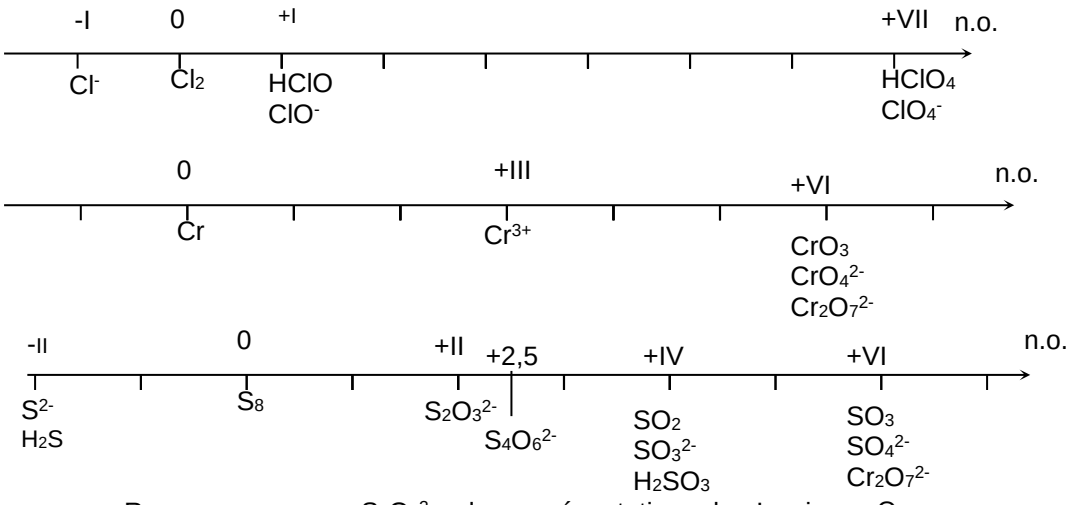
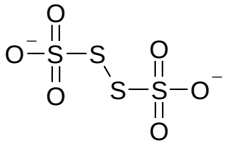
Ex 1 :



Remarque : pour $S_4O_6^{2-}$: la représentation de Lewis montre 2 n.o. différents pour 2 « types » d'atomes de soufre dans la structure.



Ex 2 : réponses partielles

(1: 0,68 V); (2: 0,26 V); (3: -0,12 V) ; (4 : 1,40 V) ; (5 : 0,79 V) ; (6 : 0,23 V) ; (7 : 1,11 V))

6/ $Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$ $E=E°+0.06\times\log(h^3/[Fe^{2+}])$

Exercice

1) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ $\Delta_{½}G°_1= - 3FE°_1$

$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ $\Delta_{½}G°_2= - 2FE°_2$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $\Delta_{½}G°_3= - 5FE°_3$

Or on a (3) = (1) + (2)

Donc $\Delta_{½}G°_3= \Delta_{½}G°_1 + \Delta_{½}G°_2$

$\Rightarrow 5E°_3 = 3E°_1+2E°_2$

$E°_3=(3E°_1+2E°_2)/5=1.51V$

2) La seule espèce qui peut se dismuter est celle de d.o. intermédiaire donc MnO_2.

La réaction de dismutation est (4)= -2×(1) + 3×(2)

$2 MnO_2 + 4H_2O \rightarrow 2 MnO_4^- + 8H^+ + 6e^-$ $\Delta_{½}G°_{1'}= + 6FE°_1$

$3 MnO_2 + 12H^+ + 6e^- \rightarrow 3 Mn^{2+} + 6 H_2O$ $\Delta_{½}G°_{2'}= - 6FE°_2$

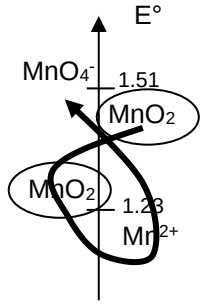
$5 MnO_2 + 4 H^+ \leftrightarrows 2 MnO_4^- + 3 Mn^{2+} + 2 H_2O$ $\Delta rG°= - RTlnK$

$- RTlnK= - 6F(E°_2 - E°_1) \Rightarrow \log K = 6/0.06 \times(E°_2 - E°_1)$

$K = 10^{\frac{E°_2-E°_1}{0.01}} = 10^{-46} << 10^{-4}$

La réaction est donc peu avancée !!!

Rmq : ceci aurait pu se déduire graphiquement



3) le milieu est tamponné $\Rightarrow$ h=cstte=10^{-2} mol/L

	$5 MnO_2$	$+ 4 H^+$	$\leftrightarrows 2 MnO_4^-$	$+ 3 Mn^{2+}$	$+ 2 H_2O$
EI	ex	10^{-2}	0	0	ex
EF	ex	10^{-2}	2ε	3ε	ex

Or à l'équilibre $K = Q = \frac{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3}{h^4} = \frac{2^2 3^3 \varepsilon^5}{h^4} = \frac{108\varepsilon^5}{h^4}$

$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{Kh^4}{108}}$=6.21 10^{-12} mol/L

Donc **$[MnO_4^-]=2\varepsilon = 1.24\ 10^{-11}$mol/L et $[Mn^{2+}]=3\varepsilon=1.86\ 10^{-11}$ mol/L**

Exercice 4 :

$Fe(OH)_3 + H^+ + 1 e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$ $\Delta_{½}G°_2= - 1FE°_2$

$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3 OH^-$ $\Delta rG° = - RT\ lnKs_1$

$2 OH^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2$ $\Delta rG° = - RT\ ln\ 1/Ks_2= RTln\ Ks_2$

$Fe^{3+} + 1 e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $\Delta_{½}G°_1= - 1FE°_1$

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ $\Delta rG° = - RT\ ln\ 1/Ke= RTln\ Ke$

Alors $E°_2 = E°_1 + RT/F\ (ln\ Ks_1 - ln\ Ks_2 - ln\ Ke)$

$=E°_1 + 0.06\ (\log Ks_1 - \log Ks_2 - \log Ke)$

Soit $E°_2=E°_1 + 0.06\ (pKs_2 + pKe - pKs_1) = 0.24$ V

Exercice 5 :

Couple $Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$: $Hg_2Cl_2(s) + 2 e^- \rightarrow Hg(l) + 2 Cl^-$

Donc $E= E° + 0.03 \log(1/[Cl^-]^2) = E° - 0.06 \log[Cl^-]$

Or la solution étant saturée en KCl, la concentration en $[Cl^-]$ est égale à la solubilité : on peut la caluler à l'aide du pKs(KCl)

	$KCl \leftrightarrows$	K^+	$+ Cl^-$	Ks
EI	ex	0	0	
EF	ex	s	s	

Donc $Ks=s^2 \Rightarrow s = \sqrt{Ks} =[Cl^-]$

Soit **$E= E° - 0.06 \log\sqrt{Ks} \Rightarrow E=E° + 0.03\ pKs(KCl)$**

Or E° et Ks (donc pKs) ne dépendent que de T

AN : **E = 0.24 V**

Exercice 6 :

1. **$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$** $\Delta rG° = -RT\ln K$

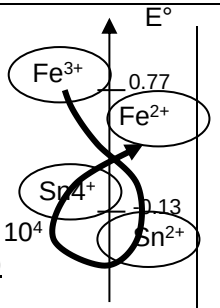
   $Sn^{2+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2\,e^-$ $\quad -\Delta_{1/2red}G° = +2\,FE°_2$

   $2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \leftrightarrows Sn^{4+}$ $\quad \Delta_{1/2red}G° = -2\,FE°_1$

2. $\Rightarrow RT/F \times \ln K = 0.06 \log K = 2(E°_1 - E°_2) = 1.28$ V

$\Rightarrow$ **$K = 10^{21.3}$**

Rmq : $\Delta E° > 0.24/n = 0.12 \Rightarrow$ la réaction est quantitative car $K > 10^4$



3. **$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$ (2e- échangés)**

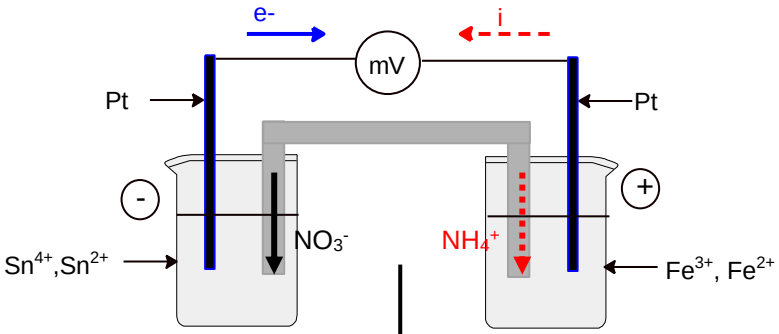
EI	0.2	0.2	0.1	0.1
EF	0.2-ξ	0.2-2ξ	0.1+ξ	0.1+2ξ
EF_H	0.1	ε	0.2	0.3

H : réaction quantitative ξ≈0.1 mol/L

Vérifions H en calculant ε : $K=0.2\times0.3^2/(0.1\times\varepsilon^2) = 10^{21.3}$

$\Rightarrow \varepsilon = 9.50\ 10^{-12}$ mol/L << 0.2 mol/L

4. – $Pt|Sn^{2+}, Sn^{4+}||Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$ +



$E_N = 0.13 + 0.03\log(0.1/0.2) = 0.12$V <

pole -

Formation des e-

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$

Oxydation anode

Formation de cations

$\Rightarrow$ les anions arrivent dans cette ½ pile

$E_N = 0.77 + 0.06\log(0.2/0.1) = 0.79$V

pole +

Consommation des e-

$Fe^{3+} + 1\,e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Réduction : cathode

Consommation de cations

$\Rightarrow$ les cations arrivent dans cette ½ pile

5. fem = $E_Nd - E_Ng = 0.67$ V

6. $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$ $\qquad Fe^{3+} + 1\,e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Au bilan, on retrouve la réaction spontanée : **$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$**

7. Lorsque la pile ne débite plus, le système est à l'équilibre. Une pile est un système chimique **hors équilibre** qui évolue spontanément vers un état d'équilibre. Lorsque la **pile est usée**, l'équilibre est atteint : **ΔE** = fem = **0V : l**es potentiels des 2 électrodes sont égaux : fem=0 V et i=0A

On retrouve alors les concentrations de la question 4.

Et $E_Ng = E_Nd = 0.13 + 0.03\log(0.2/0.1) = 0.77+0.06\log(\varepsilon/0.3) = 0.14$ V

8. i=dq/dt

$\Rightarrow \Delta t = \Delta q/i = 2\times e\times Na\times\xi/i$

AN $\Delta t = 2\times96500\times0.1/0.150 = 1.287\ 10^5$s =**35h 44 min27s=Δt**

Exercice 7 :

1- A gauche pole - : donc gain d'e- : oxydation :

$2\,Hg(\ell) + 2\,Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^-$

A droite pole + : consommation d'e- : réduction :

$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$

Bilan : $2\,Hg(\ell) + Cl_2(g) \rightarrow Hg_2Cl_2(s)$ avec 2 e- échangés

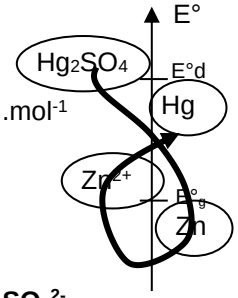
2- On sait que $\Delta rG° = -nFe°$ et $\Delta rS° = -d\Delta rG°/dT$

Donc $\Delta rS° = +nF\frac{de°}{dT}$ avec n le nbre d'e- échangés

Alors **$\Delta rS° = 2\times96500\times-9.45\ 10^{-4} = -182$ J.K^{-1}.mol^{-1}**

3- $\Delta rH° = \Delta rG° + T\times\Delta rS° = -nFe° + nFT\frac{de°}{dT}$ = **265 KJ.mol^{-1} = ΔrH°**

Exercice 8 :



1) À droite : $Hg_2SO_4 + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Hg + SO_4^{2-}$

$\Delta_{½}G° = -2\,FE°_d = 2\,\mu°(Hg) + \mu°(SO_4^{2-}) - \mu°(HgSO_4) = -119$ kJ.mol^{-1}

$\Rightarrow E°_d = +0.617$ V

A gauche : $Zn^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Zn$

$\Delta_{½}G° = -2\,FE°_g = \mu°(Zn) + \mu°(Zn^{2+}) = -147$ kJ.mol^{-1}

$\Rightarrow E°_g = -0.762$ V

2)

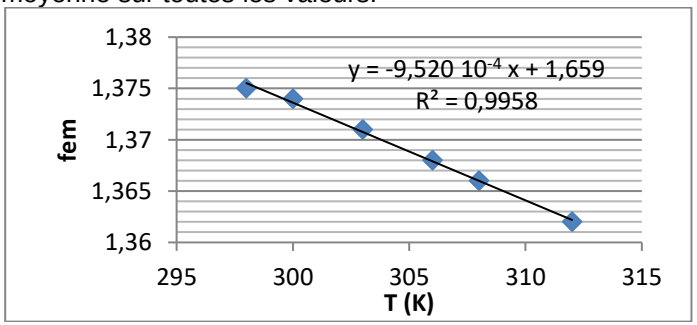
Réaction de fonctionnement : **$Zn + Hg_2SO_4 \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Hg + SO_4^{2-}$**

Fem°=E°d – E°g = 1.378 V

3) $\Delta rG° = -2F$ fem

$\Delta rS° = -d(\Delta rG°)/dT = 2F\ dfem°/dT = 183.7$ J.K^{-1}.mol^{-1}

$\Delta rH° = \Delta rG° + T\ \Delta rS° = 2\ F\times(-fem° + T\times\frac{dfem°}{dT}) = 320.2$ kJ.mol^{-1} en moyenne sur toutes les valeurs.



Exercice 9 :

1) On a une pile de concentration : à gauche le couple est Ag^+/Ag

$\Rightarrow E_g=E(Ag^+/Ag)_g$

A droite il y a 2 couples Ag^+/Ag et AgCl/Ag.

$\Rightarrow E_d=E(Ag^+/Ag)_d = E(AgCl/Ag)_d$

Pour connaitre la polarité de la pile il faut comparer les 2 potentiels. Le plus simple est de prendre celui associé au même couple : Ag^+/Ag

$E(Ag^+/Ag)= E°_{Ag+/Ag}+0.06\log[Ag^+]$, car $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$

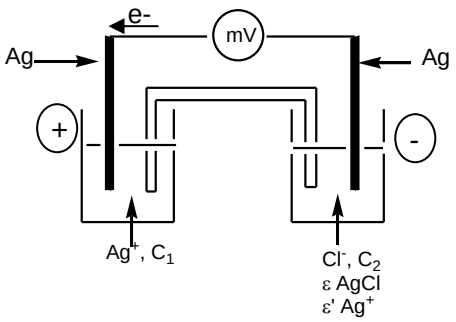
Or $[Ag^+]_g=C_1 >> [Ag^+]_d=\varepsilon' \Rightarrow E_g>E_d$

$\Rightarrow$ la fem est en réalité <0

$\Rightarrow$ pole + à gauche $\Rightarrow$ les e- y sont donc captés, il y a réduction (cathode) : $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$

$\Rightarrow$ pole - à droite $\Rightarrow$ les e- y sont donc cédés, il y a oxydation (anode) : $Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-$ et $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + 1e^-$

I circule dans le sens opposé des e-.



2) $E_G=E°_{Ag+/Ag}+0.06\log[Ag^+]_G= E°_{Ag+/Ag}+0.06\log C_1$

$E_D= E°_{Ag+/Ag}+0.06\log[Ag^+]_D$

Or à droite $AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^- \Rightarrow [Ag^+]_D=Ks/[Cl^-]_D=Ks/C_2$

D'où $E_D= E°_{Ag+/Ag}+0.06\log(Ks/C_2)$

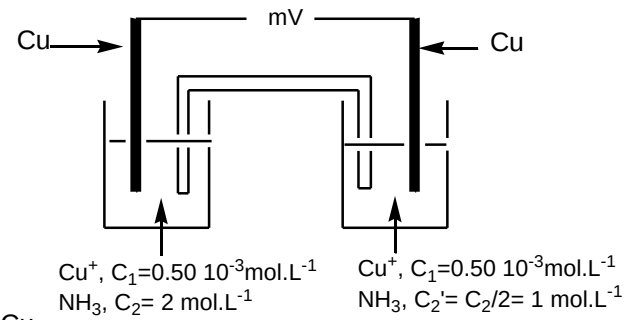
$E_D= E°_{Ag+/Ag} - 0.06pKs -0.06 \log C_2$

D'où **$fem=E_D-E_G= - 0.06pKs – 0.06 \log C_2C_1$**

3) $pKs= - fem/0.06 – \log C_2C_1$

pKs=10

Exercice 10 :



1) $Cu^+ + 1\ e^- \rightarrow Cu$

$E_D=E°_{Cu2+/Cu}+0.06\log[Cu^+]_D$

$E_G=E°_{Cu2+/Cu}+0.06\log[Cu^+]_G$

D'où $fem=0.06\log([Cu^+]_D/[Cu^+]_G)$

Calculons $[Cu^+]_D$ et $[Cu^+]_G$, sachant qu'il réagit selon la réaction :

	Cu^+	$+ nNH_3 \rightarrow$	$Cu(NH_3)_n^+$	β_n
EI	C_1	$C_2>>C_1$	0	
EF	$C_1-\xi$	$C_2-n\xi$	ξ	
EF_H	ε	$C_2-nC_1\approx C_2$	C_1	*H : réaction quantitative*

Alors $[Cu^+]=[Cu(NH_3)_n^+]/(\beta_n\times[NH_3]^n)$

D'où $[Cu^+]_D=C_1/(\beta_n\times C_2'^n)$ et $[Cu^+]_G=C_1/(\beta_n\times C_2^n)$

D'où $fem=0.06\log(C_1(\beta_n\times C_2^n)/(\beta_n\times C_2'^n\times C_1))=n\times0.06\times\log(C_2/C_2')=n\times0.06\times\log2$

D'où **$n=fem/0.06\log2=2$**

2) Le raisonnement reste le meme, mais $[Cu^+]_G=C_1$ puisqu'il n'y a pas de NH_3.

Et $[Cu^+]_D= C_1/(\beta_2\times C_2'^2)$, puisque n=2

D'où $fem = 0.06\log([Cu^+]_D/[Cu^+]_G)=0.06\times\log(C_1/(\beta_2\times C_2'^2)C_1)$

Soit $fem=2\times0.06\log(C_2'^2)-0.06\log\beta_2$

Soit **$\log\beta_2 = – fem/0.06 = 6 \Rightarrow \beta_2=10^6$**

<u>Rmq :</u> l'hypothèse de la réaction quantitative de la question 1) est bien vérifiée.

	Cu^+	$+ nNH_3 \rightarrow$	$Cu(NH_3)_n^+$	β_n
EI	C_1	$C_2>>C_1$	0	
EF	$C_1-\xi$	$C_2-n\xi$	ξ	
EF_H	ε	$C_2-nC_1\approx C_2$	C_1	

Calculons ε' et ε : $\varepsilon'=[Cu^+]_D=C_1/(\beta_n\times C_2'^n)=0.5\ 10^{-3}/(10^6\times1^2)=5\ 10^{-10} << C_1$

Et $\varepsilon=[Cu^+]_G=C_1/(\beta_n\times C_2^n)=0.5\ 10^{-3}/(10^6\times2^2)=1.25\ 10^{-10} << C_1$

Exercice 11 :

1) Il faut toujours **2 électrodes** car on ne sait mesurer que des ddp : ΔE. Pour les titrages potentiométriques, il faut 1 électrode de travail et **une électrode de référence** parmi celles proposées, l'électrode de référence est l'**ECS**.

a) réaction de titrage $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$, on veut suivre l'évolution de $[Ag^+]$
⇒ on prend une **électrode de travail en Argent** car $E_{electrode} = E(Ag^+/Ag)$

b) réaction de titrage :

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ (1)×5 $+5FE°_1$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ (2) $-5FE°_2$
Bilan : $MnO_4^- + 8H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$ (R) $-RTlnK$

On aura en solution à la fois les ox et red, il faut donc une électrode de travail qui soit juste un **collecteur d'électron inattaquable** : **électrode de travail en platine**.

2)

a) D'après l'équation de titrage (R), la relation à l'équivalence est :
$\frac{n(MnO_4^-)_{eq}}{1} = \frac{n(Fe^{3+})_0}{5}$ soit $\frac{Cveq}{1} = \frac{C_0V_0}{5}$ ⇒ **C_0 = 0.09 mol/L**

b)

	MnO_4^-	$+8H^+$	$+ 5\ Fe^{2+}$	→	Mn^{2+}	$+ 4\ H_2O$	$+ 5\ Fe^{3+}$
EI	CV	h	C_0V_0		0	ex	0
EF	CV - ξ	h	C_0V_0 - 5ξ		ξ	ex	5 ξ
EF V<Veq ξ≈CV	ε	h	C_0V_0 – 5CV		CV	ex	5CV
EF V<Veq x=V/Veq ξ = $C_0V_0x/5$	ε	h	$C_0V_0(1 – x)$		$C_0V_0x/5$	ex	C_0V_0x

A l'équilibre (même lorsqu'on n'est pas à l'équivalence), on a égalité des potentiels cad $E_{travail}=E_N(Fe^{3+}/Fe^{2+})=E_N(MnO_4^-/Mn^{2+})$
Comme on ne connait pas ε, on va par commodité choisir $E_{travail}=E_N(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
Alors $E_{travail} = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \log\left(\frac{C0V0x}{C0V0(1-x)}\right) = E°_1 + 0.06 \log\left(\frac{C0V0x}{C0V0(1-x)}\right)$
Et $\Delta E = E°_1 + 0.06 \log\left(\frac{C0V0x}{C0V0(1-x)}\right) - E_{ref}$
A la demi équivalence : x= ½ alors $\Delta E = E°_1 - E_{ref}$
Soit $E°_1 = \Delta E + E_{ref}$ = 0.53+0.24 = 0.77 V, grâce à la demi-équivalence.

c)

	MnO_4^-	$+8H^+$	$+ 5\ Fe^{2+}$	→	Mn^{2+}	$+ 4\ H_2O$	$+ 5\ Fe^{3+}$
EF V>Veq ξ≈ $C_0V_0/5$	CV - $C_0V_0/5$	h	ε		$C_0V_0/5$	ex	C_0V_0
EF V<Veq x=V/Veq	$\frac{C_0V_0}{5}(x-1)$	h	ε		$C_0V_0/5$	ex	C_0V_0

A l'équilibre (même lorsqu'on n'est pas à l'équivalence), on a égalité des potentiels cad $E_{travail}=E_N(Fe^{3+}/Fe^{2+})=E_N(MnO_4^-/Mn^{2+})$
Comme on ne connait pas ε, on va par commodité choisir $E_{travail}=E_N(MnO_4^-/Mn^{2+})$
Alors $E_{travail} = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.06}{5} log\left(\frac{h^8\times(x-1)}{1}\right) = E°_2 + \frac{0.06}{5} log(x-1)$, car h=1 mol/L
Et $\Delta E = E°_2 + \frac{0.06}{5} log(x-1) - E_{ref}$
A la double équivalence : x= 2 alors $\Delta E = E°_2 - E_{ref}$
Soit $E°_2 = \Delta E + E_{ref}$ = 1.21+0.24 = 1.51 V, grâce à la double-équivalence.

d)

	MnO_4^-	$+8H^+$	$+ 5\ Fe^{2+}$	→	Mn^{2+}	$+ 4\ H_2O$	$+ 5\ Fe^{3+}$
EF V>Veq ξ≈ $C_0V_0/5$=CV	ε/5	h	ε		$C_0V_0/5$	ex	C_0V_0

Là, on n'y coupe pas… il va falloir calculer ε !!!

$K = \frac{\frac{C_0V_0}{5}(C_0V_0)^5}{\frac{\varepsilon}{5}(\varepsilon)^5(h)^8} = \left(\frac{C_0V_0}{\varepsilon}\right)^6 = 10^{5\frac{E_2^0-E_1^0}{0.06}}$ soit $\varepsilon = C_0V_0 \times 10^{-\frac{5}{6}\frac{E_2^0-E_1^0}{0.06}}$

Alors prenons $E_{travail} = E_N(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E°_1 + 0.06 \log\left(\frac{C0V0}{\varepsilon}\right)$

Soit $E_{travail} = E°_1 + 0.06 \log\left(\frac{C0V0}{C_0V_0\times 10^{-\frac{5}{6}\frac{E_2^0-E_1^0}{0.06}}}\right) = E°_1 + \frac{5}{6}(E_2^0 - E_1^0) = \frac{(5\times E_2^0+E_1^0)}{6}$

Alors **$\Delta E = \frac{(5\times E_2^0+E_1^0)}{6} - E_{ref}$**

AN : **$\Delta E = \frac{(5\times 1.51+0.77)}{6}$ -0.24=1.15 V**

Ce qui correspond bien à la valeur lue sur le graphe !