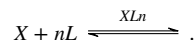


On rencontrera des espèces chimiques nommées complexes. Aucune connaissance sur les complexes n'est nécessaire. Un complexe est de la forme $[XL_n]$, formé par la réaction :



On note β_n la constante de cette réaction, $K_d = 1/\beta_n$ la constante de la réaction inverse, dite de dissociation et $pK_d = -\log K_d$.

On choisira l'équirépartition des phases aqueuses d'un élément comme convention de frontière pour les diagrammes de Pourbaix

Exercices d'application : Nombres d'oxydation, utilisation des n.o., potentiels d'électrode, détermination des E° , complexation/précipitation et E° , pile de concentration, évolution quantitative, dosage.

Culture en sciences physiques : Détermination des E° , pile de concentration, constante de dissociation, oxydation des métaux, dosage.

Corrigés en TD : Détermination de potentiels standard, évolution quantitative, constante de dissociation, oxydation des métaux.

Utilisation des nombres d'oxydation

Exercice 1 : Nombres d'oxydation

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces :

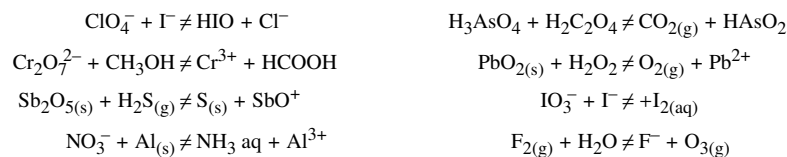


et de l'élément manganèse dans les suivantes :



Exercice 2 : Équilibrage de réactions redox

Équilibrer les réactions suivantes en milieu acide et en milieu basique en utilisant les nombres d'oxydation. Vérifier la conservation de la charge sur les équations obtenues¹.



¹Pourquoi le nombre d'oxydation de O dans H_2O_2 peut-il être différent de -II ?

Utilisation des potentiels d'électrode

Exercice 3 : Calcul de potentiels d'électrode

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode :

- d'argent dans une solution saturée en chlorure d'argent,
- de platine dans une solution contenant du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du tétra-thionate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) à $0,010\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- d'argent dans une solution de dicyanoargentate (I) de sodium ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) à $0,010\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de cyanure de potassium à $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- de platine dans une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $0,030\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est égal à 0 et dans laquelle barbote du dioxyde de carbone sous une pression de 0,60 bar,
- de platine dans une solution de sulfate de sodium à $0,05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dont le pH est égal à 0 et dans laquelle barbote du dioxyde de soufre sous la pression de 0,25 bar.

On donne : $E^\circ(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,221\text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_{2(\text{g})}) = 0,17\text{ V}$; $E^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}) = -0,49\text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08\text{ V}$; $E^\circ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}_{(\text{s})}) = -0,38\text{ V}$; $pK_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,2$; $pK_s(\text{AgCl}_{(\text{s})}) = 9,7$. On prendra $RT \ln(X)/\mathcal{F} \approx 0,06 \log(X)\text{ V}$.

Exercice 4 : Dismutation

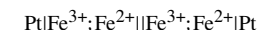
- Comparer les potentiels standard des couples dans lesquels figure $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ et en déduire qu'il disparaît partiellement pour former les deux autres espèces des couples dont il fait partie : on dit qu'il se *dismute*.
- Équilibrer la réaction de dismutation de $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ en $\text{NO}_{(\text{g})}$ et NO_3^- à l'aide des nombres d'oxydation et calculer la constante d'équilibre correspondante.
- Déterminer par ailleurs le potentiel standard du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.
On donne : $E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,98\text{ V}$, $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94\text{ V}$ et $pK_a(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

Exercice 5 : Évolution quantitative d'un système

- Déterminer la valeur du potentiel standard : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$.
- On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse (MnSO_4) et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium (KMnO_4), toutes deux à $0,100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer la constante de la réaction et en déduire la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à pH = 0.
On donne : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(\text{s})}) = 1,70\text{ V}$ et $E^\circ(\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{Mn}^{2+}) = 1,23\text{ V}$.

Exercice 6 : Pile de concentration et électrolyse

On construit une pile en associant deux électrodes de platine selon le schéma :



Dans la demi-pile (1) les concentrations sont : $[\text{Fe}^{3+}]_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_1 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, elles valent $[\text{Fe}^{3+}]_2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'autre demi-pile. Le volume de la solution de chacune des demi-piles est $V_0 = 50 \text{ mL}$.

1. Faire un schéma de la pile. Calculer sa force électromotrice en précisant la polarité de chaque électrode de platine. Si on relie les électrodes par un résistor, dans quel sens circulent les électrons ?
2. Écrire l'équation traduisant le fonctionnement de la pile. Quelle est sa constante d'équilibre ? Déterminer la charge totale qui aura traversé la résistance quand la pile sera à l'équilibre, c'est-à-dire déchargée.
3. Donner un ordre de grandeur de l'énergie électrique libérable.
4. *Que se passe-t-il si, les concentrations étant celles du 1 on impose une différence de potentiel $U = V_2 - V_1$ entre les deux demi-piles :*
 - de 1,5V,
 - de -1,5V.

On déterminera les concentrations des différentes espèces à l'équilibre, sous la tension imposée.

Exercice 7 : Dosage potentiométrique

On désire suivre par potentiométrie l'évolution d'une solution de chlorure d'étain (II) dans laquelle on ajoute progressivement du chlorure de fer (III) en milieu très acide.

1. Faire un schéma du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
2. À un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de chlorure d'étain (II) à $c_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution de chlorure de fer (III) à $c = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on note V le volume versé.
 - Donner la valeur numérique de la force électromotrice de la pile ainsi constituée pour les valeurs de V suivantes : 5,0 mL, 10,0 mL, 15,0 mL et 20 mL, en justifiant l'emploi des relations utilisées.
 - Tracer l'allure de $\mathcal{E} = f(V)$.
3. Quelles doivent être, à votre avis, les propriétés d'un indicateur rédox pour réaliser un dosage colorimétrique ? Parmi les indicateurs rédox proposés ci-dessous, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage décrit précédemment.

indicateur	couleur (Ox/Red)	$E^\circ (V)$
rouge neutre	rouge/incolore	0,24
bleu de méthylène	bleu pâle/incolore	0,52
diphénylamine	violet/incolore	0,76
acide <i>N</i> -phénylanthranilique	rouge/incolore	0,89

On donne : $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,13 \text{ V}$ et pour l'E.C.S : $E_{\text{ref}} = 0,24 \text{ V}$.

Influence d'autres équilibres

Exercice 8 : Complexation, précipitations et potentiels standard

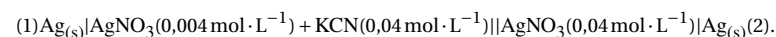
Déterminer les potentiels redox standard des couples $(\text{AgI}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)})$, $(\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)})$, $([\text{FeY}]^{2-}/\text{Fe}_{(s)})$ et $([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}_{(l)})$.

Données :

$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$	$E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V}$	$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$	$E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,85 \text{ V}$
$\text{p}K_s (\text{AgI}_{(s)}) = 15,3$	$\text{p}K_s (\text{PbSO}_{4(s)}) = 7,8$	$\text{p}K_d ([\text{FeY}]^{2-}) = 14,2$	$\text{p}K_d ([\text{HgI}_4]^{2-}) = 30,3$

Exercice 9 : Détermination d'une constante de dissociation

On constitue la pile de concentration :



Les concentrations indiquées sont les concentrations *introduites* en solution, pas nécessairement égales aux concentrations à l'équilibre.

1. Quelle serait sa force électro-motrice U en l'absence des ions CN^- ? Préciser le rôle de chacune des électrodes.
2. Justifier qualitativement que la complexation des ions argent dans le compartiment (1) va changer cette f.e.m. Dans quel sens variera-t-elle ?
3. La mesure de sa force électromotrice fournit : $U = 1,08 \text{ V}$. Calculer la constante de dissociation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Exercice 10 : Oxydoréduction et précipitation

1. On donne les potentiels standard : $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$. L'ion Cu^+ est-il stable en solution ?
2. Le cuivre (+I) peut néanmoins être présent en quantité non négligeable s'il est, par exemple, engagé dans un composé ionique peu soluble : on diminue ainsi à la fois son pouvoir oxydant et son pouvoir réducteur.
Soit une solution contenant CuSO_4 à $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; NaCl à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du cuivre en excès. Le produit de solubilité de $\text{CuCl}_{(s)}$, associé à la réaction : $\text{CuCl}_{(s)} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$ vaut $K_s = 10^{-7}$. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction $\text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = 2 \text{CuCl}_{(s)}$ et en déduire les concentrations des ions à l'équilibre.

Exercice 11 : Oxydation des métaux

1. Quel est généralement le couple intervenant lors de l'oxydation d'un métal par un acide. Quel est son potentiel standard ?
2. Écrire la réaction d'oxydation du métal $\text{M}_{(s)}$ en l'ion $\text{M}^{\text{P}+}$ correspondant et exprimer sa constante de réaction. À quelle condition portant sur $E^\circ (\text{M}^{\text{P}+}/\text{M}_{(s)})$ cette réaction sera-t-elle vraisemblablement quantitative ?
3. *Pour chacune des situations suivantes, on déterminera les potentiels standard des couples rédox susceptibles d'intervenir ainsi que les constantes des réactions d'oxydation de l'or.*
 - (a) L'acide chlorhydrique peut-il oxyder l'or (on envisagera la formation éventuelle de complexes) ?
 - (b) L'acide nitrique peut-il oxyder l'or ?
 - (c) Un mélange $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ peut-il oxyder l'or ? Quel est ici l'oxydant ?

On donne en V : $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(s)}) = 1,50\text{ V}$; $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}_{(s)}) = 1,68\text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = 0,96\text{ V}$ et $\log \beta_2([\text{AuCl}_2]^-) = 8,9$; $\log \beta_4([\text{AuCl}_4]^-) = 24,9$.

On choisira l'équirépartition des phases aqueuses d'un élément comme convention de frontière pour les diagrammes de Pourbaix

Exercices d'application : Nombres d'oxydation, utilisation des n.o., potentiels d'électrode, détermination des E° , complexation/précipitation et E° , pile de concentration, évolution quantitative, dosage.

Culture en sciences physiques : Détermination des E° , pile de concentration, constante de dissociation, oxydation des métaux, dosage.

Corrigés en TD : Détermination de potentiels standard, évolution quantitative, constante de dissociation, oxydation des métaux.

Diagrammes de Pourbaix

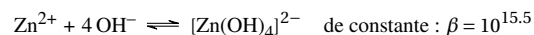
Exercice 12 : Stabilité de KMnO_4

- Déterminer l'expression du potentiel standard du couple $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ en fonction du potentiel standard $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}_2^+)$ et du pH.
- On donne $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}_2^+) = 1,51\text{ V}$. Déterminer, en considérant le diagramme de Pourbaix de l'eau si une solution de permanganate est stable dans l'eau.

Exercice 13 : Diagramme de Zn

- Tracer le diagramme de Pourbaix de Zn pour une concentration totale en espèces dissoutes de $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- En déduire la stabilité du Zn solide en solution. Comment justifier qu'on utilise malgré tout le zinc comme élément de toiture ?

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76\text{ V}$, $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 17$. Il existe également le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ formé selon :

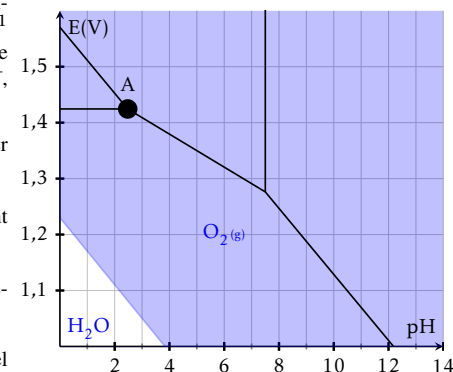


Exercice 14 : Eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ et de chlorure de sodium $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Le diagramme de Pourbaix du chlore est représenté sur la figure ci-contre. Il est tracé pour une concentration totale en élément Cl de $c_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et équirépartition de l'élément Cl sur la frontière entre deux domaines. On s'intéresse aux espèces ClO^- , $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et Cl^- .

- Identifier les domaines du diagramme. Vérifier les valeurs des pentes des différents segments.
- Que représente le point A ? Expliquer comment on calculerait ses coordonnées.
- L'eau de Javel est-elle stable thermodynamiquement ?
- Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel (désinfectant) et de l'acide chlorhydrique (détartrant) ?



Exercice 15 : Pressions dans le diagramme de Pourbaix de l'eau

- Déterminer le potentiel de Nernst du couple $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ dans une solution de pH = 7 en contact avec l'air dans les conditions normales où $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$.
- Déterminer la pression en H_2 à l'équilibre quand le potentiel du couple $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O})$ vaut celui déterminé à la question précédente.
- Retrouver les résultats précédents en considérant la réaction de formation de H_2 et O_2 à partir de H_2O dont on calculera entre autres la constante.

Exercice 16 : Diagramme de Pourbaix du Fe

On considère le diagramme de Fe vu en cours. On rappelle que, par convention, les frontières correspondent à l'équirépartition de l'élément Fe entre toutes les formes dissoutes de Fe, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

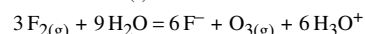
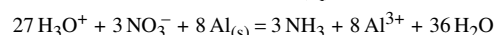
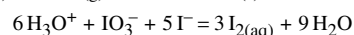
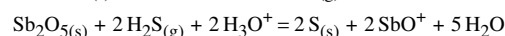
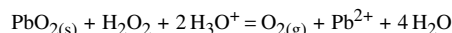
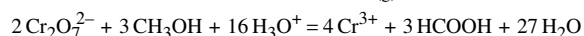
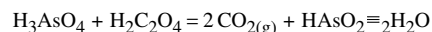
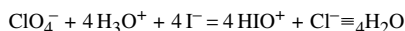
- Justifier que la zone $\text{pH} = 0; -0,5\text{ V} < E < 0,73\text{ V}$ peut correspondre à un système :
 - dans lequel il n'y a pas de $\text{Fe}_{(s)}$ et où $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$,
 - ou dans lequel sont présents du $\text{Fe}_{(s)}$ et du Fe^{2+} à une concentration supérieure ou égale à c . Calculer la valeur de $[\text{Fe}^{2+}]$ dans ce cas pour $E = 0\text{ V}$ et critiquer cette interprétation.
- Caractériser de la même manière les autres zones du diagramme.
- On introduit du $\text{Fe}_{(s)}$ en excès et du Fe^{3+} à la concentration c . On fixe par ailleurs $\text{pH} = 1$. Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes à l'équilibre chimique ainsi que la valeur du potentiel de Nernst.
- On fixe ensuite $\text{pH} = 10$. Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes à l'équilibre chimique ainsi que la valeur du potentiel de Nernst. On utilisera le diagramme pour prévoir qualitativement la composition du système.

Correction de l'exercice 1

On a : $\text{Cl}_2(0)$; $\text{ClO}_4^- (+VII)$; $\text{Cl}^- (-I)$; $\text{HOCl} (+I)$; $\text{ClO}_3^- (+V)$; $\text{ClO}^- (+I)$; $\text{Mn}(0)$; $\text{MnO}_2 (+IV)$; $\text{MnO}_4^{2-} (+VI)$; $\text{Mn}^{3+} (+III)$; $\text{Mn}_2\text{O}_3 (+III)$; $\text{Mn}(\text{OH})_3 (+III)$; $\text{Mn}^{2+} (+II)$; $\text{MnO}_4^- (+VII)$.

Correction de l'exercice 2

On donne ici les équations équilibrées en milieu acide. Les équations en milieu basique s'obtiennent en rajoutant 1 OH^- dans chaque membre de l'équation par H_3O^+ .

**Correction de l'exercice 3**

1. On a la $\frac{1}{2}$ -réaction : $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ et donc $E = E^\circ(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})) - 0,06 \log([\text{Cl}^-]/c^\circ)$.

La solution étant saturée en chlorure d'argent, on a $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = c^\circ \sqrt{K_s}$. On obtient finalement : $E \approx 0,51\text{V}$.

2. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et donc $E = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 0,03 \log([\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2) \approx 0,13\text{V}$.

3. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{CN}^-$ et donc $E = E^\circ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}(\text{s})) + 0,06 \log([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/[\text{CN}^-]^2) = -0,38\text{V}$.

4. $\text{CO}_2(\text{g}) + e^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ et donc $E = E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 0,06 \log \frac{P(\text{CO}_2(\text{g}))h}{P_0 \sqrt{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})]}}$.

Comme $\text{pH} = \text{p}K_a - 1,2$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est l'espèce prédominante et on obtient $E = -0,46\text{V}$.

5. $\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{SO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$ et donc $E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{g})) + 0,03 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]h^4 P_0}{P(\text{SO}_2(\text{g}))c^\circ}$. On obtient $E = 0,15\text{V}$.

Correction de l'exercice 4

1. HNO_2 est à la fois réducteur et oxydant. Il peut donc réagir sur lui-même pour donner NO et NO_3^- .

2. On cherche la constante de la réaction : $3\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+$. On a :

$$(1) \quad \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{\frac{2E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2(\text{aq}))}{0,06}}$$

$$(2) \quad \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^- = \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \quad K'_{1/2} = 10^{\frac{2E^\circ(\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}(\text{g}))}{0,06}}$$

$$(2) - (1) \quad 3\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K = K'_{1/2}/K_{1/2}$$

On a donc : $K = 10^{2(0,98-0,94)/0,06} = 10^{1,33}$.

3. Les ions nitrite NO_2^- sont la base conjuguée de HNO_2 , ils seront donc présents dans une solution de HNO_2 . On a les équations :

$$(1) \quad \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{2E_1^\circ/0,06}$$

$$(2) \quad \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{2E_2^\circ/0,06}$$

$$(3) \quad \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K = 10^{-\text{p}K_a}$$

On constate que (2) = (1) + (3), soit : $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = E_1^\circ - 0,03\text{p}K_a = 0,844\text{V}$.

Correction de l'exercice 5

On a les $\frac{1}{2}$ -équations :

1.

$$(1) \quad 4\text{H}^+ + 3e^- + \text{MnO}_4^- = \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{3E_1^\circ/0,06}$$

$$(2) \quad \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{2E_2^\circ/0,06}$$

$$(3) \quad 8\text{H}^+ + 5e^- + \text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad K_{1/2} = 10^{5E_3^\circ/0,06}$$

On a alors (3) = (1) + (2), soit $5E_3^\circ = 3E_1^\circ + 2E_2^\circ$ et donc $E_3^\circ = 1,51\text{V}$.

$$2. \quad \frac{2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+}{0,05 - 2x_V(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0,05 - 3x_V(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 5x_V \quad \text{fixé à } 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La constante de cette réaction vaut $K = 10^{6(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} = 10^{47}$: on va la considérer totale. L'espèce limitante est alors Mn^{2+} et on a à la fin de la réaction : $x_V = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $[\text{MnO}_4^-] = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$[\text{Mn}^{2+}] = 3 \sqrt{\frac{h^4 c^5}{K[\text{MnO}_4^-]^2}} = 3,3 \cdot 10^{-15} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La quantité de $\text{MnO}_2(\text{s})$ formé vaut alors : $20 \cdot 10^{-3} \times 5 \times 1,67 \cdot 10^{-2} \approx 1,67 \cdot 10^{-3} \text{mol}$, soit une masse de 0,146g.

Correction de l'exercice 6

1. Les potentiels d'électrode de chaque demi-pile (notées 1 et 2) valent respectivement :

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} \approx E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,018$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} \approx E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,018$$

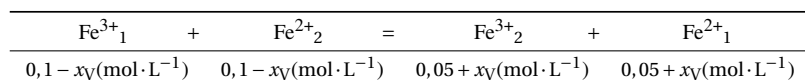
Le pôle + (la cathode, lieu de la réduction) est donc la demi-pile 1 et la force électromotrice vaut : $0,12 \log(2) = 0,036\text{V}$. Les électrons circuleront de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1.

2. Le fonctionnement de la pile est décrit par le bilan : $\text{Fe}_1^{3+} + \text{Fe}_2^{2+} = \text{Fe}_2^{3+} + \text{Fe}_1^{2+}$. Sa constante d'équilibre vaut trivialement 1. À l'équilibre, $[\text{Fe}^{3+}]_2/[\text{Fe}^{2+}]_2 = [\text{Fe}^{3+}]_1/[\text{Fe}^{2+}]_1$. Ici on aura donc : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,075 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans chaque demi-pile. La réduction d'un ion Fe^{3+} en Fe^{2+} s'effectuant par l'échange d'un seul électron, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{final}} - [\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{final}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}} = c = 0,025 \text{mol}$ d'électrons par litre de solution. Ceci correspond à une charge $Q = c \mathcal{F} V_0 = 1,21 \cdot 10^2 \text{C}$.

3. En considérant que la tension reste égale à $E_1 - E_2$ pendant toute la décharge, on aurait une énergie totale de $(E_1 - E_2)Q = 4J$. Bien sûr l'énergie effectivement libérée sera moindre puisque la tension est toujours inférieure à la force électromotrice dès que la pile débite et ce d'autant plus que la pile se décharge.

4. À l'équilibre, la différence des potentiels d'électrode E_2 et E_1 devra être égale à $U = V_2 - V_1$ pour qu'aucun courant ne circule plus.

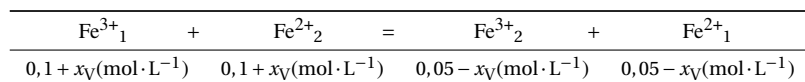
Cas $U = 1,5V$ Initialement $E_2 - E_1 = -0,036V$. On doit donc augmenter E_2 et diminuer E_1 . On observe donc une oxydation en 2 et une réduction en 1, comme précédemment, en poursuivant cette fois la réaction au-delà de 0V. On peut établir le bilan :



À l'équilibre, on aura donc : $\frac{0,05+x_V}{0,1-x_V} = 10^{1,5/0,12} \approx 3,16 \cdot 10^{12}$. La réaction sera donc totale et on aura $[Fe^{2+}]_1 = [Fe^{3+}]_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[Fe^{2+}]_2 = [Fe^{2+}]_1 = 0,15/10^{1,5/0,12} \approx 4,74 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Cas $U = 1,5V$ On doit maintenant diminuer E_2 et augmenter E_1 . On observe donc une oxydation en 1 et une réduction en 2. Le générateur impose maintenant à la réaction de se produire en sens inverse de son évolution spontanée : on réalise une *électrolyse de la solution*.

Le bilan est maintenant :



On aura maintenant à l'équilibre : $\frac{0,1+x_V}{0,05-x_V} = 10^{1,5/0,12} \approx 3,16 \cdot 10^{12}$. La réaction sera à nouveau totale et on aura $[Fe^{2+}]_2 = [Fe^{3+}]_1 = 0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[Fe^{2+}]_1 = [Fe^{2+}]_2 = 0,15/10^{1,5/0,12} \approx 4,74 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Correction de l'exercice 7

- On a besoin d'une électrode de platine plongée dans la solution, qui mesurera le potentiel de Nernst des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+} . Il faut également une électrode de référence (par exemple ECS) qu'on plongera dans la solution pour assurer le contact électrique.
- Les potentiels standard des couples du fer et de l'étain sont très différents ($\Delta E \geq 0,6$). La réaction $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ sera donc totale. Le volume d'équivalence V_{eq} vaut $V_{eq} = 2c_0V_0/c = 10 \text{ mL}$. À $V = 5 \text{ mL}$,

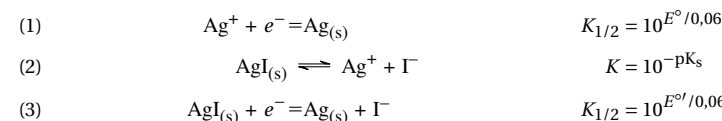
	$2Fe^{3+}$	+	Sn^{2+}	=	Sn^{4+}	+	$2Fe^{2+}$
avant l'équivalence	≈ 0		$c_0V_0 - cV/2$		$cV/2$		cV
après l'équivalence	$cV - 2c_0V_0$		≈ 0		c_0V_0		$2c_0V_0$

on utilise l'expression du potentiel de Nernst de l'étain pour obtenir : $e = E(Sn^{4+}/Sn^{2+}) - E_{ref} = E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{x}{1-x}$, avec $x = V/V_{eq}$. On obtient : $e = -0,11V$. Après l'équivalence $x > 1$, on obtient, en utilisant cette fois le couple associé au fer : $e = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log(x-1)$, soit pour $V = 15 \text{ mL}$ ($x = 1,5$) : $e = 0,51V$ et pour $V = 20 \text{ mL}$ ($x = 2$), $e = 0,53V$. À l'équivalence, on utilise le fait que les réactifs ayant été introduits en proportion stœchiométriques, on a $[Fe^{3+}] = 2[Sn^{2+}]$ et $[Fe^{2+}] = 2[Sn^{4+}]$ pour déterminer que $3E = E^\circ(Fe) + 2E^\circ(Sn)$, soit $e = 0,10V$.

3. La frontière des zones de prédominance des formes oxydante et réductrice d'un indicateur coloré doit être proche du potentiel de la solution à l'équivalence (0,34 V ici). Le rouge neutre convient donc ici.

Correction de l'exercice 8

Les équations et $1/2$ -équations intervenant sont :



On remarque que (3) = (1) + (2), soit $E^\circ = E^\circ - 0,06pK_s = -0,12V$. On observe bien que la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard en rendant l'oxydant moins disponible.

On obtient de la même manière (les seules différences sont ici les nombres d'électrons intervenant dans la demi-équation) : $E^\circ(PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}) \approx E^\circ(Pb^{2+}/Pb_{(s)}) - 0,03pK_s(PbSO_{4(s)}) = -0,36V$, $E^\circ([FeY]^{2-}/Fe_{(s)}) \approx E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) - 0,03pK_d([FeY]^{2-}) = -0,87V$ et $E^\circ([HgI_4]^{2-}/Hg_{(l)}) \approx E^\circ(Hg^{2+}/Hg_{(l)}) - 0,03pK_d([HgI_4]^{2-}) = -0,06V$.

Correction de l'exercice 9

1. Les potentiels des compartiments 1 et 2 peuvent s'écrire :

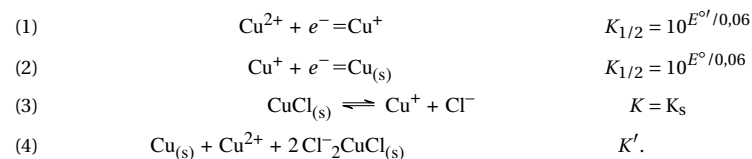
$$E_1 = E^\circ(Ag + / Ag_{(s)}) + 0,06 \log [Ag^+]_1 / c^\circ \quad E_2 = E^\circ(Ag + / Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_2 / c^\circ.$$

En l'absence des ions CN^- , on aura donc $U = E_2 - E_1 = 0,06 \log \frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} = 0,06V$, la cathode étant l'électrode 2.

- La complexation des ions $Ag(I)$ par les ions cyanure CN^- va encore diminuer leur concentration et donc diminuer E_1 par rapport à la valeur précédente : la complexation de l'oxydant en diminue le pouvoir oxydant. La cathode est toujours la borne 2 et on aura $U = E_2 - E_1 = 0,06 \log [Ag^+]_2 / [Ag^+]_1 > 0,06V$.
- On a $\frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} = 10^{1,08/0,06} = 10^{18}$ et donc $[Ag^+]_1 = 4 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot L^{-1} \ll 0,004 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On peut considérer que tous les ions $Ag_{(l)}$ sont complexés : $[Ag(CN)_2^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et donc $[CN^-] = 0,032 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On en déduit : $K_d = [Ag^+][CN^-]^2 / ([Ag(CN)_2^-]c^\circ) = 10^{-20}$.

Correction de l'exercice 10

- Les domaines de prédominance de Cu^+ sont disjoints. On s'attend donc à voir se produire la réaction $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu_{(s)}$. En posant $E_1^\circ = E^\circ(Cu^+/Cu_{(s)})$ et $E_2^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+)$, sa constante vaut : $K_{dismut} = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} \approx 10^{5,8}$. On pourra dans la grande majorité des cas considérer qu'il se dismute totalement.
- On a :



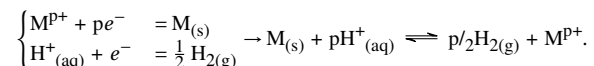
On remarque que (4) = (1) - (2) - 2 × (3) donc $K' = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} / K_s^2 = 10^{8,17}$. On a le tableau d'avancement :

$\text{Cu}_{(s)}$	+	Cu^{2+}	+	2Cl^-	=	$2 \text{CuCl}_{(s)}$
excès		$c(1 - \tau)$		$(2c - 2\tau)^2$		$2c\tau$

À l'équilibre, on aura donc : $K = c^{\circ 3} / (4c^3(1 - \tau)^3)$, soit $1 - \tau \approx 1,25 \cdot 10^{-2}$. L'ion Cu^{2+} a été transformé à 98,7%. On a alors : $[\text{Cu}^{2+}] \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^+] = c^{\circ 2} K_s / [\text{Cl}^-] \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'essentiel des atomes de cuivre est bien au degré d'oxydation +I, sous la forme $\text{CuCl}_{(s)}$.

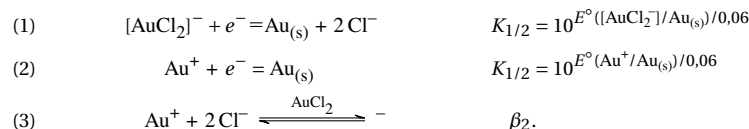
Correction de l'exercice 11

- Il s'agit du couple ($\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$) dont le potentiel standard est nul par définition.
-



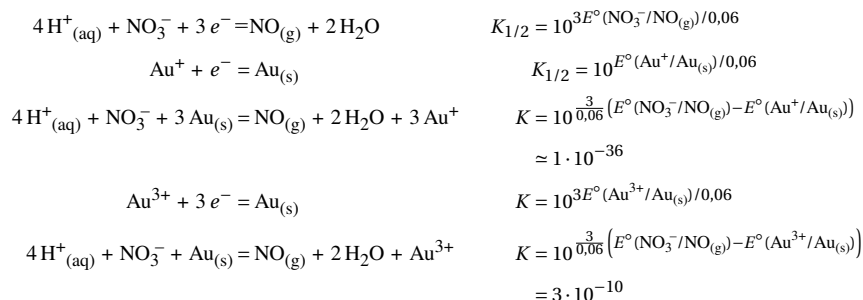
On en déduit : $K(T) = 10^{p(E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) - E^\circ(\text{M}^{\text{P}^+}/\text{M}_{(s)}))/0,06}$. La constante de cette réaction sera supérieure à 1 si $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) > E^\circ(\text{M}^{\text{P}^+}/\text{M}_{(s)})$, soit $E^\circ(\text{M}^{\text{P}^+}/\text{M}_{(s)}) < 0$.

- (a) Les potentiels standard des couples Au^{3+}/Au et Au^+/ Au étant très supérieurs à 0, leur oxydation par H^+ sera très inefficace. En revanche, leur forme oxydée est susceptible de complexer avec les ions chlorure, diminuant leur pouvoir oxydant. On peut ainsi espérer que les potentiels des couples $[\text{AuCl}_2]^-/\text{Au}_{(s)}$ et/ou $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}_{(s)}$ seront négatifs. On les détermine selon :



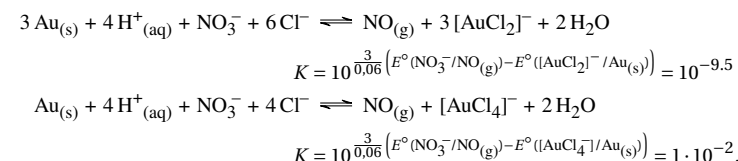
On remarque que (1) = (2) - (3). On en déduit $E^\circ([\text{AuCl}_2]^-/\text{Au}_{(s)}) = E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}_{(s)}) - 0,06 \log(\beta_2) = 1,15 \text{ V}$. On établit de la même manière : $E^\circ([\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}_{(s)}) = E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}_{(s)}) - 0,02 \log(\beta_4) = 1,00 \text{ V}$. La constante de l'oxydation de Au en $[\text{AuCl}_2]^-$ est alors $K_1 \approx 8 \cdot 10^{-20}$ et celle de $[\text{AuCl}_4]^-$ est $K_{III} \approx 10^{-50}$. Ces constantes sont bien trop faibles pour que la réaction soit envisageable.

- On peut maintenant envisager l'oxydation par NO_3^- de potentiel standard 0,96V. Néanmoins, ce sont les oxydes non complexés qu'on formera ici.



Les constantes de réaction seront donc encore une fois trop faibles pour envisager la réaction.

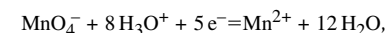
- Dans ce dernier cas, on peut espérer oxyder, par NO_3^- , l'or en ses oxydes complexés selon les réactions :



Cette dernière réaction devient envisageable : elle peut être rendue quantitative en utilisant un grand excès d'acides nitrique et chlorhydrique, en éliminant le monoxyde d'azote formé...

Correction de l'exercice 12

- La demi-équation électronique est :



la formule de Nernst donne alors :

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \text{soit : } E = 1,51 - 0,096 \text{ pH},$$

sur la frontière où les concentrations de MnO_4^- et Mn^{2+} sont égales.

- La frontière du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à pour équation $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$. À $\text{pH} = 0$, et jusqu'à $\text{pH} = 7,8$ les espèces MnO_4^- et H_2O ont des domaines disjoints : MnO_4^- donc oxyde donc l'eau et n'est pas stable. Il s'agit cependant d'une instabilité thermodynamique. Cette réaction est en fait très lente pour des raisons cinétiques, ce qui explique qu'on puisse conserver des solutions aqueuses de permanganate de potassium, dans des flacons teintés pour éviter l'accélération de la réaction par la lumière.

Correction de l'exercice 13

1. On a les espèces suivantes :

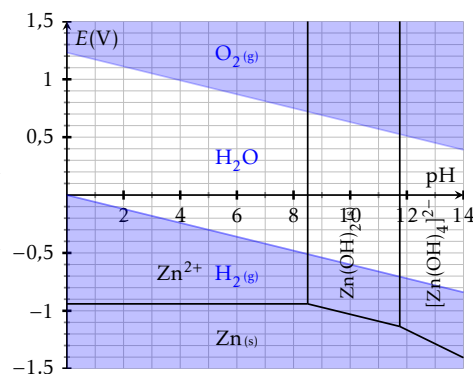
no	pH croissant
II	Zn^{2+} $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$
0	$\text{Zn}_{(s)}$

Frontières verticales • $\text{Zn(OH)}_{2(s)}/\text{Zn}^{2+}$. À la frontière, on a $[\text{Zn}^{2+}] = c$ et le produit de solubilité $K_s(\text{Zn(OH)}_{2(s)})$ donne $c \times [\text{OH}^-]^2 = K_s$ à la frontière, soit $\text{pH} = 8,5$.

- $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}/\text{Zn(OH)}_{2(s)}$. À la frontière, on a $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = c$ et présence du précipité $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$. On considère donc l'équilibre : $\text{Zn(OH)}_{2(s)} + 2 \text{OH}^- \xrightleftharpoons{\text{Zn(OH)}_4} 2^-$ de constante $K = \beta K_s$. Quand $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = c$, on a donc : $K_s \beta = c/[\text{OH}^-]^2$, dont on déduit $\text{pH} = 11,75$.

Frontières horizontales/obliques • $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}_{(s)}$, soit $E = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \log c = -0,94 \text{ V}$.

- $\text{Zn(OH)}_{2(s)} + 2e^- = \text{Zn}_{(s)} + 2 \text{OH}^-$ soit : $E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_{2(s)}/\text{Zn}_{(s)}) - 0,06 \log[\text{OH}^-]$. La pente est donc en $-0,06 \text{ pH}$ et on détermine l'ordonnée à l'origine par continuité en $\text{pH} = 8,5$. On obtient : $E = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$.
- $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn}_{(s)} + 4 \text{OH}^-$ soit : $E = E^\circ([\text{Zn(OH)}_4]^{2-}/\text{Zn}_{(s)}) + 0,03 \log(c/[\text{OH}^-]^4)$. La pente est donc en $-0,12 \text{ pH}$ et on détermine l'ordonnée à l'origine par continuité en $\text{pH} = 11,75$. On obtient : $E = 0,275 - 0,12 \text{ pH}$.



2. En superposant le diagramme de l'eau, on constate que $\text{Zn}_{(s)}$ et H_2O n'ont pas de domaine commun. Le zinc métallique est donc thermodynamiquement instable dans l'eau qui l'oxyde en Zn(II) . Néanmoins, la couche d'oxyde qui se forme est compacte et protège le reste du métal de l'oxydation. On dit que le zinc est « passivé ».

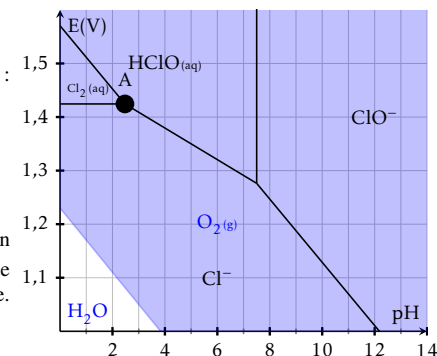
Correction de l'exercice 14

1.

On a les espèces suivantes :

no	pH croissant
I b	$\text{HClO}_{(aq)}$ ClO^-
0	$\text{Cl}_{2(aq)}$ dismutation
-I	Cl^-

2. $\text{Cl}_{2(aq)}$ se dismute pour $\text{pH} \geq \text{pH}_A$ selon $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{ClO}^- + \text{H}^+$ et n'existe donc en solution aqueuse qu'en solution très acide.



3. Les domaines de H_2O et HClO/ClO^- sont disjoints : l'eau de Javel n'est donc pas stable thermodynamiquement. La réaction $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + \text{H}^+$ est cependant très lente et on pourra conserver l'eau de Javel à l'abri de la lumière pendant plusieurs années.
4. En milieu acide les domaines de HClO et de Cl^- (apporté par le chlorure de sodium) sont disjoints : ils réagiront selon la réaction de médiamutation : $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$. La production de $\text{Cl}_{2(aq)}$ s'accompagnera aussi d'un dégagement de $\text{Cl}_{2(g)}$ très toxique. Il faut donc ne jamais mélanger de l'eau de Javel avec un acide.

Correction de l'exercice 15

1. On déduit le potentiel de la formule de Nernst de la demi équation redox :

$$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- = 3 \text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \left(h^2 \sqrt{P_{\text{O}_{2(g)}}} \right)$$

$$= E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log(P_{\text{O}_{2(g)}})$$

Pour la pression partielle de $\text{O}_{2(g)}$ dans l'air, on calcule : $E = 0,80 \text{ V}$.

2. On a cette fois-ci :

$$\text{H}_3\text{O}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) + 0,06 \log \frac{h}{\sqrt{P_{\text{H}_{2(g)}}}}$$

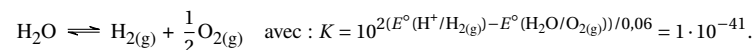
$$= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \log P_{\text{H}_{2(g)}}$$

On calcule donc :

$$P_{\text{H}_{2(g)}}/P^\circ = 10^{-E/0,03-2\text{pH}} = 2,2 \cdot 10^{-41}$$

Une valeur aussi faible n'a bien évidemment aucun sens (elle correspond, pour un gaz parfait à 25°C , à $4 \cdot 10^{-19}$ molécules par litre...) : il n'y a pratiquement pas de dihydrogène dans l'air à l'équilibre.

3. On écrit la réaction de décomposition de l'eau, dont on note K la constante.



En fixant la pression partielle en $\text{O}_{2(\text{g})}$ à $P_{\text{O}_{2(\text{g})}} = 0,2 \text{ bar}$, on retrouve à l'équilibre :

$$P_{\text{H}_{2(\text{g})}}/P^\circ = \frac{K}{\sqrt{P_{\text{O}_{2(\text{g})}}/P^\circ}} = 2,2 \cdot 10^{-41}.$$

Correction de l'exercice 16

1. • En l'absence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$, on envisage l'équilibre entre Fe^{3+} et Fe^{2+} , et le potentiel de Nernst s'écrit :

$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \quad E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

On aura $E \leq E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ pour $[\text{Fe}^{3+}] \leq [\text{Fe}^{2+}]$. Cette interprétation suppose qu'on n'a pas de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ dans la solution puisque son domaine de prédominance est disjoint de celui de Fe^{3+} : ils réagissent ensemble totalement jusqu'à une disparition totale de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ou quasi-totale de Fe^{3+} .

• Si on considère la présence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ la remarque précédente interdit qu'il y ait du Fe^{3+} en quantité non négligeable. On considère donc le potentiel de Nernst suivant :

$$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}_{(\text{s})} \quad E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}].$$

Pour $E \geq -0,50 \text{ V}$, frontière correspondant à $[\text{Fe}^{2+}] = c$, on a alors $[\text{Fe}^{2+}] \geq c$. On calcule en particulier pour $E = 0 \text{ V}$:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c} = 10^{\frac{0,5}{0,03}} = 4,6 \cdot 10^{16},$$

clairement irréaliste...

2. Les autres zones peuvent être interprétées comme suit :

zone de Fe^{3+} : seuls Fe^{3+} et Fe^{2+} sont présents, avec $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$, d'autant plus que E est supérieur à $0,77 \text{ V}$.

zone de Fe^{2+} ; $\text{pH} \leq 2$: seuls Fe^{3+} et Fe^{2+} sont présents, avec $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$, d'autant plus que E est inférieur à $0,77 \text{ V}$.

zone de Fe^{2+} ; $2 \leq \text{pH} < 7,5$: seuls Fe^{2+} et Fe^{3+} sont présents avec $[\text{Fe}^{2+}] < [\text{Fe}^{3+}]$. On doit de plus avoir $[\text{Fe}^{3+}] < c$ car pour $[\text{Fe}^{3+}] = c$, la concentration en Fe^{3+} est suffisante pour provoquer la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

zone de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$; $\text{pH} \leq 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, Fe^{2+} et Fe^{3+} sont présents, avec $[\text{Fe}^{2+}] \leq [\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}] \leq c$.

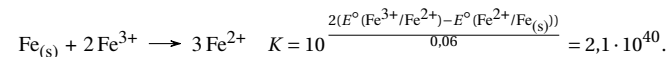
zone de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$; $\text{pH} \geq 7,5$: sont présents $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, Fe^{3+} et Fe^{2+} . On a $[\text{Fe}^{3+}] \leq c$ et $[\text{Fe}^{2+}] < [\text{Fe}^{3+}]$.

zone de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$: sont présents $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, Fe^{2+} à une concentration inférieure à c et Fe^{3+} à une concentration inférieure à celle de Fe^{2+} .

zone de $\text{Fe}_{(\text{s})}$: sont présents $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et éventuellement Fe^{2+} à une concentration inférieure à c .

Notons en particulier que deux espèces solides ne peuvent coexister que sur la frontière qui les sépare.

3. Les espèces $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et Fe^{3+} ont des domaines disjoints, elles réagissent donc selon la réaction :



Cette valeur assure que la réaction est totale et on aura donc à l'équilibre :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{3c}{2} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^{3/2}}{\sqrt{K}} = \frac{(3c/2)^{3/2}}{\sqrt{K}} = 1,3 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On calcule ensuite le potentiel :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -0,48 \text{ V},$$

sur la frontière.

On aurait également pu calculer dans l'autre sens. Puisque $\text{Fe}_{(\text{s})}$ coexiste avec Fe^{2+} à la concentration c , on a $E = -0,5 \text{ V}$ et en déduire :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] 10^{\frac{E - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,06}}.$$

On n'a pas à envisager la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ puisqu'on sait qu'il n'apparaît que pour $\text{pH} \geq 7,5$ pour cette concentration.

4. On peut supposer que pour cette valeur du pH, la solution est saturée en $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. Comme de plus on a coexistence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, le potentiel est fixé à la valeur de la frontière pour $\text{pH} = 10$, soit $E \approx -0,65 \text{ V}$.

Assurons nous de la validité de l'hypothèse. On peut, puisque la solution est supposée saturée en $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, calculer la concentration :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})})}{[\text{OH}^-]^2} = 10^{-7,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme cette valeur est inférieure à la quantité de FeII qui peut être formée par réaction entre les FeIII et les Fe0 , l'hypothèse est vérifiée.

On peut calculer la concentration en Fe^{3+} à l'aide du potentiel de Nernst du couple $(\text{Fe}_3/2\text{Fe}^{2+})$ mais elle est évidemment infiniment faible.