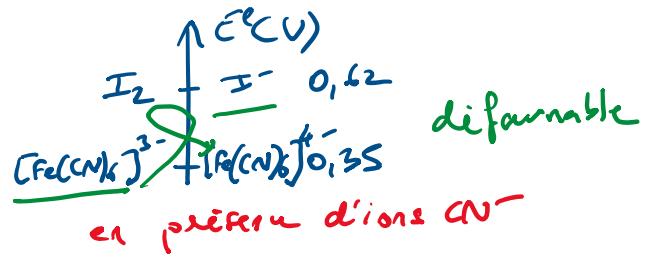
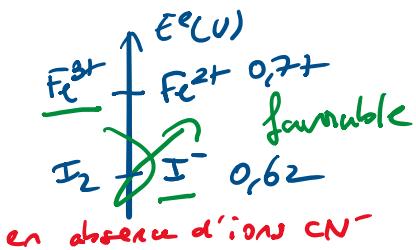


Correction TD Chimie n°11 : Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

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

$$\begin{aligned}
 1. \quad a. \quad & Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \Delta_r G^0_1 = -FE^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -FE^0 \\
 (2) \quad & Fe^{3+} + 6 CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-} \quad \Delta_r G^0_2 = -RT \ln(\beta_1) \\
 (3) \quad & Fe^{2+} + 6 CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-} \quad \Delta_r G^0_3 = -RT \ln(\beta_2) \\
 (4) \quad & [Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-} \quad \Delta_r G^0_4 = -FE^0([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = -FE^0_{cx} \\
 (4)=(1)-(2)+(3) \quad & \Delta_r G^0_3 = \Delta_r G^0_1 - \Delta_r G^0_2 + \Delta_r G^0_3 \\
 \Rightarrow -FE^0_{cx} = -FE^0 + RT \ln(\beta_1) - RT \ln(\beta_2) = -FE^0 + RT \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \Rightarrow E^0_{cx} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \\
 \Rightarrow E^0_{cx} = E^0 - 0,06 \log\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \quad & \text{AN : } E^0_{cx} = 0,35 \text{ V}
 \end{aligned}$$

b.



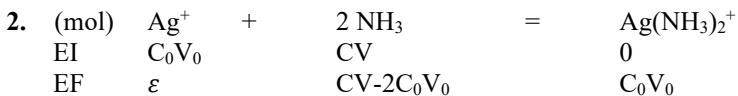
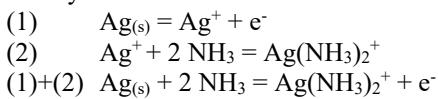
Exercice 2 : Pile et complexation

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

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

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 ($CV >> C_0 V_0$) et que $V << V_0 \Rightarrow [NH_3]_{eq} = \frac{CV - 2C_0 V_0}{V + V_0} \approx \frac{CV}{V_0}$. En supposant de plus que la transformation est quasi-totale : $[Ag^+]_{2,eq} = \frac{C_0(C^0)^n}{\beta_n(\frac{CV}{V_0})^n}$

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

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

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

Le tracé de ΔE en fonction de $0,06 \log \left(\frac{C_1 V}{V_0} \right)$ 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{A : } \text{HClO}_{(aq)} \quad \text{B : } \text{Cl}_2_{(g)} \quad \text{C : } \text{Cl}^-_{(aq)} \quad \text{D : } \text{ClO}^-_{(aq)}$$

$$2. \quad \text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)} : 2\text{HClO}_{(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

$$\begin{aligned} E\left(\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}\right) &= E^0\left(\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}_{(aq)}][\text{H}^+_{(aq)}]^2}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)(C^0)^3}\right) \\ &= E^0\left(\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)C^0}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+_{(aq)}]^2}{(C^0)^2}\right) \\ &= E^0\left(\text{HClO}_{(aq)} / \text{Cl}_2_{(g)}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)C^0}\right) - 0,06pH \end{aligned}$$

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

$$3. \quad \text{Cl}_2_{(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)} : \text{Cl}_2_{(g)} + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-_{(aq)}$$

$$E\left(\text{Cl}_2_{(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}\right) = E^0\left(\text{Cl}_2_{(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)(C^0)^2}{[\text{Cl}^-_{(aq)}]^2}\right)$$

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 :

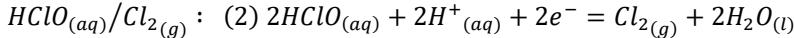
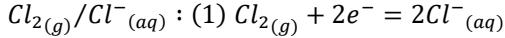
$$E^0\left(\text{Cl}_2_{(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}\right) = E\left(\text{Cl}_2_{(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}\right)_{\text{frontière}} = 1,4 \text{ V}$$



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

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

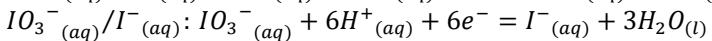
5. On observe une dismutation du dichlore en acide hypochloreux et en ion chlorure.



Le bilan donne : (3) = (1) - (2) $2Cl_2(g) + 2H_2O(l) = 2HClO_{(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$

$$\Rightarrow Cl_2(g) + H_2O(l) = HClO_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

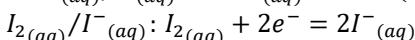
6. On se place en milieu basique (l'eau de javel étant une solution basique). L'ion iodure ($I^{-}_{(aq)}$) est oxydé en ion iodate ($IO_3^{-}_{(aq)}$), tandis que l'ion hypochlorite ($ClO^{-}_{(aq)}$) est réduit en ion chlorure ($Cl^{-}_{(aq)}$). L'ion iodure et l'ion hypochlorite appartenant à deux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



Bilan : $I^{-}_{(aq)} + 3H_2O(l) + 3ClO^{-}_{(aq)} + 6H^{+}_{(aq)} = IO_3^{-}_{(aq)} + 6H^{+}_{(aq)} + 3Cl^{-}_{(aq)} + 3H_2O(l)$

$$\Rightarrow I^{-}_{(aq)} + 3ClO^{-}_{(aq)} = IO_3^{-}_{(aq)} + 3Cl^{-}_{(aq)}$$

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 médiamutation des ions iodure et iodate en diiode :

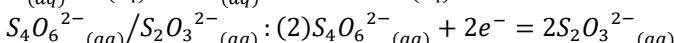
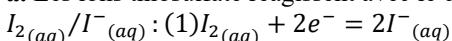


Bilan : $10I^{-}_{(aq)} + 2IO_3^{-}_{(aq)} + 12H^{+}_{(aq)} = 6I_2(aq) + 6H_2O(l)$

$$\Rightarrow 5I^{-}_{(aq)} + IO_3^{-}_{(aq)} + 6H^{+}_{(aq)} = 3I_2(aq) + 3H_2O(l)$$

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

9. a. Les ions thiosulfate réagissent avec le diiode



$$\Rightarrow (3) I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = 2I^{-}_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$$

b. $Ox + ne^{-} = Red \Rightarrow \Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0$

$$(1) \Rightarrow \Delta_{1/2}G^0_1 = -2FE^0(I_2(aq)/I^{-}_{(aq)})$$

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

$$(3) \Rightarrow \Delta_rG^0_3 = \Delta_{1/2}G^0_1 - \Delta_{1/2}G^0_2 = -2FE^0(I_2(aq)/I^{-}_{(aq)}) + 2FE^0(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = -RT\ln(K^0_3)$$

$$\Rightarrow E^0(I_2(aq)/I^{-}_{(aq)}) - E^0(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = \frac{RT}{2F} \ln(K^0_3) = \frac{0,06}{2} \log(K^0_3)$$

$\Rightarrow K^0_3 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(I_2(aq)/I^{-}_{(aq)}) - E^0(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}))}$ 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 : $C_0 = 5 \frac{C_2 V_{eq}}{V_0}$ AN : $C_0 = 1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

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

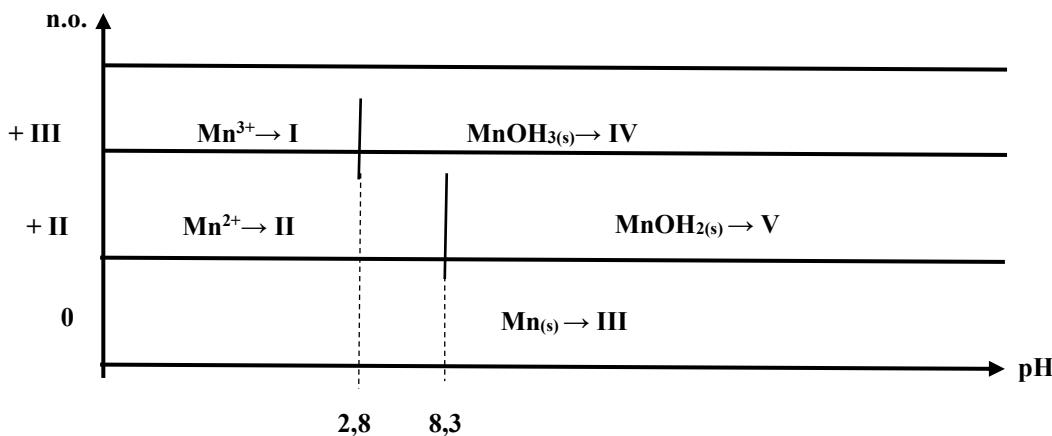
$$n_{Cl_2(g)} = n_{ClO^-(aq)} = 1,5 \text{ mol pour } 1,0 \text{ L d'eau de Javel.}$$

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

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 :

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

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

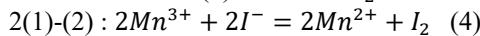
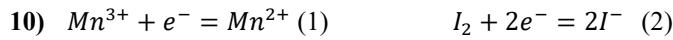
La quantité initiale d'ions hydroxyde est plus de deux fois supérieure à celle des ions manganèse (II), ils sont donc en excès.

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

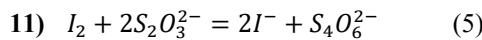
Calcul du pH de début de précipitation :

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

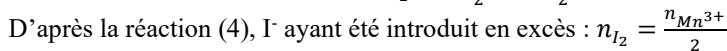
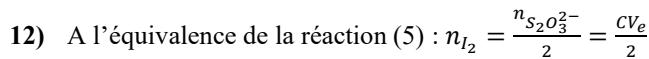
- 6) Pour que le dioxygène oxyde de manière favorable le Mn(II), il faut que le Mn(II) et O_{2(g)} aient deux domaines disjoints. C'est le cas avec Mn(OH)_{2(s)} mais pas avec Mn²⁺. Il faut donc un pH suffisamment basique (>8,3), ce qui explique l'utilisation de la soude. En milieu basique, la forme 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 Mn²⁺ et le Mn(III), sous la forme Mn³⁺.
- 9) Le dioxygène dissous est compatible avec Mn²⁺ (une partie de leur domaine respectif est commun) : le dioxygène dissous ne peut donc pas oxyder Mn²⁺. Il n'est donc pas nécessaire de reboucher l'rlenmeyer après l'ajout d'acide sulfurique.



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



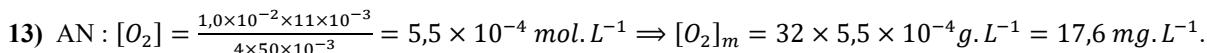
L'empois d'amidon (noir en présence de diiode et incolore sinon) sert à (mieux) détecter l'équivalence par colorimétrie.



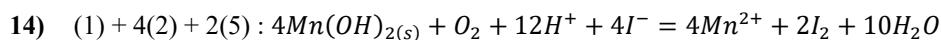
Enfin d'après la réaction (1) et le fait qu'après passage en milieu acide Mn(OH)_{3(s)} → Mn³⁺, on a : $n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4}$

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

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



L'eau est d'excellente qualité.



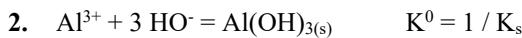
En absence de Mn³⁺ et en milieu acide, donc si on envisage la réaction directement ci-dessus, on risque la réduction (même si cette réaction ne sera pas totale) de O₂ par le produit Mn²⁺.

Exercice 6 : 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.

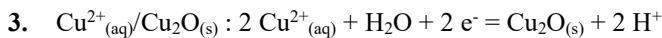


A l'apparition du précipité : $K^0 = Q_{req}$ et $[Al^{3+}]_{eq} = C$
 $\Rightarrow \frac{1}{K_s} = \frac{(C^0)^4}{[Al^{3+}]_{eq}[HO^-]_{eq}^3} = \frac{10^{-3pH_f}}{CK_e^3} \Rightarrow 10^{-3pH_f} = \frac{CK_e^3}{K_s} \Rightarrow pH_f = -\frac{1}{3} \log \left(\frac{CK_e^3}{K_s} \right)$

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

A la frontière entre $Al(OH)_3_{(s)}$ et $Al(OH)_4^-$: $Al(OH)_3_{(s)} + HO^- = Al(OH)_4^-$

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



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

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

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

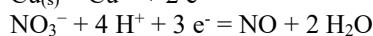
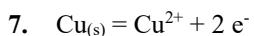
4. $Cu_{(s)}$ et H_2O appartiennent à deux domaines communs en partie : $Cu_{(s)}$ est stable.

$Al_{(s)}$ 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 séparables 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)

9. (R1) : $n_{Cu} = n_{Cu^{2+}}$

(R2) : $n_{Cu^{2+}} = 2n_{I_2}$

(R3) : $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{C_1V_1}{2}$

On en déduit : $n_{Cu} = C_1V_1 \Rightarrow \%Cu = 100 \times \frac{m_{Cu}}{m_0} = \frac{C_1V_1M(Cu)}{m_0}$ AN : $\%Cu = 4,0$

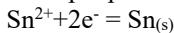
Exercice 7 : Composition d'une cloche

1.

Espèce	NO(I)
Sn^{4+}	+IV
Sn^{2+}	+II
$\text{Sn}_{(s)}$	0
$\text{SnO}_{2(s)}$	+IV
HSnO_2^-	+II
SnO_3^{2-}	+IV

Justification du positionnement de :

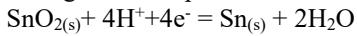
- $\text{SnO}_{2(s)}$ par rapport à Sn^{4+} : $\text{SnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ = \text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ est l'acide du couple, et $\text{SnO}_{2(s)}$ la base.
- $\text{SnO}_{2(s)}$ par rapport à SnO_3^{2-} : $\text{SnO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SnO}_{2(s)}$ est l'acide du couple, et SnO_3^{2-} la base
- Sn^{2+} par rapport à 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 HSnO_2^- la base

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

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

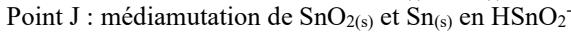
A la frontière entre Sn^{2+} et $\text{Sn}_{(s)}$: $[\text{Sn}^{2+}] = C_{\text{tracé}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)})_f = -0,23 \text{ V}$

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

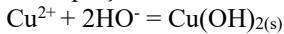
3. Le segment IJ sépare les domaines de $\text{Sn}_{(s)}$ et $\text{SnO}_{2(s)}$ 

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

Pente : **- 0,06 V / unité de pH**

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

bilans à écrire

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

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

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

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

6. $\text{Cu}_{(s)}$ et H_2O appartiennent à deux domaines communs en partie : $\text{Cu}_{(s)}$ est stable dans l'eau.

$\text{Sn}_{(s)}$ et H_2O appartiennent à deux domaines disjoints et réagissent donc favorablement ensemble. A pH suffisamment acide, $\text{Sn}_{(s)}$ est oxydé en Sn^{2+} ou Sn^{4+} , tandis que l'eau est réduite en dihydrogène.

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

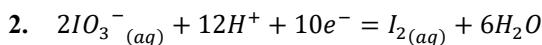
$$n_{\text{Sn}_{(s)},0} = n_{\text{H}_2, \text{formé}} \Rightarrow n_{\text{Sn}_{(s)},0} = \frac{m_{\text{Sn}_{(s)},0}}{M(\text{Sn})} = \frac{P_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \Rightarrow m_{\text{Sn}_{(s)},0} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \times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

$$\Rightarrow \%(\text{Sn}) = 100 \times \frac{m_{\text{Sn}_{(s)},0}}{m_0} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{H}_2}}{RT} \times \frac{M(\text{Sn})}{m_0} \quad \text{AN : \%}(\text{Sn}) = 20,5 \% \rightarrow \text{grosse cloche}$$

Exercice 8 : Dosage d'un anti-oxydant dans le jus d'orange

1.

	NO(I)
$I_2 \rightarrow B$	0
$I^- \rightarrow C$	-I
$IO_3^- \rightarrow A$	+V



$$E\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) = E^0\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{\left[IO_3^-_{(aq)}\right]^2 [H^+]^{12}}{\left[I_2(aq)\right] (C^0)^{13}}\right)$$

$$\Rightarrow E\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) = E^0\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{\left[IO_3^-_{(aq)}\right]^2}{\left[I_2(aq)\right] C^0}\right) + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{[H^+]^{12}}{(C^0)^{12}}\right)$$

$$\Rightarrow E\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) = E^0\left(IO_3^-_{(aq)}/I_2(aq)\right) + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{\left[IO_3^-_{(aq)}\right]^2}{\left[I_2(aq)\right] C^0}\right) - 12 \times \frac{0,06}{10} pH$$

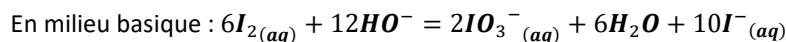
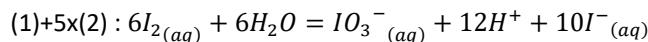
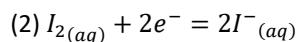
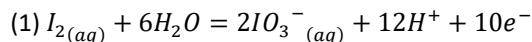
La pente de la frontière entre les domaines $IO_3^-_{(aq)}$ et $I_2(aq)$ est donc de $-12 \times \frac{0,06}{10} = -0,072 \text{ V/unité de pH}$

3. $\Delta pH = pK_a + \log\left(\frac{[AscH^-]}{[AscH_2]}\right)$

À la frontière entre $AscH_2$ et $AscH^-$, on a : $[AscH^-] = [AscH_2]$. On en déduit $pH_f = pK_a$ à la frontière. Par lecture graphique : $pK_a = 4,096$

4. En milieu basique, I_2 se dismutte en IO_3^- et I^- , raison pour laquelle on ajoute de l'acide phosphorique, pour pouvoir faire réagir I_2 à l'étape 3.

Réaction de dismutation :



5. **AscH₂ ($C_6H_8O_6$) et I_2 appartiennent à deux domaines disjoints.** Ces deux espèces sont donc **incompatibles** et vont donc réagir favorablement ($K^0 > 1$) ensemble. Les deux domaines étant fortement disjoints, on peut supposer que ces deux espèces réagissent de manière quantitative.

6. $K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(I_2(aq)/I^-_{(aq)}) - E^0(S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)))} \Rightarrow AN : K^0 = 10^{18} \gg 1$: la transformation est quasi-totale

7. A l'équivalence du titrage de l'étape (4) : $\frac{n_{I_2,restant}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-},E}}{2} \Rightarrow n_{I_2,restant} = \frac{C_S V_e}{2}$

Etape (3) : $\frac{n_{I_2,reagit}}{1} = \frac{n_{AscH_2,0}}{1} \Rightarrow n_{I_2,reagit} = n_{AscH_2,0}$

$$\Rightarrow n_{I_2,0} = C_{I_2} V_2 = n_{I_2,restant} + n_{I_2,reagit} = \frac{C_S V_e}{2} + n_{AscH_2,0} \Rightarrow n_{AscH_2,0} = C_{I_2} V_2 - \frac{C_S V_e}{2}$$

$$\Rightarrow C(AscH_2) = \frac{n_{AscH_2,0}}{V_0} = \frac{C_{I_2} V_2 - \frac{C_S V_e}{2}}{V_0} \quad AN : C(AscH_2) = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow C_m(AscH_2) = C(AscH_2) \times M(AscH_2) \quad AN : C_m(AscH_2) = 669 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$