

Exercice 1

Le plomb ($M = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique de paramètre de maille $a = 495 \text{ pm}$. On mesure une masse volumique de $\rho = 11,34 \text{ g.cm}^{-3}$.

1. Déterminer le type de maille (cfc ou cc) dans laquelle le plomb cristallise. Quelle est la coordonnée du plomb?
2. Calculer le rayon atomique r_{at} du plomb.
3. Donner la position et calculer l'habitabilité des sites interstitiels.

1. On note z le nombre d'atomes par maille.

Alors, $\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{z M / N_A}{a^3}$

D'où $z = \frac{N_A \rho a^3}{M}$ A.N : $z = 4$

On sait que $z = 4$ pour le cfc et $z = 2$ pour le cc

Donc structure cfc. coordination = 12

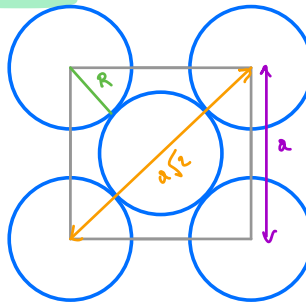
attention aux unités :

$M = 0,2072 \text{ kg.mol}^{-1}$

$a = 4,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$\rho = 11,34 \cdot 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$

2. Vue du cfc sur une face :



On voit facilement que

$a\sqrt{2} = 4R$ (c'est la relation rayon - paramètre pour le cfc)

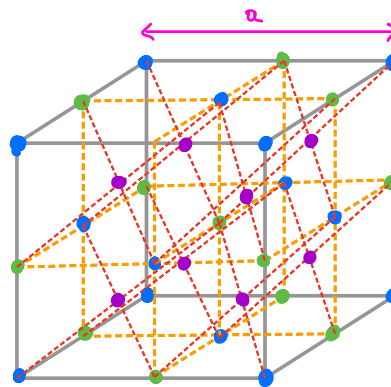
A.N : $R = 175 \text{ pm}$

noté nat dans l'énoncé

3. 4 atomes / maille
($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$)

4 sites O / maille
($1 \times 1 + 8 \times 1/4$)

8 sites T / maille
(8×1)



• atomes
(sommets et centres faces)

• sites O (centre cube et milieu arêtes)

• sites T (centres "petits cubes" de côté $a/2$)

habitabilité d'un site O : atome (rayon R) et site O (rayon r) tangents le long

d'une arête $\Rightarrow a/2 = R + r$

mais $a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow \frac{4R}{2\sqrt{2}} = R + r \Rightarrow R(\sqrt{2} - 1) = r$

$\Rightarrow \frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$ ← habitabilité site O

habitabilité d'un site T : atome (R) et site T (r) tangents le long de la "grande diagonale" d'un "petit cube" de côté $a/2$

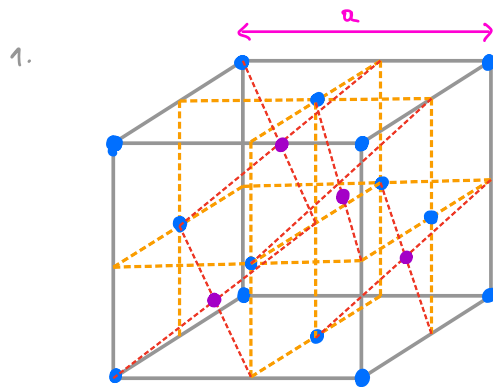
Donc $a\sqrt{3}/4 = r + R$ et toujours $a\sqrt{2} = 4R$

$\Rightarrow R \frac{\sqrt{3}}{2} = r + R \Rightarrow \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,225$ ← habitabilité site T

Exercice 2

La structure du chlorure de cuivre (I) est de type ZnS (réseau hôte cfc et occupation de $\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques).

1. Dessiner la maille correspondante et déterminer le nombre de motifs par maille, la coordonnée de l'anion et du cation.
2. Les rayons ioniques du cation et de l'anion valent respectivement 96 et 181 pm. Calculer le paramètre de maille, la compacité et la masse volumique.



Les sites T occupés (4 sur 8) sont "en opposition":
2 petits cubes "occupés" sont tangents par une arête, pas par une face.

- S^{2-} les anions, plus gros, forment toujours le réseau hôte.
- Cu^{2+}

Coordonnées:

S^{2-} / S^{2-} : 12 (coordination du cfc)

Cu^{2+} / S^{2-} : 4 (sites T)

Cu^{2+} / Cu^{2+} : 12 (les Cu^{2+} entre eux forment un réseau cfc aussi)

S^{2-} / Cu^{2+} : 4 (on peut renverser les choses)
 S^{2-} dans les sites T du réseau formé par les Cu^{2+}

2. tangence le long de la grande diagonale
d'un petit cube $\Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{4} = R + r$

A.N : $a = 640 \text{ nm}$

Compacité :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

$$= \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 + 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

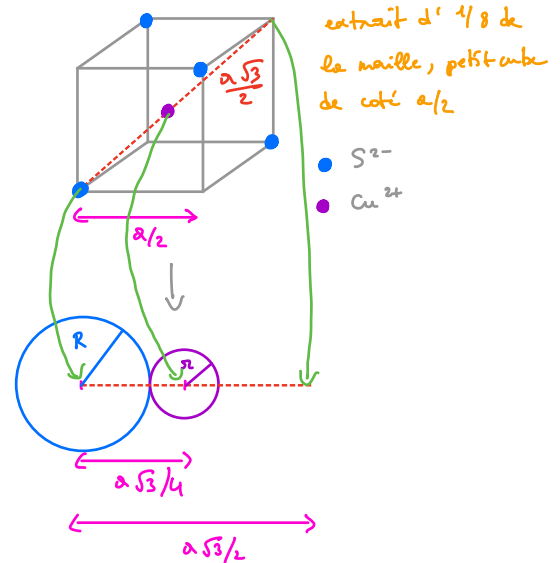
A.N : $C = 0,44$

masse volumique :

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 \cdot \frac{M_S}{N_A} + 4 \cdot \frac{M_{Cu}}{N_A}}{a^3}$$

A.N : $\rho = 2,42 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

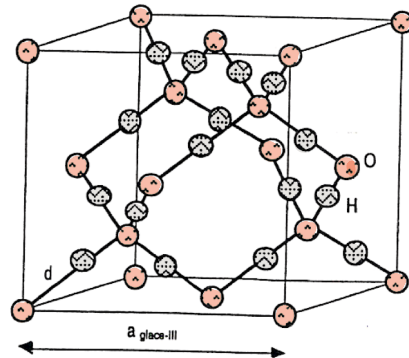
c'est 2,42 fois la masse volumique de l'eau ... ordre de grandeur raisonnable.



$M_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$ $M_S = 32 \text{ g/mol}$
penser à convertir en kg/mol !

Exercice 3

Il existe plusieurs variétés allotropiques de la glace (11 connues). Une seule, appelée glace III, présente une symétrie cubique. La maille élémentaire est représentée ci dessous.



- 1) Décrire le réseau formé par les atomes d'oxygène
- 2) Compter le nombre d'atomes O et H par maille. Est-ce cohérent avec la formule de l'eau ?
- 3) Combien un atome O a-t-il de plus proches voisins ? Un atome H ?
- 4) Les atomes H ne sont pas exactement au milieu de deux atomes O : L'une des liaisons a une longueur de 100 pm et l'autre 176 pm. Expliquer pourquoi un atome H peut former deux liaisons et attribuer à chaque longueur la nature de la liaison.

1. C'est un réseau diamant, que l'on peut décrire comme cfc + occupation d'un site T sur 2, comme dans la blende (mais ce sont tous les mêmes atomes, de carbone).

2. Oxygène : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ atomes O / maille}$

cfc sites T

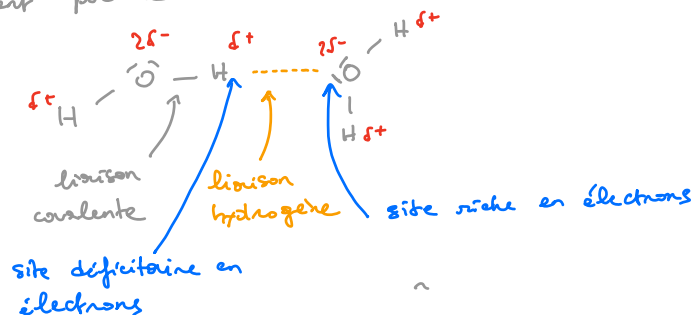
oui, c'est cohérent avec H_2O ...

Hydrogène : $16 \times 1 = 16 \text{ atomes H / maille}$

tous à l'intérieur de la maille

3. coordinences : O/H : 4 (même si ils ne sont pas tous à la même distance)
H/O : 2 (même remarque)

4. La longueur de 100 pm correspond à une liaison covalente O-H et la longueur de 176 pm à une liaison hydrogène due au caractère fortement polaire des liaisons O-H :



Exercice 4

Soit la réaction $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ à température et volume fixés. La réaction est du premier ordre et tous les composés sont en phase gazeuse (On pourra les assimiler à des gaz parfaits).

Le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 1550 \text{ s}$.

- 1) Etablir la relation entre la constante de vitesse et le temps de $\frac{1}{2}$ réaction. En déduire la constante de vitesse k .
- 2) Sachant que la pression totale en fin de réaction est de 1200 mm Hg, calculer la pression totale à $t=460 \text{ s}$.

1. On note $A \rightarrow \dots$ la réaction

$$v = - \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{définition})$$

$$v = k[A] \quad (\text{loi de vitesse du 1^o ordre (A)})$$

$$D' \text{ où l'équation différentielle } \frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0$$

$$\text{Solution : } [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{on notera } c = c_0 e^{-kt} \quad \text{dans la suite}$$

$$\text{temps de } 1/2 \text{ réaction : } c(t = t_{1/2}) = \frac{c_0}{2} \Rightarrow c_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{c_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\text{A.N. : } k = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

relation classique pour le 1^o ordre, à connaître.

2. $PV = n_{\text{tot}}RT$ où P est la pression totale et n_{tot} la quantité de matière totale de gaz.

Soit $P = c_{\text{tot}}RT$ avec $c_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}}{V}$: concentration totale en espèces gazeuses. Il s'agit de relier c_{tot} et c , qui est la concentration du réactif CH_3OCH_3 .

On peut par exemple utiliser un tableau d'avancement.

$$c_{\text{tot}} = 3c_0 - 2c$$

$$= 3c_0 - 2c_0 e^{-kt}$$

$$= 3c_0 (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$D' \text{ où } P = 3c_0 RT (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$\text{Or, } P_{\infty} = c_{\infty} RT = 3c_0 RT$$

$$D' \text{ où } P = P_{\infty} (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$\text{A.N. : } P(t=460\text{s}) = 549 \text{ mm Hg}$$

	CH_3OCH_3	CH_4	H_2	CO	total
initial	c_0	/	/	/	c_0
constant	$c = c_0 - x$	$x = c_0 - c$	$x = c_0 - c$	$x = c_0 - c$	$c_0 + 2x = 3c_0 - 2c$
final ($t \rightarrow \infty$)	0	c_0	c_0	c_0	$3c_0$

mm Hg signifie "millimètres de mercure", c'est une unité de pression basée sur la correspondance $750 \text{ mm Hg} = 1 \text{ bar}$.

Cela fait référence au baromètre à mercure :

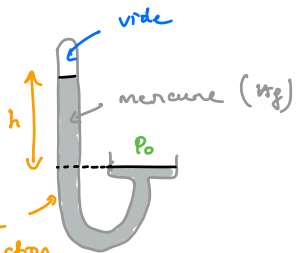
La hauteur h de mercure sur dessus de la surface libre à la pression P_0 est reliée à cette pression :

$$P_0 S = \rho g h S \Rightarrow P_0 = \rho g h$$

force de pression sur la colonne de mercure de hauteur h $\leftarrow$ poids de la colonne de Hg

tube de section S

avec $\rho = 13600 \text{ kg/m}^3$ pour le mercure et $g = 9,81$



Exercice 5

1. Les ions Ce^{4+} réagissent en solution acide avec H_2O_2 pour donner Ce^{3+} et O_2 . Pour des concentrations initiales de $9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{4+} et de $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2O_2 , la concentration en eau oxygénée évolue au cours du temps de la manière suivante :

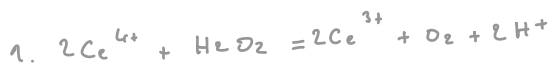
temps en ms	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	6,23	4,84	3,76	3,2	2,6	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Montrer que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 apparent et évaluer la constante de vitesse.

2. La constante de vitesse d'une réaction de décarboxylation varie avec la température de la manière suivante :

température en $^{\circ}\text{C}$	20,07	36,87	50,03
k en 10^{-5} s^{-1}	1,8	13,1	43,0

Evaluer les paramètres d'Arrhénius E_a et A ainsi que la constante de vitesse à 70°C .



$[\text{Ce}^{4+}]_{\text{init}} \gg [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{init}}$ donc $[\text{Ce}^{4+}]$ va peu varier au cours de la réaction, donc la loi de vitesse $v = k [\text{Ce}^{4+}]^p [\text{H}_2\text{O}_2]^q$ peut s'écrire $v = k_{\text{app}} [\text{H}_2\text{O}_2]^q$ avec $k_{\text{app}} = k [\text{Ce}^{4+}]^p \approx \text{cste}$

On appelle cette situation (un des réactifs en large excès devant l'autre de manière à masquer son influence sur la cinétique) dégénérescence de l'ordre.

On veut ensuite montrer que $q=1$ et déterminer numériquement k_{app} .

On utilise la méthode intégrale : on suppose que $q=1$.

Alors, $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{init}} e^{-k_{\text{app}} \cdot t}$ (calcul classique de la cinétique du 1^{er} ordre)

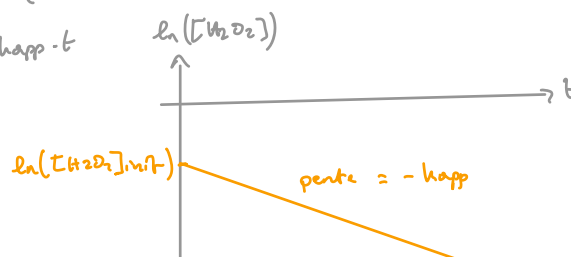
Donc $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) : \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{init}}) - k_{\text{app}} \cdot t$

C'est-à-dire que $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(t)$

est (si $q=1$) une droite de pente

$-k_{\text{app}}$.

Le mieux est d'effectuer une régression linéaire, ce qui permet de confirmer l'ordre 1 et d'obtenir k_{app} .



$$k_{\text{app}} = 100 \text{ s}^{-1}$$

obtenu par la régression linéaire

2. On utilise la loi d'Arrhénius :

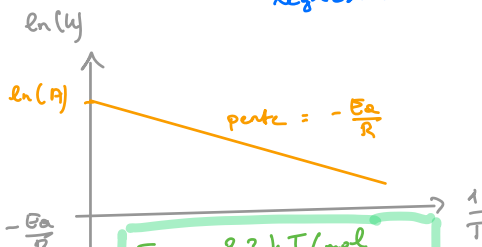
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

donc $\ln(k) = f(1/T)$ donne une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$

Là encore, on utilise une régression linéaire.

Attention, ne pas évaluer A à partir de l'ordonnée à l'origine $\ln(A)$, c'est trop imprécis -



$$\begin{aligned} E_a &= 83 \text{ kJ/mol} \\ A &\sim 1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \\ k(70^{\circ}\text{C}) &\approx 1,77 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 6

On dissout 0,1 mol d'ammoniac dans 200 mL d'eau.

- 1) Calculer le pH de la solution
- 2) On ajoute 0,05 mol de HCl. Déterminer le pH.

1. Il s'agit de la mise en solution d'une base faible,

selon la réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

de constante d'équilibre :

$$K^0 = 10^{-(\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) - \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3))} = 10^{-(14 - 9,3)} = 10^{-4,7}$$

On note x l'avancement volumique : $[\text{NH}_3] = C_0 - x$, avec $C_0 = 0,5 \text{ mol/L}$
 $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$

On écrit le quotient de réaction : $Q = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{NH}_3}} \approx \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

D'où $Q = \frac{x^2}{C_0 - x}$

La loi d'action des masses $Q = K^0$ donne donc $\frac{x^2}{C_0 - x} = K^0$, soit $x^2 + K^0 x - K^0 C_0 = 0$

La résolution donne $x_{eq} = 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (l'autre solution est négative)

On en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ avec $K_e = 10^{-14}$,

et $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ conduit à $\text{pH} = 11,5$

2. Plutôt que de repartir de la situation calculée précédemment, il est plus simple de considérer que l'on part de 0,1 mol NH_3 et 0,05 mol HCl dans 1L d'eau.

La réaction qui se produit prioritairement (plus grande constante d'équilibre) est $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

$$K^0 = 10^{-(\text{p}K_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) - \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3))} = 10^{-(3,5 - 9,3)} = 10^{12,8}$$

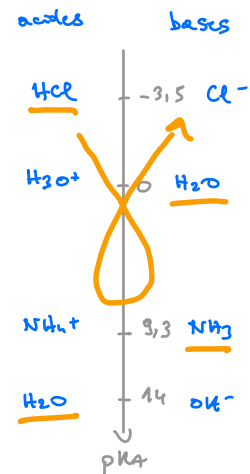
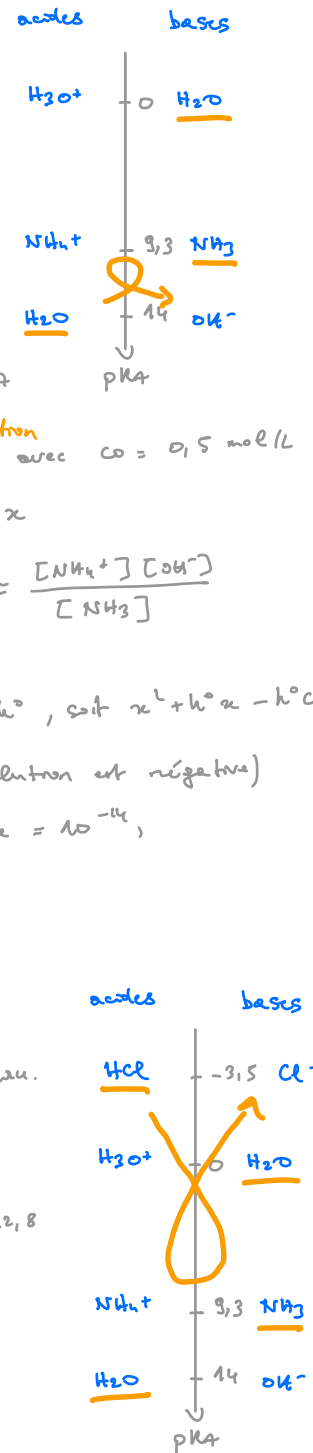
Cette réaction peut être considérée comme totale, il en résulte : plus de HCl ; 0,05 mol de NH_3 restant ; 0,05 mol de NH_4^+ et Cl^- formés.

Donc $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0,25 \text{ mol/L}$

Par la suite, les choses évoluent peu (les réactions susceptibles de se dérouler ont des $K^0 \ll 1$), et $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ restent sensiblement égales. Comme, à l'équilibre, la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right)$

doit être vérifiée, on en déduit que $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ (du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$).

$\text{pH} = 9,3$



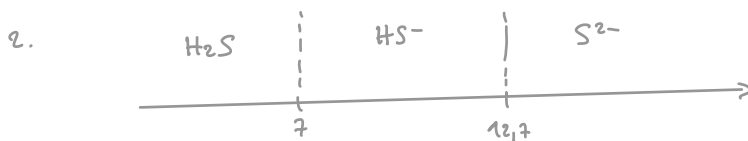
Exercice 7

Le sulfure de plomb PbS est un composé peu soluble dans l'eau : son pK_s vaut 26,6.

Par ailleurs, H_2S est un diacide et ses pK_a valent respectivement 7 et 12,7.

- 1) Ecrire les équilibres en solution aqueuse correspondant aux constantes mentionnées ci-dessus.
- 2) Etablir le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de H_2S en fonction du pH.
- 3) Calculer la solubilité du sulfure de plomb à $pH=14$.
- 4) Ecrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $pH=9$. En déduire la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.
- 5) Même question pour $pH=1$.

1. $PbS(s) = Pb^{2+} + S^{2-}$: c^s d'équilibre K_s ($pK_s = -\log(K_s) = 26,6$)



3. A $pH=14$, l'espèce majoritaire (entre H_2S , HS^- et S^{2-}) est S^{2-} .
Alors la dissolution de s mol de PbS dans 1L d'eau donne

$$[Pb^{2+}] = s \text{ et } [S^{2-}] = s$$

Si on est à la limite de la saturation (on a dissout le max. de s que l'on pourrait dans 1L d'eau), $K_s = [Pb^{2+}][S^{2-}]$ (limite d'existence de $PbS(s)$)

D'où $K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$ A.N : $s = 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$ ($pH=14$)

4. A $pH=9$, il se produit aussi $PbS(s) = Pb^{2+} + S^{2-}$, mais ensuite $S^{2-} + H_3O^+ = HS^- + H_2O$ car à ce pH c'est HS^- qui est majoritaire et le soufre libéré par la dissolution de PbS se retrouve finalement dans HS^- .

Donc pour s mol de PbS dissoutes dans 1L d'eau, on aura finalement :

$$[Pb^{2+}] = s \text{ et } [HS^-] = s,$$

Mais $K_s = [Pb^{2+}][S^{2-}]$ et $K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} \Rightarrow K_s = s \cdot \frac{K_{a2} s}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a2} s^2}{10^{-pH}}$

D'où $s = \sqrt{\frac{K_s \cdot 10^{-pH}}{K_{a2}}}$ A.N : $s = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ ($pH=9$)

5. C'est le même principe, mais à $pH=1$ le soufre "finit" majoritairement en H_2S . Donc la dissolution donne $[Pb^{2+}] = s$ et $[H_2S] = s$

Comme $K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$ en plus des relations précédentes, on obtient :

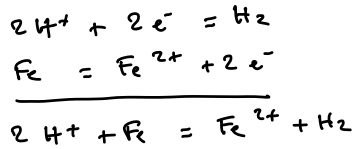
$$K_s = s [S^{2-}] = s \frac{K_{a2} [HS^-]}{[H_3O^+]} = \frac{s K_{a2}}{[H_3O^+]} \cdot \frac{K_{a1} [H_2S]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1} K_{a2} s^2}{[H_3O^+]^2}$$

D'où $s = \sqrt{\frac{K_s \cdot 10^{-2pH}}{K_{a1} K_{a2}}}$ A.N : $s = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($pH=1$)

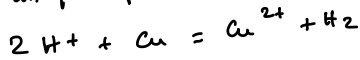
Exercice 8

Pourquoi le fer est-il attaqué par l'acide chlorhydrique et pas le cuivre ? Pourquoi le cuivre est-il tout de même attaqué par l'acide nitrique ?

H⁺ attaque (oxyde) Fe :

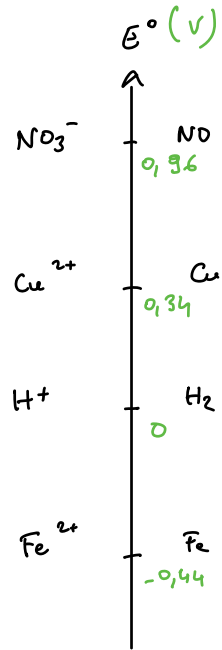


H⁺ n'attaque pas Cu :

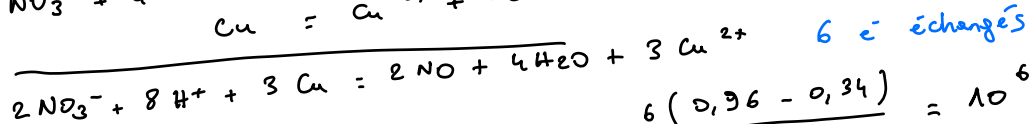
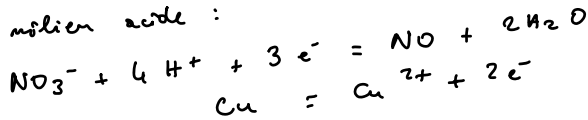


$$K^\circ = 10^{\frac{2 \times (0 - (-0,44))}{0,06}} = 4,6 \cdot 10^{14} \gg 1$$

$$K^\circ = 10^{\frac{2(0 - 0,34)}{0,06}} = 4,6 \cdot 10^{-12} \ll 1$$

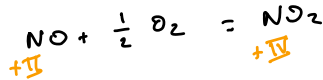
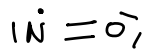


L'acide nitrique attaque le cuivre via les ions NO_3^- , oxydants en milieu acide :



constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{\frac{6(0,96 - 0,34)}{0,06}} = 10^{62}$

Rem : NO est très réactif (e⁻ célibataire) et réagit avec O₂ :



Exercice 9

On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 1) Ecrire l'équation bilan de l'équation qui se produit et calculer sa constante d'équilibre.
- 2) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
- 3) Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$



$$K^\circ = 10^{\frac{n_{\text{red}}(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})}{0,06}} \quad \text{Ici, } n_{\text{red}} = 2, \quad E^\circ_{\text{ox}} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} \text{ et } E^\circ_{\text{red}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

$$\text{D'où } K^\circ = 10^{\frac{2(-0,4) - (-0,44)}{0,06}} \quad \text{A.N: } K^\circ = 21,5$$

2. $D = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{x}{c_0 - x}$ où c_0 est la concentration initiale en Cd^{2+} et x est l'avancement volumique

A l'équilibre, $D = K^\circ$ donc $\frac{x}{c_0 - x} = K^\circ \Rightarrow x = \frac{K^\circ c_0}{1 + K^\circ}$

A.N: $x = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{Cd}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

On pourrait aussi calculer le potentiel de la solution à l'équilibre :

Comme on est à l'équilibre, les potentiels de tous les couples redox dont toutes les espèces sont présentes sont égaux, donc $E = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cd}^{2+}])$

$$= E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}])$$

On trouve bien $-0,5\text{V}$ dans les deux cas —

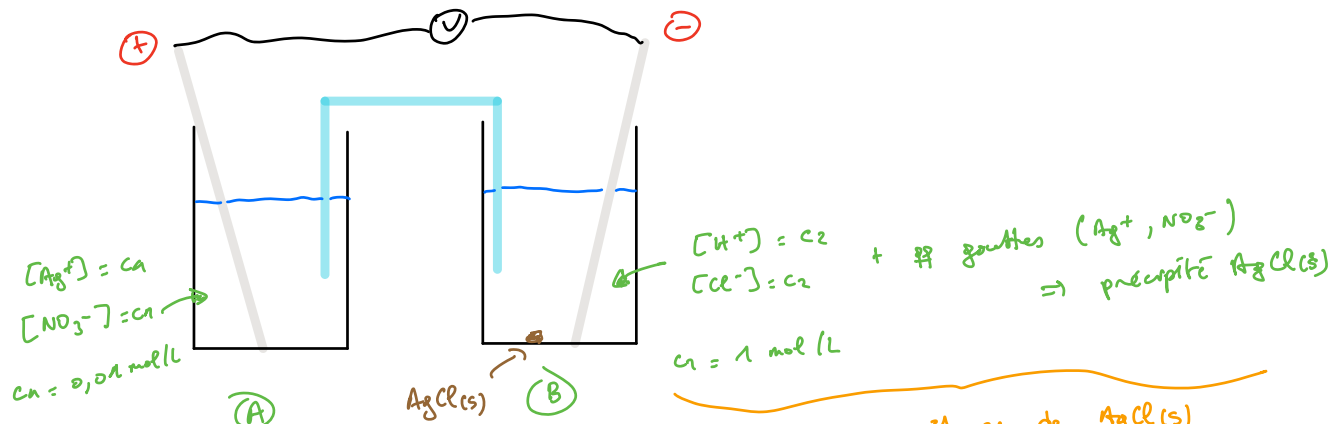
Exercice 10

On constitue la pile suivante à 25 °C :

- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique de $c_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle on verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de telle sorte qu'un précipité apparaisse. On pourra négliger les variations de volume.

On mesure la fém de cette pile avec un voltmètre : $U_{AB} = 0,48 \text{ V}$.

- En notant K_s le produit de solubilité du chlorure d'argent, exprimer la fém de la pile en fonction de pK_s , c_1 et c_2 .
- En déduire la valeur de K_s .



$$[Ag^+]_A > [Ag^+]_B$$

$$\begin{aligned} E_A &= E^\circ + 0,06 \log([Ag^+]_A) \\ E_A &= E^\circ + 0,06 \log(c_1) \\ E_B &= E^\circ + 0,06 \log([Ag^+]_B) \\ E_B &= E^\circ + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{c_2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } U_{AB} &= E_A - E_B \\ &= 0,06 \log\left(\frac{c_1 c_2}{K_s}\right) \end{aligned}$$

$$\text{et donc } K_s = c_1 c_2 10^{-\frac{U_{AB}}{0,06}}$$

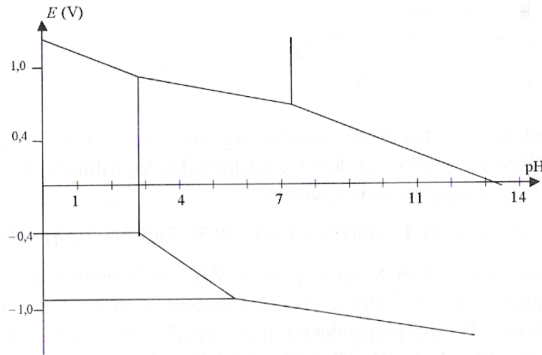
- il y a existence de $AgCl(s)$
- $[Cl^-] \approx c_2$ (très peu a réagi pour former $AgCl$)
- $[Ag^+]$ quasiment nulle, mais fixée par l'équilibre de précipitation / dissolution :
 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$
 si équilibre : $[Ag^+][Cl^-] = K_s$
 d'où $[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s}{c_2}$

$$\text{A.N : } K_s = 10^{-10} \quad (pK_s = 10)$$

Exercice 11

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du chrome à 25°C, pour une concentration en espèces dissoutes de mol/L. Les espèces qui figurent dans ce diagramme sont Cr(s) ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$; $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$.

- Donner le nombre d'oxydation du chrome dans chacune de ces espèces
- Placer ces différentes espèces dans le diagramme
- On donne $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$. Déterminer l'équation de la "frontière" entre ces deux espèces
- Superposer à ce diagramme celui de l'eau (on prendra l'activité de O_2 et H_2 égale à 1). On donne $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- Commenter la stabilité dans l'eau des différentes espèces ci-dessus



- Cr : n.o = 0

Cr^{2+} : n.o = +II

Cr^{3+} : n.o = +III

Cr_2O_3 : $2x + 3 \times (-2) = 0$, donc n.o = +III

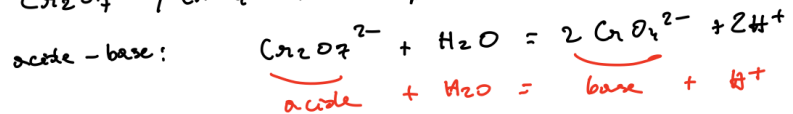
CrO_4^{2-} : $x + 4 \times (-2) = -2$, donc n.o = +VI

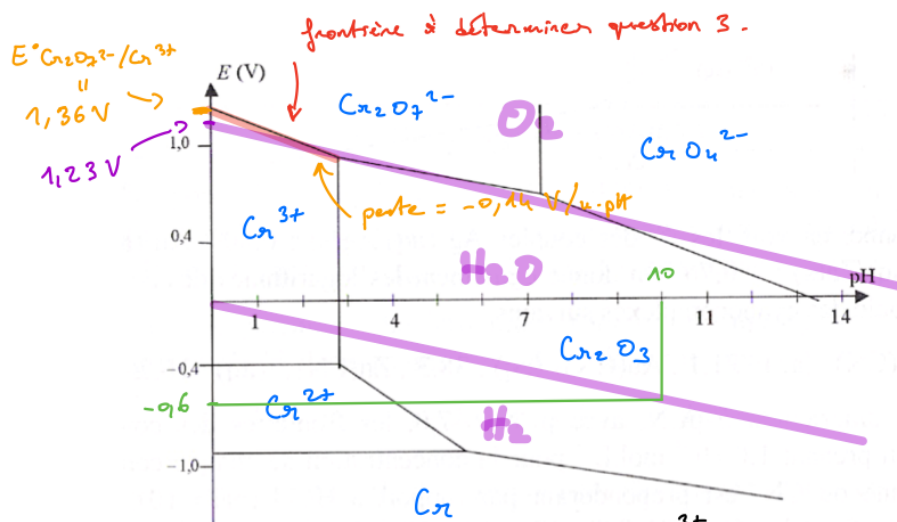
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2x + 7 \times (-2) = -2$, donc n.o = +VI
- On classe les espèces par n.o croissants :

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

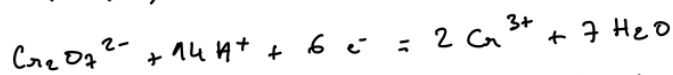
horizontalement : Cr^{3+} | Cr_2O_3 , l'oxyde (équivalent à l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$) est à droite

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$: on peut voir aussi sous l'angle





3. Frontière (oblique) entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} :



c'est un cas d'intervention explicite des ions H^+ dans la 1/2 équation (comme pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ vu en cours)

formule de Nernst: $E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$

avec une concentration de trace $c_0 = 1 \text{ mol/l}$, cela donne:

$$E = E^\circ + 0,01 \log([\text{H}^+]^{14}) = E^\circ - 0,14 \text{ pH}$$

sur la frontière

pende de $-0,14 \text{ V(u.pH)}$

4. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

H^+/H_2 : $E = -0,06 \text{ pH}$

On ajoute sur le diagramme ci-dessus.

5. On voit que c'est le n.o. +III ($\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ selon le pH) qui est stable dans l'eau - Cr et Cr^{2+} seront oxydés, et les espèces du n.o. +VI seront réduites -

Exercice 12

Pour le diagramme potentiel-pH du chlore, On prend en compte trois degrés d'oxydation : + I, 0 et - I. Les espèces correspondantes sont HClO, Cl₂ et Cl⁻.

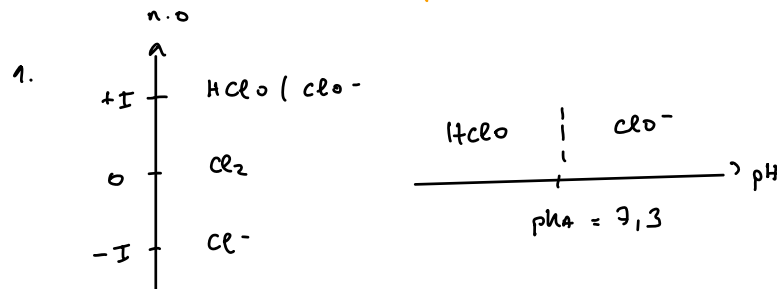
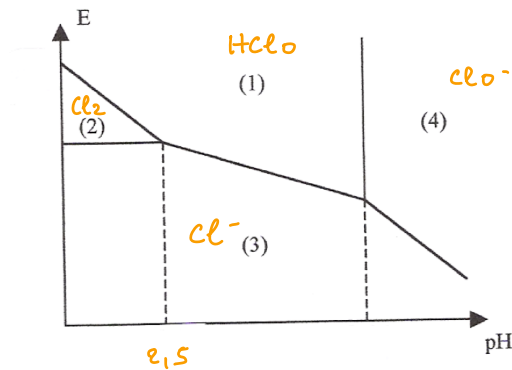
Par ailleurs, HClO est un acide faible de pKa = 7,3

Le diagramme (pas à l'échelle) est représenté ci-dessous.

La concentration de tracé est c₀ = 0,1 mol.L⁻¹ (la concentration en espèce chlorée majoritaire dissoute vaut 0,1 mol.L⁻¹ sur toutes les frontières). La pression en Cl₂ de tracé vaut 1 bar.

Données : E° (Cl_{2(g)} / Cl⁻) = 1,36 V ; E° (HClO / Cl_{2(g)}) = 1,63 V et pKa (HClO / ClO⁻) = 7,3 .

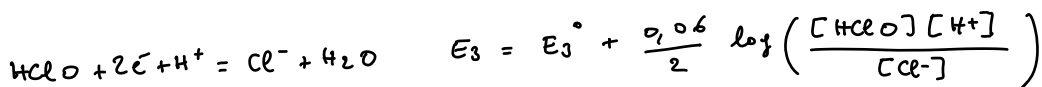
- 1) Placer, en justifiant, les différentes espèces sur le diagramme. Justifier la frontière verticale et donner la valeur de pH correspondante.
- 2) Calculer E°(HClO / Cl⁻).
- 3) Déterminer les équations des frontières entre les domaines (1) et (2) ; puis (2) et (3).
- 4) Déterminer les équations des frontières entre les domaines (1) et (3) ; puis (3) et (4).
- 5) Ecrire la réaction de dismutation de dichlore et justifier le fait qu'elle est favorisée pour pH > 2,5 (avec c₀ = 0,1 mol.L⁻¹) en comparant les potentiels des couples mis en jeu.



pour la frontière verticale entre HClO et ClO⁻, c'est une simple question de domaines de prédominance acide / base

2. On connaît E°_{HClO/Cl₂} et E°_{Cl₂/Cl⁻}, et on veut en déduire E°_{HClO/Cl⁻}

E_1°
 E_2°
 E_3°



À l'équilibre, $E_1 = E_2 = E_3$ et on peut donc écrire $2E_3 = E_1 + E_2$
 (on pourrait écrire beaucoup d'autres combinaisons, on choisit celle là
 pour que "tous les logs s'éliminent").

D'où : $2E_3^\circ + 2 \times \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) =$

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) + E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

Soit : $2E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E_1^\circ + E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2 \cancel{P_{\text{Cl}_2}}}{\cancel{P_{\text{Cl}_2}} [\text{Cl}^-]^2} \right)$

↑
même terme
des 2 cotés

Et donc $E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$

A.N : $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^\circ = 1,5 \text{ V}$

3. • $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$: $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$

d'où $E_{\text{lim}} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_0}{c_0^2} \right)$ (frontière horizontale)
 $= 1,42 \text{ V}$ $E_{\text{lim}} = 1,42 \text{ V}$

• $\text{HClO} / \text{Cl}_2$: $2\text{HClO} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c_0^2}{P_0} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

$E_{\text{lim}} = 1,57 - 0,06 \text{ pH (V)}$

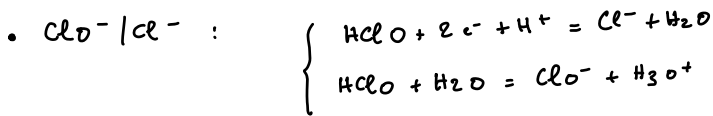
4. • $\text{HClO} / \text{Cl}^-$: $\text{HClO} + 2e^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c_0}{c_0} \right) - 0,03 \text{ pH}$$

$E_{\text{lim}} = 1,5 - 0,03 \text{ pH (V)}$

$= 1,5$



$$\Rightarrow \begin{cases} E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) \\ K_A = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{D' où } E &= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_A} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) \\ &= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) - \frac{0,06}{2} \log(K_A) + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2) \\ &= E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c_0}{c_0} \right) + 0,03 \text{ p}K_A - 0,06 \text{ pH} \\ &= 1,22 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{don}} = 1,22 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

5. Dismutation de Cl_2 :

