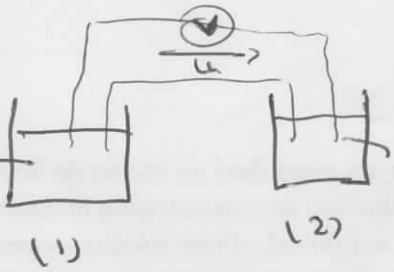
Exo 1 : potentiel redox.



$10^{-1}\, c_m$, Hg_n^{n+} (1) ; Hg_n^{n+}, c_m (2)

1) $M_{HgNO_3} = 262,6\ g/mol$; $c = \frac{c_m}{M} = 7,62 \cdot 10^{-2}\ mol/L$

$M_{Hg_2(NO_3)_2} = 525,2\ g/mol$; $c = \frac{c_m}{M} = 3,81 \cdot 10^{-2}\ mol/L$

2) $n = 1$: $Hg^+ + e^- = Hg_{(s)}$

$n = 2$: $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg_{(s)}$

3) $u = E_2 - E_1$

$$u = E^0 + \frac{0,06}{n} \log c_2 - E^0 - \frac{0,06}{n} \log c_1$$

$$u = \frac{0,06}{n} \log \frac{c_2}{c_1} \quad \begin{cases} n = 1 & u = 0,06 \log \frac{c_2}{c_1} \\ n = 2 & u = 0,03 \log \frac{c_2}{c_1} \end{cases}$$

4) $\frac{c_1}{c_2} = 1,\ 10^{-1},\ 10^{-2},\ 10^{-3},\ 10^{-4}$

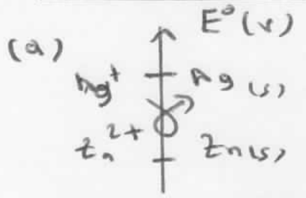
$\log \frac{c_1}{c_2} = 0,\ -1,\ -2,\ -3,\ -4$

J'aurai le graphe $n = 2$

Etude d'une pile.

1) Sens d'évolution.

(a)



$e = E(Ag^+|Ag) - E(Zn^{2+}|Zn) = E^\circ(Ag^+|Ag) - E^\circ(Zn^{2+}|Zn) + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]}$

$e = 0{,}8 + 0{,}76 + 0{,}03 \log \frac{0{,}2^2}{0{,}1} = \underline{1{,}55 V}$

(b)
(×2) $Ag^+ + e = Ag_{(s)}$ réduction cathodique pôle ⊕
(×1) $Zn_{(s)} = Zn^{2+} + 2e^-$ oxydation anodique pôle ⊖

$2Ag^+ + Zn_{(s)} = 2Ag_{(s)} + Zn^{2+}$

(c) l'équilibre électrique ($e = 0$) équivaut à l'équilibre chimique.

$$e = 0 = E^\circ(Ag^+|Ag) - E^\circ(Zn^{2+}|Zn) + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{1}{K^\circ(T)}$$

$$\boxed{K^\circ(T) = 10^{\frac{2}{0{,}06}\left(E^\circ(Ag^+|Ag) - E^\circ(Zn^{2+}|Zn)\right)}} = \underline{10^{52}} \gg 1$$

réaction totale.

(mol)	$2Ag^+$	$+ \; Zn_{(s)}$	$= \; 2Ag_{(s)}$	$+ \; Zn^{2+}$
E.I	2.10^{-2}	excès	excès	10^{-2}
E.F	$2.10^{-2} - 2\xi \simeq 0$			$10^{-2} + \xi = \underline{2.10^{-2}\ mol}$

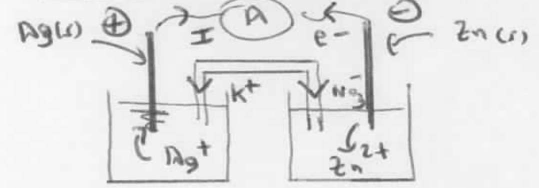
rem 1 : $K^\circ(T) = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$ $\quad [Ag^+] = \sqrt{\frac{0{,}2}{10^{52}}} = \underline{4{,}5.10^{-27}\ mol/L}$

rem 2 : $Zn_{(s)}$! $\quad \rho = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{\rho V}{M} = \underline{1\ mol}$ (excès).

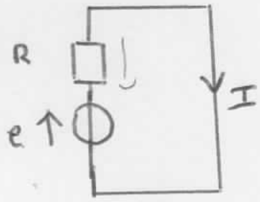
(d) ⊕ $Ag_{(s)} | Ag^+ \,\|\, Zn^{2+} | Zn_{(s)}$ ⊖

2) pile en fonctionnement.

(a)



(b)



$e - RI = 0$

$\boxed{R = \frac{e}{I}} = \underline{103\ \Omega}$

3) Quantité d'électricité

(a) 2ξ mol d'Ag^+ consommées permettent de faire circuler 2ξ mol d'e^-

$$\boxed{Q = 2\xi N_a e}$$

(b) $I = \frac{Q}{\Delta t}$ $\quad \boxed{Q = I\Delta t} = \underline{180\ C}$

(c) $\xi = \frac{I\Delta t}{2 N_a e} = 9{,}3\ 10^{-4}$ mol.

$[Ag^+] = \frac{2.10^{-2} - 2\xi}{0,1} = 0,18 \text{ mol/L}$ $[Zn^{2+}] = \frac{10^{-2} + \xi}{0,1} = 0,11 \text{ mol/L}$

(d) c'est la quantité d'Ag^+ qui limite la capacité de la pile.

$2.10^{-2} - 2\xi_m = 0$ $2\xi_m = 2,10^{-2}$ mol.

$Q = 2\xi_m \mathcal{N}_a e = 1930$ C.

ce qui représente $\frac{1930}{180} \times 5 = $ 54 h de fonctionnement.

Exo 3

1-a $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$

$+II$ $+\frac{V}{2}$

1-b: $I_2 + 2e^- = 2I^-$

0 $-I$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad K_2$$

le diode a une couleur brune qui disparait à l'équivalence.

$$E_1 = E_1^\circ + 0{,}03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0{,}03 \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

à l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0{,}03 \log K_2$$

1) voir cours

$$K_2 = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0{,}03}} \qquad K_2 = 4{,}6 \cdot 10^{17} \gg 1$$

2-a $HClO + 2e^- + H^+ = Cl^- + H_2O$

$+I$ $-I$

2-b: $HClO + 2I^- + H^+ = Cl^- + I_2 + H_2O \quad K_3$

$E_1 = E_3 \Rightarrow$ avec

$$E_3 = E_3^\circ + 0{,}03 \log \frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]}$$

$$E_3^\circ - E_1^\circ = 0{,}03 \log K_3.$$

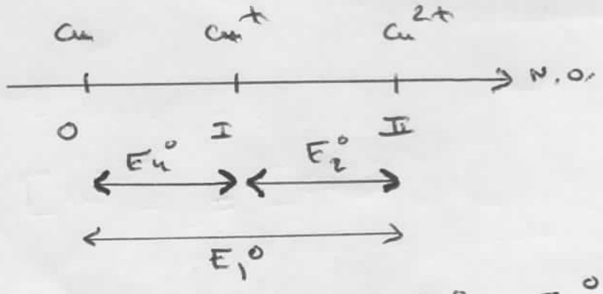
$$K_3 = 10^{\frac{E_3 - E_1^\circ}{0{,}03}} \qquad K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{32} \gg 1.$$

2-c: ClO^- devient $HClO$ en milieu acide
$HClO$ réagit avec I^- pour donner I_2 qui lui même réagit avec $S_2O_3^{2-}$

$\Rightarrow$ titrage indirect, par disparition de la couleur brune.

Exo 4

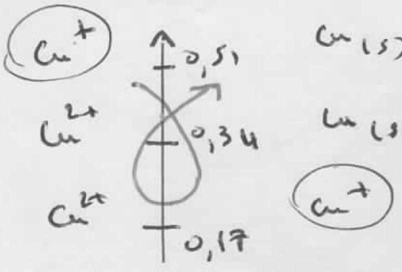
1-a :



d'après Latimer $2E_1^\circ = E_2^\circ + E_4^\circ$

$$\Rightarrow E_4^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ = 2 \times 0{,}34 - 0{,}17 \qquad \boxed{E_4^\circ = 0{,}51\ V}$$

1-b :



$$2\,Cu^+ = Cu^{2+} + Cu_{(s)}$$

$K_{dism} \gg 1$ (règle du Gamma).

Cu^+ se dismute (pas stable).

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels.

$$E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_4^\circ + 0{,}06 \log [Cu^+]$$

$$E_4^\circ - E_2^\circ = 0{,}06 \log K_{dism}$$

$$K_{dism} = 10^{\frac{E_4^\circ - E_2^\circ}{0{,}06}} \qquad K_{dism} = \underline{4{,}6 \cdot 10^5} \gg 1$$

2-a : pour $Cu_I | Cu_0$ il y a deux possibilités.

$Cu^+ | Cu_{(s)}$ $\qquad E = E_4^\circ + 0{,}06 \log [Cu^+]$

$CuI | Cu_{(s)}$ $\qquad E = E_6^\circ + 0{,}06 \log \frac{1}{[I^-]}$

$$\begin{cases} Cu^+ + e^- = Cu_{(s)} \\ CuI_{(s)} = Cu^+ + I^- \end{cases}$$

$$CuI_{(s)} + e^- = Cu_{(s)} + I^-$$

d'où $E_6^\circ = E_4^\circ + 0{,}06 \log [Cu^+][I^-]$

$$\boxed{E_6^\circ = E_4^\circ - 0{,}06\, pK_s = -0{,}21\ V}$$

pour $Cu_{II} | Cu_I$ il y a deux possibilités.

$Cu^{2+} | Cu^+$ $\qquad E = E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

$Cu^{2+} | CuI$ $\qquad E = E_5^\circ + 0{,}06 \log [Cu^{2+}][I^-]$

$$\begin{cases} Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \\ Cu^+ + I^- = CuI_{(s)} \end{cases}$$

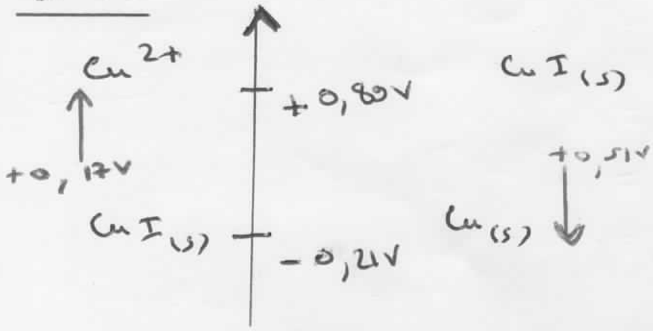
$$Cu^{2+} + e^- + I^- = CuI_{(s)}$$

d'où

$$E_5^\circ = E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{1}{[Cu^+][I^-]}$$

$$\boxed{E_5^\circ = E_2^\circ + 0{,}06\, pK_s = 0{,}89\ V}$$

2 - b



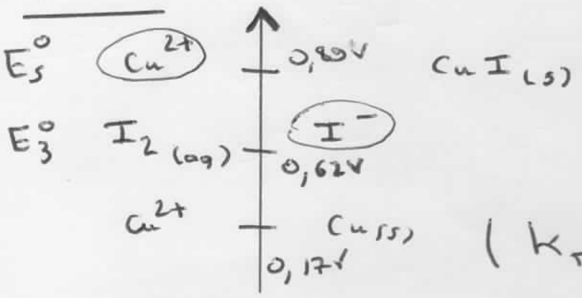
$K_{amph.}$

$$Cu^{2+} + Cu_{(s)} + 2I^- = 2CuI_{(s)}$$

$$K_{amph} = 10^{\frac{E_5^0 - E_6^0}{0,06}} = \underline{2,15 \cdot 10^{18}} \gg 1$$

$CuI_{(s)}$ est stable en milieu Iodure.

3 - a



$E_2^{0\prime}$ (E_5^0)

$$(\times 2)\quad Cu^{2+} + e^- + I^- = CuI_{(s)}$$

$$2I^- = I_2 + 2e^- \quad (E_3^0)$$

$$(K_{Tit})\quad 2\,Cu^{2+} + 4\,I^- = 2\,CuI_{(s)} + I_2$$

Il y a égalité des potentiels.

$$E_3^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[I_2]}{[I^-]^2} = E_5^0 + \frac{0,06}{2}\log [Cu^{2+}]^2[I^-]^2$$

$$\frac{0,06}{2}\log K_{Tit} = E_5^0 - E_3^0$$

$$K_{Tit} = 10^{\frac{2}{0,06}(E_5^0 - E_3^0)} = 1,0 \cdot 10^9 \gg 1$$

3 - b dosage indirect par disparition de la couleur brune de I_2

I^- en excès à vérifier

$$2\,Cu^{2+} + 4I^- = 2\,CuI_{(s)} + I_2$$

mol.

E.I	$20 \times C$	$50 \times 0,2 = 10$		
E.F	—	$(10 - 40C)$		$(10\,C)$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

mol

E.I	$10\,C$	$0,1\,V_e$	$10 - 40C$
E.F	—	—	$10 - 40C + 20C$
			$10 - 20C$

$2\,n_{I_2} = n_{S_2O_3^{2-}}$

$$C = \frac{0,1\,V_e}{2 \times 10} = \frac{1,8}{2 \times 10}$$

$C = 0,09$ mol/L

$$n_{I_2} = \frac{n_{Cu^{2+}}}{2} \quad \text{et} \quad n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \Rightarrow \underline{n_{Cu^{2+}} = n_{S_2O_3^{2-}}}$$

4 - a

$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_{2(s)}$

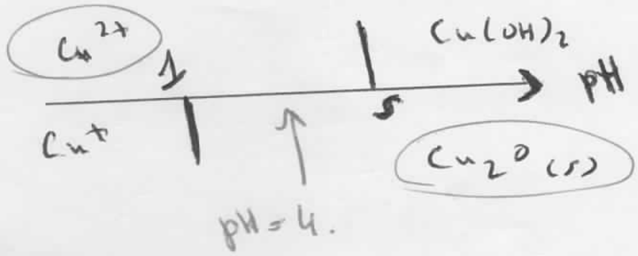
soit $Q = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 0,1 \times (10^{-10})^2 = 10^{-21} < 10^{-19}$

$Cu(OH)_{2(s)}$ ne précipite pas.

$Cu^+ + OH^- = \frac{1}{2}(Cu_2O_{(s)} + H_2O)$

soit $Q = [Cu^+][OH^-] = 10^{-1} \cdot 10^{-10} = 10^{-11} > 10^{-14}$

$Cu_2O_{(s)}$ précipite.



4-b: le couple Cu_{II} / Cu_{I}.

E_2° $\quad Cu^{2+} + e^- = Cu^+$

équilibre en milieu H^+

$Cu^+ + OH^- + H^+ = \frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + \frac{1}{2} H_2O + H^+$

E_7° $\quad Cu^{2+} + e^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + H^+$

$$E = E_7^\circ + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{h} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

$$E_7^\circ = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[Cu^+]} + 0,06 \log h.$$

or $K_s'' = [Cu^+][OH^-] = [Cu^+] \frac{K_e}{h}$

$$E_7^\circ = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{K_e}{K_s''}$$

à pH = 0

$$E = E_7^\circ - 0,06 \log h + 0,06 \log [Cu^{2+}]$$

$$\boxed{E_7^{\circ\prime} = E_7^\circ + 0,06\, pH} = 0,41\,V \quad \text{à pH} = 4$$

sinon. $Cu^{2+} + e^- + OH^- = \frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + \frac{1}{2} H_2O$

$E = E^\circ + 0,06 \log [Cu^{2+}][OH^-]$ $\quad E^\circ$ potentiel standard à pH = 14 !!!!!

ça marche aussi.

le couple Cu_I / Cu_0

E_4° $\quad Cu^+ + e^- = Cu_{(s)}$

$\frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + H^+ = Cu^+ + \frac{1}{2} H_2O$ ⚠

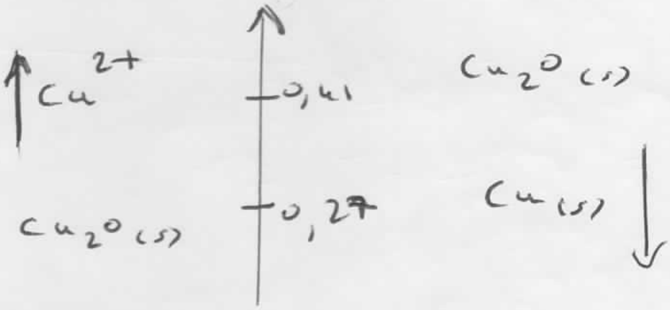
E_8° $\quad \frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + e^- + H^+ = Cu_{(s)} + \frac{1}{2} H_2O$

$$E = E_8^\circ + 0{,}06 \log [H^+] = E_4^\circ + 0{,}06 \log [Cu^+].$$

$$E_8^\circ = E_4^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^+]}{h} \quad \& \quad \frac{[Cu^+]}{h} = \frac{K_s''}{K_e}$$

$$E_8^\circ = E_4^\circ + 0{,}06 (pK_e - pK_s'')$$

et $E = \boxed{E_8^{\circ\prime} = E_8^\circ - 0{,}06\, pH} = \underline{0{,}27\ V}$



$\Rightarrow$ $Cu_2O_{(s)}$ est stable à $pH = 4$.

Il faut équilibrer en milieu H^+

Exo 5

1) ⓐ pipette jaugée.

ⓑ solutions titrées et titrantes en qté stoechiométrique

ⓒ
$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$
$$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$$
$$Sn^{2+} + I_2 = Sn^{4+} + 2I^- \quad \text{(échange de } 2e^-)$$

ⓓ
$$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad \text{(échange de } 2e^-)$$

ⓔ $K \gg 1$

ⓕ équilibre électrique ⇔ équilibre chimique.

$$K = 10^{\frac{2}{0,06}\left(E^0_{(I_2/I^-)} - E^0_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})}\right)}$$

$$\boxed{K = 10^{16}} \gg 1$$

2)
$$\begin{cases} \dfrac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_2 \text{ en excès}} \\ n_{I_2} = n_{I_2 \text{ en excès}} + n_{Sn^{2+}} \end{cases}$$

$V_1 = 10$ mL
$V_2 = 5$ mL

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 2\left(n_{I_2} - n_{Sn^{2+}}\right)$$
$$c_0' V_{eq} = 2\left(c_0 V_2 - c V_1\right)$$
$$\boxed{c = -\frac{c_0' V_{eq}}{2V_1} + \frac{c_0 V_2}{V_1}} = 4,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

rem:

$$Sn^{2+} + \overset{\text{excès}}{I_2} = Sn^{4+} + 2I^-$$

mol. $\begin{cases} cV_1 & c_0V_2 & — & — \\ — & (c_0V_2 - cV_1) & cV_1 & (2cV_1) \end{cases}$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$
$2cV_1$ et $c_0' V_{eq} = 2(c_0V_2 - cV_1)$

mol $\begin{cases} c_0' V_{eq} & c_0V_2 - cV_1 & & \\ — & — & \frac{c_0' V_{eq}}{2} & c_0' V_{eq} + 2cV_1 \end{cases}$