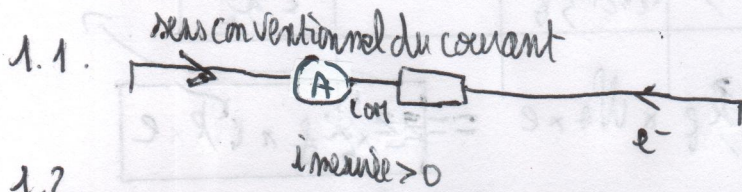


CORRECTION REDOX

Exercice 1



1.2.

Les e^- sont donc fournis à l'électrode de droite : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ (sens direct)

Les e^- sont consommés à l'électrode de gauche : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ (sens direct)

L'électrode de droite est l'anode (oxydation), celle de gauche la cathode (réduction)

L'équation bilan est : $Cu^{2+} + 2e^- + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+} + 2e^-$; K

1.3.
$$K = \frac{a_{eq}^{\pm}(Zn^{2+}) \times a_{eq}^{\pm}(Cu)}{a_{eq}^{\pm}(Cu^{2+}) \times a_{eq}^{\pm}(Zn)} = \frac{\frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{C^0} \times 1}{\frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{C^0} \times 1} = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} \approx 10^{37}$$

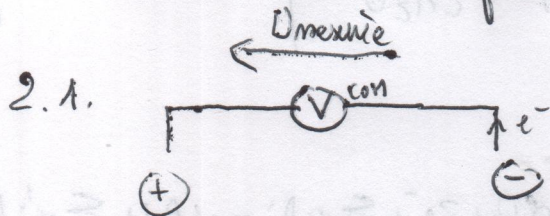
et $Q_{n,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{C_2}{C_1} = 0,50 < K$ donc la réaction a lieu dans le sens direct (c'est l'évolution spontanée)

↳ pas de mélange

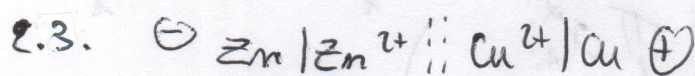
1.4. Le pont salin permet d'assurer l'électroneutralité des électrolytes :

A gauche Cu^{2+} est consommé donc des ions NH_4^+ migrent vers le bécher de gauche.

A droite Zn^{2+} est formé donc des ions Cl^- migrent vers le bécher de droite.



2.2. $U_{mesurée} = V_G - V_D = V_+ - V_- > 0$



3.1. $n_1(Cu^{2+}) = C_1 V_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_1(Zn) = \frac{m}{M(Zn)} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\frac{n_1(Cu^{2+})}{1} < \frac{n_1(Zn)}{1}$ donc Cu^{2+} est le réactif limitant.

3.2.

	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	$n^{\text{echange}} (e^-)$
E.I.	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$
E.F.	$C_1 V_1 - \xi_f$	$C_2 V_2 + \xi_f$
	ξ	$2\xi_f$

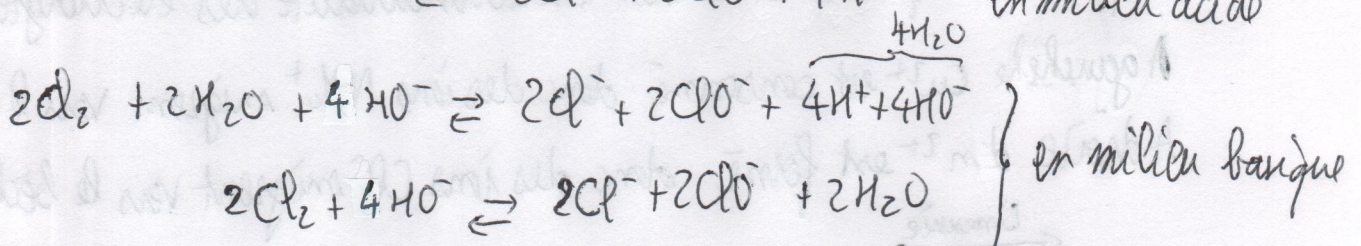
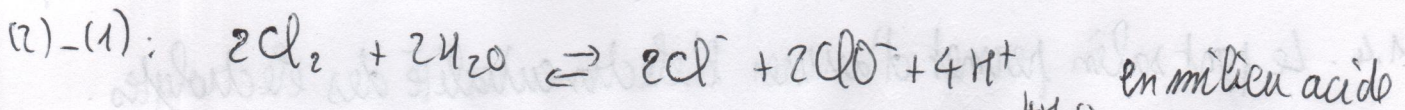
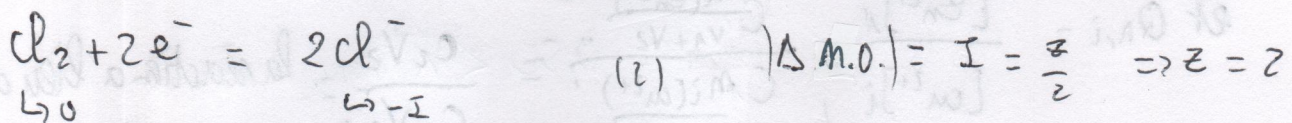
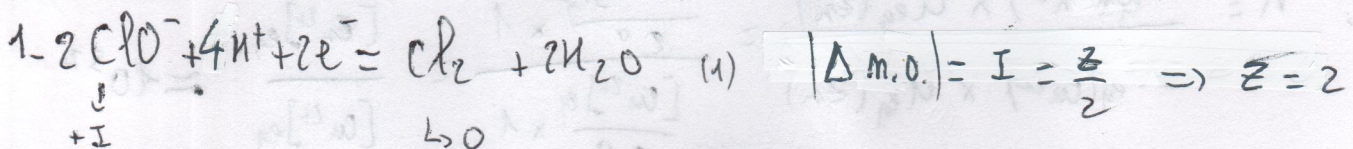
$$Q = (n^{\text{echange}} \times dA) \times e = 2\xi_f \times dA \times e = \boxed{2\xi_f \times dA \times e}$$

avec $\xi_f = \xi_{\text{max}} = C_1 V_1$ car la réaction est totale et Cu^{2+} réactif limitant.

d'où $Q = 2 \times C_1 V_1 \times dA \times e = \boxed{385(28)C}$ ou A.s

3.3. $385,28 \text{ A.s} = 385,28 \text{ A} \times 1 \text{ s} = 385,28 \times 10^3 \text{ mA} \times \frac{1}{3600} \text{ h} = \boxed{107 \text{ mA.h}}$

Exercice 3

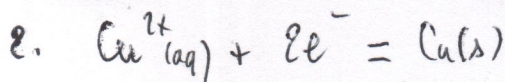


Exercice 4

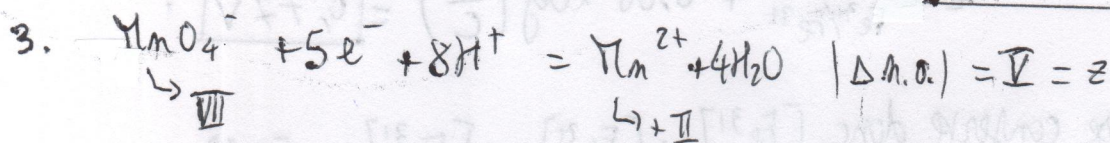
1. Formule de Nernst pour la $\frac{1}{2}$ équation: $\alpha \text{Ox} + z\text{e}^- + \sum_i \alpha_i \text{A}_i = \alpha' \text{Red} + \sum_j \alpha'_j \text{A}'_j$

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}} \prod_i a_{\text{A}_i}^{\alpha_i}}{a_{\text{red}} \prod_j a_{\text{A}'_j}^{\alpha'_j}} \right)$$

à $25^\circ\text{C} = 293\text{K}$: $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}} \prod_i a_{\text{A}_i}^{\alpha_i}}{a_{\text{red}} \prod_j a_{\text{A}'_j}^{\alpha'_j}} \right)$



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^1}{1} \right) \approx E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0,003 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right)$$



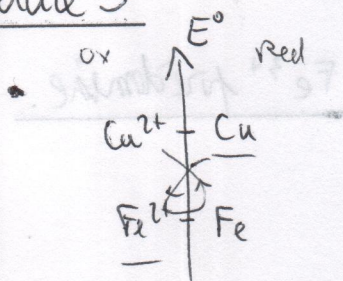
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-}^1 \times a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}^1 a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right)$$

$$= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] C^0 \times 1} \right)$$

$$= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) + \frac{0,059}{5} \times 8 \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^0} \right) - \text{pH}$$

$$\approx E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - 0,096 \text{ pH}$$

Exercice 5



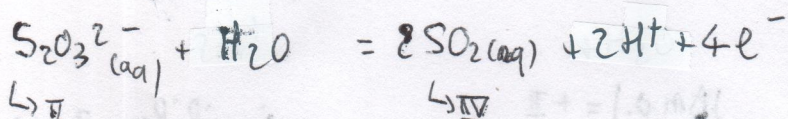
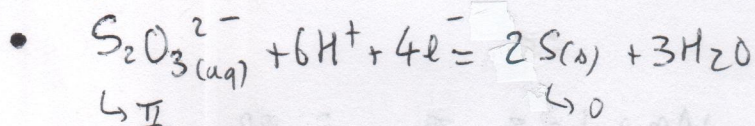
La réaction a lieu dans le sens inverse du γ donc

$$K = 10^{\frac{-z}{0,06} |\Delta E^0|}$$

avec $z=2$ et $|\Delta E^0| = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$

donc $K \approx 10^{-26}$

réactif oxydant



$$|\Delta n.o.| = \text{II} = \frac{z}{2} \Rightarrow z=4$$

réactif réducteur

$$K = 10^{\frac{z}{0,06} (E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0)} = 10^{\frac{4}{0,06} (E_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}}^0 - E_{\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0)} \approx 5 \times 10^6$$

Exercice 6

1. potentiel de l'électrode = potentiel de Nernst = $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
 $= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{C}{C} \right) = \boxed{0,77 \text{ V}}$

2. L'élément fer se conserve donc $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ini}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ini}} = C + C = 2C$
 et $E_{\text{eq}} = E^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) \Leftrightarrow \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} = 10^{\frac{E_{\text{eq}} - E^0}{0,06}}$

on en déduit: $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} + [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 2C = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \times 10^{\frac{E_{\text{eq}} - E^0}{0,06}}$

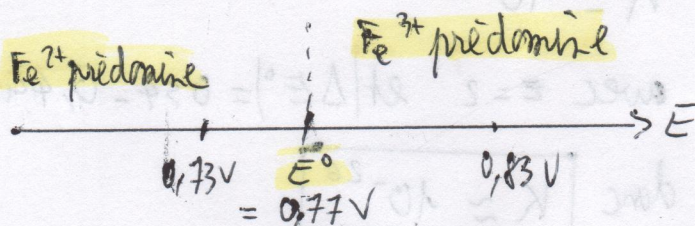
$\Leftrightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{2C}{1 + 10^{\frac{E_{\text{eq}} - E^0}{0,06}}} = \boxed{1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

et $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 2C - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = \boxed{3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$ $\nearrow \text{Fe}^{2+}$ prédomine

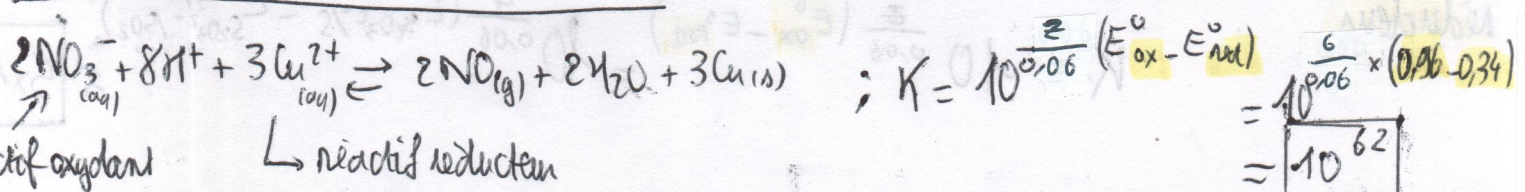
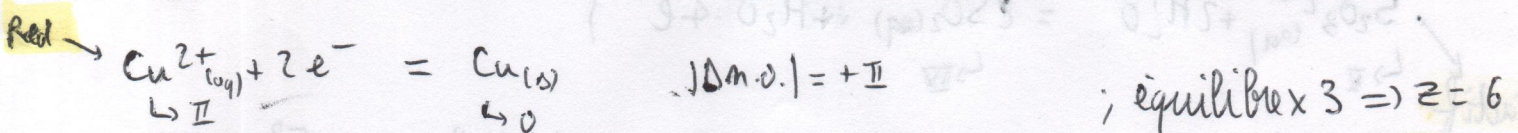
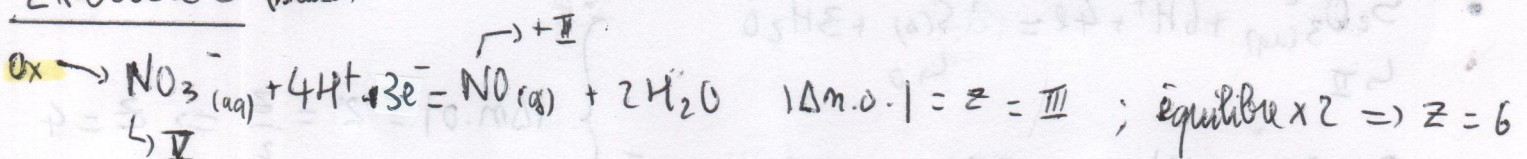
3. Si $E_{\text{eq}} = 0,83 \text{ V}$ alors $E_{\text{eq}} = E^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) > 0,77 = E^0$

donc $\log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) > 1$ ce qui signifie que Fe^{3+} prédomine.

En conclusion:

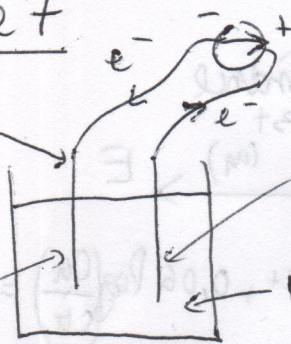


Exercice 5 (suite)

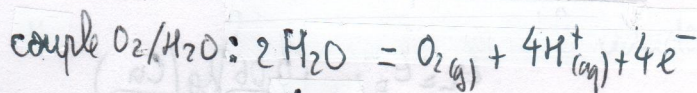


Exercice 7

1. Fe



anode : oxydation du solvant H_2O :

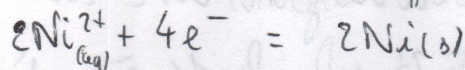
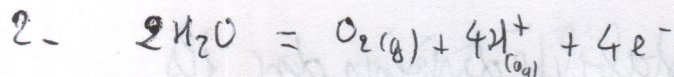


Red

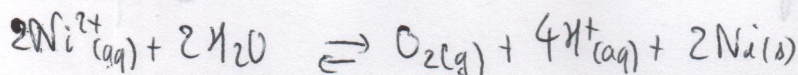
e^- consommées

réduction : $Ni^{2+} + 2e^- = Ni(s)$

cathode



$z = 4$



$Q = I \times \Delta t$ d'une part

et d'autre part $Q = (m_{(e^-)}^{échangé} \times NA) \times e = (4 \xi_f) \times NA \times e$

et $m_{(Ni)}^f = 2 \xi_f \Leftrightarrow \xi_f = \frac{m_{(Ni)}^f}{2} = \frac{m_{(Ni)}^f}{2 \pi(Ni)}$

d'où $Q = I \times \Delta t = 2 \times \frac{m_{(Ni)}^f}{\pi(Ni)} \times NA \times e$

$\Leftrightarrow m_{(Ni)}^f = \frac{I \times \Delta t \times \pi(Ni)}{2 \times NA \times e} = \frac{2,4 \times (60 \times 60) \times 58,71}{2 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}} = 2,85g$

3 - Le rendement de l'électrolyse $\eta = \frac{\Delta m}{m_{(Ni)}^f} \times 100 = \frac{32,051 - 30,866}{2,85} \times 100 = 41,5\%$

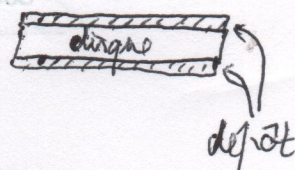
4 - Surface du disque $S = \frac{\pi D^2}{4}$

Volume de dépôt ; $V = 2S \times e$ ← épaisseur du dépôt

masse de dépôt : $\Delta m = \mu(Ni) \times V = \mu \times 2e \times \frac{\pi D^2}{4}$

$\Leftrightarrow e = \frac{2 \Delta m}{\mu \pi D^2} = \frac{2 \times 8,15 \times 10^{-4}}{8,90 \times 10^3 \times \pi \times (0,10)^2} = 5,8 \times 10^{-6} m$

$= 5,8 \mu m$



Exercice 8

existence
de $\text{Fe}(s)$

prédominance
de $\text{Fe}^{2+}(aq)$

prédominance
de $\text{Fe}^{3+}(aq)$

E

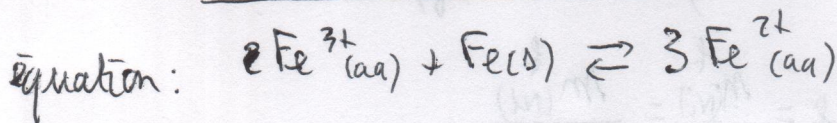
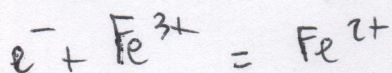
$$E_{\text{lim}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C_{\text{Fe}}}{C^{\circ}}\right)$$

$$= -0,44 + 0,03 \log\left(\frac{1}{1}\right)$$

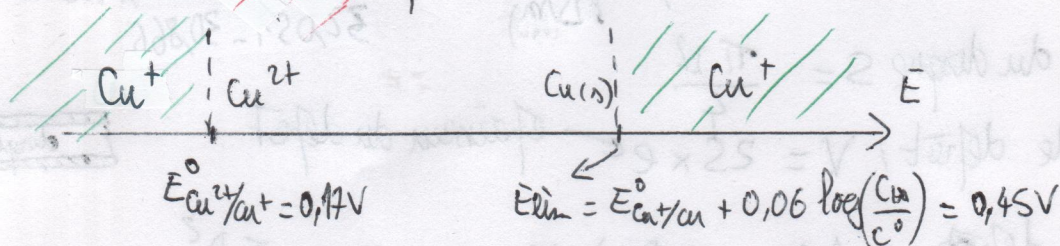
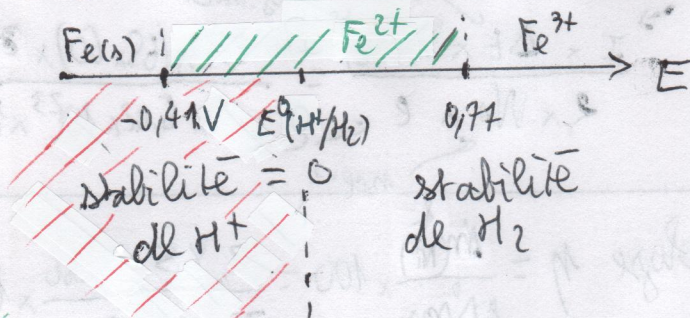
$$= -0,44 \text{ V}$$

$$E_{\text{lim}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}\right) = 0,77 \text{ V}$$

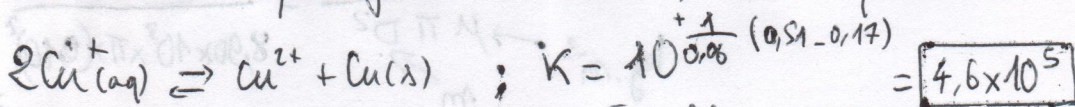
$\text{Fe}^{3+}(aq)$ et $\text{Fe}(s)$ ont des domaines de stabilité disjointes donc ils réagissent ensemble pour former des ions Fe^{2+} selon les $\frac{1}{2}$ équations :



Et les ions Fe^{2+} sont stables en milieu aqueux acide car les ions Fe^{2+} et les ions H^{+} ont des domaines de stabilité qui ont une partie commune.



Cu^{+} apparaît dans deux domaines de stabilité disjointes ; il réagit donc sur lui-même pour former Cu^{2+} et $\text{Cu}(s)$ selon l'équation :



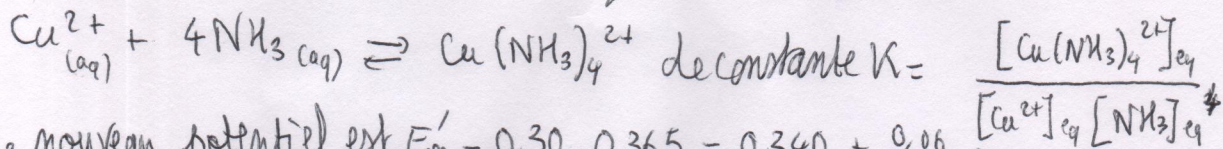
Cu au nombre d'oxydation ± 1 est instable en phase aqueuse.

Oxydoréduction - correction

Exercice 10

1. $E_{eq} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]_{eq} = 0,340 + \frac{0,06}{2} \log (5 \times 10^{-2}) = \boxed{0,30V}$

2. on dissout 0,05 mol de NH_3 , il se produit la réaction



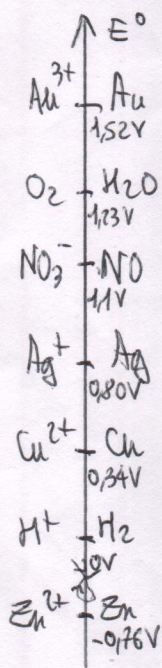
Le nouveau potentiel est $E'_{eq} = 0,30 - 0,365 = 0,340 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]_{eq}$

on en déduit que $[\text{Cu}^{2+}]_{eq} = 3,4 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1} \ll 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donc la réaction est totale. on en déduit : $m_{eq}(\text{NH}_3) = 0,05 - 4x_f = 0,05 - 4m(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 - 4 \times 0,0025 = 0,04 \text{ mol}$

et $m_{eq}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = x_f = m(\text{Cu}^{2+}) = 0,0025 \text{ mol}$.

on calcule $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{eq}$ et $[\text{NH}_3]_{eq}$ en divisant par $V = 0,050 \text{ L}$ puis $K = \dots = 3,6 \times 10^{12} \gg 1$

Exercice 9



1. Les métaux susceptibles d'être attaqués par des acides (contenant H^+) sont ceux dont le E° est inférieur à $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ d'après la règle du gamma donc il s'agit uniquement de Zn.

2. Les métaux susceptibles d'être attaqués par le O_2 dans l'eau sont ceux dont le E° est inférieur à $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ donc il s'agit de Ag, Cu et Zn.

3. En présence d'ions Cl^- , les ions Au^{3+} forment le complexe $\text{Au}(\text{Cl}_4)^-$ selon l'équation $\text{Au}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{Cl}_4)^-$ de constante $K = \frac{[\text{Au}(\text{Cl}_4)^-]_{eq}}{[\text{Au}^{3+}]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq}^4} = 10^{25}$
 or $\text{Au}(\text{Cl}_4)^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ donc $E_{eq} = E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Au}(\text{Cl}_4)^-]_{eq}}{[\text{Cl}^-]_{eq}^4}$
 et $E_{eq} = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) + \frac{0,06}{3} \log [\text{Au}^{3+}]_{eq}$

on en déduit : $E^\circ(\text{Au}(\text{Cl}_4)^-/\text{Au}) = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq}^4}{[\text{Au}(\text{Cl}_4)^-]_{eq}}$
 $= \boxed{1,52 - \frac{0,06}{3} \log K = 1,02V}$

4. En présence d'eau régale, les ions Cl^- de l'acide chlorhydrique réagissent avec les ions Au^{3+} ; et les ions NO_3^- de l'acide nitrique peuvent alors attaquer l'or (règle du gamma) car le potentiel du couple $\text{Au(III)}/\text{Au(0)}$ est inférieur au $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})$.

