

1. Indiquer pour les métaux suivants les zones de pH dans lesquelles ils sont stables dans une eau désaérée, c'est-à-dire que l'on a dégazée (et donc en l'absence de dioxygène). On supposera que les ions correspondants ne forment ni complexes, ni précipités quelles que soient les conditions de pH.

$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$: 0,85 V $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: 0,34 V $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$: -0,13 V $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: -0,76 V Li^+ / Li : -3,04 V
On prendra comme convention aux frontières une concentration totale de 0,01 mol/L pour les espèces solubles.

2. Qu'est-ce que cela changerait si l'on avait travaillé avec une eau qui n'aurait pas été au préalable dégazée ?



$$E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Hg}^{2+}]$$

A la frontière : $[\text{Hg}^{2+}]_f = c$

$$E_{1f} = E_1^\circ + 0,03 \log c$$

$$E_{1f} = 0,79 \text{ V}$$



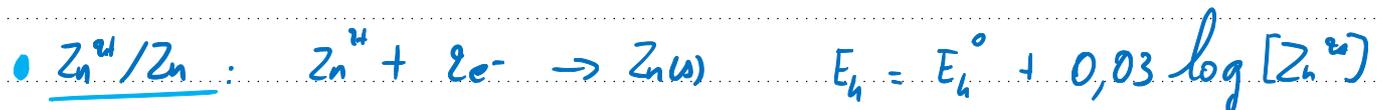
A la frontière : $E_{2f} = E_2^\circ + 0,03 \log c$

$$E_{2f} = 0,28 \text{ V}$$



Frontière : $E_{3f} = E_3^\circ - 0,03 \text{ pc}$

$$E_{3f} = -0,19 \text{ V}$$



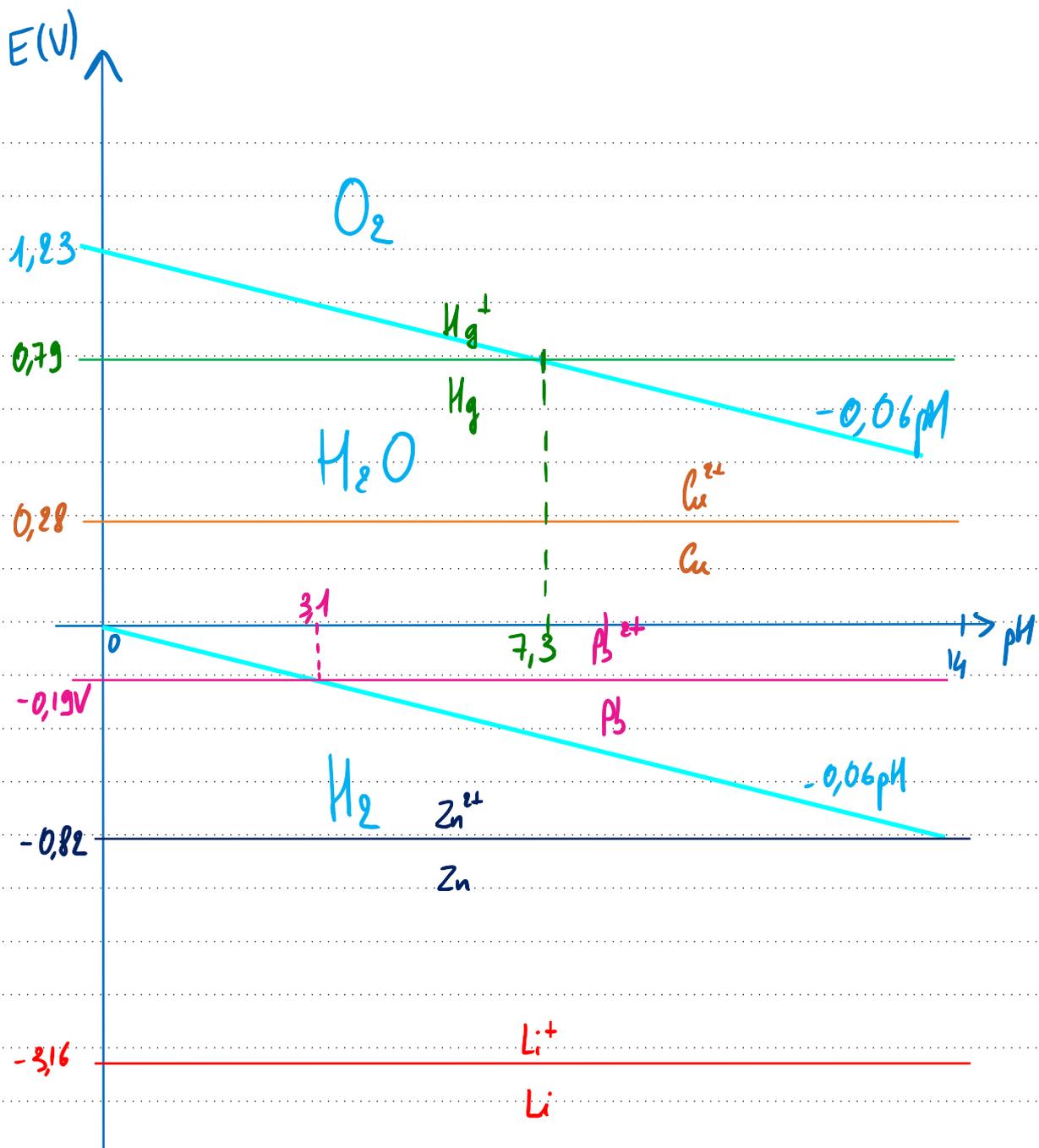
Frontière : $E_{4f} = E_4^\circ - 0,03 \text{ pc}$

$$E_{4f} = -0,82 \text{ V}$$



Frontière : $E_{5f} = E_5^\circ - 0,06 \text{ pc}$

$$E_{5f} = -3,16 \text{ V}$$



Espèces stables \forall pH = Hg et Cu

Espèces instables \forall pH = Li et Zn

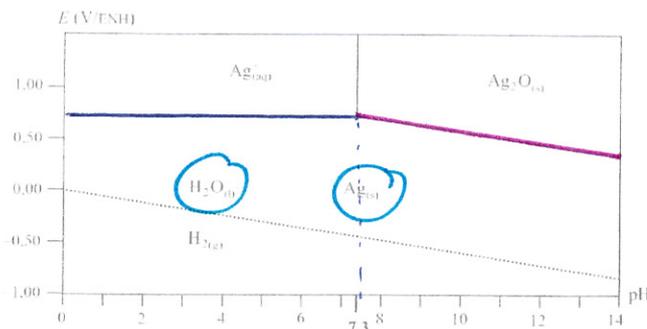
↳ métal très réducteur

Pb est stable si $\text{pH} > 3,1$

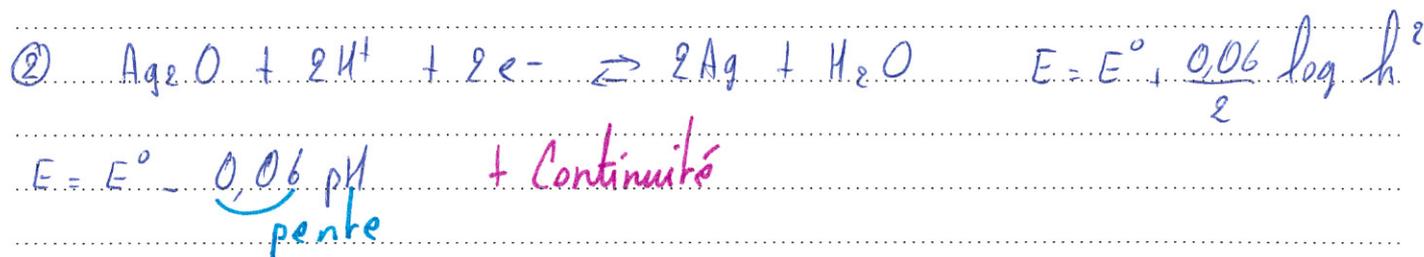
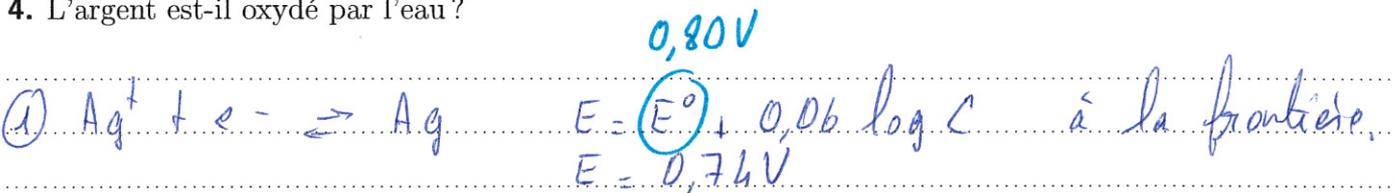
② S'il y a présence de dioxygène dissout = tous les métaux peuvent être oxydés (Hg si $\text{pH} < 7,1$).

Ex | L'argent

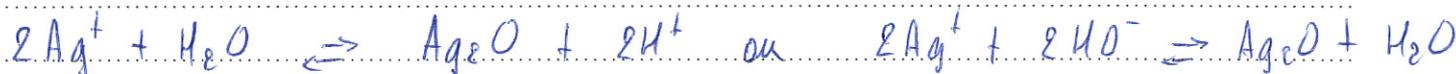
On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent (à 25 °C) en tenant compte des espèces $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(aq)}^+$ pour une concentration en ions argent égale à $c = 10^{-1} \text{ mol/L}$



1. Etablir l'équation de la frontière relative au couple $\text{Ag}_{(aq)}^+ / \text{Ag}_{(s)}$.
2. Quelle est la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$?
3. Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions d'argent (sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution) ? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il oxydé par l'eau ?



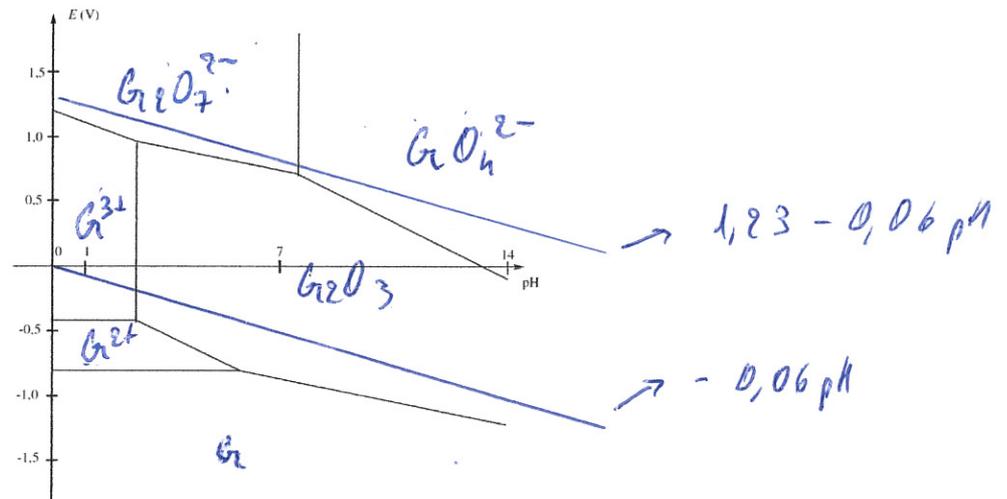
③ $\text{pH} \nearrow \Rightarrow$ formation d'oxyde d'argent.
 \hookrightarrow apparaît à partir de $\text{pH} = 7,3$.



④ $\forall \text{pH}$ $\text{Ag}_{(s)}$ et H_2O peuvent coexister.
 \hookrightarrow partie commune dans leur domaines.

Ex 2 Etude du chrome

Concentration des espèces dissoutes : 1 mol/L.



Les ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ participent à un équilibre acido-basique.

1. Ecrire l'équation traduisant cet équilibre.

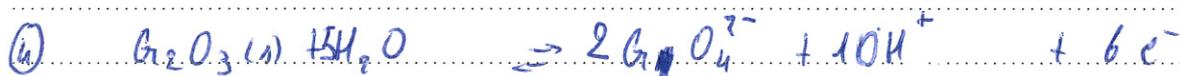
2. Placer sur le diagramme les domaines de stabilité des espèces : $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$, CrO_4^{2-} , Cr^{2+} , Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

3. Quelles sont les espèces stables dans l'eau à tout pH? quelles sont celles thermodynamiquement instables à tout pH? On considérera ci pour tous les gaz une activité égale à 1.

4. Calculer le coefficient directeur du segment séparant les domaines de $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ et $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$.

VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}	① $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
III	Cr^{3+}	Cr_2O_3	
II	Cr^{2+}		
0		Cr	

③ Espèces stables dans l'eau = Cr^{3+} , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}



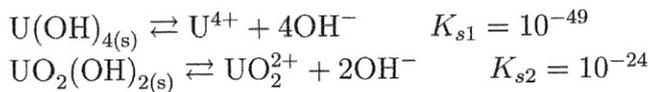
$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}^+]^{10}}$$

$$E = E^0 - 0,1 \text{ pH} + \frac{0,06}{6} \log [\text{CrO}_4^{2-}]^2$$

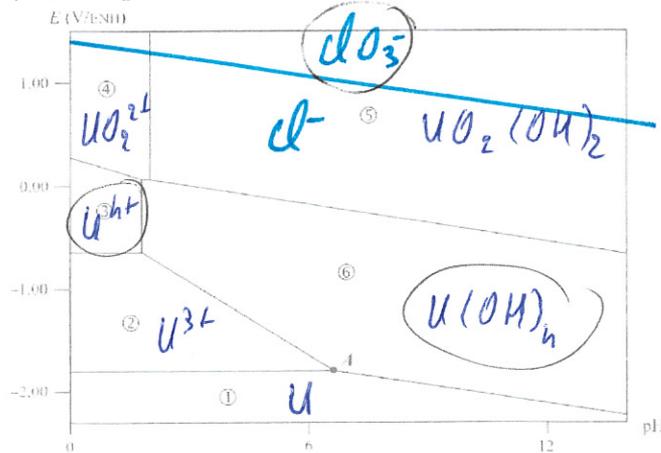
Ex 3 Traitement d'un minerai d'Uranium

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un combustible constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Le combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'Uranium . Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8 . Les premières étapes consistent après extraction du minerai dans la mine à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (environ $450 \mu m$) avec addition d'eau. La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ($Na^+ + ClO_3^-$).

1. Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?
 2. En supposant que la pechblende U_3O_8 est un mélange des deux oxydes précédents déduire sa composition.
- En présence d'eau, on travaillera avec les espèces : $U_{(s)}$, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $U(OH)_{4(s)}$ et $UO_2(OH)_{2(s)}$. Le diagramme potentiel-pH est établi pour $C = 1 \text{ mol/L}$.
3. Attribuer chaque domaine en justifiant rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
 4. Calculer les équations des deux frontières verticales.
 5. Déterminer les pentes des segments séparants 2 et 6 puis 1 et 6.
 6. En quoi le point A est-il particulier ? Ecrire la réaction que subit 2 au-delà de ce point.
 7. Calculer le potentiel du couple ClO_3^- / Cl^- en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
 8. Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouve-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?
 9. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 / ClO_3^- en milieu acide.



Couple ClO_3^- / Cl^- : $E^\circ = 1,45 \text{ V}$ à $pH = 0$



① $UO_2 = no(U) = +IV$ $UO_3 = no(U) = +VI$

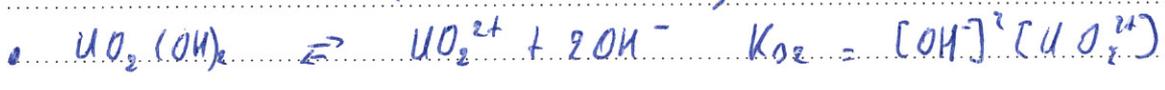
② $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$ pechblende de $\frac{2}{3}$ de UO_3 et $\frac{1}{3}$ UO_2

VI	UO_2^{2+} $UO_2(OH)_2$	VI	UO_2^{2+} (P)	(E)	$UO_2(OH)_2$ (A)
IV	U^{4+} $U(OH)_4$	IV	U^{4+} (P)	(E)	$U(OH)_4$ (A)
III	U^{3+}	III			U^{3+} (P)
0	U	0			U (E)

4) Frontières verticales



$pH = pK_e - \frac{1}{4} (pK_{a1} - \log c)$ $pH = 1,75$



$pH = pK_e - \frac{1}{2} (pK_{a2} - \log c)$ $pH = 2$

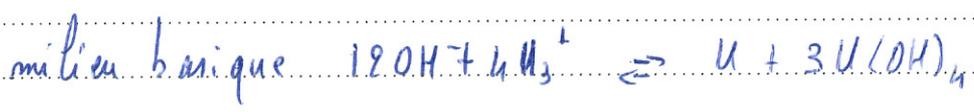
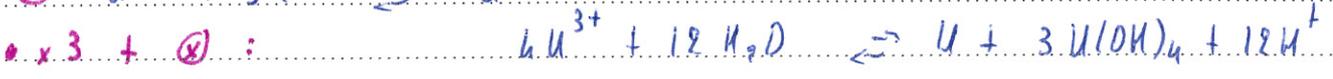
5) Couple $U(OH)_4 / U^{3+}$ $U(OH)_4 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 4H_2O$

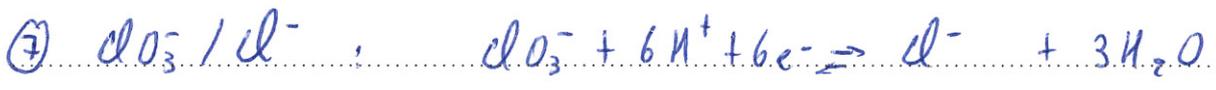
$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{h^4}{[U^{3+}]} = E^\circ - 0,06 \log c - (0,24) pH$
pente



$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log h^4$ $E = E^\circ - \underbrace{0,06}_{pente} pH$

6) Point A_p : A partir de $pH = 7$ U^{3+} n'a plus de domaine de stabilité et se dismuté en U et $U(OH)_4$





$$E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{ClO}_3^-] \cdot \text{h}^6}{[\text{Cl}^-]}$$

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

↳ frontière d'équipotentialité.

⑧ milieu acide + ions chlorate

↳ domaine disjoint avec l'uranium de degré d'oxydation +IV

⇒ oxydation des ions U^{4+} favorisée.
 → on obtient les ions UO_2^{2+} qui eux sont stables.

