

PARTIE I Chimie du fer et du cyanure en solution

Questions préalables :

- Quel est le lien entre l'activité et la concentration d'une espèce chimique en solution ? Dans quel cas peut-on assimiler l'un à l'autre ?
 - Dans quels cas l'activité d'une espèce chimique est égale à 1 ?
- Qu'est-ce qu'une électrode de référence ? Quelle utilité, en pratique ?
 - Décrire précisément l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH).
 - Citez une autre électrode de référence que l'ESH

1. 2 pts

2. 3 pts

1.a. $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_0}$ avec γ_i coefficient d'activité de l'espèce chimique (compris entre 0 et 1), c_i sa concentration, c_0 la concentration de référence, prise à 1 mol.L⁻¹.

Dans une solution idéale (très diluée), on peut considérer que $\gamma_i = 1$. On a alors $a_i = c_i$

1.b. l'activité d'une espèce chimique est égale à 1 si elle est dans son état standard :

- Solide pur dans sa forme allotropique stable
- Liquide pur
- Gaz pur considéré comme gaz parfait
- Solvant (considéré comme seul dans sa phase)
- Soluté à la concentration 1 mol.L⁻¹ dans une solution idéale.

2.a. Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel, connu, est fixe pendant la durée des expériences.

2b. L'ESH est une électrode de référence, dont le potentiel est pris, par convention, à 0,00 V dans les conditions standards.

Elle est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution considérée comme idéale de concentration en [H₃O⁺] prise 1 mol.L⁻¹ dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux à la pression P° = 1 bar considéré comme gaz parfait.

Il s'agit d'une électrode théorique, notamment parce qu'une solution de concentration en [H₃O⁺] de 1 mol.L⁻¹ ne peut pas être considérée comme idéale.

2c. On utilise couramment l'E.C.S. Electrode au Calomel Saturé (électrode de 2^{de} espèce, impliquant le couple redox Hg₂Cl₂/Hg)

I.1. Donner la définition d'un acide et d'une base de Brønsted. A quelle condition un acide peut-il être considéré comme fort dans l'eau ?

I.2. Comment qualifier les propriétés acides d'une part et basiques d'autre part du couple HCN/CN⁻ ?

I.1 1 pts

- Acide selon Brønsted : susceptible de céder un H⁺
- Base selon Brønsted : susceptible de capter un H⁺.
- Acide fort dans l'eau si on peut considérer comme totale sa réaction de dissociation dans l'eau. Son pK_a sera considéré comme inférieur à 0.

I.2 1 pts

Compte tenu de la valeur du pK_a du couple, compris entre 0 et 14, on peut dire que HCN est un acide faible dans l'eau et CN⁻ est une base faible dans l'eau.

I.3. En supposant qu'une espèce A est négligeable devant une espèce B dès que [A] < 10 [B], déterminer les domaines de pH de prédominance des ions H₃O⁺ et OH⁻. Ces domaines de pH permettront de négliger l'autoprotolyse de l'eau devant les autres réactions chimiques dans le cas d'une solution d'acide ou de base.

I.4. Calculer le nombre de moles n du sel KCN totalement soluble à dissoudre dans un litre d'eau pure pour obtenir une solution de pH = pK_a. Comment s'appelle une telle solution et quelles sont ses propriétés ?

I.5 On dissout à présent une quantité n₀ = 5.10⁻² mol de KCN dans un litre d'eau pure. Calculer le pH de la solution (solution S₀). Vérifier l'ensemble des approximations et donner les concentrations de tous les ions en solution ainsi que [HCN].

I.3 2 pts

On considère la réaction d'autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
K_e = 10⁻¹⁴ = [H₃O⁺][OH⁻] à 25°C

Donc on a [H₃O⁺] = [OH⁻] pour des concentrations égales à 10⁻⁷ mol.L⁻¹. D'où le diagramme de prédominance suivant :



Attention : on parle de prédominance dès qu'on passe la frontière.
Si [H₃O⁺] > 10 [OH⁻] ou [OH⁻] > 10 [H₃O⁺], on parle de **domaine de majorité**.

Pour établir les frontières :

- Domaine de majorité de H₃O⁺

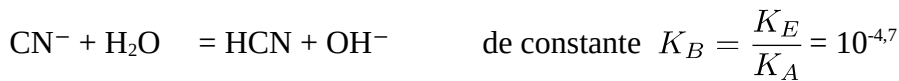
On considère [H₃O⁺] = 10 [OH⁻], d'où pK_e = pH + (pH + 1)

$$\text{Donc } pH = \frac{pK_e - 1}{2} = 6,5$$

- Idem, on trouve un pH frontière de 7,5 pour le domaine de majorité de OH⁻

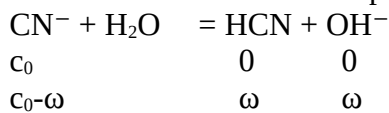
I.4 3 pts

Si on considère comme totale la dissolution de n moles de KCN dans 1 L d'eau, on peut définir comme réaction prépondérante la réaction des ions CN⁻ avec H₂O :



On souhaite que pH = pKa. En écrivant l'expression du Ka, on obtient immédiatement [CN⁻] = [HCN].
(on a également pOH = pK_B)

Un tableau d'avancement rapide nous donne



Donc c₀ = 2ω = 2 x [OH⁻] = 2 x 10^{-pOH} = 2 x K_B = 4,0 . 10⁻⁵ mol/L

donc **n = 4,0 . 10⁻⁵ mol**

(On peut négliger l'autoprotolyse de l'eau, compte tenu de la valeur du pH donné par l'énoncé.)

Une telle solution est une solution tampon : son pH est très peu sensible à l'ajout d'une base ou d'un acide (en quantité raisonnable), ou à la dilution.

I.5 3 pts

On considère que la réaction prépondérante est : CN⁻ + H₂O = HCN + OH⁻

À l'aide du tableau d'avancement vu dans la question précédente, on peut écrire :

$$K_B = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{\omega^2}{c_0 - \omega}$$

On fait l'hypothèse ω << c₀ (avancement de la réaction négligeable)

On en tire : pOH = $\frac{1}{2}(pK_B + pC_0)$ d'où pOH = 3, ce qui conduit à **pH = 14 - pOH = 11**

Vérification des hypothèses :

- pH > 7,5 : l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable
- ω = 10⁻³ mol.L⁻¹ << c₀ = 5.10⁻² mol.L⁻¹: avancement de la réaction bien négligeable .

On a donc :

$$[\text{OH}^-] = 1 . 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 . 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CN}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCN}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

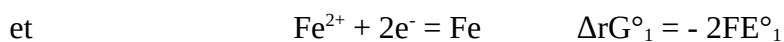
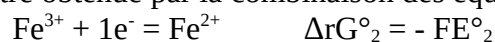
Dissolution du fer

I.6. Déterminer l'expression du potentiel standard d'oxydoréduction E°_5 du couple Fe^{3+}/Fe en fonction de E°_1 et E°_2 . On prendra comme résultat numérique $E^\circ_5 = -0,04 \text{ V}$.

I.6 1 pts

La 1/2 équation redox du couple Fe^{3+}/Fe est $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$ d'enthalpie libre standard ΔrG°_5

Cette équation peut être obtenue par la combinaison des équations suivantes :



On a donc $\Delta rG^\circ_5 = \Delta rG^\circ_1 + \Delta rG^\circ_2$ Ce qui se traduit par : $3E^\circ_5 = 2E^\circ_1 + E^\circ_2$

$$\text{donc } E^\circ_5 = \frac{2E^\circ_1 + E^\circ_2}{3}$$

Donc $E^\circ_5 = -0,037 \text{ V} \approx -0,04 \text{ V}$

I.7. Une attaque par l'acide chlorhydrique d'une quantité $n_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de fer métallique est réalisée en milieu aqueux. On obtient 1 litre d'une solution (S_1) jaune, de pH égal à 1, où le fer a été totalement dissous.

a) Calculer le pH d'apparition des précipités d'hydroxydes de fer(II) et de fer(III) pour une concentration en espèce soluble $C_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Compte-tenu des domaines d'existence de ces précipités, que peut-on conclure sur la nature de l'espèce soluble majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution (S_1) ?

b) Quelles réactions sont susceptibles de se produire lors de l'attaque du fer métallique par l'acide chlorhydrique (on écrira ces réactions pour une mole de fer) ? S'accompagnent-elles d'un dégagement gazeux ? Si oui, préciser sa nature.

c) On donne $0,44/0,03 = 14,7$. Calculer les grandeurs pK associées aux constantes d'équilibre des réactions précédentes. En déduire l'espèce aqueuse majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution (S_1).

I.7a 3 pts

- Réaction de dissolution d'un précipité d'hydroxyde de Fer (II) : $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_{S_1}$

Le précipité apparaît quand l'équilibre ci-dessus est atteint : donc : $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{S_1}$ avec $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}}$

Ce qui se traduit par : $pC_{Fe} + 2 pOH = pK_{s1}$ et donc $pH = 14 - \frac{pK_{s1} - pC_{Fe}}{2}$

Soit un pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_2$: **pH = 8**

- Réaction de dissolution d'un précipité d'hydroxyde de Fer (III) : $Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3OH^-$ K_{s1}

Le précipité apparaît quand l'équilibre ci-dessus est atteint : donc : $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{s2}$ avec $[Fe^{3+}] = C_{Fe}$

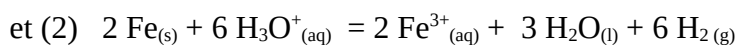
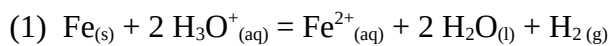
Ce qui se traduit par : $pC_{Fe} + 3 pOH = pK_{s2}$ et donc $pH = 14 - \frac{pK_{s2} - pC_{Fe}}{3}$

Soit un pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_3$: **pH = 2,3**

Pour un pH = 1, que ce soit pour le Fe (II) ou le Fe(III), on n'est pas dans les domaines d'existence des précipités. Les espèces issues de la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique seront donc soit Fe^{2+} soit Fe^{3+}

1.7b 1 pts

On a des réactions d'oxydoréduction entre le fer métallique $Fe(s)$ et l'eau qui sont possibles :



Ces deux réactions produisent du **dihydrogène gazeux**.

1.7c 3 pts

Equation (1) :

On peut écrire pour le potentiel d'une solution où cet équilibre est atteint les formules de Nernst suivantes :

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(H^+)}}{a_{(H_2)}} \quad \text{et également : } E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log(a_{(Fe^{2+})})$$

en soustrayant ces deux expressions, on obtient :

$$0 = E_1^0 - E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log(a_{(Fe^{2+})}) - \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(H^+)}}{a_{(H_2)}}$$

en introduisant K_1 la constante d'équilibre de la réaction (1), on obtient :

$$0 = E_1^0 - E_{H^+/H_2}^0 + 0,03 \log(K_1)$$

Comme $E_{(H^+/H_2)}^0 = 0,00$ V, on trouve : **$pK_1 = -14,7$**

Equation (2) :

On peut écrire pour le potentiel d'une solution où cet équilibre est atteint les formules de Nernst suivantes :

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(H^+)}}{a_{(H_2)}} \quad \text{et également : } E = E_5^0 + \frac{0,06}{3} \log(a_{(Fe^{3+})})$$

en soustrayant ces deux expressions, on obtient :

$$0 = E_5^0 - E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{3} \log(a_{(Fe^{3+})}) - \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(H^+)}}{a_{(H_2)}}$$

Soit en réduisant au même dénominateur :

$$0 = E_5^0 - E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{6} \log(a_{(Fe^{3+})}^2) - \frac{0,06}{6} \log \frac{a_{(H^+)}^6}{a_{(H_2)}^3}$$

en introduisant K_2 la constante d'équilibre de la réaction (2), on obtient :

$$0 = E_5^0 - E_{H^+/H_2}^0 + 0,01 \log(K_2)$$

Comme $E_{(H^+/H_2)}^0 = 0,00 \text{ V}$, on trouve : $pK_2 = -2$

La réaction (1) a une constante d'équilibre infiniment plus grande que la réaction (2). **Ce sont donc les ions Fe^{2+} qui sont formés par la réaction entre le fer et l'acide chlorhydrique.**

I.8. La solution (S_1) est portée à un pH de 11 sans variation de volume (solution (S_2)) et perd sa coloration. Que peut-on dire de la concentration totale en espèce soluble du fer dans cette solution (S_2) ? Sous quelle forme se trouve l'élément fer ?

I.8 3 pts

Pour pH = 11, on est dans le domaine d'existence du précipité $Fe(OH)_2$.

L'équilibre de précipitation est atteint, et la constante K_{s1} est vérifiée. Comme $[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ à ce pH, on a

$$K_{s1} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = [Fe^{2+}] \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Donc } [Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'essentiel du fer se trouve sous la forme d'un **précipité solide de hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$**

I.9 On ajoute progressivement à la solution précédente (S_2), la solution cyanhydrique (S_0) préparée au I.5. On obtient une solution (S_3) jaune de volume final égal à 2 litres, exempte de tout précipité.

a) Ecrire la réaction prépondérante qui se produit lors de ce mélange et calculer sa constante d'équilibre. Donner le nom de la nouvelle espèce soluble du fer formée (responsable de la coloration de la solution).

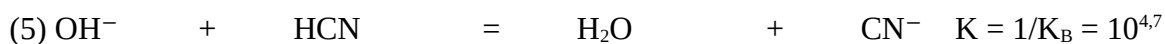
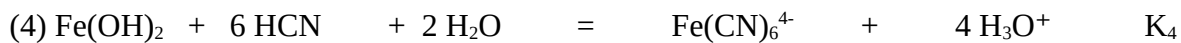
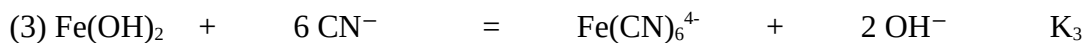
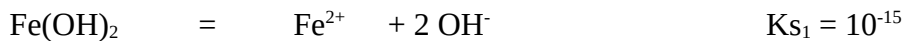
b) Déterminer le pH de la solution (S_3).

I.9a 2 pts

Bilan des espèces présentes dans la solution (S_3) à l'état initial :

- $[Fe^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (attention, on a doublé le volume !!)
- $n(Fe(OH)_2) = C_{Fe} \cdot V_{S_2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (les deux solutions sont à pH = 11)
- $[CN^-] = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[HCN] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Les réactions qui peuvent avoir lieu en solution :



Détermination de K_3

$$K_3 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}][OH^-]^2}{[CN^-]^6}, \text{ c'est-à-dire } K_3 = K_{S_1} \cdot \beta_1 = 10^9$$

Détermination de K_4

$$K_4 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}][H_3O^+]^4}{[HCN]^6}, \text{ c'est-à-dire :}$$

$$K_4 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6} \cdot [Fe^{2+}][OH^-]^2 \cdot \frac{[CN^-]^6[H_3O^+]^6}{[HCN]^6} \cdot \frac{1}{[OH^-]^2[H_3O^+]^2}$$

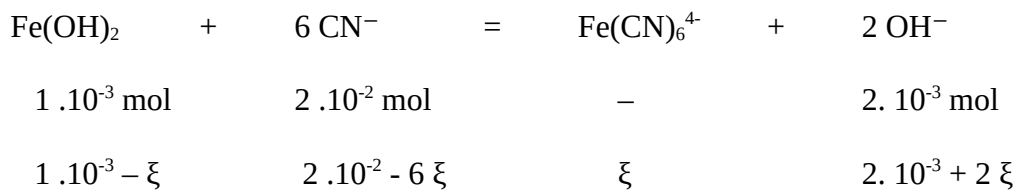
$$\text{C'est-à-dire : } K_4 = \beta_1 K_{S_1} K_A^6 K_e^{-2} = 10^{-18,8}$$

La réaction (3) est prédominante. La nouvelle espèce formée est le complexe $Fe(CN)_6^{4-}$, appelé **ion hexacyanoferrate (II)**

I.9b 3 pts

On considère tout d'abord la réaction (3), considérée comme prépondérante

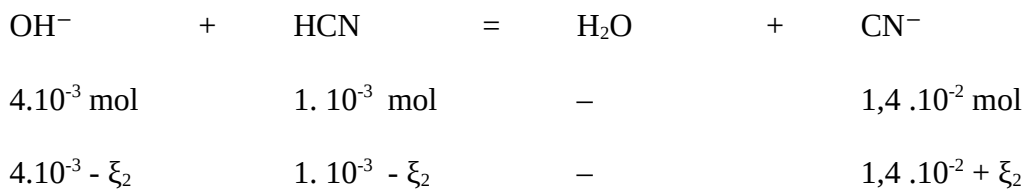
Tableau d'avancement :



Compte tenu de la valeur de la constante K_3 , on peut considérer que la réaction est totale.
Donc à l'état final : $\xi = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Tout le précipité a été consommé.



On considère maintenant la réaction entre HCN et OH^-



Malgré la grande constante de réaction, la présence d'une grande quantité de CN⁻ incite à la prudence, quant à la considération de cette réaction comme totale. On résoudra donc (numériquement) l'équation :

$$K_5 = \frac{[CN^-]}{[OH^-][HCN]} = \frac{1}{2\text{litres}} \cdot \frac{1,4 \cdot 10^{-2} + \xi_2}{(4 \cdot 10^{-3} - \xi_2)(1 \cdot 10^{-3} - \xi_2)}$$

Le solveur nous donne :

$$\xi_2 = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Donc [OH⁻] = 2,95.10⁻³ mol / 2 Litres = 1,5 .10⁻³ mol.L⁻¹ ce qui donne un **pH = 11,2**

Vérification des hypothèses

- L'équilibre de précipitation n'est plus à prendre en compte : **il n'y a plus de précipité.**
- [H₃O⁺] = 10^{-11,2} mol.L⁻¹ négligeable devant [HCN] : la réaction (4) ne change pas les concentrations.
- autoprotolyse de l'eau négligeable également compte tenu du pH.

I.10 Déterminer l'expression du potentiel standard E°₆ du couple Fe(CN)₆³⁻/ Fe(CN)₆⁴⁻. Calculer et commenter sa valeur.

I.10 2 pts

D'après la formule de Nernst, on a :

$$E = E_6^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} \right)$$

On a également (en appliquant la formule au couple Fe³⁺/Fe²⁺)

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe^{2+}][CN^-]^6} \right)$$

$$\text{Or } [Fe^{2+}][CN^-]^6 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{\beta_1} \text{ et } [Fe^{3+}][CN^-]^6 = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{\beta_2}$$

$$\text{Donc } E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{\beta_1 \cdot [Fe(CN)_6^{3-}]}{\beta_2 \cdot [Fe(CN)_6^{4-}]}$$

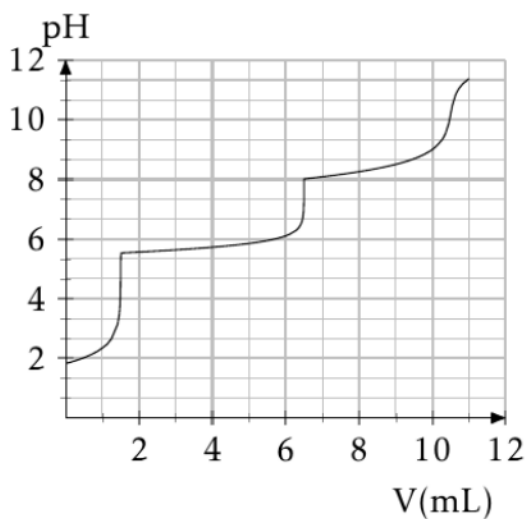
En identifiant les deux potentiels, on arrive à $E_6^0 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{\beta_1}{\beta_2}$

$$E_6^0 = 0,35 \text{ V}$$

La complexation a fait diminuer le potentiel du couple Fe(III)/Fe(II)

Partie II Dosage d'un mélange de cations en milieu acide

II.1. Identifier les différentes parties du graphe, et en déduire les concentrations C_1 , C_2 , et C_3 .



5 pts

1^{ère} partie : $V < 1,5 \text{ mL}$: dosage de l'acide nitrique (l'acide le plus fort) par la soude.

2^e partie $1,5 < V < 6,5 \text{ mL}$: Compte tenu de la constatation expérimentale précisée par l'énoncé, c'est d'abord l'ion cuivre (II) qui est dosé.

3^e partie : $V > 6,5 \text{ mL}$: dosage de l'ion argent (I).

1^{ère} équivalence : on a $C_1 \cdot V_0 = C_S \cdot V_{E1}$

Ce qui nous donne $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2^e équivalence : (réaction de dosage : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$)

$$2(C_2.V_0) = C_S.(V_{E2} - V_{E1})$$

$$\text{Ce qui nous donne : } C_2 = 2,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3^e équivalence : (réaction de dosage : $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag(OH)}$)

$$C_3.V_0 = C_S.(V_{E3} - V_{E2})$$

$$\text{Ce qui nous donne : } C_3 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

II.2 A partir de points bien choisis sur le graphe, déterminer K_{s1} et K_{s2} , les produits de solubilité des hydroxydes de cuivre et des hydroxydes d'argent.

4 pts

Les points anguleux correspondent à de l'apparition du précipité.

1^{er} point anguleux : $V = 1,5 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 5,5$

$$\text{Donc } K_s(\text{Cu(OH)}_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \text{ avec } [\text{Cu}^{2+}] = C_2 \cdot \frac{V_0}{V + V_0} = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-8,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s(\text{Cu(OH)}_2) = 2,17 \cdot 10^{-19}$$

2^e point anguleux : $\text{pH} = 8$

$$\text{Donc } K_s(\text{Ag(OH)}) = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] \text{ avec } [\text{Ag}^+] = C_3 \cdot \frac{V_0}{V + V_0} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s(\text{Ag(OH)}) = 2,42 \cdot 10^{-8}$$

II.3 Dans 10,0 mL de solution de nitrate de cuivre à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'hydroxyde d'argent, et on agite. Déterminer la composition finale du système, et son pH.

4 pts

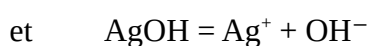
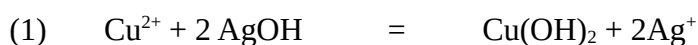
II.3

Espèces présentes à l'état initial :

$$\text{Cu}^{2+} : [\text{Cu}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Ag(OH)} : 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On considère donc les réactions suivantes :



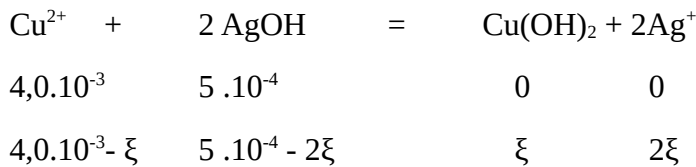
$$K_s(\text{AgOH}) = 2,42 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Constante de la réaction (1) : } K_1 = \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]} = \frac{K_s(AgOH)^2}{K_s(Cu(OH)_2)}$$

$$\text{Donc } K_1 = 2,7 \cdot 10^3$$

On considère donc (1) comme étant la réaction prépondérante

Tableau d'avancement (en quantité de matière)



Ce qui donne, en considérant que la réaction est totale ($\xi = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol)

$3,75 \cdot 10^{-3}$	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
----------------------	---	---------------------	-------------------

$$\text{D'où } [Cu^{2+}] = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

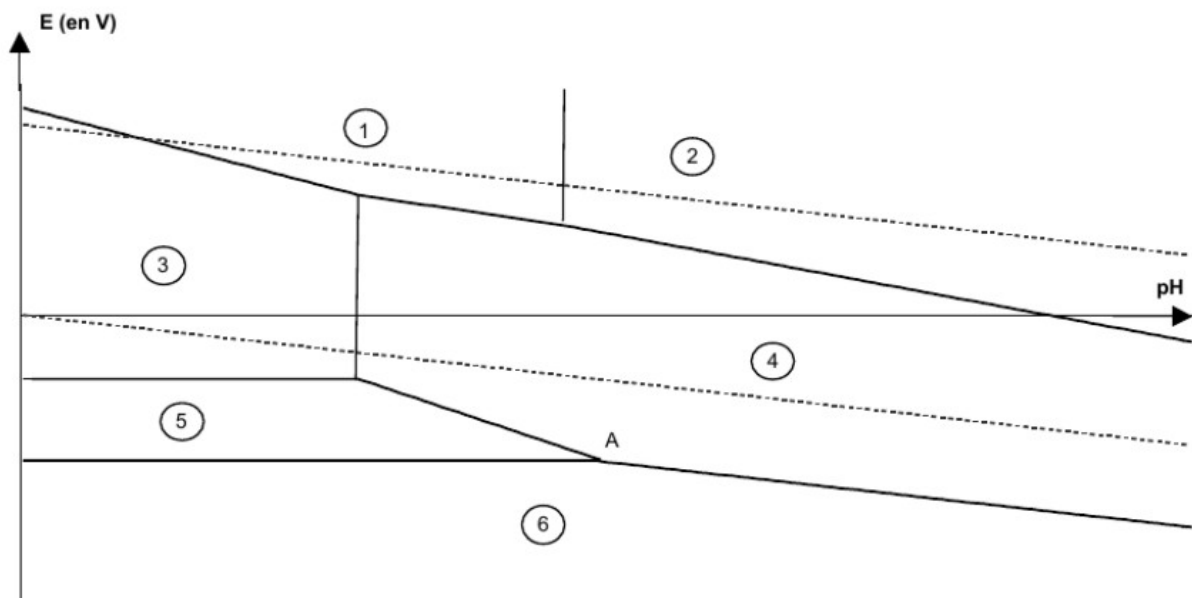
On détermine le pH grâce au $K_s(Cu(OH)_2)$ qui est atteint car le précipité existe dans la solution.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Cu^{2+}]}} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ soit un pH} = 5,4$$

On vérifie les hypothèses :

- Autoprotolyse de l'eau négligeable compte tenu du pH
- Le précipité $Ag(OH)$ n'existe pas : on est en dehors de sa zone d'existence. (pH trop acide) La réaction (1) est donc bien totale.

Partie III Diagramme E-pH du Chrome

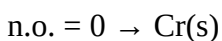


Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est fourni à la page suivante. Les espèces considérées sont $\text{Cr}_{(s)}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$. On y a superposé les droites correspondant aux deux couples de l'eau. Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

III.1. En justifiant votre raisonnement, attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

III.1 4 pts

Pour établir les domaines, on va devoir classer les espèces par n.o., ainsi que regarder, pour un n.o. donné, les relations acide-base entre elles.



Pour le n.o. + III : On a $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$ donc l'espèce stable en milieu basique est $\text{Cr}(\text{OH})_3$

pour le n.o. + VI : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ donc l'espèce stable en milieu acide est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

On en tire pour le diagramme :

Domaine 1 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Domaine 2 : CrO_4^{2-}

Domaine 3: Cr^{3+}

Domaine 4 : $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Domaine 5 : Cr^{2+}

Domaine 6 : $\text{Cr}_{(s)}$

III.2 Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.

III.3 A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et Cr^{2+} .

III.4. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et CrO_4^{2-} . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

III.2 2 pts

On a l'équation $\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ de constante $K_s = 10^{-31}$

à la frontière, on considère que $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Donc $[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{Cr}^{3+}]}\right)^{\frac{1}{3}}$ ce qui donne $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où une équation pour ce segment vertical : **pH = 4**

III.3 3 pts

Frontière $\text{Cr}(\text{OH})_3 / \text{Cr}^{2+}$

Formule de Nernst pour le couple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$:

$$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

On peut écrire alors :

$$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Cr}^{2+}]K_e^3} \text{ ce qui revient à :}$$

$$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{K_s[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Cr}^{2+}]K_e^3}$$

ou encore :

$$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{K_s}{C_{\text{ref}} K_e^3} - 0,18 \text{pH}$$

Une application numérique donne **E = 0,31 - 0,18 pH**

III.4 2 pts

Frontière $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3$

La demi équation redox est : $\text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

La formule de Nernst s'écrira donc :

$$E = E_{\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3}^0 + \frac{0,06}{3} \log([\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^5)$$

Ce qui se traduit par

$$E = E_{\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3}^0 + \frac{0,06}{3} \log(C_{ref}) - 0,10\text{pH}$$

la pente est – 0,10

III.5. Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Écrire la réaction correspondante.

III.6 On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme E-pH.

III.7 Écrire la réaction du dichromate de potassium $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur l'eau. À quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ? En pratique, on utilise parfois au laboratoire des solutions qui n'obéissent pas à cette condition ; expliquez pourquoi ceci est possible.

III.5 1 pts

Lorsqu'on augmente le pH, plus aucune espèce de Chrome (II) n'est stable. On a **dismutation** de Cr^{2+} en $\text{Cr}(\text{s})$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



III.6 1 pts

On peut voir sur les diagrammes que les domaines d'existence du $\text{Cr}(\text{s})$ et de l'eau sont disjoints. Pour un $\text{pH} < 4$ il y a corrosion du chrome par l'eau. Pour un $\text{pH} > 4$, l'eau réagit avec le chrome pour donner $\text{Cr}(\text{OH})_3$, qui forme une couche protectrice à la surface du métal, qui est ainsi protégé.

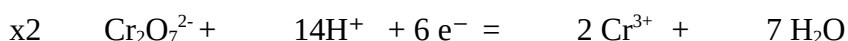
On a passivation du métal

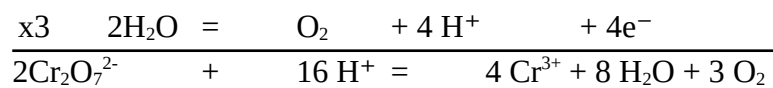
III.7 2 pts

Au delà d'un pH environ égal à 1,5 (graphiquement), les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont stables thermodynamiquement dans l'eau (domaines de stabilité conjoint d'après le diagramme E-pH)

En pH très acide, l'eau a un domaine disjoint avec celui des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

On peut donc écrire la réaction d'oxydoréduction suivante :





Il existe néanmoins une stabilité cinétique du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu très acide : les réactions avec l'eau sont infiniment lentes pour des potentiels allant de -2 à + 1,8 V environ pour un pH = 0, ce qui permet la stabilité des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ même à pH très acide.

- FIN -