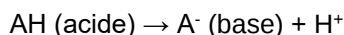
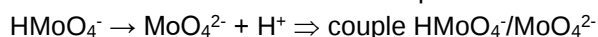
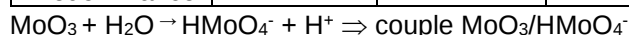


## S-11 : diagramme E-pH

### Exercice 1: inspiré de X 2003

a) 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.

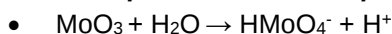
| Espèces      | Mo(s) | Mo <sup>3+</sup> (aq) | MoO <sub>2</sub> (s) | MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq) | HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq) | MoO <sub>3</sub> (s) |
|--------------|-------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| No(Mo)       | 0     | +III                  | +IV                  | +VI                                 | +VI                                 | +VI                  |
| Domaine      | F     | D                     | E                    | C                                   | B                                   | A                    |
| Existence    | E     | P                     | E                    | P                                   | P                                   | E                    |
| Prédominance |       |                       |                      |                                     |                                     |                      |



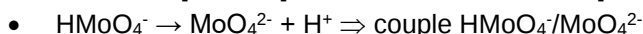
$\Rightarrow \text{HMoO}_4^-$  amphotère

| no(Mo) |                                                                                    |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------|
| +VI    | MoO <sub>3</sub>   HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| +IV    | MoO <sub>2</sub>                                                                   |
| +III   | Mo <sup>3+</sup>                                                                   |
| 0      | Mo                                                                                 |

b) Trouver le pKs de MoO<sub>3</sub> et le pKa associé à l'ion molybdate.



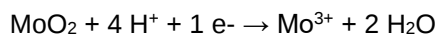
à la frontière A/B :  $[\text{HMoO}_4^-] = C_{\text{tra}}$  et  $h_{A/B} = 10^{-1.7}$   $K_s = h \times [\text{HMoO}_4^-] = h_{A/B} \times C_{\text{tra}} = 10^{-3.7} \Rightarrow \text{pKs} = 3.7$



à la frontière B/C :  $[\text{HMoO}_4^-] = [\text{MoO}_4^{2-}] = C_{\text{tra}}/2$  et  $h_{B/C} = 10^{-6.0} \Rightarrow K_a = h \times [\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{HMoO}_4^-] = h_{B/C} = 10^{-6.0} \Rightarrow \text{pKa} = 6.0$

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

frontière MoO<sub>2</sub>/Mo<sup>3+</sup>  $\Rightarrow$  A la frontière  $[\text{Mo}^{3+}] = C_{\text{tra}} = 0.01 \text{ mol/L}$



$$\Rightarrow E_{D/E} = E^\circ(\text{MoO}_2/\text{Mo}^{3+}) + 0.06 \log(h^4/[\text{Mo}^{3+}]) = E^\circ(\text{MoO}_2/\text{Mo}^{3+}) - 0.24 \text{ pH} - 0.06 \log(C_{\text{tra}})$$

Calculons le E° à l'aide des données :



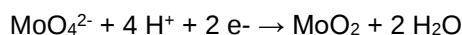
$$\Rightarrow E^\circ(\text{MoO}_2/\text{Mo}^{3+}) = 3 E^\circ(\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}) - 2 E^\circ(\text{MoO}_3/\text{MoO}_2) = 3 \times 0.32 - 2 \times 0.34 = 0.28 \text{ V}$$

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

(Rmq : on vérifie sur la courbe !)

d) calculer la pente de la frontière C/E

frontière MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MoO<sub>2</sub>

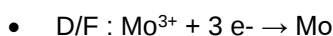


$$E = E^\circ + 0.03 \log(h^4 C_{\text{tra}}) = \text{cste} - 0.12 \text{ pH} \Rightarrow \text{pente}_{C/E} = \mathbf{-0.12 \text{ V/unité pH}}$$

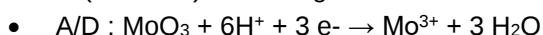
e) retrouver la valeur de C<sub>tra</sub>

On prend une frontière dont on a le E° et qui dépend de C<sub>tra</sub> :

Au choix :



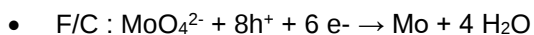
$$\Rightarrow E_{D/F} = E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) + 0.02 \log C_{\text{tra}} \Rightarrow C_{\text{tra}} = 10^{(E_{D/F} - E^\circ)/0.02} = 10^{(-0.24 + 0.20)/0.02} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$\Rightarrow E_{A/D} = E^\circ(\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}) + 0.02 \log(h^6/C_{\text{tra}}) = E^\circ(\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}) - 0.02 \log C_{\text{tra}} - 0.12 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow 0.00_{AD} = E^\circ(\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}) - 0.02 \log C_{\text{tra}} \Rightarrow C_{\text{tra}} = 10^{(E^\circ - 0.00)/0.02} = 10^{(0.32 - 0.36)/0.02} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

## S-11 : diagramme E-pH



$$\Rightarrow E_{\text{F/C}} = E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}) + 0.01 \log(h^8 C_{\text{tra}}) = E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}) + 0.01 \log C_{\text{tra}} - 0.08 \text{ pH}$$

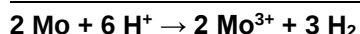
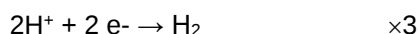
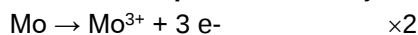
$$\Rightarrow \text{oo}_{\text{F/C}} = E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}) + 0.01 \log C_{\text{tra}} \Rightarrow C_{\text{tra}} = 10^{(\text{oo} - E^\circ)/0.02} = 10^{(0.11 - 0.15)/0.01} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

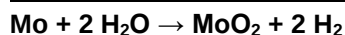
| domaines | immunité | corrosion | Passivation |
|----------|----------|-----------|-------------|
| Domaines | F        | D, B et C | A, E        |

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

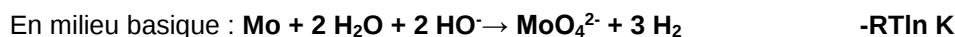
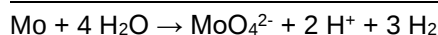
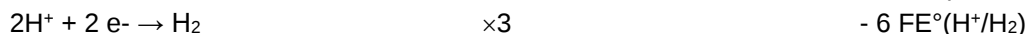
- Pour  $\text{pH} < 2.5$ , Mo oxydé en  $\text{Mo}^{3+}$



- Pour  $2.5 < \text{pH} < 9$ , Mo est oxydé en  $\text{MoO}_2$



- Pour  $\text{pH} > 9$ , Mo est oxydé en  $\text{MoO}_4^{2-}$



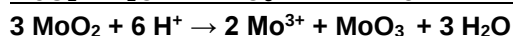
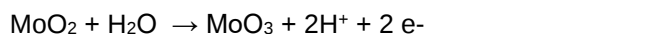
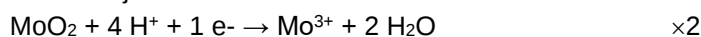
$$\Rightarrow -RT \ln K = -2RT \ln 1/\text{Ke} + 6E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}) - 6E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$\log K = -2 \log \text{Ke} + 6/0.06 \times (E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo})) = 2p\text{Ke} + 100 \times (E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}))$$

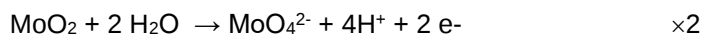
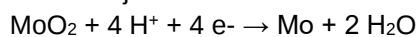
$$\log K = 2 \times 14 + 100 \times -0.15 = 13 \Rightarrow K = 10^{13}$$

**h) Que se passe-t-il si on ajoute un acide fort à une solution désaérée d'une suspension de  $\text{MoO}_2$  ? Ecrire l'équation correspondante. Même question à l'ajout d'une base forte.**

- Ajout d'un acide fort : dismutation de  $\text{MoO}_2$  en  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Mo}^{3+}$



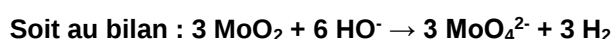
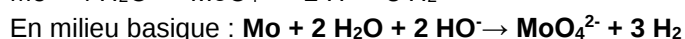
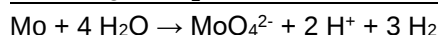
- Ajout de base forte  $\Rightarrow$  dismutation de  $\text{MoO}_2$  en Mo et  $\text{MoO}_4^{2-}$



Or la dismutation commence à  $\text{pH}=10$  cad en milieu basique



On peut ensuite envisager l'oxydation du Mo formé en  $\text{MoO}_4^{2-}$  par  $\text{H}_2\text{O}$ .



## S-11 : diagramme E-pH

### Ex 2' :

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

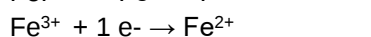
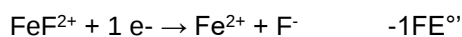
| No(Fe) |                   |                  |                  |
|--------|-------------------|------------------|------------------|
| +III   | FeF <sup>2+</sup> | logβ/n = 5.2     | Fe <sup>3+</sup> |
| +II    |                   | Fe <sup>2+</sup> |                  |

- Retrouvons l'équation de la frontière FeF<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>

FeF<sup>2+</sup> est majoritaire si [FeF<sup>2+</sup>] > [Fe<sup>3+</sup>] ⇒ β[Fe<sup>3+</sup>][SCN<sup>-</sup>] > [Fe<sup>3+</sup>]

⇒ logβ > pSCN

- Frontière redox 1 FeF<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> : [FeF<sup>2+</sup>] = [Fe<sup>2+</sup>]



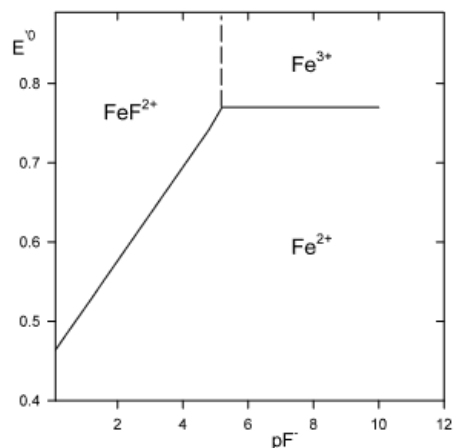
$$\Rightarrow E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.06 \log \beta = 0.46 \text{ V}$$

$$\text{Et } E_{N1} = E^{\circ'} + 0.06 \times \log \frac{1}{[\text{F}^-]} = 0.46 + 0.06 \text{pF}^-$$

- Frontière redox 2 : Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ⇒ [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>2+</sup>]

$$E_{N2} = 0.77 \text{ V}$$

(on peut vérifier la continuité à pF<sup>-</sup> = 5.2 : E<sub>N1</sub> = 0.77 = E<sub>N2</sub>)



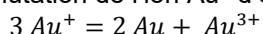
Interprétation :

On voit que E<sub>N</sub>(Fe(+III)/Fe(+II)) devient plus faible pour pF<sup>-</sup> < 5.2, la solution devient moins oxydante, car l'oxydant a été consommé par la réaction de complexation.

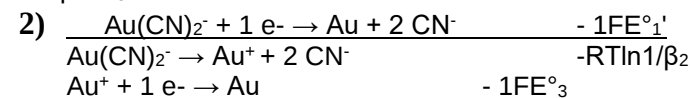
Ou encore le domaine de prédominance de Fe(+III) devient plus grand : il est plus stable et réagira moins : la solution est moins oxydante !

### Exercice 3 : Mines pont MP 2009

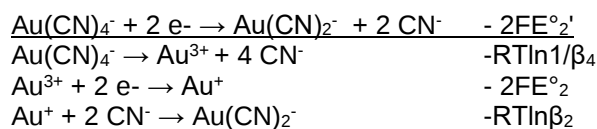
1) On peut envisager la réaction de dismutation de l'ion Au<sup>+</sup> d'équation :



Rmq : E<sub>3</sub> - E<sub>2</sub> = 0.27 V > 0.24/2 ⇒ la réaction de dismutation est quantitative



$$\Rightarrow E^{\circ'_1} = E^{\circ}_3 - 0.060 \log \beta_2 = -0.60 \text{ V}$$



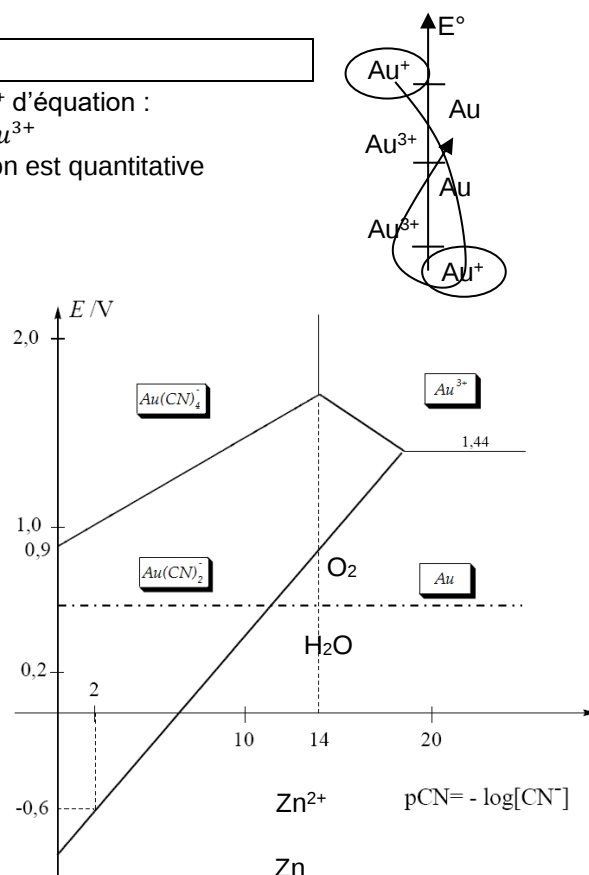
$$\Rightarrow E^{\circ}_2 = E^{\circ}_2 + 0.030 (\log \beta_2 - \log \beta_4) = 0.87 \text{ V}$$

3)

Diagramme primitif

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

| No(Au) |                                  |    |                  |
|--------|----------------------------------|----|------------------|
| +III   | Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup> |    | Au <sup>3+</sup> |
| +I     | Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> |    | Au <sup>+</sup>  |
| 0      |                                  | Au |                  |



## S-11 : diagramme E-pH

---

- 4) A la frontière verticale entre les domaines **1** ( $Au(CN)_4^-$ ) et **2** ( $Au^{3+}$ ), on lit  $pCN = 14$ .  
Or on peut écrire la relation de Guldberg-Waage :  $\beta(Au(CN)_4^-) = \frac{[Au(CN)_4^-](C^\circ)^4}{[Au^{3+}][CN^-]^4}$  et on a également l'égalité des concentrations en  $Au^{3+}$  et  $Au(CN)_4^-$ . On en tire :  $\beta(Au(CN)_4^-) = 10^{56}$ .  
Il y a bien cohérence avec la valeur donnée dans l'énoncé.
- 5) On écrit la relation de Nernst :  $Au^{3+}/Au(CN)_2^-$   
$$E(Au^{3+}/Au(CN)_2^-) = E^\circ(Au^{3+}/Au(CN)_2^-) + \frac{0,060}{2} \cdot \log \left( \frac{[Au^{3+}][CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-](C^\circ)^2} \right) = E^\circ_3 + 0.060 \log [CN^-]$$
**Soit une pente de - 0,060 V à la frontière.**
- 6) On écrit la loi de Nernst relative au couple :  $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$   
$$E(O_{2(g)}/H_2O) = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,060}{4} \cdot \log \left( \frac{P_{O_2} h^4}{P^\circ (C^\circ)^4} \right) = 0,59 V$$
- 7) A  $pCN=2$ , les domaines de stabilité de  $O_2$  et  $Au$  sont disjoints. Le dioxygène oxyde l'or selon la réaction d'équation (en milieu basique) :  
 $Au + 2 CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + 1 e^-$   
 $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$   
 $4 H_2O \rightarrow 4 H^+ + 4 HO^-$   
$$\Rightarrow O_2 + 4 Au + 8 CN^- + 2 H_2O = 4 Au(CN)_2^- + 4 HO^-$$
- 8) Le zinc réduit le complexe en or solide selon la réaction d'équation :  
$$Zn + 2 Au(CN)_2^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2 Au$$
  
Cette réaction est quantitative car les domaines d'existence sont disjoints
- 9) Après récupération du solide et lavage, on peut proposer un traitement acide en solution pour oxyder sélectivement le zinc en ions  $Zn^{2+}$  qui passe ainsi en solution selon la réaction d'équation :  
$$Zn_{(s)} + 2 H_{(aq)}^+ = Zn_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$$
  
L'or solide est ensuite récupéré.