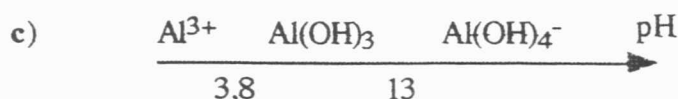


Problème I

1) a) pH > 3,8.



b) pH > pK_a ou pH > 13.



2) a) $E^\circ\{\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al}\} = E^\circ\{\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{sd})\} + 0,02 \log K_s - 0,06 \log K_e$

b) $E^\circ\{\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al}\} = -1,47 \text{ volt}$.

3) a) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox:

α) $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{sd})$: $E_\alpha = -1,66 + 0,02 \log[\text{Al}^{3+}]$.

β) $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al}(\text{sd})$: $E_\beta = -1,47 + 0,06 \log[\text{H}^+] = -1,47 - 0,06 \text{ pH}$.

γ) $\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}(\text{sd})$: $E_\gamma = -1,17 + 0,02 \log[\text{H}^+]^4[\text{Al(OH)}_4^-]$
 $E_\gamma = -1,21 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \log[\text{Al(OH)}_4^-]$.

b) $E_\alpha = -1,70 \text{ volt}$.
 $E_\beta = -1,47 - 0,06 \text{ pH}$.
 $E_\gamma = -1,21 - 0,08 \text{ pH}$.

c) Voir figure ci-jointe.

d) Voir figure ci-jointe.

4) $E\{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})\} = -0,06 \text{ pH}$.

5) a) $\text{Al}(\text{sd}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$. La fém de la pile correspondant à cette équation chimique est $E = E\{\text{H}^+/\text{H}_2\} - E\{\text{Al}^{3+}/\text{Al}\}$. A pH égal à 2 E est positive et A est positive. La réaction directe est possible spontanément et l'attaque de l'aluminium par les acides est thermodynamiquement possible à ce pH.

b) α) Equilibre métastable.

β)

c) $\text{Al}(\text{sd}) + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^- + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$.

$E = E\{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}\} - E\{\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}\} > 0$. L'affinité est positive et la réaction directe est possible spontanément. L'attaque de l'aluminium est thermodynamiquement possible à ce pH.

6) a) Il suffit de former Al(OH)_3 en plaçant l'aluminium comme anode dans une cuve d'électrolyse contenant une base comme électrolyte.

b) La couche de $\text{Al}(\text{OH})_3$ inhibe la corrosion de l'aluminium.

PROBLÈME II

A. Première partie

A.1) Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Cr^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$

A.2) Groupe VI (ou éventuellement groupe 4 du bloc d);
quatrième période.

A.3)

a) CrO et CrO_3

b) CrO oxyde basique et CrO_3 oxyde acide (ou amphotère à caractère acide).

B. Deuxième partie

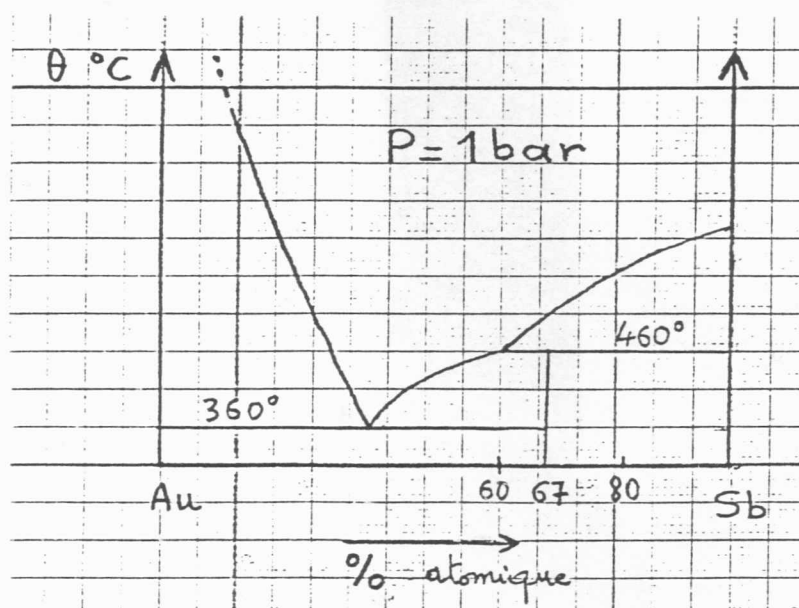
B.1) $\text{pH} = 7,13$.

B.2) $K_s = 4,8 \cdot 10^{-29}$.

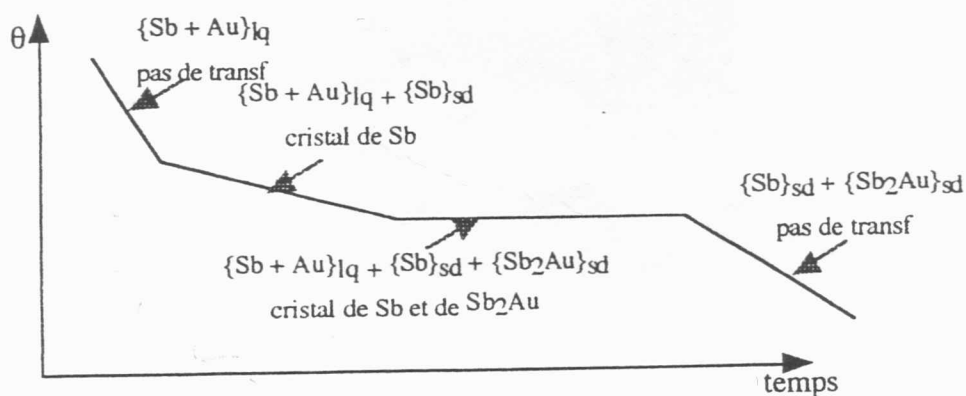
PROBLÈME III

1) Les mélanges or-antimoine forment un composé défini de formule Sb_2Au .

2)



3) a) b)



c)

α) Nombre de mole d'antimoine dans la phase solide = 25.
Nombre de mole d'antimoine dans la phase liquide = 15.

β) Nombre de mole du composé défini = 10,10.

4) a)

α) Formule Sb_3Au .

β) Masse volumique = $8,31 \text{ g.cm}^{-3}$.

b) (110) ou (011) ou (010).