

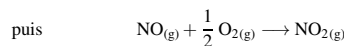
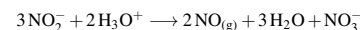
4.b. L'acide nitrique est un acide fort, donc une solution d'acide nitrique a rapidement un pH inférieur à 4 (pour $C \geq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). On reporte sur le diagramme potentiel-pH l'horizontale $E = 0,34 \text{ V}$ du couple Cu^{2+}/Cu . Alors, les domaines de Cu et NO_3^- sont disjoints,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



Au contact du dioxygène de l'air, le monoxyde d'azote produit des vapeurs rousses caractéristiques dues à $\text{NO}_{2(g)}$, 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...