

Exercice n°1 • Diagramme du fer

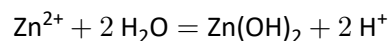
cours

Cf. cours.

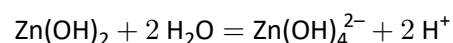
Exercice n°2 • Diagramme du zinc

☆☆☆

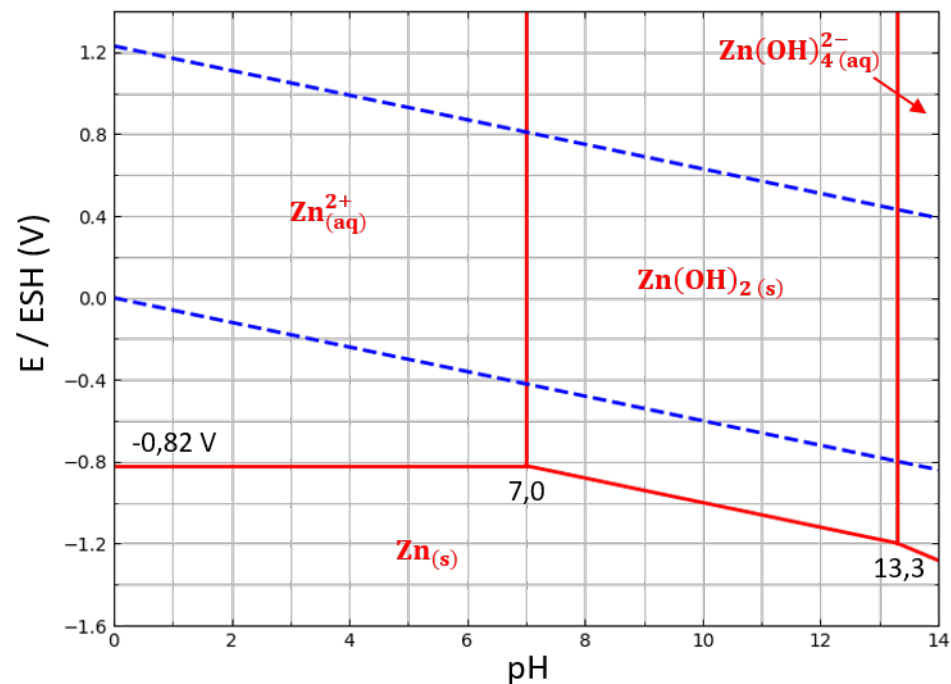
- Degré d'oxydation du zinc : 0 pour Zn et +II pour Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$.
 - Pour les solides (Zn et $Zn(OH)_2$) : domaine d'existence. Pour les ions (Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$) : domaine de prédominance.
- Zn a le degré d'oxydation le plus faible : il se trouve en bas du diagramme. Les trois autres sont en haut, séparés par des frontières verticales. Il s'agit donc de couples acido-basiques. De plus,



Donc Zn^{2+} est plus acide que $Zn(OH)_2$. Enfin,



Donc $Zn(OH)_2$ est plus acide que $Zn(OH)_4^{2-}$. On en déduit le diagramme suivant.



3) Frontière Zn^{2+}/Zn :

Demi équation :

$$Zn^{2+} + 2 e^- = Zn \Rightarrow E = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ}\right)$$

Pente de $\boxed{0}$.

Frontière $Zn(OH)_2/Zn$:

Demi équation :

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2 + 2 H^+ + 2 e^- &= Zn + 2 H_2O \\ \Rightarrow E &= E^\circ(Zn(OH)_2/Zn) + \frac{0,06}{2} \log\left(\left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ}\right)^2\right) = cte - 0,06 pH \end{aligned}$$

Pente de $\boxed{-0,06 pH}$.

Frontière $Zn(OH)_4^-/Zn$:

Demi équation :

$$\text{Zn(OH)}_4^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Zn} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^-/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn(OH)}_4^-] [\text{H}^+]^4}{(C^\circ)^5} \right) = \text{cte} - 0,12 \text{ pH}$$

Pente de $\boxed{-0,12 \text{ pH}}$.

4) Fait en cours :

$$\boxed{E = -0,06 \text{ pH}}$$

$$\boxed{E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH}}$$

5) Zone d'immunité : zone de Zn. Zone de passivation : zone de Zn(OH)_2 . Zone de corrosion : zones de Zn^{2+} et de Zn(OH)_4^- .

6) Oui car la zone d'immunité du zinc est disjointe de la zone de prédominance de l'eau.

7) Non, la thermodynamique ne donne aucune information sur la cinétique.

8) Frontière Zn^{2+}/Zn :

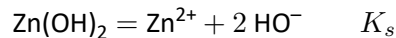
Sur la frontière, $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tr}$. Ainsi,

$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn} \Rightarrow E_{fr} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{tr}}{C^\circ} \right) = -0,82 \text{ V}$$

On en déduit :

$$\boxed{E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}}$$

Frontière $\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}^{2+}$:



Or, sur la frontière, $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tr}$, $\text{pH} = 7,0$ et Zn(OH)_2 existe. Donc à l'équilibre, sur la frontière :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} = 10^{-16} \Rightarrow \boxed{pK_s(\text{Zn(OH)}_2) = 16}$$

Exercice n°3 • Diagramme du molybdène



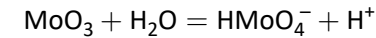
1) Degré d'oxydation du molybdène :

Mo	Mo ³⁺	MoO ₂	MoO ₃	HMoO ₄ ⁻	MoO ₄ ²⁻
0	+III	+IV	+VI	+VI	+VI

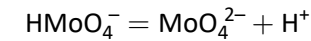
2) Pour les solides (Mo, MoO₂ et MoO₃) : domaine d'existence. Pour les ions (Mo³⁺, HMoO₄⁻ et MoO₄²⁻) : domaine de prédominance.

Rappel : à pH fixe, plus le potentiel est important, plus le degré d'oxydation est grand. Cela permet de placer Mo, Mo³⁺ et MoO₂ (on se place par exemple à $\text{pH} = 2$: plus on monte en potentiel, plus le *do* augmente) dans les zones du bas, et MoO₃, HMoO₄⁻ et MoO₄²⁻ dans les zones du haut, séparées par des frontières verticales.

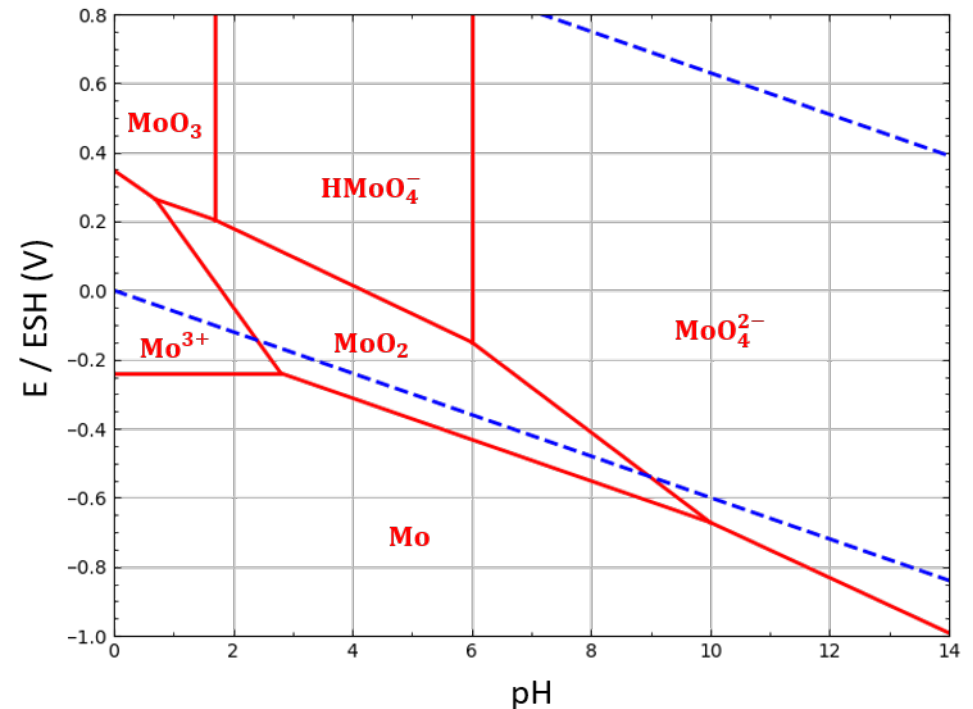
Pour trier ces trois derniers, cherchons les réactions acido-basiques associées.



Donc MoO₃ est plus acide que HMoO₄⁻

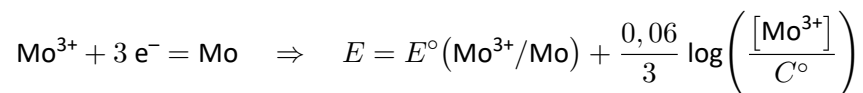


Donc HMoO₄⁻ est plus acide que MoO₄²⁻. On en déduit le diagramme suivant.



3) Frontière Mo^{3+}/Mo :

Demi équation :

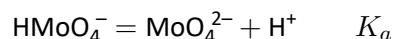


Or, sur la frontière, $[\text{Mo}^{3+}] = C_{tr}$. Donc :

$$E_{fr} = -0,24 = -0,20 + 0,02 \log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) \Rightarrow \boxed{C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

4) Frontière $\text{MoO}_4^{2-}/\text{HMoO}_4^-$:

Demi équation :



Or, sur la frontière, $[\text{HMoO}_4^-] = [\text{MoO}_4^{2-}] = \frac{C_{tr}}{2}$ et $pH = 6$. Donc, à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HMoO}_4^-]C^\circ} = 10^{-6} \Rightarrow \boxed{pK_a = 6}$$

5) Dismutation de MoO_2 en Mo et MoO_4^{2-} .

6) Médiadmutation de HMoO_4^- et Mo en MoO_2 .

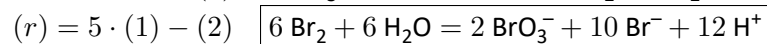
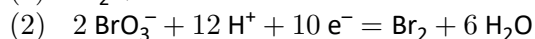
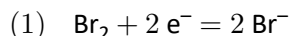
Exercice n°4 • Diagramme du brome



1) Degré d'oxydation du brome :

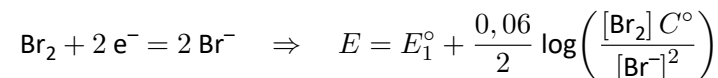
Édifice	Br_2	Br^-	BrO_3^-
do	0	-I	+V
Zone	B	A	C

2) Pour des pH trop élevés, Br_2 se dismute selon la réaction (r).



3) Frontière Br_2/Br^- :

Demi équation :

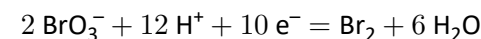


Or, sur la frontière, $[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = C_{tr}$. Donc :

$$E_{fr} = 1,18 = 1,09 + 0,03 \log\left(\frac{C^\circ}{C_{tr}}\right) \Rightarrow \boxed{C_{tr} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

4) Frontière $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$:

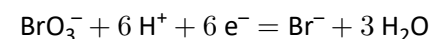
Demi équation :



$$\begin{aligned} E &= E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{[\text{BrO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{Br}_2] (C^\circ)^6}\right) \\ &\Rightarrow E = E_2^\circ + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) - 0,072 pH \\ &= \boxed{1,452 - 0,072 pH} \end{aligned}$$

Frontière $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$:

Demi équation :



$$\begin{aligned} \Rightarrow E &= E_3^\circ + \frac{0,06}{6} \log\left(\frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-](C^\circ)^6}\right) \\ &= \boxed{E_3^\circ - 0,06 pH} \end{aligned}$$

5) Pour trouver E_3° , il faut trouver le point d'intersection entre les droites 1 et 2.

Équation des deux droites :

$$E_1 = 1,18 \quad \text{et} \quad E_2 = 1,452 - 0,072 pH \Rightarrow \begin{cases} E_{inter} = 1,18 \text{ V} \\ pH_{inter} = 3,78 \end{cases}$$

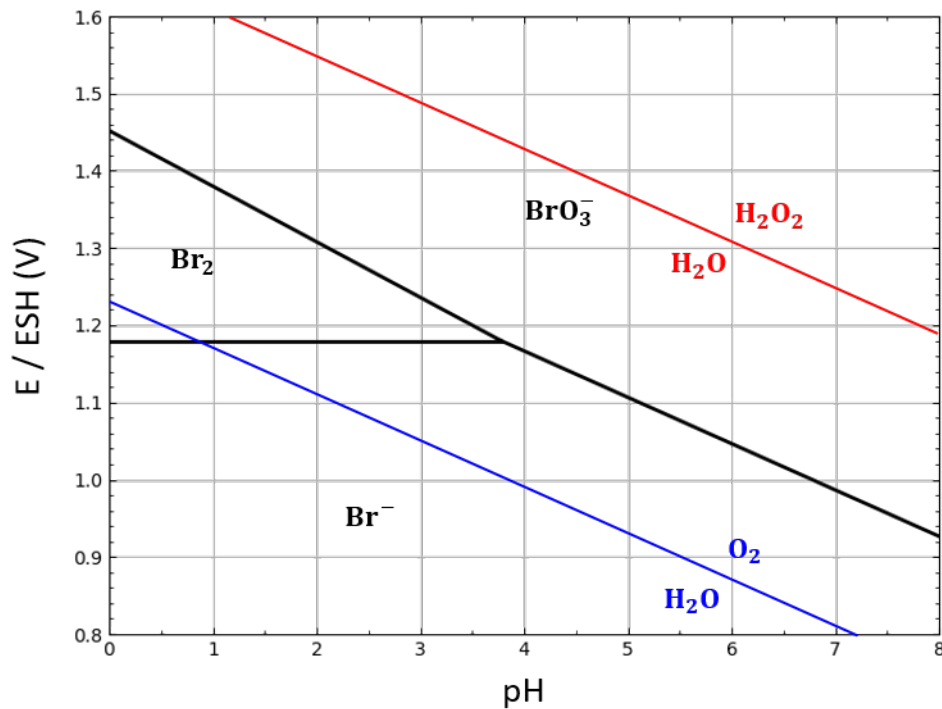
On injecte ces coordonnées dans l'équation de la droite frontière de $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$:

$$E_{inter} = E_3^\circ - 0,06 pH_{inter} \Rightarrow \boxed{E_3^\circ = 1,41 \text{ V}}$$

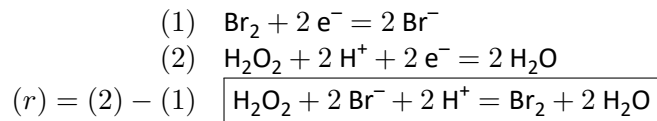
6) Frontière $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

Demi équation :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- &= 2 \text{H}_2\text{O} \\ E &= E_4^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2}{(C^\circ)^3} \right) \\ \Rightarrow &= E_4^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{C_{tr}}{C^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH} \\ &= \boxed{1,67 - 0,06 \text{ pH}} \end{aligned}$$



7) On a :



Deux électrons sont échangés, ainsi :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06}(1,76-1,09)} = 10^{22,3} \gg 1$$

8) On superpose également la frontière $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (cf. ci-dessus). On constate que :

- Les solutions aqueuses de dibrome sont stables si $\text{pH} < 1,8$ (environ). Si $1,8 < \text{pH} < 3,78$, le dibrome oxyde l'eau. Si $\text{pH} > 3,78$, le dibrome se dismute naturellement.
- Les solutions aqueuses de bromate de potassium sont instables : BrO_3^- oxyde H_2O pour former Br_2 et O_2 .
- Les solutions aqueuses de bromure de potassium sont stables.
- Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont instables : H_2O_2 se dismute naturellement.

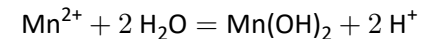
Exercice n°5 • [Dosage] Dosage d'un biocarburant



1) Degré d'oxydation du manganèse :

Édifice	Mn	MnO ₂	Mn(OH) ₂	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻
do	0	+IV	+II	+II	+VII	+VI
Zone	6	3	5	4	1	2

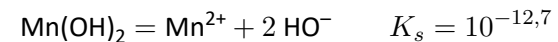
De plus, on a la réaction :



Mn^{2+} (zone 4) est donc plus acide que Mn(OH)_2 (zone 5).

2) Frontière $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(OH)}_2$:

Réaction de dissolution de Mn(OH)_2 :



À la frontière, $\text{Mn}^{2+} = C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le solide existe. On en déduit :

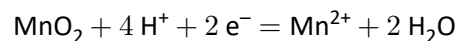
$$K_s = 10^{-12,7} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 8,65}$$

3) Frontière $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: Il s'agit d'une frontière verticale, donc entre les deux espèces d'un couple AB. À la frontière, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8}$$

4) Frontière $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$:

Réaction :



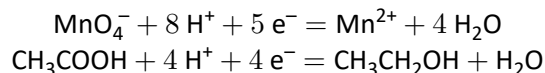
On se place à $pH = 0$ (milieu très acide). On a $\text{Mn}^{2+} = C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On pose $E_4^\circ = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+})$. Potentiel de Nernst :

$$E = 1,3 \text{ V} = E_4^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C^\circ}{C}\right) \Rightarrow \boxed{E_4^\circ = 1,24 \text{ V}}$$

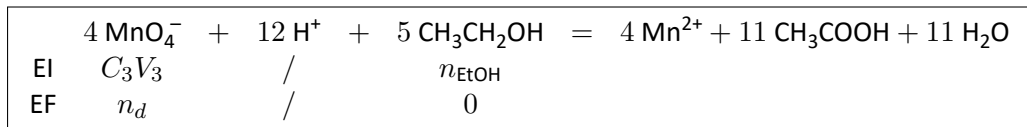
5) Protocole :

- Prélever 5 mL de la solution mère S_1 à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL.
- Verser dans une fiole jaugée de 50 mL.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

6) À l'aide du graphique, on constate que l'éthanol va se transformer en acide acétique.



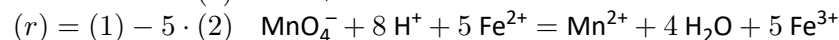
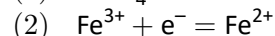
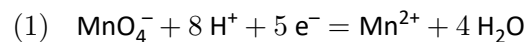
On en déduit la réaction finale : $(r) = 4 \cdot (1) - 5 \cdot (2)$. Cette réaction est totale et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est le réactif limitant. On note n_d la quantité restante de MnO_4^- que l'on va doser dans la suite.



Avec :

$$n_d = C_3V_3 - \frac{4n_{\text{EtOH}}}{5}$$

7) Demi-réaction :



8) Une réaction du dosage doit être rapide et totale. On ne peut pas doser directement l'éthanol par MnO_4^- car la réaction est lente et nécessite un chauffage.

9) Calcul de la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2 , ainsi que la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1 .

D'après la question 8, à l'équivalence, on a :

$$n_d = \frac{C_4V_E}{5} = C_3V_3 - \frac{4n_{\text{EtOH}}}{5}$$

On en déduit la quantité d'éthanol dans les $V_2 = 2 \text{ mL}$ de S_2 prélevé.

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{5}{4} \left(C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5} \right)$$

Il faut multiplier ce nombre par 25 pour avoir la quantité totale d'éthanol dans les 50 mL de la solution S_2 .

$$n_2 = 25 \times \frac{5}{4} \left(C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5} \right) = 18,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit alors la concentration dans S_2 puis la concentration dans S_1 .

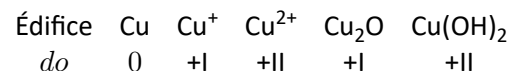
$$C_2 = \frac{n_2}{50 \text{ mL}} = 0,375 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow C_1 = 10 \times C_2 = 3,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

10) Le mélange est acide pour ne pas former $\text{Mn}(\text{OH})_2$. La réaction chimique est possible puisque MnO_4^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ n'ont pas de domaine commun, donc ils sont instables.

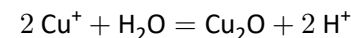
Exercice n°6 • Diagramme du cuivre



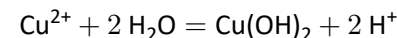
1) Degré d'oxydation du cuivre :



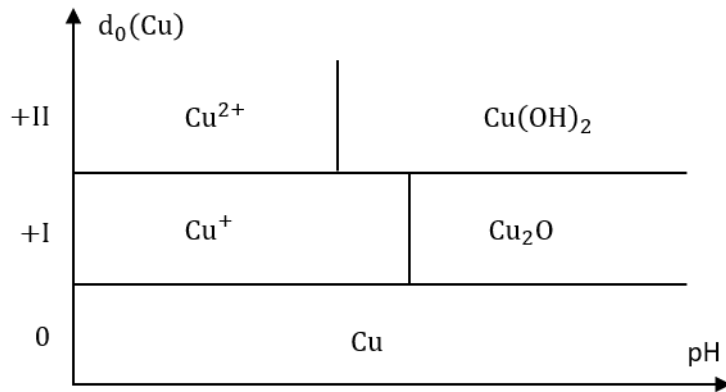
Déterminons les couples acido-basiques.



Donc Cu^+ est plus acide que Cu_2O .

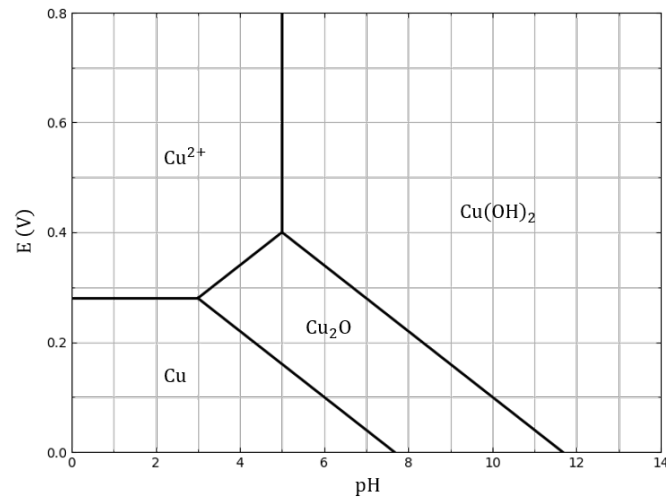


Donc Cu^{2+} est plus acide que $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

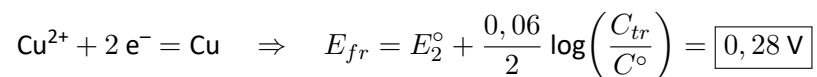


2) Dans le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+ prédomine lorsque $E < E_1^\circ = 0,16 \text{ V}$ quelque soit le pH . Dans le couple Cu^+/Cu , Cu^+ prédomine lorsque $E > E_3^\circ = 0,52 \text{ V}$ quelque soit le pH . Il n'existe donc pas de zone de potentiel où Cu^+ peut prédominer en solution. Il se dismute spontanément pour toute valeur de pH .

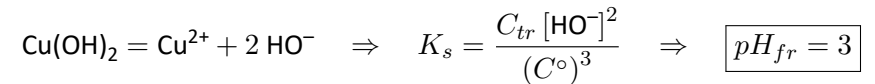
3) On a :



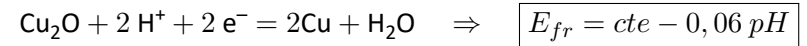
4) Frontière Cu^{2+}/Cu :



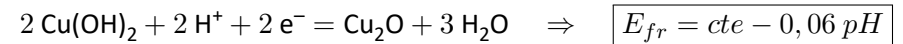
Frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Frontière $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$:



Frontière $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$:



Frontière $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$:

