Exercice 1: inspiré de X 2003

a) Indiquer pour chacun des domaine (A, B, ….) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

Espèces	Mo(s)	Mo^{3+}(aq)	MoO_2(s)	MoO_4^{2-}(aq)	$HMoO_4^-$ (aq)	MoO_3(s)
No(Mo)	0	+III	+IV	+VI	+VI	+VI
Domaine	F	D	E	C	B	A
Existence Prédominance	E	P	E	P	P	E

$MoO_3 + H_2O \rightarrow HMoO_4^- + H^+ \Rightarrow$ couple $MoO_3/HMoO_4^-$

$HMoO_4^- \rightarrow MoO_4^{2-} + H^+ \Rightarrow$ couple $HMoO_4^-/MoO_4^{2-}$

AH (acide) $\rightarrow A^-$ (base) + H^+

$\Rightarrow HMoO_4^-$ amphotère

no(Mo)			
+VI	MoO_3	$HMoO_4^-$	MoO_4^-
+IV	MoO_2		
+III	Mo^{3+}		
0	Mo		

b) Trouver le pKs de MoO_3 et le pKa associé à l'ion molybdate.

- $MoO_3 + H_2O \rightarrow HMoO_4^- + H^+$

à la frontière A/B : $[HMoO_4^-]=C_{tra}$ et $h_{A/B}=10^{-1.7}$ $Ks = h\times[HMoO_4^-] = h_{A/B}\times C_{tra} = 10^{-3.7} \Rightarrow pKs=3.7$

- $HMoO_4^- \rightarrow MoO_4^{2-} + H^+ \Rightarrow$ couple $HMoO_4^-/MoO_4^{2-}$

à la frontière B/C : $[HMoO_4^-]=[MoO_4^{2-}]=C_{tra}/2$ et $h_{B/C}=10^{-6.0} \Rightarrow Ka = h\times[MoO_4^{2-}]/[HMoO_4^-] = h_{B/C} = 10^{-6.0}$
$\Rightarrow pKa=6.0$

c) Déterminer l'équation de la frontière D/E :

frontière MoO_2/Mo^{3+} $\Rightarrow$ A la frontière $[Mo^{3+}]=C_{tra}=0.01$ mol/L

$MoO_2 + 4 H^+ + 1 e- \rightarrow Mo^{3+} + 2 H_2O$

$\Rightarrow E_{D/E}=E°(MoO_2/Mo^{3+}) + 0.06 \log(h^4/[Mo^{3+}])= E°(MoO_2/Mo^{3+}) – 0.24 pH - 0.06 \log(C_{tra})$

Calculons le E° à l'aide des données :

$MoO_2 + 4 H^+ + 1 e- \rightarrow Mo^{3+} + 2 H_2O$	$\Delta_{1/2}G°=-FE°(MoO_2/Mo^{3+})$
$MoO_2 + H_2O \rightarrow MoO_3 + 2H^+ + 2 e-$	$\Delta_{1/2}G°=+ 2FE°(MoO_3/MoO_2)$
$MoO_3 + 6 H^+ + 3 e- \rightarrow Mo^{3+} + 3 H_2O$	$\Delta_{1/2}G°=-3FE°(MoO_3/Mo^{3+})$

$\Rightarrow E°(MoO_2/Mo^{3+}) = 3 E°(MoO_3/Mo^{3+}) – 2 E°(MoO_3/MoO_2) = 3\times0.32 - 2\times0.34 = 0.28$ V

D'où $E_{D/E}= 0.28 – 0.24 pH - 0.06\times-2 =$ **$0.40 – 0.24pH = E_{D/E}$**

(Rmq : on vérifie sur la courbe !)

d) calculer la pente de la frontière C/E

frontière MoO_4^{2-}/MoO_2

$MoO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e- \rightarrow MoO_2 + 2 H_2O$

$E=E° + 0.03 \log(h^4 C_{tra}) = cste – 0.12 pH \Rightarrow$ **$pente_{C/E} = - 0.12$ V/unité pH**

e) retrouver la valeur de C_{tra}

On prend une frontière dont on a le E° et qui dépend de C_{tra} :

Au choix :

- D/F : $Mo^{3+} + 3 e- \rightarrow Mo$

$\Rightarrow E_{D/F}=E°(Mo^{3+}/Mo) + 0.02 \log C_{tra} \Rightarrow C_{tra}=10^{(ED/F – E°)/0.02} = 10^{(-0.24+0.20)/0.02}=10^{-2}$mol/L

- A/D : $MoO_3 + 6H^+ + 3 e- \rightarrow Mo^{3+} + 3 H_2O$

$\Rightarrow E_{A/D}=E°(MoO_3/Mo^{3+}) + 0.02 \log(h^6/C_{tra})= E°(MoO_3/Mo^{3+}) -0.02\log C_{tra} - 0.12 pH$

$\Rightarrow oo_{AD} = E°(MoO_3/Mo^{3+}) -0.02\log C_{tra} \Rightarrow C_{tra} = 10^{(E°-oo)/0.02} = 10^{(0.32-0.36)/0.02} =10^{-2}$ mol/L

- F/C : $MoO_4^{2-} + 8h^+ + 6 e- \rightarrow Mo + 4 H_2O$

$\Rightarrow E_{F/CD}=E°(MoO_4^{2-}/Mo) + 0.01 \log(h^8 C_{tra})= E°(MoO_4^{2-}/Mo) + 0.01\log C_{tra} - 0.08 pH$

$\Rightarrow oo_{F/C} = E°(MoO_4^{2-}/Mo) + 0.01\log C_{tra} \Rightarrow C_{tra} = 10^{(oo-E°)/0.02} = 10^{(0.11-0.15)/0.01} \approx 10^{-2}$ mol/L

f) Identifier les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation dans le cas du molybdène.

domaines	immunité	corrosion	Passivation

Domaines	F	D, B et C	A, E

g) Discuter la stabilité de Mo en fonction du pH. Calculer la constante associée à la réaction de pH > 9.

- **Pour pH < 2.5**, Mo oxydé en Mo^{3+}

$Mo \rightarrow Mo^{3+} + 3\ e^-$ ×2
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ ×3
$2\ Mo + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mo^{3+} + 3\ H_2$

- **Pour 2.5 < pH < 9**, Mo est oxydé en MoO_2

$Mo + 2\ H_2O \rightarrow MoO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ ×2
$Mo + 2\ H_2O \rightarrow MoO_2 + 2\ H_2$

- **Pour pH > 9**, Mo est oxydé en MoO_4^{2-}

$Mo + 4\ H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^-$ $+ 6FE°(MoO_4^{2-}/Mo)$
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ ×3 $- 6\ FE°(H^+/H_2)$
$Mo + 4\ H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 2\ H^+ + 3\ H_2$
Et $2\ H^+ + 2\ HO^- \rightarrow 2\ H_2O$ $-2RTln1/Ke$

En milieu basique : **$Mo + 2\ H_2O + 2\ HO^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 3\ H_2$** **$-RTln\ K$**
$\Rightarrow$ $- RTlnK = -2\ RTln1/Ke + 6FE°(MoO_4^{2-}/Mo) - 6\ FE°(H^+/H_2)$
$Log\ K = - 2\ logKe + 6/0.06 \times (E°(H^+/H_2) - E°(MoO_4^{2-}/Mo)) = 2pKe + 100\times(E°(H^+/H_2) - E°(MoO_4^{2-}/Mo))$
$Log\ K = 2\times14 + 100\times-0.15= 13 \Rightarrow$ **$K=10^{13}$**

h) Que se passe-t-il si on ajoute un acide fort à une solution désaérée d'une suspension de MoO_2 ? Ecrire l'équation correspondante. Même question à l'ajout d'une base forte.

- Ajout d'un acide fort : dismutation de MoO_2 en MoO_3 et Mo^{3+}

$MoO_2 + 4\ H^+ + 1\ e^- \rightarrow Mo^{3+} + 2\ H_2O$ ×2
$MoO_2 + H_2O \rightarrow MoO_3 + 2H^+ + 2\ e^-$
$3\ MoO_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mo^{3+} + MoO_3 + 3\ H_2O$

- Ajout de base forte $\Rightarrow$ dismutation de MoO_2 en Mo et MoO_4^{2-}

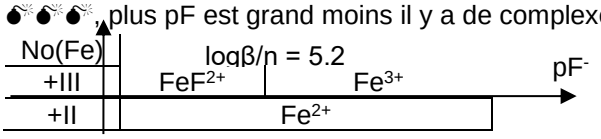
$MoO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow Mo + 2\ H_2O$
$MoO_2 + 2\ H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ e^-$ ×2
$3\ MoO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Mo + 2\ MoO_4^{2-} + 4\ H^+$
Or la dismutation commence à pH=10 cad en milieu basique
$3\ MoO_2 + 4\ HO^- \rightarrow Mo + 2\ MoO_4^{2-} + 2\ H_2O$

On peut ensuite envisager l'oxydation du Mo formé en MoO_4^{2-} par H_2O.
$Mo + 4\ H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^-$
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ ×3
$Mo + 4\ H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 2\ H^+ + 3\ H_2$
En milieu basique : **$Mo + 2\ H_2O + 2\ HO^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 3\ H_2$**

Soit au bilan : $3\ MoO_2 + 6\ HO^- \rightarrow 3\ MoO_4^{2-} + 3\ H_2$

Ex 2' :

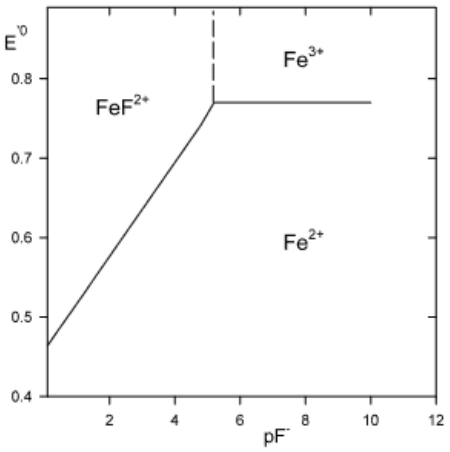
plus pF est grand moins il y a de complexes ou de précipité.



- Retrouvons l'équation de la frontière FeF^{2+}/Fe^{3+}

FeF^{2+} est majoritaire si $[FeF^{2+}]>[Fe^{3+}] \Rightarrow \beta[Fe^{3+}][F^-] > [Fe^{3+}]$

⇒ logβ > pF soit **pF<5.2**



- Frontière redox 1 FeF^{2+}/Fe^{2+} : $[FeF^{2+}]=[Fe^{2+}]$

$FeF^{2+} + 1\ e^- \rightarrow Fe^{2+} + F^-$ -1FE°'
$FeF^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + F^-$ -RTln1/β
$Fe^{3+} + 1\ e^- \rightarrow Fe^{2+}$ -1FE°
⇒ E°' = E° - 0.06logβ = 0.46 V
Et $\mathbf{E_{N1} = E°' + 0.06 \times log\frac{1}{[F^-]} = 0.46 + 0.06pF^-}$

- Frontière redox 2 : Fe^{3+}/Fe^{2+} ⇒ $[Fe^{3+}]=[Fe^{2+}]$

E_{N2} = 0.77 V
(on peut vérifier la continuité à pF^- = 5.2 : E_{N1} = 0.77 = E_{N2})

Interprétation :
On voit que E_N(Fe(+III)/Fe(+II)) devient plus faible pour pF^- < 5.2, la solution devient moins oxydante, car l'oxydant à été consommé par la réaction de complexation.
Ou encore le domaine de prédominance de Fe(+III) devient plus grand : il est plus stable et réagira moins : la solution est moins oxydante !

Exercice 2' : inspiré de Centrale PC 2015

a) Diagramme primitif
plus pCl est grand moins il y a de complexes ou de précipité.

No(Cu)		
+II	CuCl	Cu^{2+}
+I	$CuCl_2^-$	$CuCl_2$
0	Cu	

b) $CuCl_2^- \rightarrow CuCl + Cl^-$ K=1/Ksβ_2 et à la frontière $[CuCl_2^-]=C_0$
D'où $[Cl^-]_{front}/C_0 = 1/Ks\beta_2 \Rightarrow [Cl^-]_{front}=C_0/Ks\beta_2= 0.01/10^{-6.7}10^{4.7} = 1 \Rightarrow pCl_{front}=0$

c) $Cu^{2+} + Cl^- + 1\ e^- \rightarrow CuCl$
E= E° + 0.06 log(1/([Cl^-]C_0)) = cstte + 0.06pCl
La pente vaut donc **0.06 V/ unité de pCl**

d) Pour pCl < 0 , Cu(+I) est majoritairement sous forme de $CuCl_2^-$.
Pour 0< pCl < 2.7, Cu(+I) est majoritairement sous forme de précipité CuCl.
Pour pCl > 2.7, Cu(+I) n'est pas stable est se dismute sous forme de Cu^{2+} et Cu, selon :
$2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}$

e) Au départ on a Cu(s), Cu^{2+} et pCl=1 ⇒ les 2 espèces en cuivre ne peuvent coexister majoritairement
⇒ il y a médiamutation en CuCl selon : $Cu^{2+} + Cu + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ CuCl$
Le cuivre étant en excès, on reste dans son domaine d'existence.

	Cu^{2+} +	Cu +	2 Cl^- →	2 CuCl	K
EI	0.01	ex	0.10	0	
EF	ε	ex	0.08	0.02	

⇒ **pCl_F = -log(0.08)=1.1**

Calcul de K

$Cu^{2+} + Cu + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ CuCl$ -RTlnK
$Cu^{2+} + 1\ e^- \rightarrow Cu^+$ -FE°$_2$
$Cu \rightarrow Cu^+ + 1\ e^-$ FE°$_1$

$2\ Cu^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ CuCl$ $\qquad$ $-2\ RTln1/Ks$

Log K = 2 pKs +($E°_2 – E°_1$)/0.06 = 2×6.7 + (-0.52+0.16)/0.06 = 7.4 ⇒ $K=10^{7.4}$ ⇒ réaction quantitative

On peut calculer ε = 1/(0.08^2×K) = 6.2 10^{-6} mol/L << 0.01 mol/L

Le point de fonctionnement se trouve alors sur la droite Cu/CuCl d'abscisse pCl=1.1.

Calculons le potentiel de la solution. On a en solution Cu^{2+}, Cu, CuCl. Comme à l'équilibre, il y a égalité des potentiels E=E(Cu^{2+}/CuCl) = E(CuCl/Cu) = E(Cu^{2+}/Cu), on peut choisir ce que l'on veut !

CuCl/Cu : $CuCl + 1\ e^- \rightarrow Cu + Cl^-$ ⇒ E=E°(CuCl/Cu) + 0.06log1/[Cl^-]

<u>$CuCl + 1\ e^- \rightarrow Cu + Cl^-$ $\qquad$ -FE°</u>

$CuCl \rightarrow Cu^+ + Cl^-$ $\qquad$ -RTlnKs

$Cu^+ + 1\ e^- \rightarrow Cu$ $\qquad$ $-FE°_1$

⇒ E° = $E°_1$ -0.06pKs = 0.52 -0.06×6.7 = 0.118 V

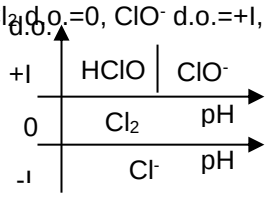
⇒ E = 0.118 -0.06log(0.08) = 0.18V

Exercice 3 :

1. $Na(s) + ½\ Cl_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow NaClO$ formation au sens thermodynamique

Sinon : $Cl_2 + 2\ NaOH \rightarrow ClO^- + 2\ Na^+ + Cl^- + H_2O$

2. classement des composés selon leur d.o. Cl_2 d.o.=0, ClO^- d.o.=+I, HClO d.o.=+I, Cl^- d.o.= -I. Couple A/B : (HClO/ClO^-)



I : HClO

II : Cl_2

III : Cl^-

IV : ClO^-

3. au dela de pH_A, Cl_2 se dismute en HClO et Cl^- selon la réaction :

$2\ Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+$

4. Frontière entre I et III cad entre Cl^- et HClO

Équilibre : $HClO + H^+ + 2\ e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ $\qquad$ ΔrG°=-2FE°(HClO/Cl^-)

$E_{I/III}$=E°(HClO/Cl^-) + 0.03×logh= E°(HClO/Cl^-)-0.03pH

Déterminons E°(HClO/Cl^-) :

$HClO + H^+ + 1\ e^- \rightarrow 0.5\ Cl_2 + H_2O$ $\qquad$ ΔrG°=-FE°(HClO/Cl_2)

$0.5\ Cl_2 + 1\ e^- \rightarrow Cl^-$ $\qquad$ ΔrG°=-FE°(Cl_2/Cl^-)

D'où E°(HClO/Cl^-)= (E°(HClO/Cl_2)+ E°(Cl_2/Cl^-))/2=1.49V

D'où <u>$E_{I/III}$=1.49 – 0.03 pH</u>

5. Frontière entre IV et III cad entre Cl^- et ClO^-

Équilibre : $ClO^- + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$

$E_{IV/III}$= E°(ClO^-/Cl^-) + 0.03×$logh^2$= E°(ClO^-/Cl^-)-0.06pH

<u>La pente est donc -0.06 V</u>

6. Le pKa du couple HClO/ClO^- peut être déterminé grâce à la frontière A/B entre III et IV où $pH_{III/IV}$~7.5

équilibre : $HClO \rightarrow ClO^- + H^+$ $\qquad$ D'où K_A=[ClO^-]h/[HClO]

Or au niveau de la frontière [ClO^-]=[HClO]=C_{tra}/2

D'où K_A=h=$10^{-7.5}$, d'où <u>pK_A=7.5</u>

7. L'eau de Javel n'est pas stable thermodynamiquement en solution aqueuse puisque les domaines de prédominance de H_2O et ClO^- sont disjoints. ClO^- devrait donc être réduit sous la forme Cl^-. Cependant la cinétique de cette réduction étant très lente, l'eau de javel est alors métastable.

8. Il y a tout d'abords transformation de ClO^- en HClO. Ensuite il risque d'y avoir médiamutation de HClO et Cl^- en $Cl_{2(aq)}$. La solution va alors se saturée en Cl_2. Le $Cl_{2(aq)}$ va alors passer en phase gazeuse. Or Cl_2 (gaz vert) est un gaz toxique et irritant.