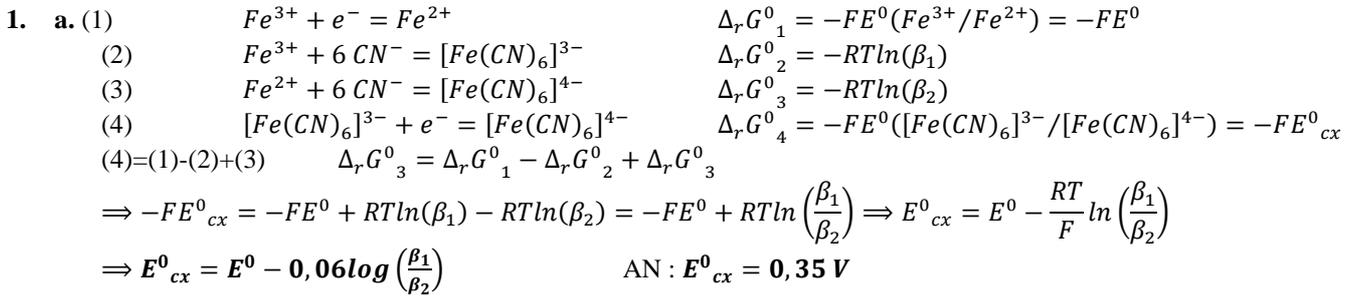
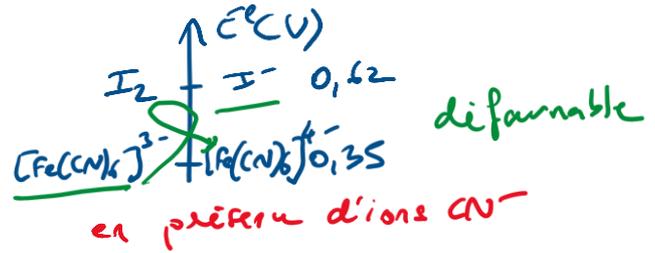
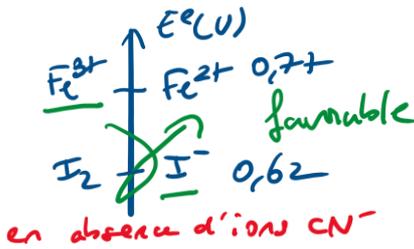


**Correction TD Chimie n°11 : Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction**

**Exercice 1 : Calcul d'un potentiel standard – Influence de la précipitation et de la complexation**



b.



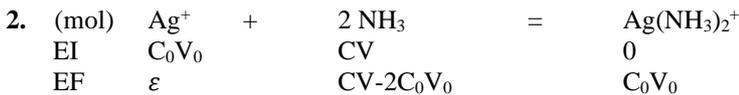
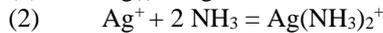
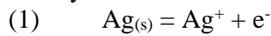
**Exercice 2 : Pile et complexation**

1.  $E_1 = E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) + 0,06 \log[Ag^+]_1$  et  $E_2 = E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) + 0,06 \log[Ag^+]_2$

Or  $[Ag^+]_2 < [Ag^+]_1$  (car  $Ag^+$  se complexe avec  $NH_3$  dans le compartiment 2)  $\Rightarrow E_1 > E_2 \Rightarrow 1$  : pôle + et 2 : pôle -

1 : réduction  $Ag^+ + e^- = Ag_{(s)}$

2 : oxydation



$$\beta_n = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}(C^0)^n}{[Ag^+]_{2,eq}[NH_3]_{eq}^n} \Rightarrow [Ag^+]_{2,eq} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}(C^0)^n}{\beta_n[NH_3]_{eq}^n}$$

On observe que  $NH_3$  a été introduit en excès ( $CV \gg C_0V_0$ ) et que  $V \ll V_0 \Rightarrow [NH_3]_{eq} = \frac{CV - 2C_0V_0}{V + V_0} \approx \frac{CV}{V_0}$ . En supposant de plus

que la transformation est quasi-totale :  $[Ag^+]_{2,eq} = \frac{C_0(C^0)^n}{\beta_n \left(\frac{CV}{V_0}\right)^n}$

$$\Rightarrow \Delta E = E_1 - E_2 = (E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) + 0,06 \log[Ag^+]_1) - (E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) + 0,06 \log[Ag^+]_2) = 0,06 \log\left(\frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_{2,eq}}\right)$$

Avec  $[Ag^+]_1 = C_0$  et  $[Ag^+]_2 = \frac{C_0(C^0)^n}{\beta_n \left(\frac{CV}{V_0}\right)^n}$

$$\Delta E = 0,06 \log\left(\frac{C_0}{\frac{C_0(C^0)^n}{\beta_n \left(\frac{CV}{V_0}\right)^n}}\right) = 0,06 \log\left(\beta_n \left(\frac{CV}{V_0}\right)^n\right) = n \times 0,06 \log\left(\frac{CV}{V_0}\right) + 0,06 \log(\beta_n)$$

Le tracé de  $\Delta E$  en fonction de  $0,06 \log\left(\frac{CV}{V_0}\right)$  donne une droite de coefficient directeur  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $0,06 \log(\beta_n)$

On obtient :  $n = 2$  et  $0,06 \log(\beta_n) = 0,419 \Rightarrow \beta_n = 9,5 \times 10^6 \gg 1$  (validant l'hypothèse, on montre que  $[Ag^+]_2 \ll C_0$ )

**Exercice 3 : Pile et précipitation**

1. Demi-pile 1 (pôle positif) : réduction  $\rightarrow \text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}_{(s)}$   
 Demi-pile 2 (pôle négatif) : oxydation  $\rightarrow \text{Co}_{(s)} = \text{Co}^{2+} + 2e^-$

L'équation-bilan de la réaction ayant lieu dans la pile est donc :  $2 \text{Ag}^+ + \text{Co}_{(s)} = \text{Co}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

$$2. \Delta E = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}) - \frac{0,06}{2} \log[\text{Co}^{2+}]$$

$$E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - \frac{0,06}{2} \log[\text{Co}^{2+}] - \Delta E$$

L'A.N. donne :  $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}) = -0,28 \text{ V}$

$$3. \Delta E' = E^0\left(\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}_{(s)}}\right) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E^0\left(\frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Co}_{(s)}}\right) - \frac{0,06}{2} \log[\text{Co}^{2+}]$$

$$\Rightarrow 0,03 \log[\text{Co}^{2+}] = E^0\left(\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}_{(s)}}\right) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E^0\left(\frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Co}_{(s)}}\right) - \Delta E'$$

$$\Rightarrow [\text{Co}^{2+}] = 10^{\frac{E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}) - \Delta E'}{0,03}} \Rightarrow \text{A.N.} : [\text{Co}^{2+}] = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) s'écrit :

$$K_s = [\text{Co}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = [\text{Co}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = [\text{Co}^{2+}] \frac{K_e^2}{10^{-2\text{pH}}}$$

$$\text{A.N.} : K_s = 4,6 \times 10^{-6} \times \frac{10^{-28}}{10^{-2 \times 8,9}} = 2,9 \times 10^{-16} \Rightarrow \text{p}K_s = 16.$$

**Exercice 4 : Dosage d'une eau de Javel**

1.

Espèce	NO(Cl)
$\text{HClO}_{(aq)}$	+I
$\text{Cl}^-_{(aq)}$	-I
$\text{ClO}^-_{(aq)}$	+I
$\text{Cl}_{2(g)}$	0

A :  $\text{HClO}_{(aq)}$     B :  $\text{Cl}_{2(g)}$     C :  $\text{Cl}^-_{(aq)}$     D :  $\text{ClO}^-_{(aq)}$

$$2. \text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)} : 2\text{HClO}_{(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

$$E(\text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)}) = E^0(\text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}_{(aq)}][\text{H}^+_{(aq)}]^2}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^0}\right) (C^0)^3} \right)$$

$$= E^0(\text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^0}\right) C^0} \right) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+_{(aq)}]^2}{(C^0)^2} \right)$$

$$= E^0(\text{HClO}_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^0}\right) C^0} \right) - 0,06\text{pH}$$

La pente de la droite est de -0,06 (en V/unité de pH)

$$3. \text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)} : \text{Cl}_{2(g)} + 2e^- = 2\text{Cl}^-_{(aq)}$$

$$E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}) = E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^0}\right) (C^0)^2}{[\text{Cl}^-_{(aq)}]^2} \right)$$

A la frontière entre  $\text{Cl}_{2(g)}$  et  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  :  $p_{\text{Cl}_2} = P_{\text{tracé}} = P^0 = 1,0 \text{ bar}$  et  $[\text{Cl}^-_{(aq)}] = C_{\text{tracé}} = C^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La lecture sur le diagramme donne à la frontière permet d'estimer :

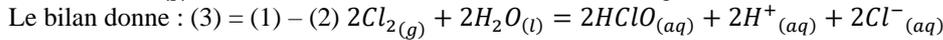
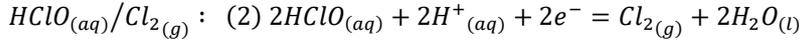
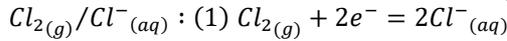
$$E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}) = E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)})_{\text{frontière}} = 1,4 \text{ V}$$



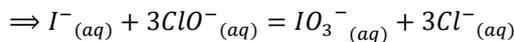
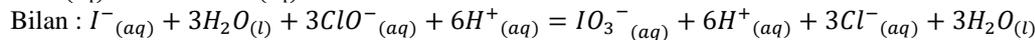
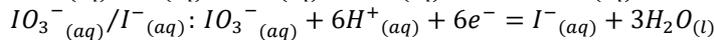
$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[ClO^{-}_{(aq)}]}{[HClO_{(aq)}]} \right)$$

En se plaçant à la frontière entre  $HClO_{(aq)}$  et  $ClO^{-}_{(aq)}$  où  $[ClO^{-}_{(aq)}] = [HClO_{(aq)}]$ , on lit :  $pH_{frontière} = pK_a = 7,5$

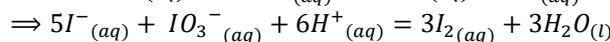
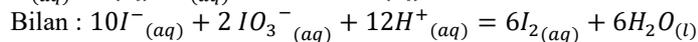
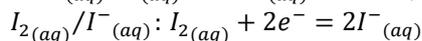
5. On observe une dismutation du dichlore en acide hypochloreux et en ion chlorure.



6. On se place en milieu basique (l'eau de javel étant une solution basique). L'ion iodure ( $I^{-}_{(aq)}$ ) est oxydé en ion iodate ( $IO_3^{-}_{(aq)}$ ), tandis que l'ion hypochlorite ( $ClO^{-}_{(aq)}$ ) est réduit en ion chlorure ( $Cl^{-}_{(aq)}$ ). L'ion iodure et l'ion hypochlorite appartenant à deux domaines disjoints, ils sont incompatibles et vont donc réagir favorablement ensemble.

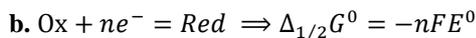
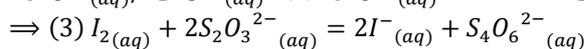
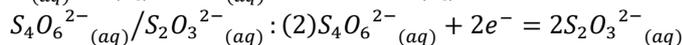
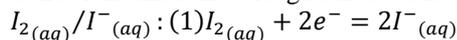


7. A l'issue de l'étape 2, la solution contient des iodure ( $I^{-}_{(aq)}$ ), des ions iodate ( $IO_3^{-}_{(aq)}$ ) et des ions chlorure ( $Cl^{-}_{(aq)}$ ). En passant en milieu acide, il se produit une médiaturation des ions iodure et iodate en diiode :



8. En acidifiant la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium, on risque la médiaturation des ions chlorure et hypochlorite (préalablement transformé en acide hypochloreux) en dichlore gazeux qui est un gaz toxique.

9. a. Les ions thiosulfate réagissent avec le diiode



$$(1) \Rightarrow \Delta_{1/2}G^0_1 = -2FE^0 \left( I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)} \right)$$

$$(2) \Rightarrow \Delta_{1/2}G^0_2 = -2FE^0 \left( S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)} \right)$$

$$(3) \Rightarrow \Delta_r G^0_3 = \Delta_{1/2}G^0_1 - \Delta_{1/2}G^0_2 = -2FE^0 \left( I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)} \right) + 2FE^0 \left( S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)} \right) = -RT \ln(K^0_3)$$

$$\Rightarrow E^0 \left( I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)} \right) - E^0 \left( S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)} \right) = \frac{RT}{2F} \ln(K^0_3) = \frac{0,06}{2} \log(K^0_3)$$

$\Rightarrow K^0_3 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)}) - E^0(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}))}$  AN :  $K^0_3 = 4,6 \times 10^{17} \gg 1$  : la transformation peut être considérée comme quantitative (ou quasi-totale)

10. Etape n°5 :  $n_{I_{2(aq)}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}_{(aq)}}}{2} = \frac{C_2 \times V_{eq}}{2}$  (équivalence du titrage)

Etape n°3 :  $n_{IO_3^{-}_{(aq)}} = \frac{n_{I_{2(aq)}}}{3} = \frac{C_2 \times V_{eq}}{6}$  (les ions iodure étant en excès)

Etape n°2 :  $\frac{n_{ClO^{-}_{(aq)}}}{3} = n_{IO_3^{-}_{(aq)}} \Rightarrow n_{ClO^{-}_{(aq)}} = 3n_{IO_3^{-}_{(aq)}} = \frac{C_2 \times V_{eq}}{2}$  (les ions iodure étant en excès)

$$[ClO^{-}_{(aq)}] = \frac{n_{ClO^{-}_{(aq)}}}{V_0} = \frac{C_2 \times V_{eq}}{2V_0}$$

En tenant compte du facteur de dilution initial :  $C_0 = 5 \frac{C_2 V_{eq}}{V_0}$

$$\text{AN : } C_0 = 1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

11. D'après l'équation de la réaction permettant de définir le degré chlorométrique :

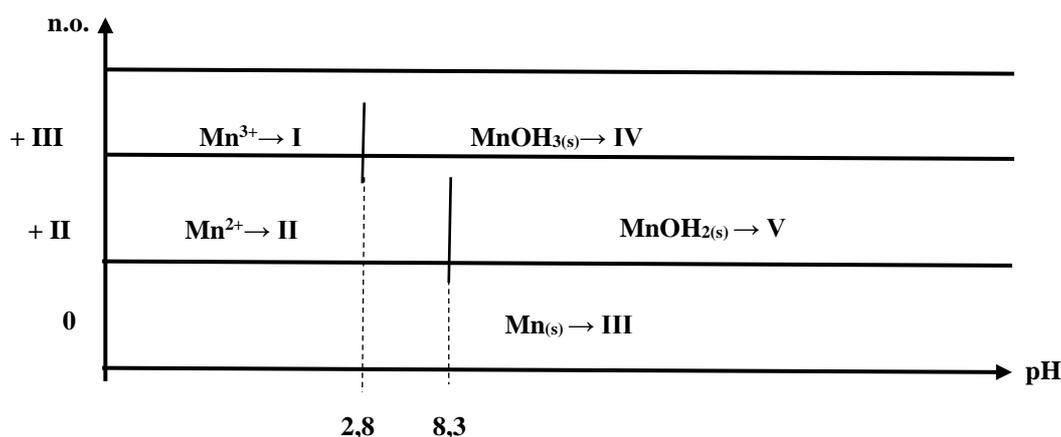
$$n_{Cl_2(g)} = n_{ClO^- (aq)} = 1,5 \text{ mol pour } 1,0 \text{ L d'eau de Javel.}$$

$$\text{En assimilant le dichlore à un gaz parfait : } V_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2(g)} RT}{P_{Cl_2}}$$

AN (à  $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$  sous  $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) :  $V_{Cl_2} = 0,034\text{m}^3 = 34 \text{ L} \Rightarrow D = 34^\circ$  légèrement inférieur ( $< 5\%$ ) que la donnée lue sur l'étiquette (peut-être dû à une dégradation de l'eau de Javel).

### Exercice 5 : Dosage du dioxygène dissous

1)



2)  $K_s(Mn(OH)_2(s)) = [Mn^{2+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^2 \rightarrow$  à la frontière verticale entre  $Mn^{2+}$  et  $Mn(OH)_2(s)$ , on a :  $[Mn^{2+}]_{eq} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HO^-]_{eq} = \frac{10^{-14}}{10^{-8,3}} = 10^{-5,7} \text{ mol.L}^{-1}$ . On en déduit :  $K_s(Mn(OH)_2(s)) = 10^{-2} \times (10^{-5,7})^2 = 10^{-13,4} \Rightarrow pK_s(Mn(OH)_2(s)) = 13,4$ .

A la frontière horizontale entre  $Mn^{2+}$  et  $Mn(s)$  :  $E(Mn^{2+}/Mn(s)) = -1,25 = E^0(Mn^{2+}/Mn(s)) + 0,03 \log([Mn^{2+}]) = E^0(Mn^{2+}/Mn(s)) + 0,03 \log(10^{-2}) \Rightarrow E^0(Mn^{2+}/Mn(s)) = -1,25 - 0,03 \log(10^{-2}) = -1,19 \text{ V}$

3) a)  $Mn(s)$  et  $H_2O$  sont deux espèces incompatibles, leur domaine respectif d'existence / prédominance sont disjoints :  $Mn(s)$  est oxydé en  $Mn^{2+}$  et  $H_2O$  réduit en  $H_2(g)$ . On observe donc un dégagement gazeux de dihydrogène.

b) En milieu basique, d'après le diagramme  $Mn(s)$  est cette fois-ci oxydé en  $Mn(OH)_2(s)$ . Cette espèce peut recouvrir alors  $Mn(s)$ , qui devient donc beaucoup moins réactif.

### II. Dosage du dioxygène dissous : Méthode de Winkler



5) Initialement :

$$n_{Mn^{2+}} = n_{MnCl_2(s)} = \frac{m_{MnCl_2(s)}}{M(MnCl_2(s))} \Rightarrow n_{Mn^{2+}} = \frac{1,4}{126} = 0,011 \text{ mol}$$

$$n_{HO^-} = n_{NaOH(s)} = \frac{m_{NaOH(s)}}{M(NaOH(s))} \Rightarrow n_{HO^-} = \frac{1,0}{40} = 0,025 \text{ mol}$$

La quantité initiale d'ions hydroxyde est plus de deux fois supérieure à celle des ions manganèse (II), ils sont donc en excès.

On a de plus :  $Q_r = [Mn^{2+}]_0 [HO^-]_0^2 > K_s$ , il y a donc précipitation.

Calcul du pH de début de précipitation :

$$\text{En début de précipitation : } K_s = [Mn^{2+}]_0 [HO^-]_{min}^2 \Rightarrow [HO^-]_{min} = \sqrt{\frac{K_s}{[Mn^{2+}]_0}} = \frac{Ke}{10^{-pH_{min}}} \Rightarrow \text{AN: } pH_{min} = 8,3$$

- 6) Pour que le dioxygène oxyde de manière favorable le Mn(II), il faut que le Mn(II) et  $O_{2(g)}$  aient deux domaines disjoints. C'est le cas avec  $Mn(OH)_{2(s)}$  mais pas avec  $Mn^{2+}$ . Il faut donc un pH suffisamment basique ( $>8,3$ ), ce qui explique l'utilisation de la soude. En milieu basique, la forme prise par le manganèse au degré d'oxydation (III) est  $Mn(OH)_{3(s)}$ .
- 7) Si l'on souhaite effectuer un dosage indirect du dioxygène dissous, il est nécessaire de partir avec un excès de  $Mn(OH)_{2(s)}$ . Ainsi, tout le dioxygène a réagi.
- 8) Après addition de l'acide sulfurique, le Mn(II) est sous la forme  $Mn^{2+}$  et le Mn(III), sous la forme  $Mn^{3+}$ .
- 9) Le dioxygène dissous est compatible avec  $Mn^{2+}$  (une partie de leur domaine respectif est commun) : le dioxygène dissous ne peut donc pas oxyder  $Mn^{2+}$ . Il n'est donc pas nécessaire de reboucher l'erenmeyer après l'ajout d'acide sulfurique.

10)  $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$  (1)       $I_2 + 2e^- = 2I^-$  (2)  
 $2(1)-(2) : 2Mn^{3+} + 2I^- = 2Mn^{2+} + I_2$  (4)  
 $K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) - E^0(I_2/I^-))} = 10^{9,3} \gg 1$ : réaction quantitative.

11)  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$  (5)  
 L'empois d'amidon (noir en présence de diiode et incolore sinon) sert à (mieux) détecter l'équivalence par colorimétrie.

12) A l'équivalence de la réaction (5) :  $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{CV_e}{2}$   
 D'après la réaction (4), I<sup>-</sup> ayant été introduit en excès :  $n_{I_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{2}$

Enfin d'après la réaction (1) et le fait qu'après passage en milieu acide  $Mn(OH)_{3(s)} \rightarrow Mn^{3+}$ , on a :  $n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4}$

Au final, on a donc :  $n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4} = \frac{n_{I_2}}{2} = \frac{CV_e}{4}$

Par conséquent :  $[O_2] = \frac{CV_e}{4V_0}$

13) AN :  $[O_2] = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 11 \times 10^{-3}}{4 \times 50 \times 10^{-3}} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow [O_2]_m = 32 \times 5,5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot L^{-1} = 17,6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ .

L'eau est d'excellente qualité.

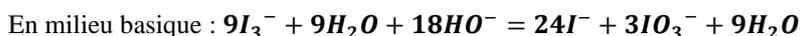
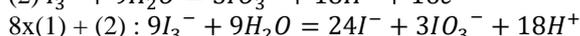
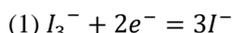
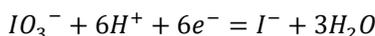
14) (1) + 4(2) + 2(5) :  $4Mn(OH)_{2(s)} + O_2 + 12H^+ + 4I^- = 4Mn^{2+} + 2I_2 + 10H_2O$

En absence de  $Mn^{3+}$  et en milieu acide, donc si on envisage la réaction directement ci-dessus, on risque la réduction (même si cette réaction ne sera pas totale) de  $O_2$  par le produit  $Mn^{2+}$ .

**Exercice 6 : Diagramme E-pH de l'iode et du soufre****1. Etude du diagramme E-pH de l'iode**

a)

Espèce	NO(I)
$I^-_{(aq)}$ : B	-I
$IO_3^-_{(aq)}$ : C	+V
$I_3^-_{(aq)}$ : A	0

b)  $I_3^-$  subit une dismutation au-delà de pH=6,0 : il se dismute en  $I^-$  et  $IO_3^-$ .c)  $I_3^- + 2e^- = 3I^-$   $E(I_3^-/I^-) = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[I_3^-](c^0)^2}{[I^-]^3}\right)$ A la frontière entre  $I_3^-$  et  $I^-$  :  $[I_3^-] = [I^-] = c \Rightarrow E(I_3^-/I^-)_f = E^0(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{(c^0)^2}{(c)^2}\right)$ Lecture :  $E(I_3^-/I^-)_f \approx 0,70 V \Rightarrow E^0(I_3^-/I^-) = 0,64 V$ d) Exemple : pente entre B ( $I^-$ ) et C ( $IO_3^-$ )

$$E(IO_3^-/I^-) = E^0(IO_3^-/I^-) + \frac{0,06}{6} \times \log\left(\frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]}\right) = E^0(IO_3^-/I^-) + \frac{0,06}{6} \times \log\left(\frac{[IO_3^-]}{[I^-]}\right) - 0,06pH$$

**Pente = - 0,06 V / unité de pH****2. Etude du diagramme E-pH du soufre**

a)

Espèce	NO(I)
$SO_{2(aq)}$ : E	+IV
$SO_4^{2-}_{(aq)}$ : D	+VI
$HSO_3^-_{(aq)}$ : F	+IV
$SO_3^{2-}_{(aq)}$ : G	+IV

Justification de la position de  $SO_2$  par rapport à  $HSO_3^-$  :  $SO_2 + 2 H_2O = HSO_3^- + H_3O^+$  donc  $SO_2$  = acide et  $HSO_3^-$  = baseb)  $pH = pK_a(SO_2/HSO_3^-) + \log\left(\frac{[HSO_3^-]}{[SO_2]}\right)$ . A la frontière entre  $SO_{2(aq)}$  et  $HSO_3^-$ ,  $[HSO_3^-] = [SO_2]$  et  $pH_f = 1,9$   
 $\Rightarrow pK_a(SO_2/HSO_3^-) = 1,9$ De même :  $pK_a(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$ **3. Application**

Exemple : pour pH &lt; 1,9

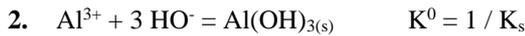
 $I_3^-$  et  $SO_2$  appartiennent à deux domaines disjoints. Ces deux espèces sont donc incompatibles et vont donc réagir ensemble. $I_3^-$  est réduit en  $I^-$  et  $SO_2$  est oxydé en  $SO_4^{2-}$  (toutes ces espèces sont stables dans l'eau)

**Exercice 7 : Analyse d'un alliage aluminium-cuivre**

1.

Espèce	NO(I)
$Al_{(s)} : D$	0
$Al(OH)_4^-_{(aq)} : C$	+III
$Al^{3+}_{(aq)} : A$	+III
$Al(OH)_3_{(s)} : B$	+III

Plus le pH augmente, et plus la quantité d'ions hydroxyde est importante, et donc plus l'ion aluminium se lie à des ions hydroxyde.

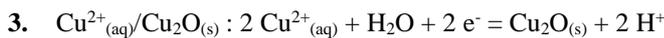


$$A \text{ l'apparition du précipité : } K^0 = Q_{req} \text{ et } [Al^{3+}]_{eq} = C \\ \Rightarrow \frac{1}{K_s} = \frac{(C^0)^4}{[Al^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3} = \frac{10^{-3pH_f}}{CK_e^3} \Rightarrow 10^{-3pH_f} = \frac{CK_e^3}{K_s} \Rightarrow pH_f = -\frac{1}{3} \log \left( \frac{CK_e^3}{K_s} \right)$$

$$\text{Donnée manquante : } K_s = 10^{-32} \text{ (à } 25^\circ\text{C)} \quad \text{AN : } pH_f = 4$$



$$K^0 = \beta_4 K_s = Q_{req} = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}} \text{ et } [Al(OH)_4^-]_{eq} = C \Rightarrow \beta_4 K_s = \frac{C \times [H_3O^+]_{eq}}{K_e} \Rightarrow \beta_4 = \frac{C \times 10^{-pH_f}}{K_e K_s} \quad \text{AN : } \beta_4 = 10^{33}$$



$$E(Cu^{2+}/Cu_2O_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}/Cu_2O_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left( \frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2} \right)$$

$$E(Cu^{2+}/Cu_2O_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}/Cu_2O_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left( \frac{[Cu^{2+}]^2}{(C^0)^2} \right) + 0,06 pH$$

La pente est donc : + **0,06 V / unité de pH**

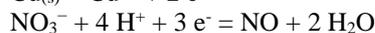
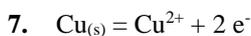
4.  $Cu_{(s)}$  et  $H_2O$  appartiennent à deux domaines communs en partie :  $Cu_{(s)}$  est stable.

$Al_{(s)}$  et  $H_2O$  appartiennent à deux domaines disjoints et réagissent donc favorablement ensemble :

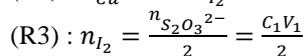
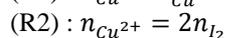
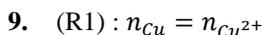
A pH suffisamment basique,  $Al_{(s)}$  est oxydé en  $Al(OH)_4^-$  soluble en solution aqueuse :  $Al^{3+} + 4HO^- = Al(OH)_4^-$ , tandis que l'eau est réduite en dihydrogène.  $Cu_{(s)}$  et  $Al(OH)_4^-$  sont alors aisément séparable par filtration.

5. En milieu neutre  $Al_{(s)}$  s'oxyde en  $Al(OH)_{3(s)}$  ce qui rend impossible la séparation du cuivre et de l'aluminium par simple filtration.

6. On peut supposer qu'à haute température la cinétique de la réaction est accélérée.



8.  $K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(I_2(aq)/I^-(aq)) - E^0(S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)))}$  AN :  $K^0 = 4,6 \times 10^{17} \gg 1$  : la transformation peut être considérée comme quantitative (ou quasi-totale)



$$\text{On en déduit : } n_{Cu} = C_1 V_1 \Rightarrow \%Cu = 100 \times \frac{m_{Cu}}{m_0} = \frac{C_1 V_1 M(Cu)}{m_0} \quad \text{AN : } \%Cu = 4,0$$

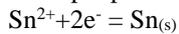
**Exercice 8 : Composition d'une cloche**

1.

Espèce	NO(I)
$\text{Sn}^{4+}$	+IV
$\text{Sn}^{2+}$	+II
$\text{Sn}_{(s)}$	0
$\text{SnO}_{2(s)}$	+IV
$\text{HSnO}_2^-$	+II
$\text{SnO}_3^{2-}$	+IV

Justification du positionnement de :

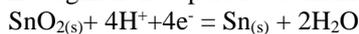
- $\text{SnO}_{2(s)}$  par rapport à  $\text{Sn}^{4+}$  :  $\text{SnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ = \text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$  est l'acide du couple, et  $\text{SnO}_{2(s)}$  la base.
- $\text{SnO}_{2(s)}$  par rapport à  $\text{SnO}_3^{2-}$  :  $\text{SnO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SnO}_{2(s)}$  est l'acide du couple, et  $\text{SnO}_3^{2-}$  la base
- $\text{Sn}^{2+}$  par rapport à  $\text{HSnO}_2^-$  :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  est l'acide du couple, et  $\text{HSnO}_2^-$  la base

2. Exemple pour  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$  :

$$E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}) = E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C^0} \right)$$

$$\text{A la frontière entre } \text{Sn}^{2+} \text{ et } \text{Sn}_{(s)} : [\text{Sn}^{2+}] = C_{\text{tracé}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et } E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)})_f = -0,23 \text{ V}$$

$$\text{On en déduit : } E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}) = -0,14 \text{ V}$$

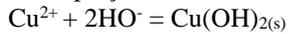
3. Le segment IJ sépare les domaines de  $\text{Sn}_{(s)}$  et  $\text{SnO}_{2(s)}$ 

$$E(\text{SnO}_{2(s)}/\text{Sn}_{(s)}) = E^0(\text{SnO}_{2(s)}/\text{Sn}_{(s)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{C^0} \right) = E^0(\text{SnO}_{2(s)}/\text{Sn}_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}$$

Pente : - 0,06 V / unité de pH

4. Point I : dismutation de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{SnO}_{2(s)}$  et  $\text{Sn}_{(s)}$ Point J : médiatisation de  $\text{SnO}_{2(s)}$  et  $\text{Sn}_{(s)}$  en  $\text{HSnO}_2^-$ 

bilans à écrire

5. En se plaçant à la frontière entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ 

$$K^0 = \frac{1}{K_S} = Q_{\text{req}} = \frac{(C^0)^3}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2} \quad [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = C_{\text{tracé}} \quad \text{et } [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}_f}} \text{ avec } \text{pH}_f = 5,0$$

$$\text{AN : } K_S = 10^{-21}$$

6.  $\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  appartiennent à deux domaines communs en partie :  $\text{Cu}_{(s)}$  est stable dans l'eau.

$\text{Sn}_{(s)}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  appartiennent à deux domaines disjoints et réagissent donc favorablement ensemble. A pH suffisamment acide,  $\text{Sn}_{(s)}$  est oxydé en  $\text{Sn}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$ , tandis que l'eau est réduite en dihydrogène.

7.  $\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$ 

$$n_{\text{Sn}_{(s)},0} = n_{\text{H}_2, \text{formé}} \Rightarrow n_{\text{Sn}_{(s)},0} = \frac{m_{\text{Sn}_{(s)},0}}{M(\text{Sn})} = \frac{P_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \Rightarrow m_{\text{Sn}_{(s)},0} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \times M(\text{Sn})$$

$$\Rightarrow \%(\text{Sn}) = 100 \times \frac{m_{\text{Sn}_{(s)},0}}{m_0} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \times \frac{M(\text{Sn})}{m_0}$$

$$\text{AN : } \%(\text{Sn}) = 20,5 \% \rightarrow \text{grosse cloche}$$