

Ex 5.1:



Ag⁺/Ag } couple redox de E.

$$E_g = E(Ag^+/Ag) = E(Ag(CN)_2^-/Ag)$$

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

A droite $E_d = E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_d$

à gauche $E_g < E_d \Rightarrow E_g < E_d$

1/ Agude:

Ag ⁺	10 C ₀	→ Ag(CN) ₂ ⁻	3 C ₀
E _F	C ₀ S	10 C ₀ - 2 S	3 C ₀
E _R	C	8 C ₀	C ₀

$$\Rightarrow (Ag^+)_c = \frac{[Ag(CN)_2^-]_c}{\beta_2 [CN^-]_c^2} = \frac{C_0}{\beta_2^2 C_0^2}$$

Ⓚ note qualitative.

$$\Delta \text{form} = \frac{E_c}{E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_d} - E^0(Ag^+/Ag) - 0,06 \log [Ag^+]_c$$

$$= 0,06 \log \frac{[Ag^+]_d}{[Ag^+]_c} = 0,06 \log \frac{10 C_0 \times \beta_2 \times 8^2 C_0^2}{C_0}$$

$$= 0,06 \log (10 \times 8^2) + 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log C_0$$

$$\Rightarrow \log \beta_2 = \frac{\text{form} - \log (10 \times 8^2) - 2 \log C_0}{0,06} = \frac{20,0}{0,06} \Rightarrow \beta_2 = 10^{333}$$

Voilà de $E^0(Ag^+)_c = \frac{C_0}{\beta_2 \times 8^2 C_0^2} = 3,91 \cdot 10^{-20} \text{ mol.l}^{-1} < C_0$

page 1 sur 6

Ex 5.2:

1/ C'est un système redox du redox (donne de E⁰) de nouveau couple pour l'intervalle ZnS et ZnS/S

ZnS	→ S + Zn ²⁺ + 2e ⁻	+2E ⁰ _{ZnS}
ZnS	← S + Zn ²⁺ + 2e ⁻	-2E ⁰ _{ZnS}
S ²⁻	→ S + 2e ⁻	+2E ⁰ _S
S ²⁻	← S + 2e ⁻	-2E ⁰ _S

$$\Rightarrow E^0_3 = E^0_1 - \frac{0,06 \log K_s}{2} = E^0_2 + 0,03 \log K_s = 0,24 V = E^0_3$$

Graphique, on voit que la note est ZnS et Fe³⁺ car pour l'intervalle de plus de E⁰ > 0,24 = 0,24 V, la note est donc qualitative.

Calculer K:

ZnS	→ S + Zn ²⁺ + 2e ⁻	+2E ⁰ _{ZnS}
2Fe ³⁺ + 2e ⁻	→ 2Fe ²⁺	-2E ⁰ _{Fe³⁺}
ZnS + 2Fe ³⁺	→ S + Zn ²⁺ + 2Fe ²⁺	-2E ⁰ _{Fe³⁺}

$$\Rightarrow 0,03 \log K = (E^0_2 - E^0_3) \Rightarrow K = 10^{\frac{0,03}{0,03}} = 10^{16,7}$$

ZnS	0,1	0,002	1	1
Fe ³⁺	0,1 S	0,002 - 2S	3	3
Fe ²⁺	0,1	E	0,001	0,002

On trouve E grâce à K = Q = $\frac{[Zn^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$

$$\Rightarrow E = \sqrt[2]{\frac{[Zn^{2+}][Fe^{2+}]^2}{K}} = \sqrt[2]{\frac{0,001 \times 0,002^2}{10^{16,7}}} = 2,93 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1} < 0,002 \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{OK}$$

Pour la valeur de E, on peut choisir la formule que l'on veut pour:

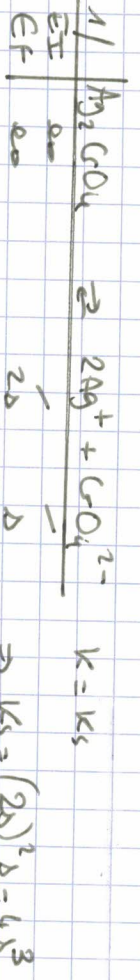
$$E = E(ZnS/S) = E^0(ZnS/S) + 0,03 \log [Zn^{2+}]_c = 0,12 V$$

$$E = E(S^{2-}/S) = E^0(S^{2-}/S) + 0,03 \log [S^{2-}]_c = 0,12 V = E$$

$$E = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_c}{[Fe^{2+}]_c} = 0,12 V$$

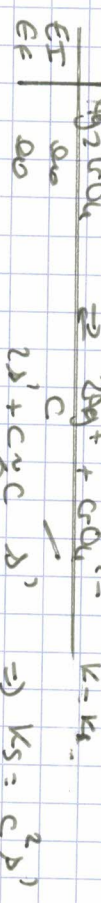
Rq: $[S^{2-}]_c = K_s / [Zn^{2+}]_c = 10^{-23} / 10^{-3} = 10^{-20} \text{ mol.l}^{-1}$

115-3:



$\Rightarrow \sqrt[3]{K_S/4} = 6,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

2) Appl de ions communs \Rightarrow on fait trouver $s' < s$



$\Rightarrow \sqrt[3]{K_S/4} = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \ll c/2 \Rightarrow \text{OK}$

3) $\exists 2$ equations de dissolution:



$a \quad b = \left(\frac{\text{Ag}^+}{4}\right) + \left(\frac{\text{Ag}^+}{2}\right) = \frac{\text{Ag}^+}{2}$

$= \left(\text{CO}_3^{2-}\right) + \left(\text{HCO}_3^-\right) = \left[\text{CO}_3^{2-}\right] + \left[\text{HCO}_3^-\right]$

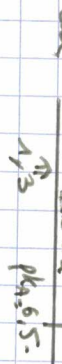
$\Rightarrow b = \frac{K_S}{(\text{Ag}^+)^2} + \frac{K_S h}{K_A (\text{Ag}^+)^2} = \frac{K_S h}{K_A (\text{Ag}^+)^2} \left(1 + \frac{h}{K_A}\right) = \frac{K_S}{(2s)^2} \left(1 + \frac{h}{K_A}\right)$

$\Rightarrow d^3 = \frac{K_S}{4} \left(1 + \frac{h}{K_A}\right) \Rightarrow d = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4} \left(1 + \frac{h}{K_A}\right)}$

AN pour $\text{pH} = 1,3$ $d = \sqrt[3]{\frac{1,26 \cdot 10^{-12}}{4} \left(1 + \frac{10^{-1,3}}{3,10^{-7}}\right)}$

$d = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

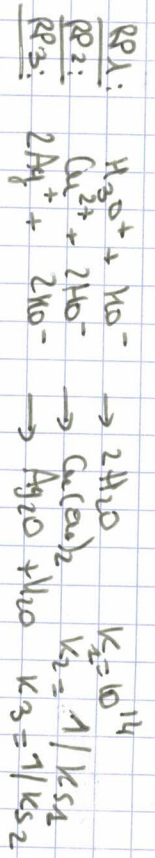
Ann: $\bar{a} \text{ pH} = 1,3$ \Rightarrow l'équation de dissolution simplifiée est (2)



page 2 sur 6

115-4:

1) On se souvient de la réaction de l'ion Ag^+ avec H_2O et OH^- $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$



Calculer les constantes de réaction pour les réactions de RP2:

2) $\bar{a} \text{ pH} 1$: $\text{M}_{\text{Ag}^+} = \text{M}_{\text{HNO}_3} = \text{NO}_2^- = \frac{\text{NO}_2^-}{1}$ $\Rightarrow c_1 = \frac{C \cdot V_{\text{Ag}1}}{V_0} \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Entre $V_{\text{Ag}1}$ et $V_{\text{Ag}2}$: $\frac{\text{M}_{\text{Cu}^{2+}}}{1} = \frac{\text{NO}_2^-}{2}$ $\Rightarrow c_2 = \frac{C(V_{\text{Ag}2} V_{\text{Ag}1})}{2 \cdot V_0} \approx 7,5 \cdot 10^{-2}$

Entre $V_{\text{Ag}2}$ et $V_{\text{Ag}3}$: $\frac{\text{M}_{\text{Ag}^+}}{2} = \frac{\text{NO}_2^-}{2} \Rightarrow c_3 = \frac{C(V_{\text{Ag}3} V_{\text{Ag}2})}{2 \cdot V_0} \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$

En prenant $V_{\text{Ag}1} = 15 \text{ ml}$; $V_{\text{Ag}2} = 5,5 \text{ ml}$ et $V_{\text{Ag}3} = 10 \text{ ml}$

3) On se place avec pHs approchés

H^+ et Ag^+ apparait de l'ion assisté de Cu(OH)_2

$\Rightarrow \left[\text{Cu}^{2+}\right] \approx \frac{C_2 V_0}{(V_0 + V_{\text{Ag}1})}$; $\text{pH} \approx 5,5$

et $K_{S1} = \left[\text{Cu}^{2+}\right] \left[\text{OH}^-\right]^2 = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{\text{Ag}1}} \times \left(\frac{K_e}{10 \cdot \text{pH}}\right)^2$

$\Rightarrow \left[\text{pH} \approx 5,5\right] \Rightarrow \left[\text{pH} \approx 5,5\right]$

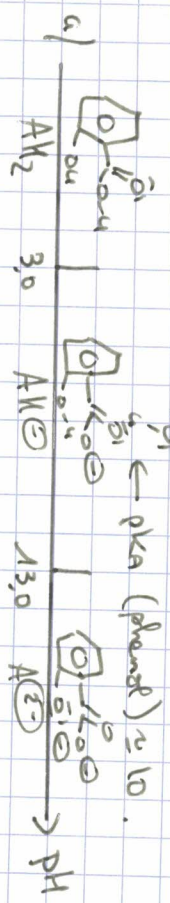
At $V_{\text{Ag}2}$ apparait de l'ion assisté de Ag_2O ; $\text{pH} \approx 8,0$

et $K_{S2} = \left[\text{Ag}^+\right]^2 \left[\text{OH}^-\right]^2 = \left(\frac{C_3 V_0}{V_0 + V_{\text{Ag}2}}\right)^2 \left(\frac{K_e}{10 \cdot \text{pH}}\right)^2$

$K_{S2} = 4,50 \cdot 10^{-16}$

et $\left[\text{pH} \approx 8,0\right]$

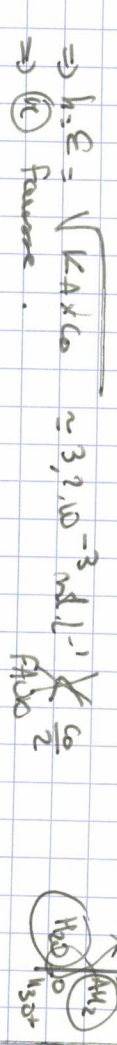
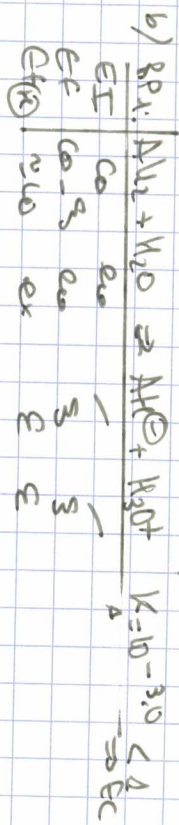
11S-5:



La forme Al^{\ominus} est particulièrement stable car la Li^+ hydratée
 est remplacée grâce à la charge \ominus .

- Al^{\ominus} va perdre \ominus pour former son "proton" pour former Al^{\ominus}
- $\rightarrow \text{Al}^{\ominus}$ est un acide \ominus fort \Rightarrow son pKa_1

• Al^{\ominus} qui est très stable cause du fait $\hat{=}$ grande son pKa
 $\Rightarrow \text{Al}^{\ominus}$ est un acide \ominus fort \Rightarrow pKa_2 que la phrase.



On reprend la polygone $K_a = h^2 / (C_0 - h) \Rightarrow h = 2,70 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log h = 2,6 < 6,5 \Rightarrow \text{Al}^{\ominus}$ majoritaire

Req: on retrouve bien la valeur de pH de dosage.

c) 1) Al^{\ominus} dans car $\text{pKa}_2 > 10 \Rightarrow$ la 2^{ème} acide
 n'est pas dosée car pKa fort \Rightarrow pas de Al^{\ominus} au début.

à la 1^{ère} équivalence $\text{pH} \neq \text{pKa}_1$ car la 1^{ère} acide est
 déjà forte \Rightarrow l'acide est déjà dissocié à $\text{pH} = 2,6$

1) $\text{pH} \approx 2,6 \Rightarrow \text{BBT}$

11S-6:

1- $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3$	2NO_3^-	2Li^{\oplus}
Cu	Cu	2CuO
$\text{Cu} \cdot 2\text{S}$	$\text{CuO} \cdot \text{S}$	2CuO
Cu	$\text{CuO} \cdot \text{Cu}^{1/2}$	2CuO
2E^+	E^+	$\text{S} = \text{Cu}^{1/2}$
$\text{Cu} \cdot 2\text{CuO}$	$\text{Cu}^{1/2} = \text{CuO}$	2CuO
	Cu	2CuO
	Cu	2CuO
		$\text{S} = \text{Cu}$

2- Ainsi équivalence disparaît de CO_3^{2-} et apparaît de 2NO_3^-
 \Rightarrow perte en eq pour NO_3^- à $2 \Delta (\text{NO}_3^-) - \Delta (\text{CO}_3^{2-})$

après équivalence apparaît de 2Ag^+ et de 2NO_3^-
 \Rightarrow perte en eq pour NO_3^- à $2 \Delta (\text{NO}_3^-) + 2 \Delta (\text{Ag}^+)$

$\Rightarrow \text{OC}$ forte en eq $<$ forte en eq.

(Req a fait retrouver tout cela grâce aux
 tableaux d'avancement qui sont pas obligatoires)



3- $\text{pH} = \text{pKa} = \text{pH}$ (pour l'affaiblissement de l'effet de la dilution)

Log on détermine pour l'inverse des 2 acides conjugués.

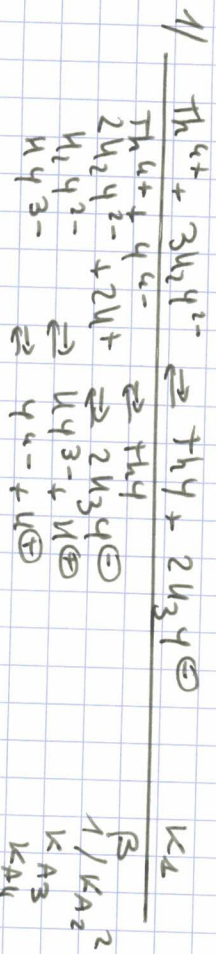
4- $\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Li}^+]} = \frac{[\text{Mg}^+]}{[\text{Li}^+]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{7,1 \times 10^{-1}}{2 \times 2} = 0,1775 \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = \text{pKa} = \text{pH} = 2,6 \Rightarrow \text{pH} = -\log(0,1775) = 0,75$

5- $K_D(333 \text{ K}) = 4 \times (\text{Cu}^{1/2} / 2\text{Cu})^3 = 1,01 \times 10^{-2}$
 Relat° de $\text{Cu}^{1/2}$ et Cu
 $\Rightarrow \text{pH} = -16,1$

6 - Calculer le volume de l'agencé à $\text{pH} = 2,6$

S.7:



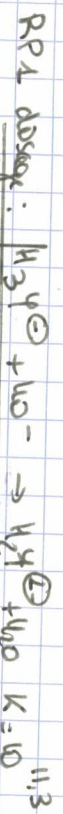
$\Rightarrow K_A = \frac{1}{K_{A3} K_{A4}} = 10^{23} \times 10^{-6,2} \times 10^{-10,2}$

$\Rightarrow K_A = 10^{1,2}$

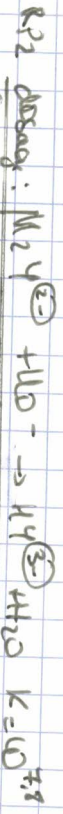
\Rightarrow la réaction est qualifiée.



El	x	no	x	$2x$
Ep	x	$no. 3x$	x	$2x$



El	$2x$	$no. 3x$	no	no
Ep	x	$no. 3x$	x	$2x$



El	$no. x$	$C(Uq_2, Uq_1)$	no	no
Ep	Uq_2	E'	E'	$no. x$

\Rightarrow à la 1^{ère} equivalence: $M_2Y \ominus = MHO^-$

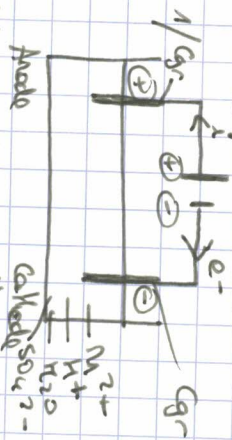
$\Rightarrow 2x = C(Uq_1) \Rightarrow x = \frac{C(Uq_1)}{2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

\Rightarrow à la 2^{ème} equivalence: $M_2Y^{2-} = MHO^-$

$\Rightarrow no. x = C(Uq_2 - Uq_1) \Rightarrow x = no. - C(Uq_2, Uq_1) = 5,0 \cdot 10^{-2} - 6 \text{ mol}$

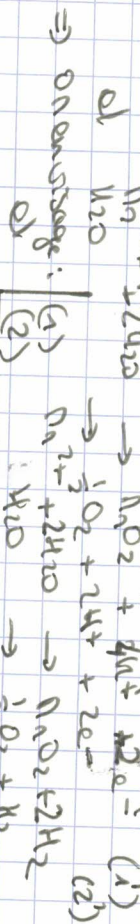
$\Rightarrow [Th^{4+}]_0 = \frac{x}{V_0} = \frac{5,0 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-4} = [Th^{4+}]_0$

S.8:



2/ On doit aussi l'ajouter de Mn^{2+} pour faire $MnO_2 \Rightarrow$ à l'anode. Le volume de H_2O rajouté est celui de l'eau.

\Rightarrow 2 oxygènes qui sont thermodynamiquement équilibrés:



3/ $E_1^0 = E_2^0$, si on veut passer (1) dans (2)

cod: * ajouter de H_2O à l'éq. (2) \rightarrow (1) en multipliant par exemple.

\Rightarrow $[Mn^{2+}]$ se gèle possible on $E_1^0 = E_2^0 = 0,12 \text{ V} = 0,03 \log [Mn^{2+}]$

ajouté pour assurer l'équilibre de réaction par concept de limiter des pH de diffusion.

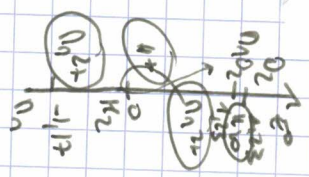
4/ A la cathode on peut envisager:



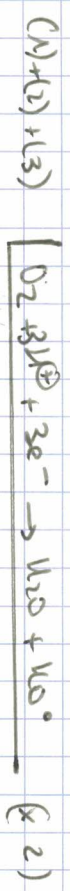
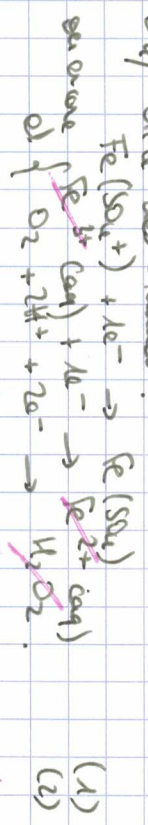
on $E_1^0 < E_3^0 \Rightarrow H_2$ est le meilleur oxydant du Mn de l'eau thermodynamique que Mn^{2+} et on observe à dosage gazeux \Rightarrow on a bien (3')

5/a- couple (2) et couple (1) n'ont aucune réaction potentielle devant (3) \Rightarrow Fe(1)

collé de Mn^{2+} et celui de l'eau.



3a) On a des 2 produits:



d) Réactivité: O_2 et $Fe^{3+} \Rightarrow$ pas de produits.
 densité d'arbre: 100%

II/1 - A = log I₀/I = E₁ x R x [NET]

1. Les H_2O sont gênées en continu pendant l'électrolyse
 \Rightarrow on peut proposer de calculer le courant si le volume de dégazage est de 100ml

\Rightarrow on est sûr de la cas d'i dégonneresse de l'ordre;
 NT est laqun [NET] x avec laqun = de [H₂O]₀

Supposons 1 courbe d'ordre 1: m trace ln [NET] = f(t)

ordre 1: $[NET] = f(t)$
 ordre 2: $\frac{1}{[NET]} = f(t)$

un ordre ln [NET] = f(t) avec R² = 0,99995
 on trouve ln [NET] = -0,8566t - 9,91

$\frac{1}{[NET]} =$
 $R^2 = 0,99$
 $R^2 = 0,76$

\Rightarrow C'est bien 1 ordre (2) P/R à NET et laqun = 0,8566 min⁻¹