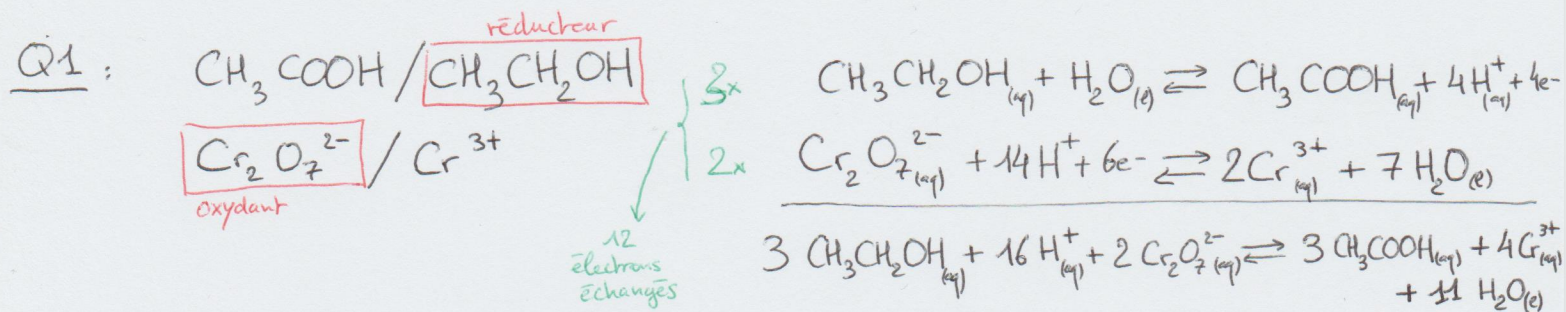


Exercice 1 : EthyloTest



Q2 : $K^\circ = 10^{\frac{12}{96} \times (E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{128} \gg 10^4 \Rightarrow \text{réaction (quasi) totale.}$

Q3 : Seuil dans le sang : $\frac{0,50 \text{ g}}{1 \text{ L de sang}} \Rightarrow \text{seuil dans l'air expiré : } \frac{\frac{0,50}{2400}}{1 \text{ L d'air}} : 2,4 \times 10^{-4} \text{ g/L d'air.}$

Q4 : Le sachet gonflable contient 1L d'air expiré.

$\Rightarrow$ Au seuil, cela correspond à $2,4 \times 10^{-4} \text{ g}$ d'éthanol

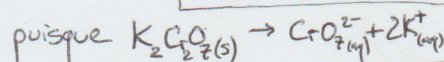
$$\Rightarrow n_{\text{seuil}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{m_{\text{seuil}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{2,4 \times 10^{-4}}{46} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

La quantité de dichromate pour faire réagir cette quantité d'éthanol vaut :

conditions stœchiométriques : $\frac{n_{\text{seuil}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} = \frac{n_{\text{seuil}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{3} \Rightarrow n_{\text{seuil}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{2}{3} \cdot n_{\text{seuil}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$

Cela correspond à une masse :

$$m_{\text{seuil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{seuil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$



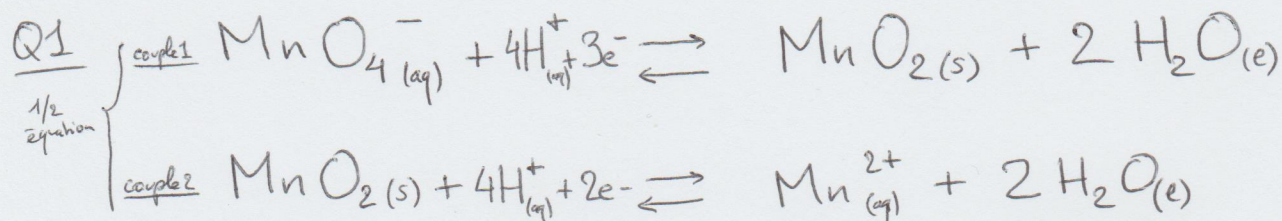
$$\Rightarrow n_{\text{seuil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{seuil}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

En combinant les différentes équations :

$$m_{\text{seuil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{2}{3} \times \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} \times m_{\text{seuil}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

AN : $m_{\text{seuil}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g}$

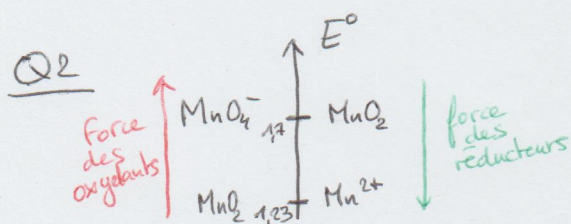
Exercice 2 :



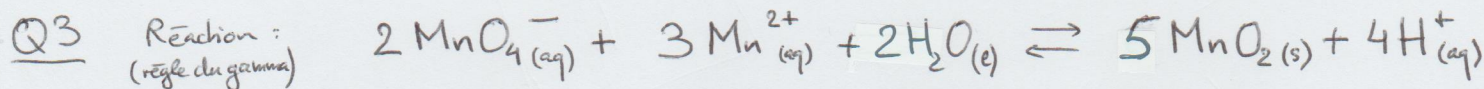
Formule de Nernst:

couple 1: $E_1 = E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,06}{3} \log([\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}}^4)$

couple 2: $E_2 = E_2^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}^4}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}}\right)$



oxydant le plus fort: MnO_4^-
réducteur le plus fort: Mn^{2+}



c'est une réaction de médiation

$$K_0 = 10^{\frac{6 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{6(1,47 - 1,23)}{0,06}} = 10^{47} \Rightarrow \text{réaction (quasi-)totale.}$$

$$K_0 = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}^4}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}^3}$$

or $\left\{ \begin{array}{l} [\text{MnO}_4^-] = \frac{c_0}{2} - 2x \\ [\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_0}{2} - 3x \\ [\text{H}^+]_{\text{eq}} = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (pH=0)} \end{array} \right.$ avec $c_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$
(facteur $\frac{1}{2}$ lié à la dilution)

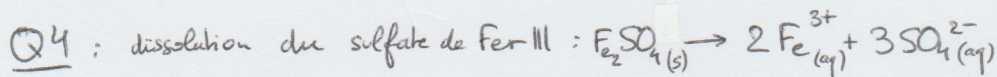
$\hookrightarrow$ on cherche x tel que

$$\left(\frac{c_0}{2} - 2x\right)^2 \cdot \left(\frac{c_0}{2} - 3x\right)^3 = \frac{1}{K_0} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,0167 \text{ mol.L}^{-1}$$

(même résultat avec hypothèse de réaction totale).

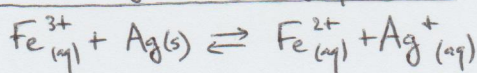
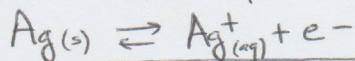
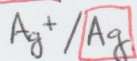
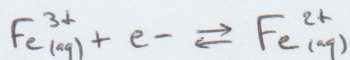
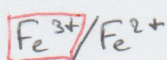
$$n_{\text{eq}}(\text{MnO}_2(\text{s})) = 5x_{\text{eq}} \Rightarrow m_{\text{eq}}(\text{MnO}_2(\text{s})) = M(\text{MnO}_2) \times n_{\text{eq}}(\text{MnO}_2) = 5 \times M(\text{MnO}_2) \times x_{\text{eq}}$$

AN: $m_{\text{eq}}(\text{MnO}_2) = 7,25 \text{ g}$



$$\hookrightarrow 2C(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = [\text{Fe}^{3+}]_0 \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Réaction redox:



$$K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}} = \frac{x_{\text{eq}} \cdot x_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_0 - x_{\text{eq}}}$$

$$\hookrightarrow x_{\text{eq}}^2 + K^\circ \cdot x_{\text{eq}} - K^\circ [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$$

$$\hookrightarrow x_{\text{eq}} = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$$

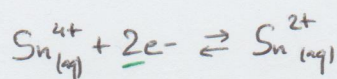
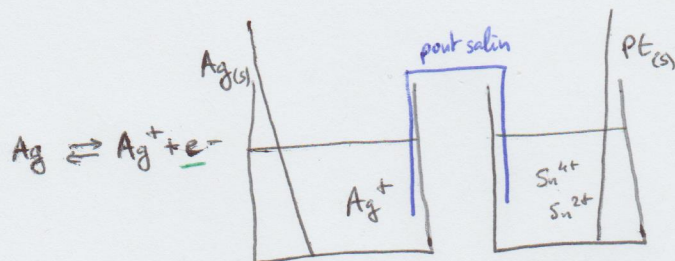
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

Constante d'équilibre: $K^\circ = 10^{\frac{1 \times 0,77 - 0,80}{0,06}} = 0,32$

Exercice 3

Q1



$$E_1 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \cdot \log([\text{Ag}^+])$$

AN: $E_{1,0} = 0,74 \text{ V}$

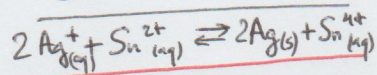
$$E_2 = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$$

AN: $E_{2,0} = 0,12 \text{ V}$

$$E_{1,0} > E_{2,0}$$

$\Rightarrow$ (1): Cathode $\rightarrow$ réduction: $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$

(2): Anode $\rightarrow$ oxydation: $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$



$\Rightarrow$ f.e.m.: $U_0 = E_{1,0} - E_{2,0} = 0,62 \text{ V}$

Q2: $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E_1^\circ - E_2^\circ)} \Rightarrow K^\circ = 4,6 \times 10^{21} \Rightarrow$ réaction (quasi-) totale car $K^\circ \gg 10^4$

La réaction s'arrête lorsque l'un des 2 réactifs a été entièrement consommé.

Puisque $n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Sn}^{2+}) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et que Ag^+ est consommé 2 fois plus rapidement que les Sn^{2+} , on en déduit que Ag^+ est le réactif limitant.

$\Rightarrow \xi_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{Ag}^+)}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

A l'état final:

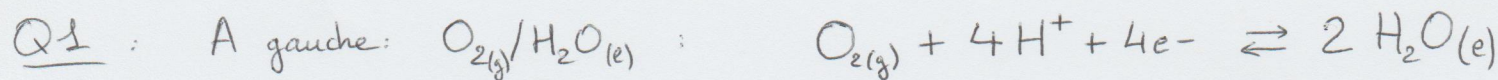
$$\begin{cases} [\text{Ag}^+]_f = 0 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Sn}^{2+}]_f = [\text{Sn}^{2+}]_0 - \frac{\xi_{\text{max}}}{V} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Sn}^{4+}]_f = [\text{Sn}^{4+}]_0 + \frac{\xi_{\text{max}}}{V} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ n(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) + 2\xi_{\text{max}} \end{cases}$$

Charges ayant traversées le circuit:

2 électrons sont échangés durant la réaction: $n_{\text{éch}}(e^-) = 2 \cdot \xi_{\text{max}}$

$\Rightarrow$ Charge correspondante $q_{\text{éch}} = F \cdot n_{\text{éch}}(e^-) = 482,5 \text{ C}$

Exercice 4 :



Nernst : $E_{\text{gauche}} = E^{\circ}(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \times \log\left(\frac{[H^+]^4}{c^{\circ 4}} \cdot \frac{p(O_2)}{p^{\circ}}\right)$
 $= 1,23 + \frac{0,06}{4} \times \log\left((10^{-14})^4 \times 1\right)$

$\leftarrow pH = 14$

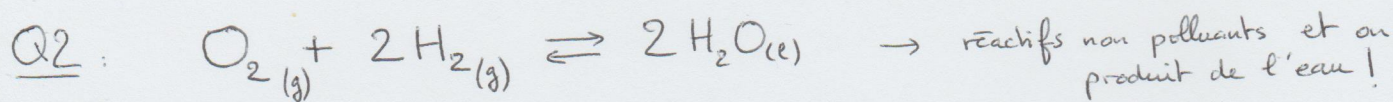
$E_{\text{gauche}} = 0,39V$



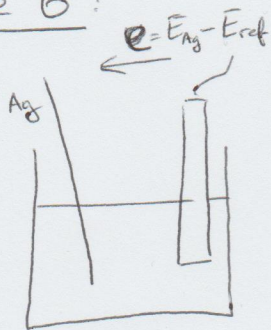
Nernst : $E_{\text{droite}} = E^{\circ}(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{[H^+]^2}{c^{\circ 2}} \times \frac{1}{\frac{p(H_2)}{p^{\circ}}}\right)$
 $= 0 + \frac{0,06}{2} \times \log\left((10^{-14})^2 \times 1\right)$

$E_{\text{droite}} = -0,84V$

$E_{\text{gauche}} > E_{\text{droite}} \Rightarrow \begin{cases} \text{gauche} \rightarrow \text{cathode (réduction)} \\ \text{droite} \rightarrow \text{anode (oxydation)} \end{cases}$



Q3 : F.é.m : $U_0 = E_{\text{gauche}} - E_{\text{droite}} = 0,39 - (-0,84) = \underline{1,23V}$

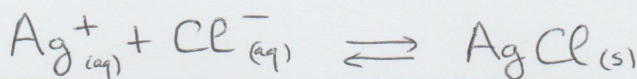
Oxydoréduction:Exercice 6:

$$E_{Ag} = e + E_{ref} = 0,32 \text{ V}$$

or pour le couple Ag^+/Ag : $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$

$$E_{Ag} = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]_q}{c^\circ}\right)$$

$$\Rightarrow [Ag^+]_q = 10^{\frac{E_{Ag} - E^\circ(Ag^+/Ag)}{0,06}} = 10^{-8}$$

Dissolution / Précipitation:

E. I	$C_0(Ag^+) \ll C$	C	0
E. F	$[Ag^+]_{eq}$ $= C_0(Ag^+) - x_{eq}$	$C - x_{eq}$	Ex excès saturée

$$K_{precipitation} = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq}} \Rightarrow$$

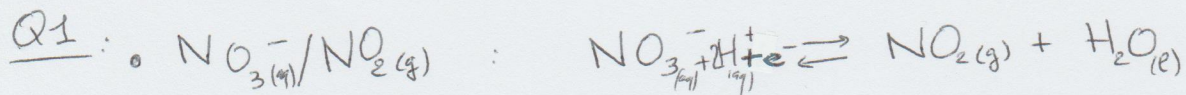
$\uparrow$
 $\approx C$
 car $x_{eq} \ll C$

$$K_s = [Ag^+]_{eq} \cdot C$$

$$\underline{AN}: K_s = 10^{-10}$$

(en vrai $pK_s = 9,8$).

Exercice 5 Dismutation du dioxyde d'azote.

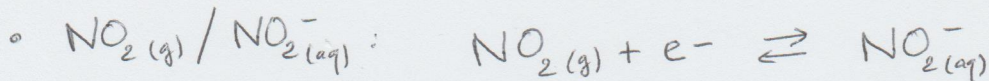


(merci
Mariama)

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{P(\text{NO}_2)} \right)$$

Avec $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ bar}$, $\text{pH} = 0$ et $[\text{NO}_3^-]_{\text{franchière}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ on a

$$E_{1\text{franchière}} = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{1 \cdot 1^2}{1} \right) = E_1^0$$

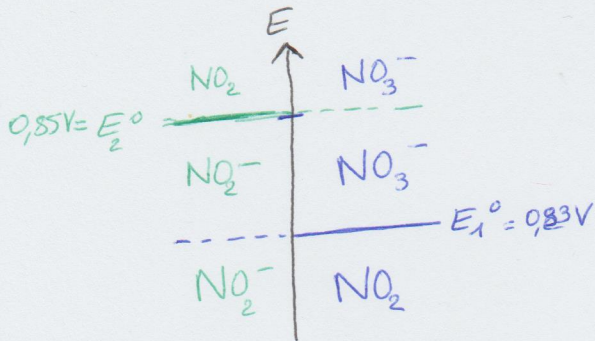


$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{P(\text{NO}_2)}{[\text{NO}_2^-]} \right)$$

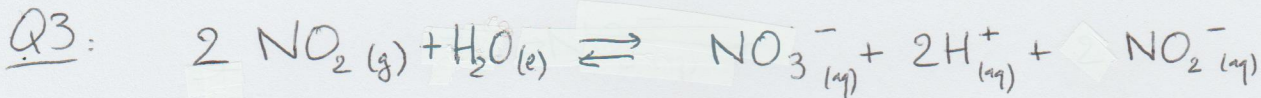
Avec $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ bar}$ et $[\text{NO}_2^-]_{\text{franchière}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_{2\text{franchière}} = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{1}{1} \right) = E_2^0$$

Q2:



$\Rightarrow$ Les domaines de prédominances de NO_2 dans les 2 couples sont incompatibles $\Rightarrow \text{NO}_2$ n'est pas stable et réagit avec lui-même $\hookrightarrow$ dismutation



Q4: $K^0 = 10^{\frac{1(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = \underline{2,15}$