

Exercice 1

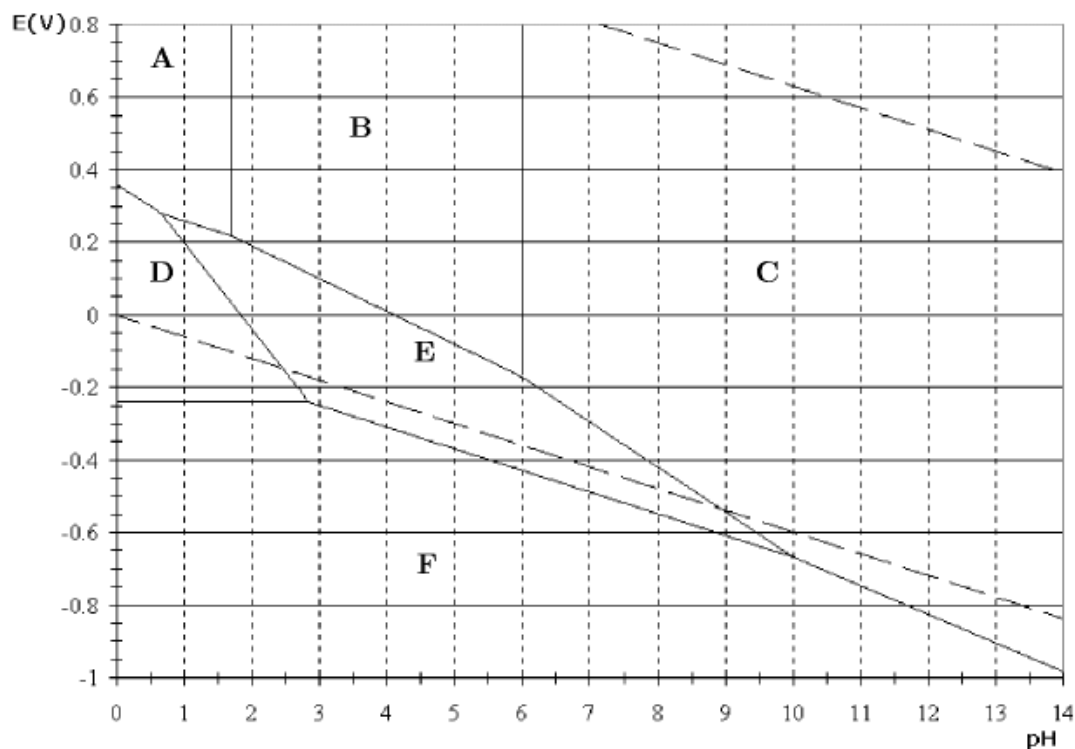


Diagramme E-pH du Molybdène, espèces stables : Mo(s), Mo³⁺(aq), MoO₂(s), MoO₃(s), HMoO₄⁻(aq), MoO₄²⁻(aq) : l'ion molybdate. La concentration en élément Mo dissout sera prise égale à C_{tra} = 0.01 mol/L.

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 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.
- 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 3 :

En solution aqueuse, outre l'or métallique, on rencontre l'or au degré d'oxydation I et au degré d'oxydation III.

- En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Comment s'appelle cette réaction ?

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes : $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

2- Calculer les potentiels standard des couples :

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au}$ (noté E°_1) et $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- / [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (noté E°_2).

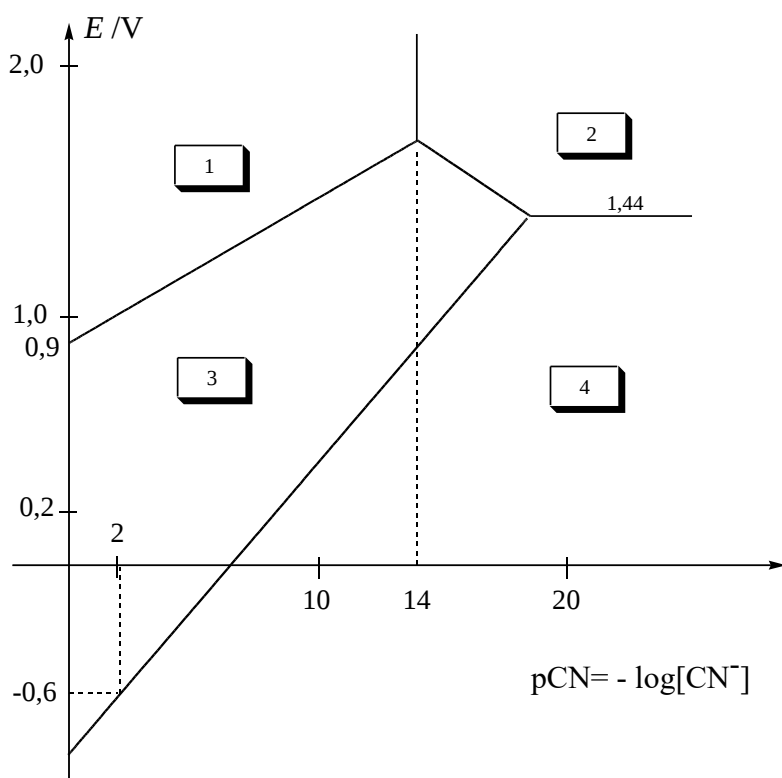
Quel est l'effet des ions cyanure sur la stabilité de Au^+ en solution aqueuse ?

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 g/ tonne), Ag, Pt....et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. A titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or ont une teneur moyenne de 5g / tonne...

Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique.

Lixiviation cyanurée :

Le diagramme E - $p\text{CN}$ de l'or est un analogue des diagrammes E - $p\text{H}$. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré (CN^-). En abscisse figure la valeur de $p\text{CN} = -\log[\text{CN}^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 25°C .



Données :

Potentiels standard à 298 K:

$E^\circ_1(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V}$.

$E^\circ_2(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$.

$E^\circ_3(\text{Au}^+/\text{Au(s)}) = 1,68 \text{ V}$.

$E^\circ_4(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

$E^\circ_5(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V}$.

Constantes globales de formation:

$\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 10^{38}$

$\beta_4([\text{Au}(\text{CN})_4]^-) = 10^{56}$

$\beta_4'([\text{Au}(\text{Cl})_4]^-) = 10^{22}$

- 3- Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement.
- 4- Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, la comparer avec celle de l'énoncé.
- 5- Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (et $\text{pH} = 10,5$), on injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.

- 6- Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$. Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

- 7- Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Cette réaction est-elle quantitative ? (On justifiera sans calcul)
- 8- En pratique l'or formé se dépose sur des particules de zinc qui ne sont pas totalement consommées par la réaction précédente. Proposer un moyen pour éliminer ce zinc métallique résiduel et récupérer ainsi l'or. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

EX 4 : DOSAGES D'UNE SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM $K_2Cr_2O_7$.

Dans cette partie, on étudiera la stabilité des solutions de dichromate de potassium en milieu acide, puis on envisagera une méthode pour doser une solution de dichromate de potassium.

6.1 Etude du diagramme potentiel-pH du chrome.

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est fourni à la fin de ce paragraphe (**Figure 1**). Les espèces considérées sont $Cr(s)$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $Cr(OH)_3(s)$. 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.

6.1.1 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.

6.1.2 Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3(s)$.

6.1.3 A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $Cr(OH)_3(s)$ et Cr^{2+} .

6.1.4 Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $Cr(OH)_3(s)$ et CrO_4^{2-} . En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

6.1.5 Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.

6.1.6 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 potentiel-pH.

6.1.7 Ecrire la réaction du dichromate de potassium $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'eau. A 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.

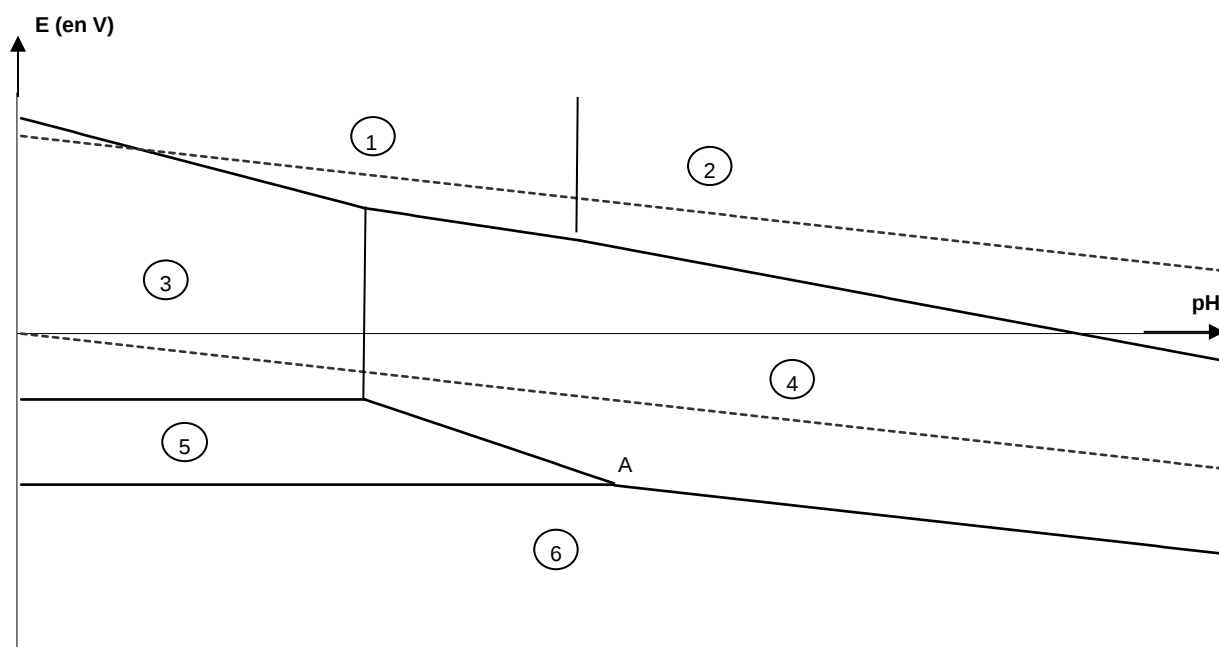
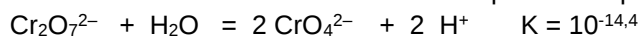


Figure 1 : diagramme potentiel-pH simplifié du chrome pour une concentration totale en chrome dissous égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et égalité des concentrations à la frontière.

6.2 Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire

On dose $v_0 = 20$ mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration c_0 par de la soude décimolaire. On note v le volume de soude ajouté et $c = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ la concentration de la soude. La courbe de dosage est fournie page 8 (**Figure 2**).

L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :



6.2.1 Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.

6.2.2 Ecrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence ; en déduire la concentration de la solution de dichromate de potassium.

6.2.3 Calculer le pH de la solution de dichromate de potassium de concentration c_0 .

6.2.4 Calculer le pH à la demi-équivalence.

6.2.5 La courbe de dosage est analogue à celle du dosage d'un monoacide faible par une base forte. Indiquer, par lecture sur la courbe, quelle serait la valeur du pK_a de ce monoacide faible. Commenter la valeur obtenue.

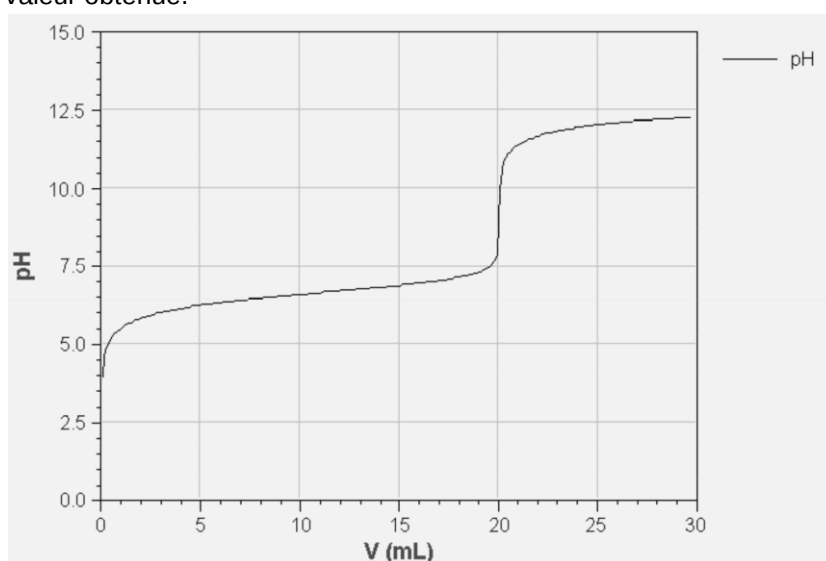


Figure 2 : courbe de dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude.

Données thermodynamiques à 298 K

$$\frac{R.T.\ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V (à 298 K)}$$

Potentiers standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

couple	$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr(s)}$	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$
E° (en V)	- 0,91	- 0,41	1,33	1,23

$\text{pK}_s (\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s})) = 31,0$

Produit ionique de l'eau : $\text{pK}_e = 14,0$

