

Exercice 1

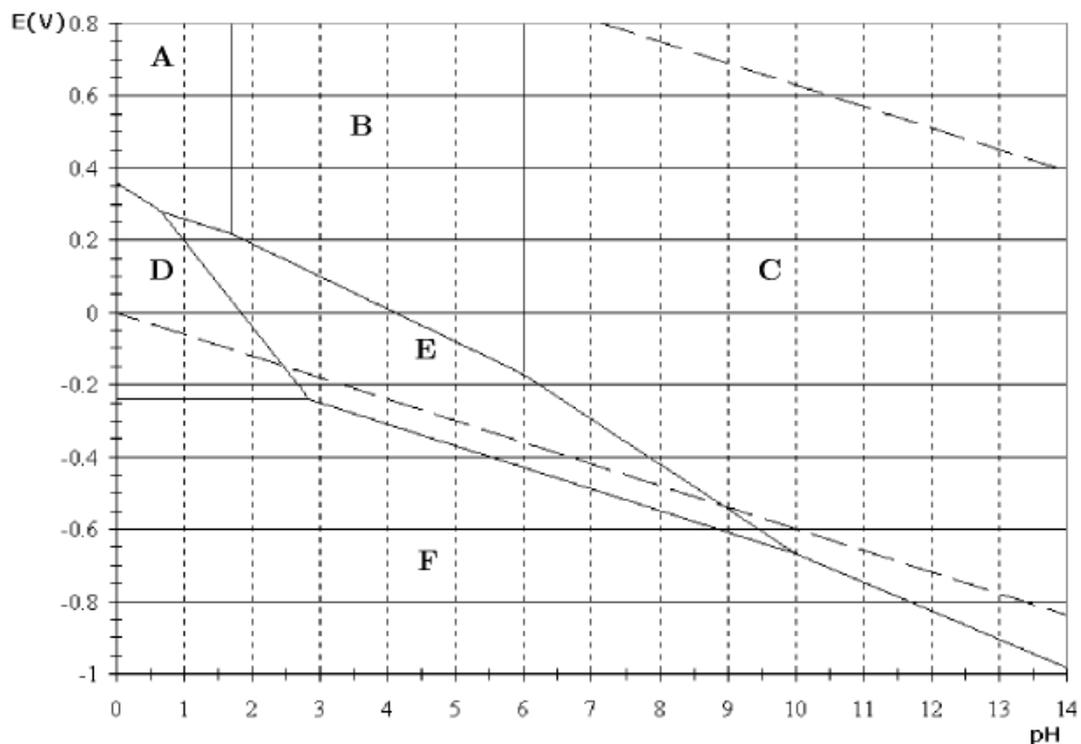


Diagramme E-pH du Molybdène, espèces stables : Mo(s), Mo³⁺(aq), MoO₂(s), MoO₃(s), HMoO₄(aq), MoO₄²⁻(aq) : l'ion molybdate. La concentration en élément Mo dissout sera prise égale à C_{tra} = 0.01 mol/L.

Couple	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O(l)	Mo ³⁺ /Mo(s)	MoO ₃ /Mo ³⁺	MoO ₄ ²⁻ /Mo(s)	MoO ₃ /MoO ₂
E° (V)	0.00	1.23	- 0.20	0.32	0.15	0.34

- Indiquer pour chacun des domaines (A, B, ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.
- Trouver le pKs de MoO₃ et le pKa associé à l'ion molybdate.
- Déterminer l'équation de la frontière D/E :
- calculer la pente de la frontière C/E
- retrouver la valeur de C_{tra}
- Identifier les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation dans le cas du molybdène.
- Discuter la stabilité de Mo en fonction du pH. Calculer la constante associée à la réaction de pH > 9.
- Que se passe-t-il si on ajoute un acide fort à une solution désaérée d'une suspension de MoO₂ ? Ecrire l'équation correspondante. Même question à l'ajout d'une base forte.

Exercice 2 :

Représenter le diagramme E-pF⁻ du système Fe(+III)/Fe(+II) et montrer que pour [F⁻] > 10^{-5.2} mol/L, une solution Fe(+III) en milieu fluorure devient moins oxydante.

Donnée : E°(Fe³⁺/Fe²⁺) = 0.77 V

Logβ(FeF²⁺) = 5.2

Exercice 2' :

Les frontières du diagramme potentiel- pCl ($pCl = -\log[Cl^-]$) du cuivre sous ses divers degrés d'oxydation (0, I et II) sont représentées **figure 1**. Ce diagramme prend en compte le cuivre métallique, Cu^{2+} , le précipité $CuCl$ et les complexes solubles $CuCl_2^-$ et $CuCl_2$. Il a été tracé pour une concentration totale en élément cuivre égale à $C_0=1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et il est reproduit dans le document réponse.

- Identifier chaque domaine.
- Déterminer l'équation de la frontière $CuCl_2/CuCl$
- Calculer la pente de la frontière $Cu^{2+}/CuCl$
- En utilisant le diagramme, discuter de l'influence des ions chlorure sur la stabilité du cuivre (I) en solution.
- On introduit dans un litre d'eau les espèces chimiques suivantes : $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} , $1 \times 10^{-1} \text{ mol}$ d'ions chlorure et un excès de cuivre métallique. Donner la composition du mélange obtenu à l'équilibre. En déduire les coordonnées du point P associé au mélange dans le diagramme $E - pCl$ lorsque le système est à l'équilibre.

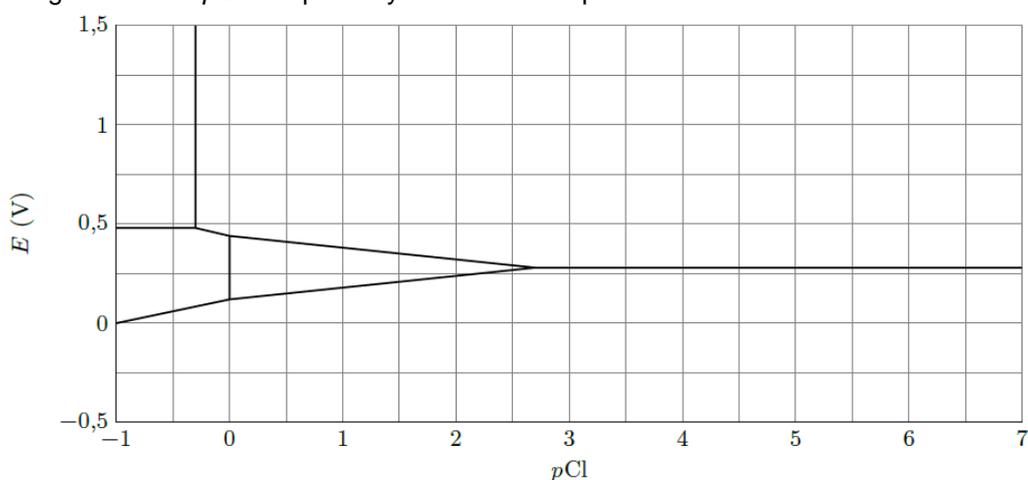


Figure 1 Frontières du diagramme $E - pCl$ du cuivre

Données :

Potentiels standard

Couple	Cu^+/Cu	Cu^{2+}/Cu^+
E° (V)	0,52	0,16

Constantes de formation des complexes

Complexe	$CuCl_2$	$CuCl_2^-$
$\log \beta$	- 0,6	4,7

Produit de solubilité

Produit de solubilité K_s du précipité $CuCl$: $pK_s = 6,7$

Exercice 3 : autour du diagramme potentiel-pH de l'élément chlore

toutes les espèces considérées sont dissoutes

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium produits par l'électrolyse du chlorure de sodium.

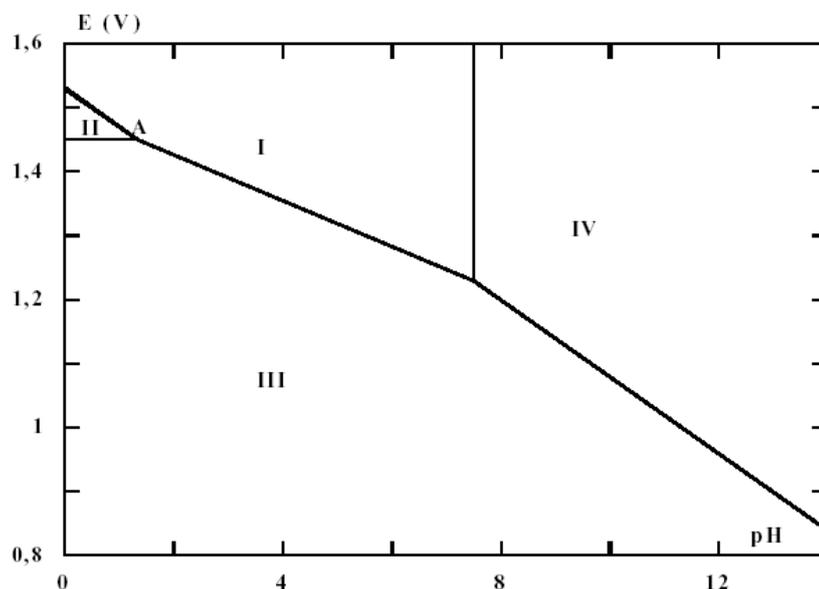
Données : potentiels standard E° à 25°C et pH = 0 :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$$

1. écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel.

Le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore est représenté ci-après pour une concentration de trace égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On s'intéresse ici aux degrés d'oxydation +I, 0 et -I du chlore, à savoir les espèces ClO^- , HClO , Cl_2 et Cl^- .



2. indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore numérotés de I à IV.
3. Que se passe-t-il au delà du pH du point A ?
4. Donner l'équation de la frontière entre I et III ;
5. donner la pente de la frontière III/IV ;
6. donner la valeur du pKa du couple (HClO/ClO^-).
7. L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier. Conclure sur l'existence de celle-ci.
8. Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ?