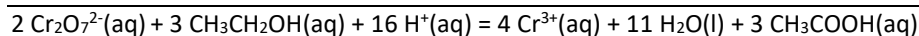
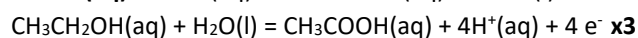
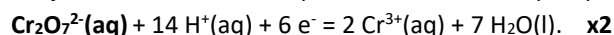


TD: ÉQUILIBRES D'OXYDOREDUCTION

CORRECTION

Exercice 1 : Alcootest

1. Toujours écrire les demi-équations des deux couples pour chercher l'équation d'une réaction redox :



2. a. On cherche la quantité de dichromate nécessaire pour faire réagir l'éthanol contenu dans 1L d'air expiré par un conducteur à la limite de l'infraction.

1L d'air expiré contiendra 0,25 mg d'éthanol, soit $5,4 \cdot 10^{-6}$ mol. Faisons un tableau d'avancement, en considérant la réaction quantitative :

| | | | | | | | | | | |
|--------------|---|---|--|---|----------------------------|---|-------------------------------|---|---|----------|
| | $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ | + | $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$ | + | $16 \text{H}^+(\text{aq})$ | = | $4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ | + | $11 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ | |
| Etat initial | n_i | | $n_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ | | Excès | | 0 | | Excès | 0 |
| Etat final | $n_i - 2\xi_f$ | | $n_0 - 3\xi_f \approx 0$ | | Excès | | $4\xi_f$ | | Excès | $3\xi_f$ |
| | | | | | | | | | | mol |

On a $n_0 - 3\xi_f \approx 0$ (tout l'éthanol a réagi) donc $\xi_f = n_0 / 3 = 1,8 \cdot 10^{-6}$ mol.

La quantité de dichromate qui aura réagi est $2\xi_f = 3,6 \cdot 10^{-6}$ mol.

On a donc une masse $m = 2\xi_f \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,06$ mg.

- b. Les cristaux qui ont réagi ont donné des ions Cr^{3+} , donc sont devenus verts.

3. $1,63 \cdot 10^{-2}$ mol/L de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dans un litre de sang correspond à $m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 1,63 \cdot 10^{-2} \times M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,75$ g

Le taux du conducteur est donc de 0,75 g par litre de sang.

D'après le texte introductif, un taux de 0,5 g/L de sang correspond à 0,25 mg/L d'air expiré.

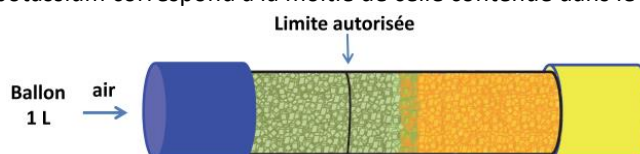
Donc le taux du conducteur est $0,25 / 0,5 \times 0,75 = 0,375$ mg/L (d'air expiré).

Donc $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH expiré}) = 0,375 \cdot 10^{-3} / M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,375 \cdot 10^{-3} / 46 = 8,152 \cdot 10^{-6}$ mol

Pour neutraliser cette quantité d'éthanol il faut $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) / 2 = n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) / 3$ (voir tableau d'avancement à la question précédente).

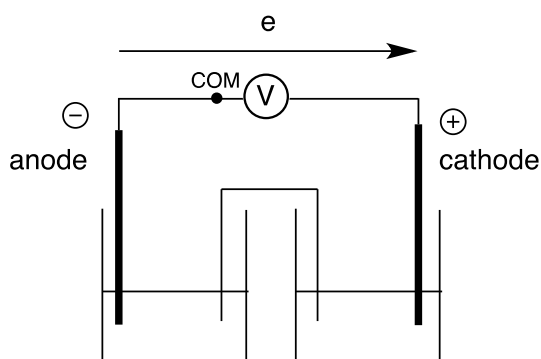
Donc : $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 8,156 \cdot 10^{-6} \times 2/3 = 5,435 \cdot 10^{-6}$ mol, et $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5,435 \cdot 10^{-6} \times 294 = 1,60$ mg

Cette quantité de dichromate de potassium correspond à la moitié de celle contenue dans le tube.

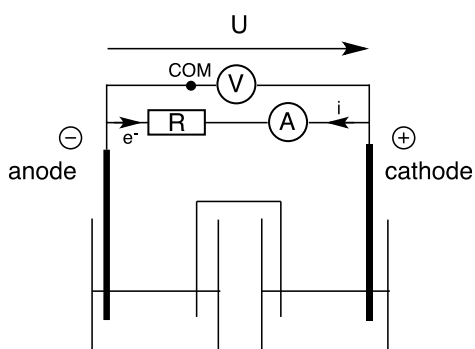


Exercice 2 : Piles : le lien avec le cours de physique

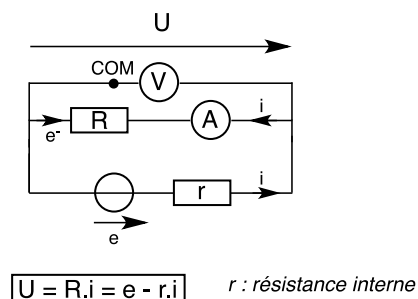
1) Aucun courant ne circule : mesure de la ddp à courant nul, c'est-à-dire de la tension à vide.



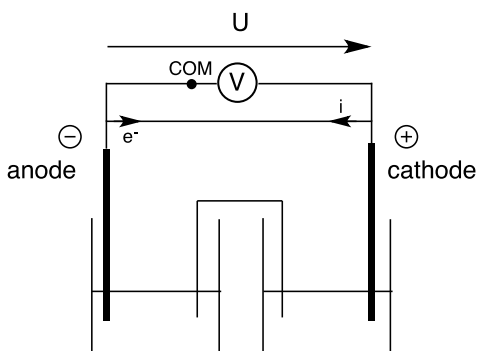
2) Le courant circule uniquement dans la branche du bas, un voltmètre étant dans celle du haut.



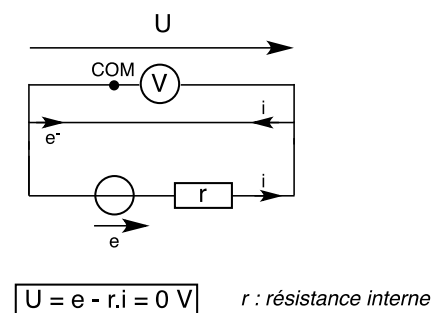
Représentation de Thévenin



3) Le courant circule uniquement dans la branche du bas, une pile en court-circuit donc la ddp mesurée est nulle.



Représentation de Thévenin

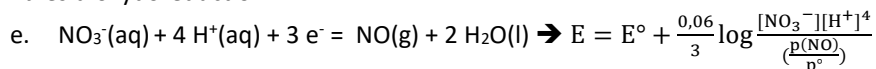


Exercice 3 : Tester ses connaissances ★

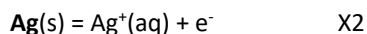
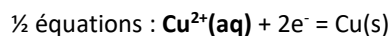
| | |
|---|---|
| <p>1) Oxydoréduction</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Un réducteur capte des électrons (<i>non, il cède des électrons</i>) <input checked="" type="checkbox"/> Une oxydation est une perte d'électron <input checked="" type="checkbox"/> Les électrons n'existent pas en solution aqueuse (<i>ce sont les ions qui assurent le passage du courant dans les solutions</i>) <input type="checkbox"/> Zn est l'oxydant du couple Zn/Zn²⁺ (<i>non, c'est le réducteur de ce couple</i>) | <p>4) Piles</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Le pont salin permet d'assurer le passage du courant entre les deux ½ piles (<i>oui, en permettant le passage des ions. Il assure également l'électroneutralité des solutions</i>) <input type="checkbox"/> Des électrons passent par le pont salin (<i>non, les porteurs de charge en solution sont les ions.</i>) <p>Soit une pile Daniel dont les électrolytes des deux ½ piles ont pour volume V = 100mL et pour concentration C = 0,1 mol.L⁻¹ (respectivement en ions Cu²⁺ et en ion Zn²⁺).</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> La demi-pile contenant le couple Cu²⁺/Cu est la cathode. (<i>Il faut calculer les potentiels des deux demi-piles à l'aide de la formule de Nernst. On trouve : E(Cu²⁺/Cu) = 0,31V, et E(Zn²⁺/Zn) = - 0,79 V. La demi-pile contenant le couple Cu²⁺/Cu est donc le pôle + du générateur, qui reçoit les électrons, donc où se produit une réduction : c'est bien la cathode.</i>) <input type="checkbox"/> La tension à vide de cette pile vaut 1 V (<i>e = E(Cu²⁺/Cu) - E(Zn²⁺/Zn) = 1,1V</i>) |
| <p>2) Nombre d'oxydation : définition</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Un nombre d'oxydation peut être négatif (<i>c'est un nombre algébrique : il sera négatif si des électrons ont été gagnés</i>) <input checked="" type="checkbox"/> Le nombre d'oxydation maximum d'un élément est son nombre d'électrons de valence (<i>oui, c'est le nombre d'électrons qui peuvent être arrachés.</i>) <input checked="" type="checkbox"/> Le nombre d'oxydation est toujours un entier (<i>oui, puisqu'il s'agit d'un nombre d'électrons</i>) <input type="checkbox"/> Un nombre d'oxydation de +II signifie que l'élément a deux électrons de plus que son nombre d'électrons de valence. (<i>non, l'élément possède deux électrons en moins</i>) | <p>Données :</p> <p>E°(Zn²⁺/Zn) = - 0,76V ; E°(Cu²⁺/Cu) = 0,34V ; F = 96500 C.mol⁻¹</p> <p>5) Réaction d'oxydoréduction</p> <p>Soit la réaction d'oxydation du Zn par les ions Ag⁺.</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> La constante d'équilibre de cette réaction vaut K°=10²⁶ |
| <p>3) Nombre d'oxydation : calcul</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Le n.o. de Mn dans Mn²⁺ est +II <input type="checkbox"/> Le n.o. de Mn dans MnO₄⁻ est -I (<i>non, il vaut +VII, voir l'exemple du cours</i>) <input checked="" type="checkbox"/> Le n.o. de H dans HCl est +I (<i>voir ci-dessous</i>) <input type="checkbox"/> Le n.o. de Cl dans ClO⁻ est +II (<i>voir ci-dessous</i>) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---} \text{Cl} \\ \\ (+1) \quad (-1) \end{array}$ <p>somme n.o. = 0 = charge globale</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{O} \text{---} \text{Cl} \\ \\ (-II) \quad (+I) \end{array}$ <p>somme n.o. = -1 = charge globale</p> </div> </div> | <p>Soit la réaction d'oxydation du Zn par les ions Ag⁺.</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> La constante d'équilibre de cette réaction vaut K°=10²⁶ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p style="font-family: cursive;">K° = 10²⁶ [E°(Ag⁺/Ag) - E°(Zn²⁺/Zn)]</p> <p style="font-family: cursive;">K° = 10²⁶ 2 e⁻ échangés au bilan</p> <p style="font-family: cursive;">(1) Zn(s) + 2 Ag⁺(aq) = Zn²⁺(aq) + 2 Ag(s)</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Dans un système contenant initialement de l'argent Ag(s) en excès, du zinc Zn(s), des ions Ag⁺ et Zn²⁺ en concentration C = 0,1 mol.L⁻¹ la réaction écrite ci-dessus se déroulera dans le sens direct. <p>(Calculons Q_{ri} = [Zn²⁺]/[Ag⁺]² = 10 < K° : évolution spontanée dans le sens direct.)</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> A l'équilibre, le potentiel redox du couple Ag⁺/Ag sera plus faible que celui du couple Zn²⁺/Zn (<i>A l'équilibre, les potentiels de tous les couples en présence sont égaux, sinon des électrons continueraient de circuler, donc ça ne serait pas l'équilibre !</i>) <p>Données : E°(Zn²⁺/Zn) = -0,76V ; E°(Ag⁺/Ag) = 0,80V</p> |

Exercice 4 : Relations de Nernst

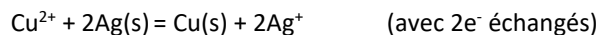
- a. 2 IO₃⁻(aq) + 12 H⁺(aq) + 10 e⁻ = I₂(aq) + 6 H₂O(l) → E = E° + $\frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]}$
- b. Cr₂O₇²⁻(aq) + 14 H⁺(aq) + 6 e⁻ = 2 Cr³⁺(aq) + 7 H₂O(l) → E = E° + $\frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$
- c. MnO₂(s) + 4 H⁺(aq) + 2 e⁻ = Mn²⁺(aq) + 2 H₂O(l) → E = E° + $\frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$
- d. Hg²⁺(aq) + 2 e⁻ = Hg(l) → E = E° + $\frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$

**Exercice 5 : Constantes d'équilibres**

a. Couples mis en jeu : **Cu²⁺(aq)/Cu(s)** et **Ag⁺(aq)/Ag(s)**,



On en déduit l'équation de réaction suivante :

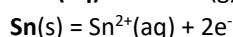
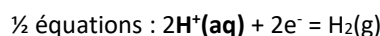


On en déduit :

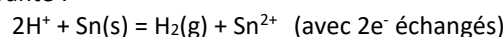
$$K^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))}{0,06}} = 10^{-15,3}$$

Remarque : L'argent est un métal plus noble que le cuivre : il n'est pas oxydé par Cu²⁺

b. Couples mis en jeu : **H⁺(aq)/H₂(g)** et **Sn²⁺(aq)/Sn(s)**



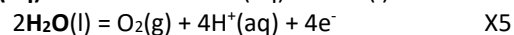
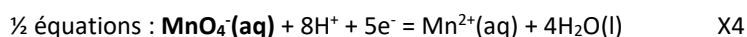
On en déduit l'équation de réaction suivante :



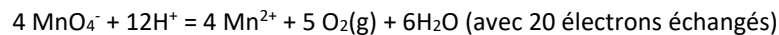
On en déduit :

$$K^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}))}{0,06}} = 10^{4,7}$$

c. Couples mis en jeu : **MnO₄⁻(aq)/Mn²⁺(aq)** et **O₂(g)/H₂O(l)**



On en déduit l'équation de réaction suivante :



On peut diviser tous les coefficients stœchiométriques par 2, on obtient : $2 \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$

Il y a donc 10 électrons échangés.

$$\text{Donc : } K^\circ = 10^{\frac{10(E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}))}{0,06}} = 10^{46,7}$$

Remarque : L'ion permanganate MnO₄⁻ s'oxyde dans l'eau mais la réaction est très lente.

Exercice 6 : Etude d'une pile

I. 1. On peut déterminer la polarité de la pile en calculant le potentiel d'électrode de chaque 1/2-pile :

1/2-pile 1 : Couple présent : Ag^+/Ag ($Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$) donc :

$$E_1 = E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log([Ag^+]) = 0,80 + 0,06 \times \log(0,2) = +0,76V$$

1/2-pile 2 : Couple présent : Zn^{2+}/Zn ($Zn^{2+}(aq) + 2e^- = Zn(s)$) donc :

$$E_2 = E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log([Zn^{2+}]) = -0,76 + 0,03 \times \log(0,1) = -0,79V$$

La tension à vide est : $e = E_1 - E_2 = 1,55V$.

2. On a $E_1 > E_2$, donc :

- la 1/2-pile 2 contient l'anode, on y observe l'oxydation du zinc en ions Zn^{2+} selon : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$.
- la 1/2-pile 1 contient la cathode, on y observe la réduction des ions Ag^+ en argent selon : $Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$

L'équation de fonctionnement de la pile est : $2Ag^+(aq) + Zn(s) = 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$, et elle évolue spontanément dans le sens direct.

3. $K^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn))}{0,06}} = 10^{52,3}$: la réaction est totale. Lorsque la pile sera vide, le réactif limitant sera totalement (ou quasi-totalement) consommé.

On a :

$$n_i(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} = \frac{\rho(Zn) \times V(Zn)}{M(Zn)} = \frac{d(Zn) \times \rho(eau) \times V(Zn)}{M(Zn)} = \frac{7,11 \times 1(g \cdot cm^{-3}) \times 10(cm^{-3})}{65,4} = 1,1mol$$

$$n_i(Ag^+) = C_1 V_1 = 2 \cdot 10^{-2} mol$$

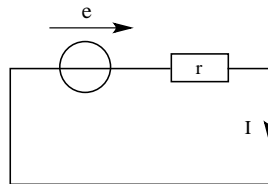
Ag^+ est le réactif limitant : lorsque la pile ne débite plus, $[Ag^+] = \varepsilon \approx 0 mol \cdot L^{-1}$

Rq : la valeur de ε peut être déterminée en faisant un tableau d'avancement puis en appliquant la relation de GW

4. En commençant par l'anode : (-) $Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || Ag^+(aq) | Ag(s)$ (+)

II.

1. Le courant circule du pôle (+) vers le pôle (-), donc de l'électrode d'argent vers l'électrode de zinc. Les électrons vont dans l'autre sens.
2. Schéma électrique du générateur court-circuité (représentation de Thévenin) :



Loi des mailles : $e - rI = 0$ donc $r = e/I = 104 \Omega$

III.

1) On peut lier le nombre d'électrons ayant circulé dans la pile à l'avancement de la réaction de fonctionnement de la pile :

| | $2Ag^+(aq)$ | + | $Zn(s)$ | = | $2Ag(s)$ | + | $Zn^{2+}(aq)$ | Nombre d'électrons ayant été échangés | |
|--------------------|-------------------------|---|---------|---|----------|---|-------------------------|---------------------------------------|-----|
| État initial | $n_1=2,0 \cdot 10^{-2}$ | | Excès | | Excès | | $n_2=1,0 \cdot 10^{-2}$ | 0 | mol |
| État intermédiaire | $n_1-2\xi$ | | Excès | | Excès | | $n_2+\xi$ | 2ξ | mol |
| État final | $n_1-2\xi_f$ | | Excès | | Excès | | $n_2+\xi_f$ | $2\xi_f$ | mol |

Quantités d'électricité ayant circulé : $Q = 2\xi F$

- 2) On a $Q_{5h} = I\Delta t = 180C$ au bout de 5h de fonctionnement.
- 3) On en déduit $\xi_{5h} = Q_{5h} / 2F = 9,3 \cdot 10^{-4} mol$.

| | $2Ag^+(aq)$ | + | $Zn(s)$ | = | $2Ag(s)$ | + | $Zn^{2+}(aq)$ | Nombre d'électrons ayant été échangés | |
|--------------|-----------------------------------|---|---------|---|----------|---|----------------------------------|---------------------------------------|-----|
| Etat initial | $n_1=2,0 \cdot 10^{-2}$ | | Excès | | Excès | | $n_2=1,0 \cdot 10^{-2}$ | 0 | mol |
| 5h | $n_1-2\xi_{5h}=1,8 \cdot 10^{-2}$ | | Excès | | Excès | | $n_2+\xi_{5h}=1,1 \cdot 10^{-2}$ | $2\xi_{5h}$ | mol |

4) $Q_{max} = 2\xi_{max}F$

Ici, le réactif limitant est Ag^+ , donc $\xi_{max}=n_1/2$.

A.N. : $Q_{max} = 2 \cdot \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 96500 = 1930 C$

On indique 5% de pertes, donc $Q_{utile} = 0,95 Q_{max} = 1830 C$

Donc la durée de vie de la pile dans ces conditions sera : $\Delta t = Q_{utile} / I = 183 \cdot 10^3 s = 51h$.

Exercice 7 : Détermination de la composition d'un système à l'équilibre : comparaison de deux méthodes.

1)

a) On a $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) > E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+})$ donc la réaction thermodynamiquement favorable mettant en jeu les couples $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ est la réaction de Co^{3+} avec Pb^{2+} .

Le bilan de la réaction est : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Co}^{3+}(\text{aq}) = \text{Pb}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{Co}^{2+}(\text{aq})$ et sa constante d'équilibre vaut :

$$K^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}))}{0,06}} = 2,2 \cdot 10^4$$

b) Calculons le quotient réactionnel initial :

$$Q_i = \frac{[\text{Pb}^{4+}]_i [\text{Co}^{2+}]_i^2}{[\text{Pb}^{2+}]_i [\text{Co}^{3+}]_i^2} = 0,22$$

On a $Q_i < K^\circ$ donc la réaction se déroule dans le sens direct jusqu'à atteindre son état d'équilibre.

a) A l'équilibre, la relation de Güldberg et Waage impose : $Q_{eq} = \frac{[\text{Pb}^{4+}]_{final} [\text{Co}^{2+}]_{final}^2}{[\text{Pb}^{2+}]_{final} [\text{Co}^{3+}]_{final}^2} = K^\circ$.

La valeur très grande de K° nous permet de supposer que la réaction est totale, c'est à dire $x_f \approx x_{max}$.

Dressons un tableau d'avancement avec cette hypothèse :

| | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------------|---|------------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------------|---------------------|
| | $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ | + | $2\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ | = | $\text{Pb}^{4+}(\text{aq})$ | + | $2\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ | |
| Etat initial | 0,1 | | 0,3 | | 0,2 | | 0,1 | mol.L ⁻¹ |
| Etat final | $0,1 - x_f = \varepsilon \approx 0$ | | $0,3 - 2x_f = 0,1$ | | $0,2 + x_f = 0,3$ | | $0,1 + 2x_f = 0,3$ | mol.L ⁻¹ |

Pour vérifier cette hypothèse, il faut vérifier que $\varepsilon \ll [\text{Co}^{3+}]$. Utilisons la relation de Güldberg et Waage :

$$K^\circ = \frac{[\text{Pb}^{4+}]_{final} [\text{Co}^{2+}]_{final}^2}{[\text{Pb}^{2+}]_{final} [\text{Co}^{3+}]_{final}^2} = \frac{0,3^2 \times 0,3}{\varepsilon \times 0,1^2} \Leftrightarrow \varepsilon = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse est donc validée.

2.

a) Calculons le potentiel des deux couples à l'état initial :

Couple $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$:

½ équation : $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+}$

Relation de Nernst : $E(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) = E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) = 1,69 + 0,03 \times \log(2) = 1,70\text{V}$

Couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$:

½ équation : $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$

Relation de Nernst : $E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) = 1,82 + 0,06 \times \log \left(\frac{0,3}{0,1} \right) = 1,85\text{V}$

$E(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) < E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$ donc la réaction spontanée est la réduction de Co^{3+} en Co^{2+} et l'oxydation de Pb^{2+} en Pb^{4+} . **Bilan :** $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Co}^{3+} = \text{Pb}^{4+} + 2 \text{Co}^{2+}$

b)

L'état final est un état d'équilibre (pas de phase solide ou liquide susceptible de disparaître) donc :

$$E(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+})_{final} = E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})_{final}$$

A l'aide de la formule de Nernst, on peut alors écrire :

$$E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \log \frac{[\text{Pb}^{4+}]_{final}}{[\text{Pb}^{2+}]_{final}} = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]_{final}}{[\text{Co}^{2+}]_{final}}$$

En utilisant le tableau d'avancement, avec l'hypothèse de la réaction quantitative :

$$E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) + 0,03 \log \frac{0,3}{\varepsilon} = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{0,1}{0,3}$$

La résolution de cette équation donne : $\varepsilon = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: l'hypothèse est donc vérifiée.

Déterminons le potentiel redox final de la solution. On a $E_{final} = E(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+})_{final} = E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})_{final}$.

On peut utiliser la formule de Nernst pour n'importe lequel de ces deux couples pour déterminer le potentiel redox final de la solution. Par exemple :

$$E_{final} = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]_{final}}{[\text{Co}^{2+}]_{final}} = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \log \frac{0,1}{0,3} = 1,79\text{V}$$

Tous les constituants sont en phase aqueuse, dans la même solution, de volume constant.

Exercice 8 : Dismutation de l'eau oxygénée

1) Quand plusieurs couples sont présents dans la même solution, **tous les potentiels sont égaux**. Ici, H₂O, O₂ et H₂O₂ sont présents, le potentiel d'électrode de la solution peut donc être calculé à l'aide de la formule de Nernst appliquée au couple O₂(g)/H₂O₂(aq), au couple O₂(g)/H₂O(l) ou bien au couple H₂O₂(aq)/H₂O(l).

On peut écrire le potentiel redox de la solution de trois façons différentes :

- (1) En utilisant le couple O₂/H₂O₂ (O₂(g) + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O₂) : $E_{sol} = E^{\circ}(O_2/H_2O_2) + 0,03 \log \frac{p(O_2)[H^+]^2}{[H_2O_2]}$
- (2) En utilisant le couple O₂/H₂O (O₂(g) + 4H⁺ + 4e⁻ = 2 H₂O) : $E_{sol} = E^{\circ}(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \frac{p(O_2)}{p^{\circ}} [H^+]^4$
- (3) En utilisant le couple H₂O₂/H₂O (H₂O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = 2 H₂O) : $E_{sol} = E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) + 0,03 \log [H_2O_2][H^+]^2$

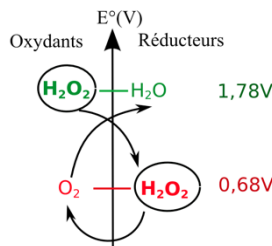
Il est donc exact d'écrire : 2 × (2) - (1) = (3), c'est à dire :

$$2 \times (E^{\circ}(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \frac{p(O_2)}{p^{\circ}} [H^+]^4) - (E^{\circ}(O_2/H_2O_2) + 0,03 \log \frac{p(O_2)[H^+]^2}{[H_2O_2]}) = E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) + 0,03 \log [H_2O_2][H^+]^2$$

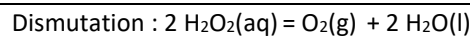
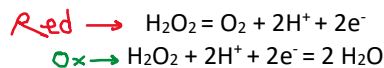
$$\Leftrightarrow 2 \times E^{\circ}(O_2/H_2O) - E^{\circ}(O_2/H_2O_2) = E^{\circ}(H_2O_2/H_2O)$$

Application numérique : $E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 2 \times 1,23 - 0,68 = 1,78 \text{ V}$

2) Plaçons les couples O₂/H₂O₂ et H₂O₂/H₂O sur un axe de potentiel standard :



Il apparaît que la réaction du peroxyde d'hydrogène sur lui-même est thermodynamiquement favorable. Bilan de la réaction :



Constante d'équilibre : $K^{\circ} = 10^{\frac{2 \times (E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) - E^{\circ}(O_2/H_2O_2))}{0,06}} = 10^{37}$. La réaction est donc totale.

On peut tout de même tout de même conserver plusieurs mois une solution de peroxyde d'hydrogène car **cette réaction est très lente, elle est donc bloquée cinétiquement**.

3) Faisons un tableau d'avancement en considérant 1L d'eau oxygénée.

| | | | | | | | |
|--------------|--|---|--------------------------------|---|-----------------------|-----|--|
| | 2 H ₂ O ₂ (aq) | = | O ₂ (g) | + | 2 H ₂ O(l) | | Constante d'équilibre : K°=10 ³⁷ |
| État initial | n ₀ = 0,1 | | 0 | | Solvant | mol | |
| État final | n ₀ - 2ξ = ε (car réaction totale) | | ξ ≈ ξ _{max} = 0,05 | | Solvant | mol | |

1L de cette eau oxygénée peut dégager n_{O₂} = 0,05 mol de dioxygène, soit un volume :

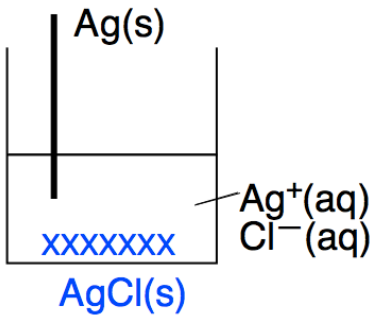
$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{P} = 1,1L$$

Cette eau oxygénée a donc un titre de 1,1.

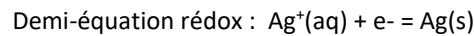
Attention aux unités !
T est en K, P en Pa et
V en m³

Remarque : l'eau oxygénée officinale (ie que l'on trouve en pharmacie) est généralement une solution aqueuse de titre 10 en H₂O₂ (on parle d'eau oxygénée à 10 volumes : 1 litre d'une telle solution peut dégager 10 L de O₂(g)).

1)



Le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ est présent et l'énoncé fournit son potentiel standard E° : on peut donc s'appuyer sur ce couple pour déterminer le potentiel du système.



Ainsi selon Nernst :

$$E_{\text{système}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log ([\text{Ag}^+]/c^\circ)$$

Il faut donc déterminer $[\text{Ag}^+]$.

Or la solution aqueuse est saturée en AgCl(s) (solide introduit en excès), donc la réaction de précipitation est à l'équilibre :

D'après la relation de Guldberg et Waage, $K_s = [\text{Ag}^+]_f [\text{Cl}^-]_f = x_f^2 \Leftrightarrow [\text{Ag}^+]_f = x_f = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a donc :

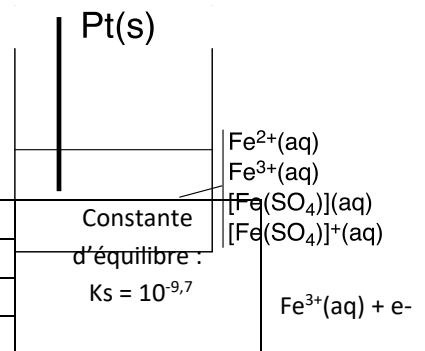
$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) = 0,51\text{V}$$

2) En milieu sulfate, il y a formation de deux complexes avec les ions fer :

Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est présent et l'énoncé fournit son potentiel standard E° : on peut donc s'appuyer sur ce couple pour déterminer le potentiel du système.

Demi-équation rédox :
 $= \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

| | | | | | | |
|--------------|------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|----------------------------------|
| | AgCl(s) | = | $\text{Ag}^+(\text{aq})$ | + | $\text{Cl}^-(\text{aq})$ | |
| État initial | Excès | | 0 | | 0 | mol |
| État final | Excès | | ξ_f | | ξ_f | mol |
| | Solide | | x_f | | x_f | $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |



Ainsi selon Nernst :

$$E_{\text{système}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

Il faut donc déterminer $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}]$.

Dans la solution, les réactions de complexation suivantes sont à l'équilibre :

| | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------|
| $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ | + | $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | = | $[\text{Fe}(\text{SO}_4)](\text{aq})$ | Constante d'équilibre |
| Etat initial | $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ | | $C'_0 = 1,0$ | | 0 | $\beta = 10^{2,6}$ |
| Etat final | $C_0 - x_f$ | | $C'_0 = 1,0$ | | x_f | |

Remarque : la concentration en ions sulfate SO_4^{2-} est élevée et quasiment inchangée par les réactions de complexation. L'énoncé dit d'ailleurs qu'elle est « fixée ».

La relation de Guldberg et Waage permet d'accéder à la valeur $x_f = 9,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on en déduit : $[\text{Fe}^{2+}]_f = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

| | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------|---|---|-----------------------|
| $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ | + | $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | = | $[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+(\text{aq})$ | Constante d'équilibre |
| Etat initial | $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ | | $C'_0 = 1,0$ | | 0 | $\beta' = 10^{4,1}$ |
| Etat final | $C_0 - x_f$ | | $C'_0 = 1,0$ | | x_f | |

La relation de Guldberg et Waage, en faisant l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, permet d'accéder à $[\text{Fe}^{3+}]_f = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi :
$$E_{\text{système}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log (8 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-5}) = 0,68 \text{ V}$$

Exercice 10 : Titrage d'un sérum physiologique

1. L'électrode au calomel saturée (ECS) met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ (calomel/mercure).

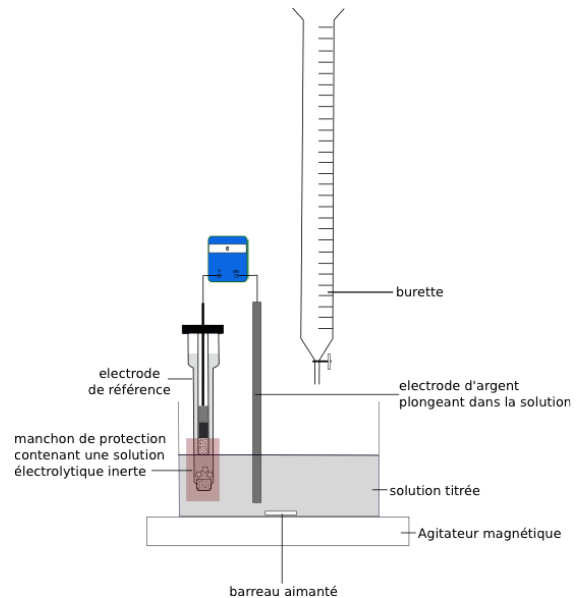
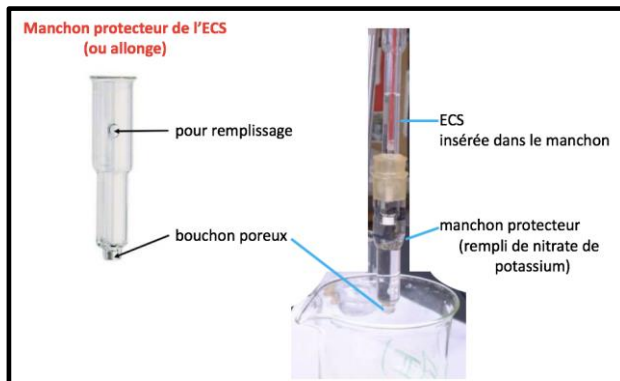
La demi-équation redox s'écrit : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$.

D'après la formule de Nernst, on a alors :

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

soit constant, il faut donc que $[\text{Cl}^-]$ soit constante. On sature pour cela la solution aqueuse en KCl, on a alors $[\text{Cl}^-] = s$ avec s la solubilité du chlorure de potassium à la température de travail.

2. Des ions argent (I) vont être introduits dans la solution au cours du titrage. Pour éviter la précipitation d'AgCl dans l'E.C.S., celle-ci doit être munie d'une allonge remplie avec du nitrate de potassium KNO_3 :



3. Au cours du titrage, lorsqu'une électrode d'argent plonge dans la solution titrée, le couple Ag^+/Ag est présent. On a donc :

$E_{\text{Ag}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$, soit $[\text{Ag}^+] = 10^{\frac{E_{\text{Ag}} - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0,06}}$. Le suivi de E_{Ag} au cours du titrage permet donc de suivre la concentration en ions Ag^+ au cours du titrage.

La réaction de titrage s'écrit : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$. Le saut de potentiel marque la présence d'un excès d'ions Ag^+ et permet donc de repérer l'équivalence de ce titrage. On trouve un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 15,5 \text{ mL}$.

4. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{Cl}^-, \text{init}} = n_{\text{Ag}^+, \text{intro}} \Leftrightarrow C_S \times V_0 = C \times V_{\text{eq}}$$

On a donc : $C_S = \frac{C \times V_{\text{eq}}}{V_0}$ Application numérique : $C_S = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La solution S correspond au sérum dilué cinq fois. On a donc $C_{\text{sérum}} = 5 \times C_S = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Un litre de sérum contient $1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de chlorure de sodium, soit une masse $m_{\text{NaCl}} = 9 \text{ g}$. Or 1L de sérum a une masse $m_{\text{sérum}} = 1000 \text{ g}$. On en déduit $\% \text{NaCl} = m_{\text{NaCl}}/m_{\text{sérum}} = 0,9\%$, ce qui est conforme à l'indication portée sur l'étiquette.

6. D'après la relation de Guldberg et Waage appliquée à la réaction $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, on a $K_{\text{SAgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ dans toute solution à l'équilibre contenant $\text{AgCl}(\text{s})$.

Dès les premières gouttes de solution titrante versée, cette relation est donc validée dans la solution titrée.

Plaçons-nous à $V = 11,0 \text{ mL}$ (point pour lequel la lecture de ΔE est aisée, et pour lequel $\text{AgCl}(\text{s})$ existe) (n'importe quel point convient, plutôt avant l'équivalence, sinon la détermination de $[\text{Cl}^-]$ est difficile).

On lit $\Delta E = 0,12 \text{ V}$ donc $E_{\text{Ag}} = \Delta E + E_{\text{ECS}} = 0,37 \text{ V}$. On a alors $[\text{Ag}^+]_{V=11 \text{ mL}} = 10^{\frac{E_{\text{Ag}} - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0,06}} = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour déterminer $[\text{Cl}^-]_{V=11 \text{ mL}}$, établissons un tableau d'avancement :

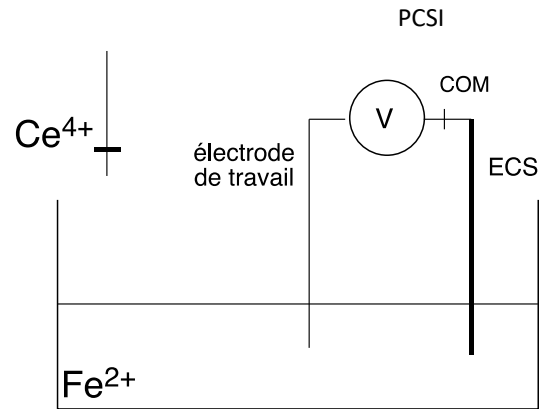
| mol | $\text{Ag}^+(\text{aq})$ | + | $\text{Cl}^-(\text{aq})$ | = | $\text{AgCl}(\text{s})$ | |
|------------------------|-------------------------------------|---|---|---|-------------------------|-----|
| $n_{\text{introduit}}$ | $C \times V = 1,1 \cdot 10^{-3}$ | | $C_S \times V_0 = 1,55 \cdot 10^{-3}$ | | 0 | mol |
| n_{restant} | ε (car réaction totale) | | $C_S \times V_0 - C \times V = 4,5 \cdot 10^{-4}$ | | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | mol |

On en déduit $[\text{Cl}^-]_{V=11 \text{ mL}} = n_{\text{Cl}^-, V=11 \text{ mL}}/V_{\text{tot}} \text{ bécher}$ avec $V_{\text{tot}} \text{ bécher}$ le volume de solution contenu dans le bécher, c'est à dire $V_{\text{tot}} \text{ bécher} = V_0 + V = 61 \text{ mL}$. On a donc $[\text{Cl}^-]_{V=11 \text{ mL}} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'après la relation de Guldberg et Waage appliquée à la réaction $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, on a donc $K_{\text{SAgCl}} = [\text{Ag}^+]_{V=11 \text{ mL}} [\text{Cl}^-]_{V=11 \text{ mL}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$ donc $\text{p}K_{\text{S}}(\text{AgCl}) = 9,3$.

Exercice 11 : Titration potentiométrique fer/cérium

- 1) Electrode de référence : par exemple ECS. Electrode de mesure : la solution contient (au cours du titrage) deux couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: on choisit donc une électrode inerte, en platine par exemple.



- 4) Réactif titré : Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Réactif titrant : Ce^{4+} (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).
Equation bilan de la réaction de titrage : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$.

$$K^\circ = 10^{\frac{(E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}{0,06}} = 10^{12,7}$$

La réaction est quantitative (obligatoire pour une réaction de titrage).

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{Fe}^{2+}, \text{init}} = n_{\text{Ce}^{4+}, \text{intro}} \Leftrightarrow C_0 \times V_0 = C \times V_{\text{eq}}$$

On a donc : $C_0 = \frac{C \times V_{\text{eq}}}{V_0}$

Application numérique : $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 5) Après chaque ajout de titrant, un équilibre chimique est atteint donc à chaque point du titrage :

$$E_{\text{sol}} = E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

► Avant l'équivalence, la solution contient : Fe^{2+} (restant), Fe^{3+} (formé), Ce^{3+} (formé). Ce^{4+} étant en défaut, la concentration de Ce^{4+} est négligeable.

On a donc Fe^{3+} et Fe^{2+} en quantité non négligeables : $E_{\text{sol}} \approx E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

► Après l'équivalence, la solution contient : Fe^{3+} (formé), Ce^{3+} (formé), Ce^{4+} (en excès). Fe^{2+} étant en défaut (complètement consommé), la concentration de Fe^{2+} est négligeable.

On a donc Ce^{4+} et Ce^{3+} en quantité non négligeables : $E_{\text{sol}} \approx E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$

- 6) Allure de la courbe : le potentiel sera proche de 0,68V avant l'équivalence, présentera un saut à l'équivalence, puis sera proche de 1,44V.

- 7) A la demi-équivalence (la moitié du titrage, $V_{\text{versé}} = V_{\text{eq}}/2$), la moitié du réactif titré a été consommé donc on a :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} = n_{\text{Fe}^{3+} \text{ formé}} \text{ donc } E_{\text{sol}, 1/2\text{eq}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{1/2\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{1/2\text{eq}}} \right) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

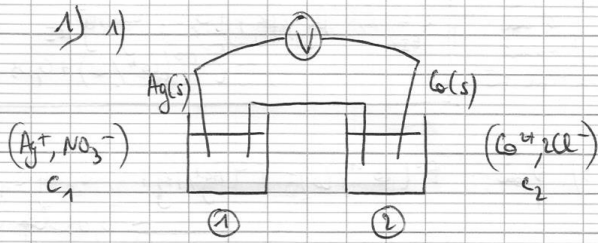
Pour $V_{\text{versé}} = 2V_{\text{eq}}$, la moitié du réactif titrant introduit a été consommé par la réaction de titrage, et l'autre moitié a été introduite en excès donc on a :

$$n_{\text{Ce}^{3+} \text{ formé}} = n_{\text{Ce}^{4+} \text{ restant}} \text{ donc } E_{\text{sol}, 2V_{\text{eq}}} = E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{2V_{\text{eq}}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{2V_{\text{eq}}}} \right) = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}).$$

- 8) La complexation des ions par SO_4^{2-} modifie le potentiel des couples (cf exercice 9 + TP).

EXERCICE 12 : DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE DE L'HYDROXYDE DE COBALT :

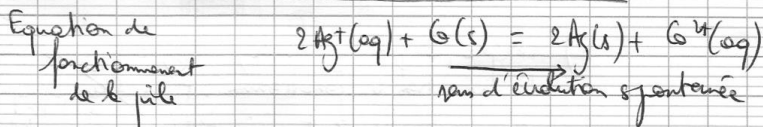
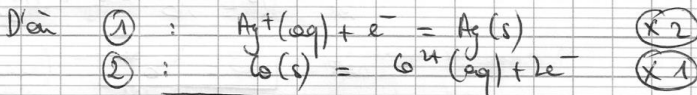
CORRECTION



2) Le pont salin permet de fermer le circuit en assurant une circulation de courant par voie ionique. Il garantit également l'électroneutralité des solutions.

3) Si le pont salin comportait des ions Cl^- , il y aurait un risque de précipitation de $AgCl(s)$ dans le bécher 1.

2) 1) L'électrode d'argent est le pôle positif, donc le bécher 1 est siège d'une réduction (cathode), le bécher 2 d'une oxydation (anode)



2) ⊕ couple ①: $Ag^+/Ag(s)$

Relation de Nernst: $E_{\oplus} = E^{\circ}(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ag^+]}{c^{\circ}}$

couple ②: $Co^{4+}/Co(s)$

⊖ Relation de Nernst: $E_{\ominus} = E^{\circ}(Co^{4+}/Co) + 0,03 \log \frac{[Co^{4+}]}{c^{\circ}}$

Par définition: $e = (E_{\oplus} - E_{\ominus})i = 0$

d'où (à l'instant initial EI)

$$e = E^{\circ}(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+]_{EI} - [E^{\circ}(Co^{4+}/Co) + 0,03 \log [Co^{4+}]_{E2}]$$

3) D'où $E^{\circ}(Co^{4+}/Co) = E^{\circ}(Ag^+/Ag) + 0,06 \log c_1 - eEI - 0,03 \log c_2$

A.N.: $E^{\circ}(Co^{4+}/Co) = -0,28V$

4) A l'équilibre chimique, tous les potentiels redox sont égaux donc :

$$E(\text{Co}^{2+}/\text{Co})_{\text{éq}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag})_{\text{éq}}$$

$$\text{soit } E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + 0,03 \log(\text{Co}^{2+})_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log(\text{Ag}^+)_{\text{éq}}$$

soit (en multipliant par le nombre d'électrons échangés, ici 2)

$$2[E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})] = 0,06 \log \frac{(\text{Ag}^+)_{\text{éq}}^2}{(\text{Co}^{2+})_{\text{éq}}}$$

$$\text{soit } 2[E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})] = 0,06 \log(K^\circ)$$

$$\text{soit } K^\circ = 10^{2 \frac{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})}{0,06}}$$

$$\text{soit } \boxed{K^\circ = 10^{36}} \quad (\text{réaction quantitative})$$

5) Lorsque la pile est mise, $E_{\text{①}} = E_{\text{②}}$ et la fem est nulle. La réaction de fonctionnement a lieu jusqu'à disparition totale du réactif limitant, ici Ag^+ .

$$\text{Donc } \int j = \int_{\text{max}} = \frac{1}{2} n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} c_1 \times V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

| | | | |
|---------------|-----------|--|---------------------|
| | (mol) | $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Co}(\text{s}) = 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Co}^{2+}(\text{aq})$ | (K°) |
| compartiments | Et | 10^{-2} | excès |
| électrodes | EF | $10^{-2} - 2 \int j$ | $10^{-2} + \int j$ |
| | Hypothèse | E | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |

D'où, par application de la relation de Nernst et Waage à l'état final (2 solides présents) :

$$K^\circ = 10^{36} = \frac{(1,5 \cdot 10^{-2}) / V_2}{(E / V_1)^2}$$

$$\text{d'où } E = V_1 \times \sqrt{\frac{(1,5 \cdot 10^{-2} / 0,1)}{10^{36}}}$$

$$\text{A.N. : } E = 3,9 \cdot 10^{-20} \text{ mole. } (\ll m_{\text{Ag}^+} \text{ donc hypothèse réaction totale validée})$$

Donc composition finale :

$$\left[\begin{array}{l} \text{hécher ①} \\ \text{hécher ②} \end{array} \right] \text{ [Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{E}{V_1} = 3,9 \cdot 10^{-19} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{hécher ①} \\ \text{hécher ②} \end{array} \right] \text{ [Co}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$$

6) Quantité d'électrons échangés lorsque la pile a été mise : $2 \times \int j = 10^{-2}$ moles

$$\text{Donc } \boxed{\text{capacité } C = 2 \int j \times F = 965 \text{ C} = 0,27 \text{ A.h.}}$$

3) 1) On a : $e' = E_{\text{①}} - E_{\text{②}}$ après l'ajout de soude.

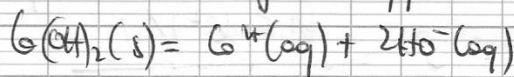
$$\text{d'où } e' = \left(E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{①}} \right) - \left(E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + 0,03 \log [\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} \right)$$

avec $[\text{Ag}^+]_{\text{①}} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ donc :

$$0,03 \log [\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + 0,06 \log 0,1 - e'$$

$$\text{A.N. } \boxed{[\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}}$$

2) Le solide $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ existe dans l'équilibre de dissolution est établi. La relation de Guldberg et Waage est applicable avec $[\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$



$$\text{donc } K_S = [\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} \times [\text{OH}^{-}]_{\text{②}}^2$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^{-}]_{\text{②}} &= 10^{-4,5} \text{ mol.l}^{-1} \\ (\text{car } \text{pH}_{\text{②}} &= 9,5) \end{aligned}$$

$$\text{A.N. } : \boxed{K_S = 4,6 \cdot 10^{-15} \quad \text{p}K_S = 14,3}$$

1) $\frac{1}{2}$ équation relative au couple $\text{Co(OH)}_2(\text{s})/\text{Co}(\text{s})$: $\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Co}(\text{s}) + 2\text{HO}^{-}(\text{aq})$

⊕ L'équilibre de dissolution étant atteint dans le bécher ② :

$$E_{\text{②}} = E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E(\text{Co(OH)}_2/\text{Co})$$

$$E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Co}^{2+}]_{\text{②}} = E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2/\text{Co}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{HO}^{-}]_{\text{②}}^2} \right)$$

$$\text{donc } E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2/\text{Co}) = E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{②}}}{[\text{HO}^{-}]_{\text{②}}^2} \right)$$

$$\text{A.N. } \boxed{E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2/\text{Co}) = -0,71 \text{ V}}$$

⊕ On peut aussi passer par la fem e' :

$$e' = E_{\text{①}} - E_{\text{②}} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+]_{\text{①}} - \left[E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2/\text{Co}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{HO}^{-}]_{\text{②}}^2} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } [\text{Ag}^+]_{\text{①}} &= 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } [\text{HO}^{-}]_{\text{②}} = 10^{-\text{pOH}} \\ &= 10^{-(14-9,5)} \\ &= 10^{-4,5} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \boxed{E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2/\text{Co}) = -0,71 \text{ V}}$$

$E^{\circ}(\text{Co(OH)}_2(\text{s})/\text{Co}(\text{s})) < E^{\circ}(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}(\text{s}))$: la précipitation de Co^{2+} fait baisser son pouvoir oxydant.