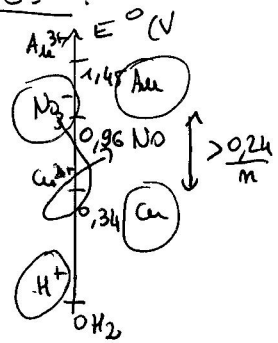
Exo 5_1 :

1/



La seule réact° spontanée (quantitative) est celle d'oxydat° de Cu par NO_3^-.

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (x3)	$+6fE_2^\circ$
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ (x2)	$-6fE_3^\circ$
$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$	$-RT\ln K$

$K = 10^{\frac{E_3^\circ - E_2^\circ}{0,01}} = 10^{62}$!

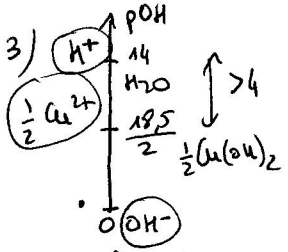
La réact° avec Au ou H^+ n'est plus quantitative, ni spontanée.

$Cu \times Au_y \xrightarrow{H^+, NO_3^-} Cu^{2+} + Au$ ⇒ m(Cu) : 0,370g.
1g 0,630g

⇒ $\omega_{Au} = 0,630$ et $\omega_{Cu} = 0,370$

2/ Dosage pH métrique :
- 1 électrode de verre
- 1 électrode de référence (Ag/AgCl) ou ECS

3/



RP1 : $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ $K_1 = 10^{14}$

RP2 : $\frac{1}{2}Cu^{2+} + OH^- \rightarrow \frac{1}{2}Cu(OH)_2$ $K_2 = 10^{9,25}$.

$\Delta pK > 4$ ⇒ dosage successif ⇒ 2 sauts (OK !)

4) Les relat° à l'équivalence sont :
- $n_{H^+,\text{réalisé}} = C V_{eq1} = [H^+]_{réal} V_0$

⇒ $[H^+]_{réal} = \frac{0,200 \times 10,0}{10,0} = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$

- $\frac{n_{Cu^{2+}}}{1/2} = \frac{C(V_{eq2} - V_{eq1})}{1} = [Cu^{2+}] V_0$

⇒ $[Cu^{2+}] = \frac{0,200\,(21,5 - 10,0)/10,0}{2 \times 10,0} = 0,115 \text{ mol.L}^{-1}$

5) On a dosé 10mL sur les 50mL initiaux = V_i
⇒ $n_{Cu\ alliage} = [Cu^{2+}] V_i$
$= 0,0575$ mol.

⇒ $m_{Cu,\ alliage} = 0,365$ g.

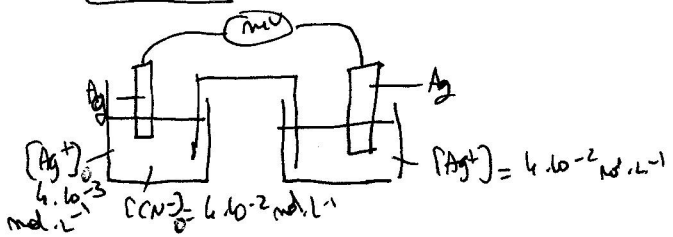
⇒ $\omega_{Cu,\ alliage} = 0,365$ ⇒ cohérent avec 1).

6) Le pH de début de précipitat° est bien défini pH = 5,4.
Or à la limite de précipitat° :
$[Cu^{2+}] = \frac{n_{Cu^{2+},0}}{V_{TOT}} = \frac{[Cu^{2+}] V_0}{V_0 + V_{eq1}} = 0,0575 \text{ mol.L}^{-1}$
et $[OH^-]_{lim} = \frac{K_e}{10^{-pH}} = 10^{-8,6}$ mol.L^{-1}

d'où $K_S = [Cu^{2+}] [OH^-]^2 = 3,63.10^{-19}$
et $pK_S = 18,4$ cohérent avec les données.

page sur

Ex S_2



fem = 1,08V

1- $E_d = E°(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_D$

$E_g = E°(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_G$

a à gauche

	$Ag^+ + 2\,CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$		
EI	$4,10^{-3}$	4.10^{-2}	
Ef	$4.10^{-3} - \varepsilon$	$4.10^{-2} - 2\varepsilon$	ε
EF (H)	ε	$3,2.10^{-2}$	4.10^{-3}

$\beta_2 = \dfrac{[Ag(CN)_2^-]_G}{[Ag^+]_G [CN^-]_G^2}$

(H) $\beta_2 \gg 10^4$ ⇒ la réact° est quantitative.

⇒ $[Ag^+]_g < 4.10^{-3} < [Ag^+]_d$

⇒ $E_g < E_g$

⇒ 1/2 pile de gauche : pole ⊖ / 1/2 pile de droite : pole ⊕

2- $fem = E_d - E_g = 0,06 \log [Ag^+]_D / [Ag^+]_G$

a $[Ag^+]_G = \varepsilon = \dfrac{[Ag(CN)_2^-]_G}{\beta_2 [CN^-]_G^2}$

⇒ $fem = 0,06 \log \dfrac{[Ag^+]_D [CN^-]_G^2 \beta_2}{[Ag(CN)_2^-]}$

$= 0,06 \log \dfrac{[Ag^+]_D [CN^-]_G^2}{[Ag(CN)_2^-]_G} + 0,06 \log \beta_2$

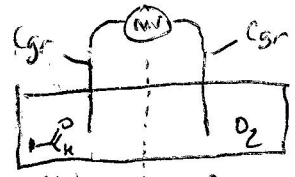
⇒ $\log \beta_2 = fem/0,06 + \log \dfrac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+]_D [CN^-]_G^2} = \dfrac{1,08}{0,06} + \log \dfrac{6.10^{-3}}{4.10^{-2} \times (3,2.10^{-2})^2}$

$= 20,0$

Vérif de (H) $[Ag^+]_G = \dfrac{4.10^{-3}}{10^{+20} (3,2.10^{-2})^2} = 3,91.10^{-20} \ll 4.10^{-3}$ mol.L^{-1} Vérifié

Ex S_3 :

1-



$H_2O + H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

O xydat° | Réduct°

⇒ anode | ⇒ cathode

⇒ formt° d'e⁻ ⇒ pole ⊖ | ⇒ pole ⊕.

Bilan : $H_2O + O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$

2- $E_G = E°_2 + \dfrac{0,06}{4} \log \dfrac{P_{O_2} h^4}{p° [H_2O]}$ $\qquad E_g = E°_1 + \dfrac{0,06}{4} \log \dfrac{P_{O_2} h^4}{p°}$

⇒ $fem = E°_1 - E°_2 + \dfrac{0,06}{4} \log \dfrac{P_{O_2} [H_2O]}{P_{CO_2}}$

Sans donnée sur la composit°, on considère que l'eau est dans les conditt° standard

⇒ $fem° = E°_1 - E°_2$

$fem° = 1,21$ V

3- Les ions H^+ sont formés à gauche et consommé à droite

⇒ ils sont de la gauche vers la droite :

Exo 4 :

1) s = qté de matière maximale d'un solide qui peut être dissout dans 1 L d'eau lors de l'équilibre :

$$A_x B_y (s) \rightleftharpoons x A^{p-} + y B^{q+}$$

2)

	AgX	$\rightleftharpoons$	Ag^+	+	X^-
EI	ex		/		/
EF	ex		s		s

$\Rightarrow s = \sqrt{K_s}$

$s(AgCl) = 10^{-\frac{9,752}{2}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol.L^{-1}

$s(AgI) = 10^{-\frac{16,08}{2}} = 9,12 \cdot 10^{-9}$ mol.L^{-1}

$\Rightarrow$ AgCl est + soluble que AgI.

3)

	Ag_2CrO_4	$\rightleftharpoons$	$2Ag^+$	+	CrO_4^{2-}
EI	ex		/		/
EF	ex		$2s$		s

$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$

$\Rightarrow s(Ag_2CrO_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,55 \cdot 10^{-5}$ mol.L^{-1}

5)

	Ag_2CrO_4	$\rightleftharpoons$	$2Ag^+$	+	CrO_4^{2-}
EI	ex		10^{-2}		/
EF	ex		$10^{-2} + 2s'$		s'
EF (H)	ex		$\simeq 10^{-2}$		s'

$K_s = (10^{-2})^2 s'$

$\Rightarrow s' = \frac{K_s}{10^{-4}}$

$s' = 1,12 \cdot 10^{-8}$ mol.L^{-1}

(H) : $s' \ll \frac{10^{-2}}{2}$ mol.L^{-1} ce qui est raisonnable puisque l'effet d'ion commun diminue la solubilité $\Rightarrow s' < s$.
(car l'éq est déplacé de la gauche vers la droite)
en effet $s' < s < 10^{-2}/2$!

6) $\exists$ 2 équil de dissolut°.

$$\begin{cases} Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} & K_1 = K_s \\ Ag_2CrO_4 + H_3O^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^- + H_2O & K_2 = K_s/K_a \end{cases}$$

et $s = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$

soit $s = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}]\left(1 + \frac{h}{K_a}\right) = \frac{K_s}{[Ag^+]^2}\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$

d'où $s = \frac{K_s}{(2s)^2}\left(1 + \frac{h}{K_a}\right) \Rightarrow \boxed{s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)}}$

$\Rightarrow$ pour $pH = 1,3$ $\quad s = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,95}}{4}\left(1 + \frac{10^{-1,3}}{3 \cdot 10^{-7}}\right)}$

$\boxed{s = 3,6 \cdot 10^{-3}}$ mol.L^{-1}

Rmq : $pK_A = 6,5$.

$HCrO_4^-$ | CrO_4^{2-} $\rightarrow pH$

1,3 ⇑ 6,5

A $pH = 1,3$ $\quad [HCrO_4^-] \gg [CrO_4^{2-}]$

$\Rightarrow s \simeq \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}\frac{h}{K_a}} = 3,61 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1}

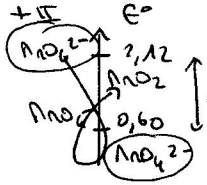
Page sur

Ex 5_5° :

1) Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

2) $Ba \Rightarrow Ba^{2+}$: $[Xe]$

3) $n_o(Ba) + n_o(Mn) + 4\,n_o(O) = 0 \Rightarrow n_o(Mn) = +\overline{VI}$.



$\Rightarrow$ la réact° est favorisée thermodynamiquement de ⊕ $\Delta E > \frac{0,24}{n}$, elle est donc de $K > 10^4$ $\Rightarrow$ certainement quantitative

$\Rightarrow$ MnO_4^{2-} n'est pas stable dans l'eau

il se dismute selon :

$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + 1e^-$ ×2

$3\,MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$.

$\left(K = 10^{\frac{2,12 - 0,60}{0,03}} \approx 10^{51} \right)$.

4) $\begin{cases} Ba\,MnO_4 \rightarrow Ba^{2+} + MnO_4^{2-} & K_1 = K_s \\ Ba\,MnO_4 + HO^- \rightarrow Ba(OH)^+ + MnO_4^{2-} & K_2 = \frac{K_s K_a}{K_e} \end{cases}$

(en effet K_a : $Ba^{2+} + H_2O \rightarrow Ba(OH)^+ + H^+$)

$s = [MnO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] + [Ba(OH)^+] = K_s \left(\frac{1}{[MnO_4^{2-}]} + \frac{K_a [HO^-]}{K_e [MnO_4^{2-}]} \right)$

$\Rightarrow s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{K_a [HO^-]}{K_e}\right)} = \sqrt{10^{-8,8} \left(1 + \frac{10^{-13} \times 10^0}{10^{-14}}\right)}$

$\boxed{s = 1,32 \cdot 10^{-4}\ mol.L^{-1}}$

5) $\begin{cases} Ba\,MnO_4 \rightarrow Ba^{2+} + MnO_4^{2-} & K_1 = K_s \\ Ba\,MnO_4 + Y^{4-} \rightarrow BaY^{2-} + MnO_4^{2-} & K_2' = K_s \beta_4 \end{cases}$

$s = [MnO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] + [BaY^{2-}]$

$= \frac{K_s}{[MnO_4^{2-}]} + \frac{K_s \beta_1 [Y^{4-}]}{[MnO_4^{2-}]}$

$\Rightarrow s^2 = K_s (1 + \beta_1 [Y^{4-}])$

$\Rightarrow \boxed{[Y^{4-}] = \frac{1}{\beta_1} \left(\frac{s^2}{K_s} - 1 \right)} = 1,00 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ on néglige la pH. (car tant que pH < 12)

si $pH \in [12 ; 14]$

$s = [MnO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] + [Ba(OH)^+] + [BaY^{2-}]$

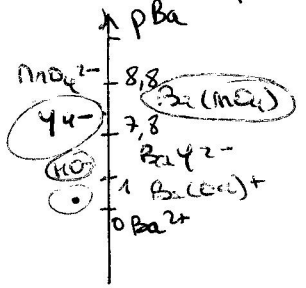
$= \frac{K_s}{[MnO_4^{2-}]} \left(1 + \frac{K_a [OH^-]}{K_e} + \beta_1 [Y^{4-}] \right)$

$\Rightarrow s^2 = K_s \left(1 + \frac{K_a [OH^-]}{K_e} + \beta_1 [Y^{4-}] \right)$

$\Rightarrow [Y^{4-}] = \left(\frac{s^2}{K_s} - 1 - \frac{K_a (HO^-)}{K_e} \right) \frac{1}{\beta_1}$

$\Rightarrow$ à pH = 14 $[Y^{4-}] = 1,00 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ $\Rightarrow$ la dismut° par la cat° est bcp ⊕ impactante thermodynamiquement.

en effet.



$Ba(OH)^+ \rightarrow Ba^{2+} + HO^- \quad K = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-1}$

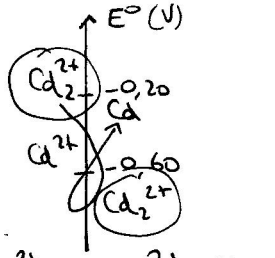
$\Rightarrow$ la réact° $Ba\,MnO_4 + Y^{4-} \rightarrow BaY^{2-} + MnO_4^{2-}$ est la RPE !

page sv

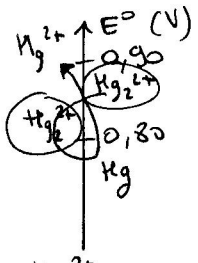
Ex S-6 :

1) Cd : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$.
Cd^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$. $\Rightarrow$ Cd (+II).

2)



$Cd_2^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + Cd$
dismutat favorisée
$\Rightarrow Cd_2^{2+}$ instable
($K_1 = 10^{+6,7}$)



$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$.
dismutat défavorisée
Hg_2^{2+} stable.
($K_2 = 10^{-1,7}$)

3) A la frontière Cd^{2+}/Cd $E_{front} = E^\circ(Cd^{2+}/Cd) + 0,03 \log C_{tra}$
$\Rightarrow E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,46 - 0,03 \times -2 = \underline{-0,40V = E^\circ(Cd^{2+}/Cd)}$

4) • $Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$ $K_S = C_{tra} [OH^-]^2_{front\,①} = 10^{-2} \times 10^{-8,1 \times 2}$
$\Rightarrow \boxed{K_S = 10^{-18,2}}$

• $Cd(OH)_2 + HO^- \rightarrow HCdO_2^- + H_2O$ $K_f = C_{tra} / [OH^-]_{front②}$
$\boxed{K_f = 10^{-2} / 10^{-11,3} = 10^{+9,3}}$

5) $Cd(OH)_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow Cd + 2H_2O$
$E = E^\circ(Cd(OH)_2/Cd) + \frac{0,06}{2} \log h^2$
$= E^\circ(Cd(OH)_2/Cd) - 0,06\,pH$.

Calcul de $E^\circ(Cd(OH)_2/Cd)$

$Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Cd + 2H_2O$.	$-2FE^\circ ?$
$Cd(OH)_2$	$\rightarrow Cd^{2+} + 2OH^-$	$-RT \ln K_S$
$2OH^- + 2H^+$	$\rightarrow 2H_2O$	$-2RT \ln 1/K_e$
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cd$	$-2FE^\circ(Cd^{2+}/Cd)$

$\Rightarrow E^\circ ? = E^\circ(Cd^{2+}/Cd) + 0,03 \log K_S - 0,06 \log K_e$.
$= -0,60 + 0,03 \times -18,2 - 0,06 \times -14$
$= -0,31\,V$

$E_{front} = -0,31 - 0,06\,pH$.

6- H_2O et Cd ont des domaines de stabilité disjoints
$\Rightarrow$ il y a | oxydation de Cd en Cd(+II)
réduction de H_2O en H_2.

$\forall pH \in [0;7]$ $Cd + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2$.
$\forall pH \in [7;8,1]$ $Cd + 2H_2O \rightarrow Cd^{2+} + 2OH^- + H_2$
$\forall pH \in [8,1;11,3]$ $Cd + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + H_2$
$\forall pH \in [11,3;14]$ $Cd + HO^- + H_2O \rightarrow HCdO_2^- + H_2$.

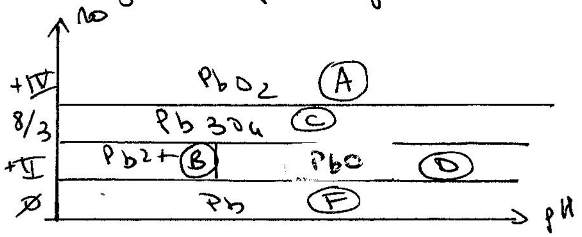
Voir sur

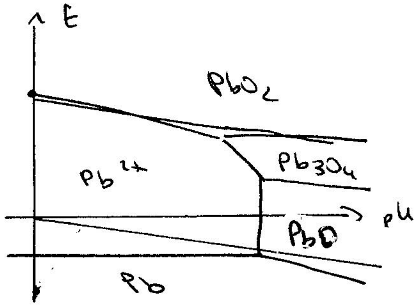
Exo 7 :

1)

espèces	Pb	Pb^{2+}	PbO_2	PbO	Pb_3O_8
no.	∅	+II	+IV	+II	8/3
		acide		base	

Diagramme primitif :





2) E_{front} (A)/(B) $= E°? + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{h^4}{C_{tra}}$ $\quad Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$

E_{front} (A)/(B) $= E°? - 0{,}12\, pH - 0{,}03 \log C_{tra}$

pour pH = ∅ $\quad E°? = 1{,}6 + 0{,}03 \times -5 = \underline{1{,}45V = E°?}$

3) $E_f(H^+|H_2) = -0{,}06\, pH$ $\quad E_f(O_2|H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06\, pH$

∀ pH ∈ [0 ; 7] $\quad Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2 \uparrow$ $\quad$ à pH = ∅.
∀ pH ∈ [7 ; 8,4] $\quad Pb + 2H_2O \rightarrow Pb^{2+} + H_2\uparrow + 2HO^-$
∀ pH ∈ [8,4 ; ...] $\quad Pb + H_2O \rightarrow PbO + H_2\uparrow$

4) on observe une oxydation puis une passivation en PbO_2 qui forme une couche qui protège le Pb
⇒ la corrosion n'a plus lieu.