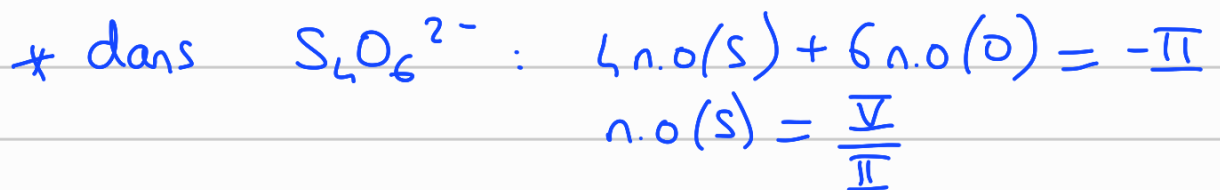
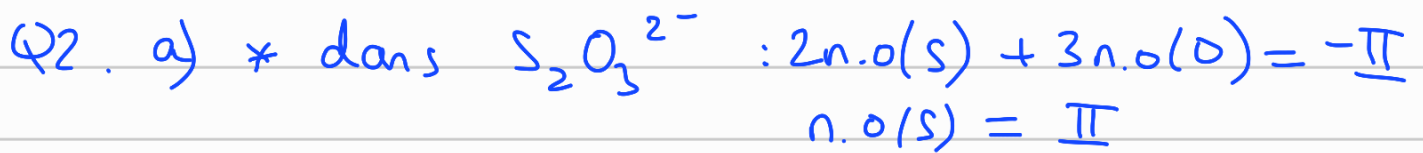
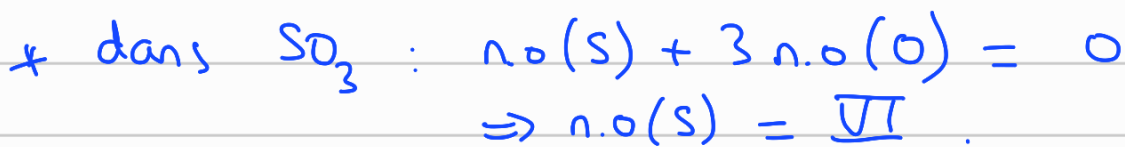
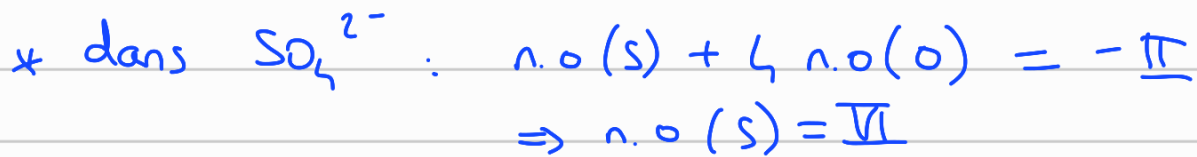
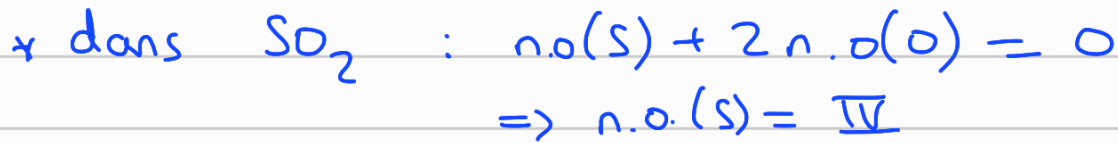


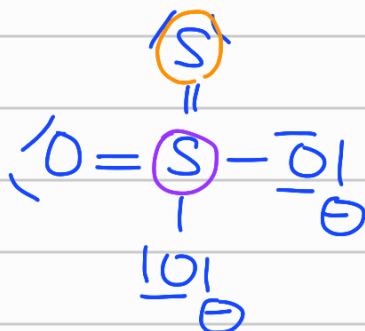
TD SA3 Correction

Exercice 1 :

Q1. Sachant que $n.o(O) = -II$:



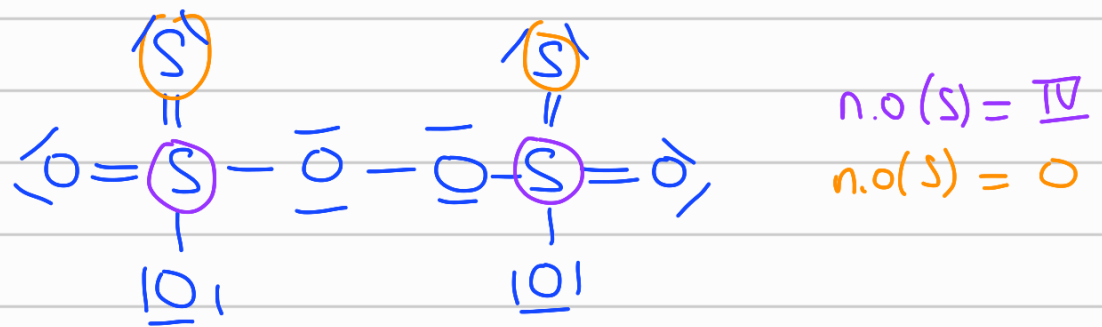
b) Formule de Lewis de $S_2O_3^{2-}$:



$$n.o(S) = IV$$

$$n.o(S) = 0$$

Formule de Lewis de $S_4O_6^{2-}$

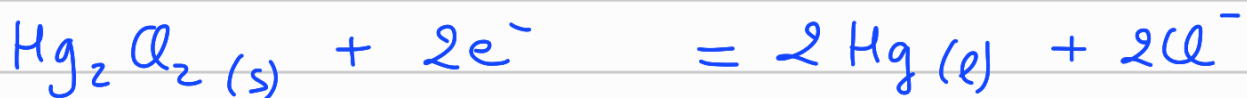
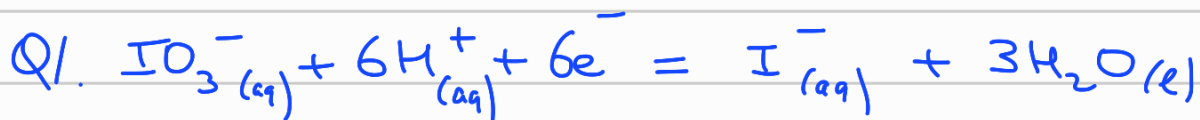


⇒ les atomes de soufre sont présents à 2 n.o différents.

⇒ les n.o calculés correspondent à une moyenne des n.o du soufre.

(Dans $S_4O_6^{2-}$ la moyenne était faussée par le fait que O est aussi à des degrés d'oxydation différents : atomes centraux -I ; atomes périphériques -II

Exercice 2 :



(1/2 equation associée au fonctionnement de l'ECS)
ici le n.o. de Cl ne change pas, c'est celui de Hg qui varie.

$$Q2. E(IO_3^-/I^-) = E^\circ(IO_3^-/I^-) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[IO_3^-][H^+]^4}{[I^-]}$$

$$= E^\circ(IO_3^-/I^-) + 0,01 \log \frac{[IO_3^-]}{[H^+]^4} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E(Fe(CN)_6^{3-}/Fe^{2+}) = E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}$$

$$E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

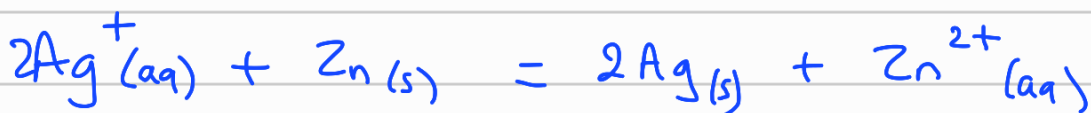
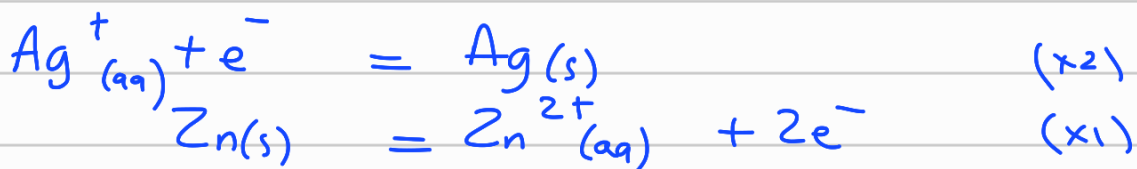
$$= E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - 0,06 \log [Cl^-]$$

Exercice 3 :

$$Q1. E_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+] = 0,76 \text{ V}$$

$$E_2 = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}] = -0,78 \text{ V}$$

⇒ l'électrode d'argent est le pôle ⊕ (réduction)
de zinc est le pôle ⊖ (oxydation)



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

$K^\circ = 10^{52} \gg 10^3$ donc la réaction est quantitative.

Q2. le réactif limitant est Ag^+ (l'autre réactif est solide)

	2Ag^+	$+ \text{Zn}$	$=$	2Ag	$+ \text{Zn}^{2+}$
EI	c	excès		excès	c'
EF	$c - 2\xi_{\text{max}}$	excès		excès	$c' + \xi_{\text{max}}$

$$\xi_{\text{max}} = \frac{c}{2} \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}]_f = 0,30 + \frac{0,18}{2} = 0,39 \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{Ag}^+]_f \approx 0$ (peut se calculer avec

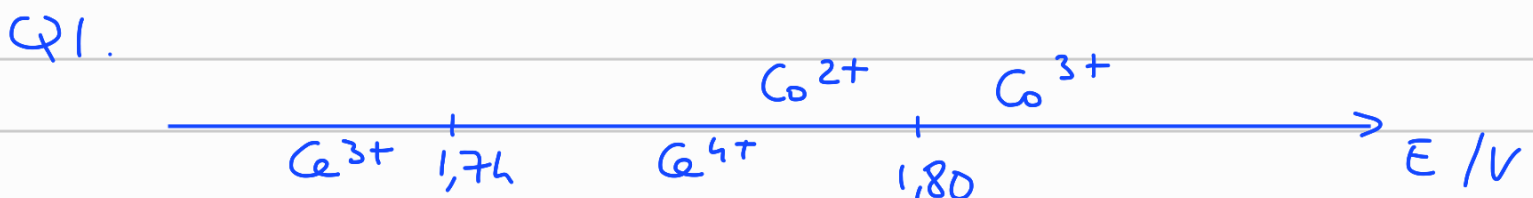
$$K^0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} c^0}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{K^0}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 6,2 \cdot 10^{-27} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$E = -0,772 \text{ V} \quad \text{pour les 2 électrodes}$$

Exercice 4 :



On en déduit que la réaction



aura une constante > 1
(domaines disjoints)

$$K^0 = 10^{\frac{1}{0,06}(1,80 - 1,74)} = 10$$



EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
EF	$C_2 V_2 - \xi$	$C_1 V_1 - \xi$	ξ	ξ

$$K^0 = \frac{\xi^2}{(C_1 V_1 - \xi)(C_2 V_2 - \xi)} = 10$$

$$\xi^2 - 10(C_1 V_1 - \xi)(C_2 V_2 - \xi) = 0$$

$$\xi^2 - 10C_1 V_1 \cdot C_2 V_2 + 10C_1 V_1 \xi + 10C_2 V_2 \xi - 10\xi^2 = 0$$

$$-9\xi^2 + \xi \underbrace{(10C_1 V_1 + 10C_2 V_2)}_{= 0,15} - \underbrace{10C_1 V_1 C_2 V_2}_{= 5 \cdot 10^{-4}} = 0$$

$$\Delta = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi = \frac{-0,15 + \sqrt{4,5 \cdot 10^{-3}}}{-18} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{9}{V_1 + V_2}$$

$$\text{AN: } [\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} = 9,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{c_1 V_1 - 9}{V_1 + V_2}$$

$$\text{AN: } [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}} = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

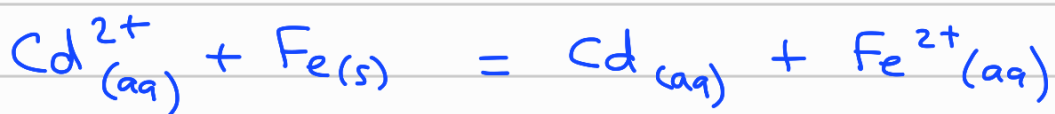
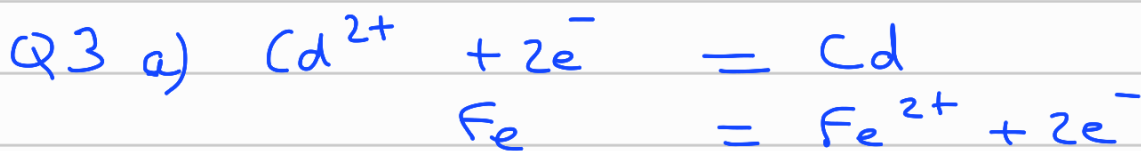
$$[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{c_2 V_2 - 9}{V_1 + V_2}$$

$$\text{AN: } [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,08 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{b) } E = E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E = 1,74 + 0,06 \log \left(\frac{9,21 \cdot 10^{-2}}{7,87 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$\underline{E = 1,80 \text{ V}}$$



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}))} = 21,5$$

b) même méthode qu'à la question Q2:

	Cd^{2+}	$+$	Fe	$=$	Cd(s)	$+$	Fe^{2+}
EI	10^{-2}		excès		0		0
EF	$10^{-2} - \xi$		excès		ξ		ξ

$$K = \frac{\xi}{(10^{-2} - \xi)c} = 21,5$$

Avec $c^0 = 1$ on a $\xi = 21,5(10^{-2} - \xi)$

$$\xi = \frac{21,5 \cdot 10^{-2}}{22,5} = 9,6 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{9,6 \cdot 10^{-3}}{1}\right) = -0,50 \text{ V}$$

$$\text{avec l'autre couple: } E = E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{1}\right) \\ = -0,50 \text{ V} .$$

Exercice 5 :

Q1 * Electrode $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,50}{0,10}$$

$$E = \underline{0,81 \text{ V}}$$

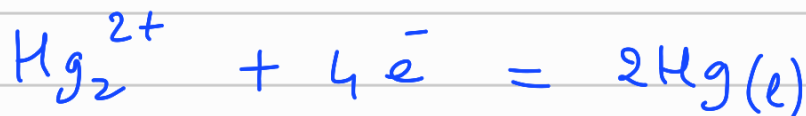
* Electrode Al^{3+}/Al : $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$

$$E = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]/c^\circ}{1}$$

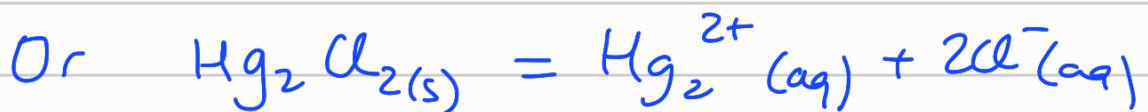
$$E = -1,66 + 0,02 \log (0,10 \times 2)$$

$$E = \underline{-1,67 \text{ V}}$$

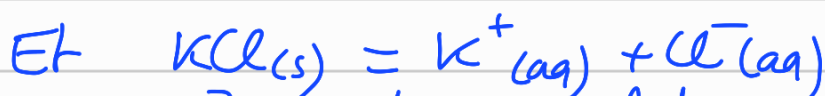
* ECS : couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$



$$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^2) + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{2c^\circ}$$



$$K_s = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{c^{03}} \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{c^{03} K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$



$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = s'$ car solution saturée

$$\Rightarrow [Hg_2^{2+}] = c^{o3} \frac{Ks}{s'^2}$$

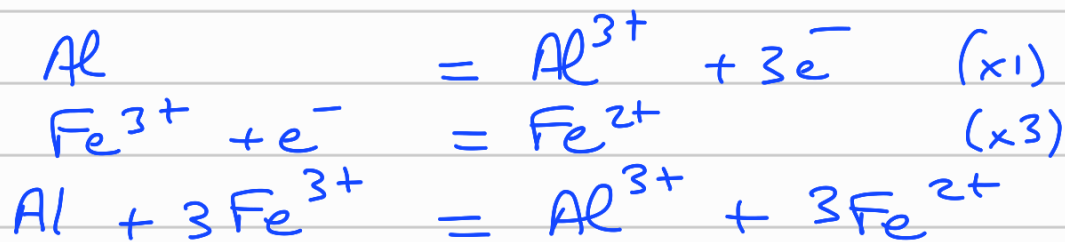
$$E = 0,79 + \frac{0,06}{4} \log \frac{10^{-17,9}}{4,62} = \underline{0,51 V}$$

$$Q2. U = E_2 - E_1 = -1,67 - 0,81 = -2,48 V.$$

Electrode (2) = borne \ominus ANODE
 (oxydation = les e^- partent)
 $Al = Al^{3+} + 3e^-$

Electrode (1) = borne \oplus CATHODE
 (réduction = les e^- arrivent).
 $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

le courant irait de la $1/2$ pile (1) à la $1/2$ pile (2).



$$K^o = \frac{[Al^{3+}]_{eq} [Fe^{2+}]_{eq}^3}{[Fe^{3+}]_{eq}^3}$$

$$E^o(Al^{3+}/Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{c^o} = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^o(Al^{3+}/Al) = \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[Al^{3+}]}{c^o} \right) - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^3$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^3}$$

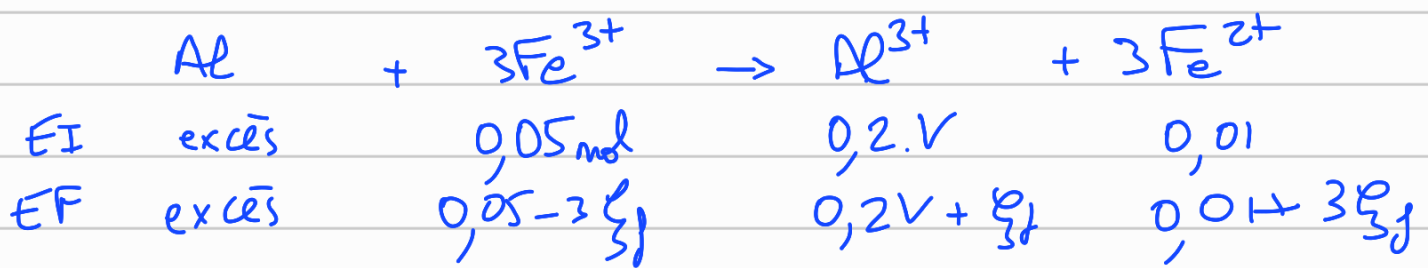
$$\log \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^3} = \frac{3}{0,06} (E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}))$$

$$K^\circ = 10^{\frac{3}{0,06} (0,77 + 1,66)} = 10^{121,5}$$

\Rightarrow réaction totale.

$$Q = n_{e^-} \times F$$

Calcul de n_{e^-}



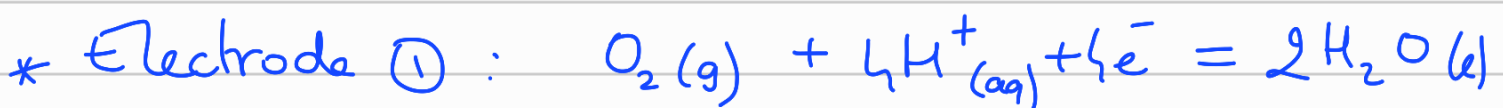
$$\xi_f = \frac{0,05}{3} = 0,017 \text{ mol.}$$

$$n_{e^-} = 0,05 \text{ mol}$$

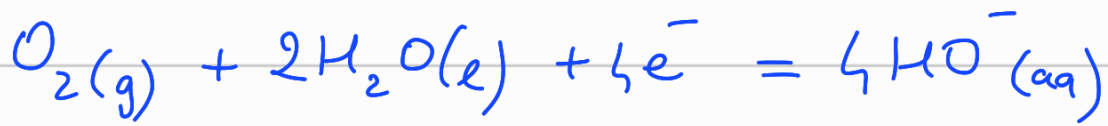
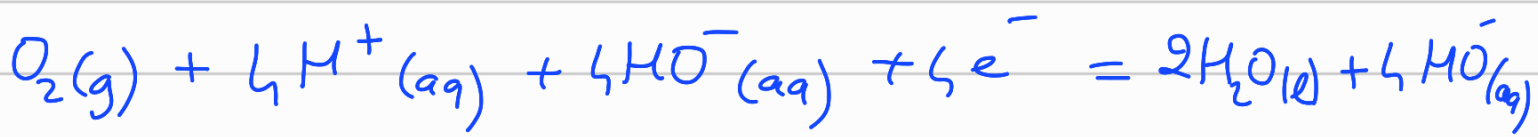
$$Q = 0,05 \times 96500 = 4825 \text{ C}$$

Exercice 6 :

Q1 a) le pH est basique dans les 2 compartiments. (pH = 14)

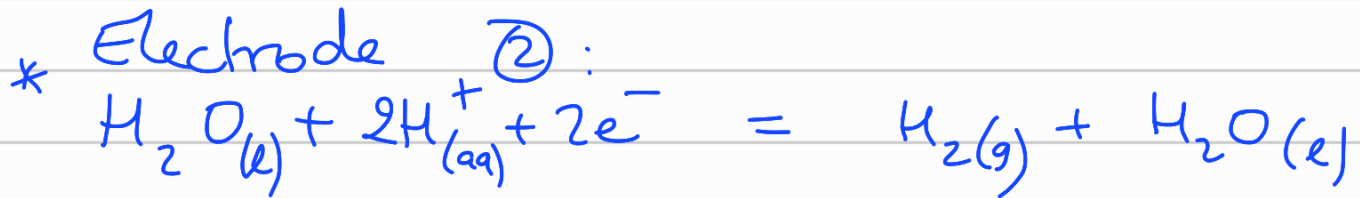


\hookrightarrow passage en milieu basique :

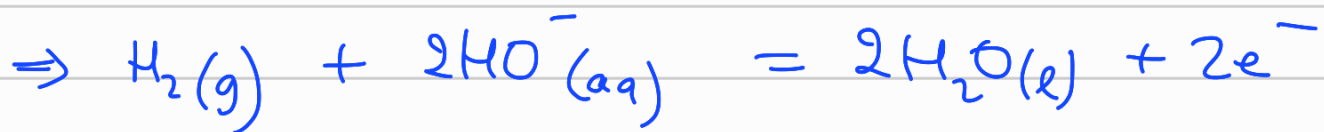
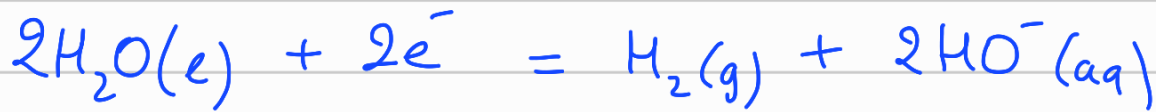
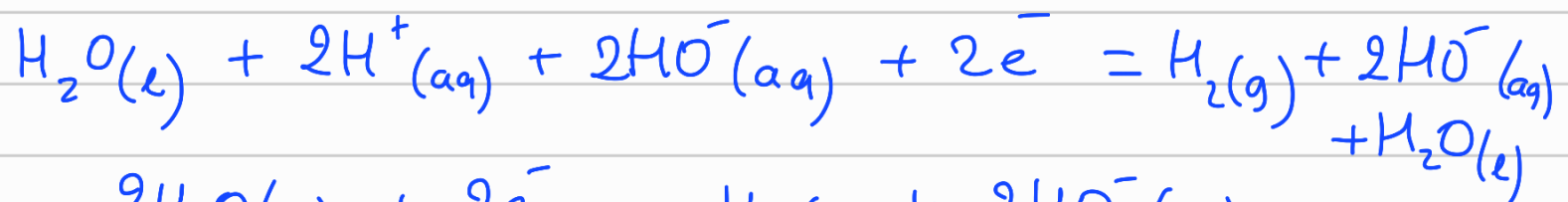


c'est une réduction \Rightarrow CATHODE

* Electrode ②:

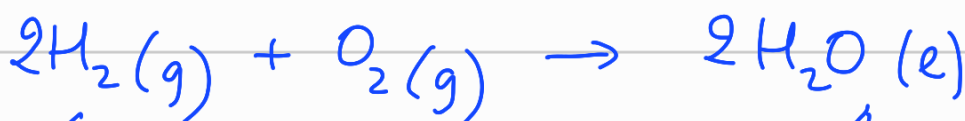
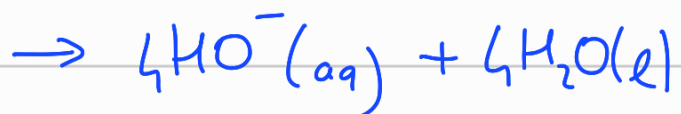
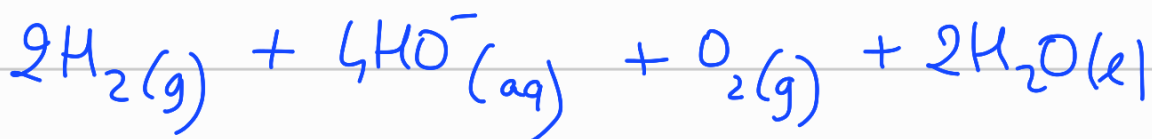


↳ passage en milieu basique:



c'est une oxydation \Rightarrow ANODE

b) lorsque la pile fonctionne:

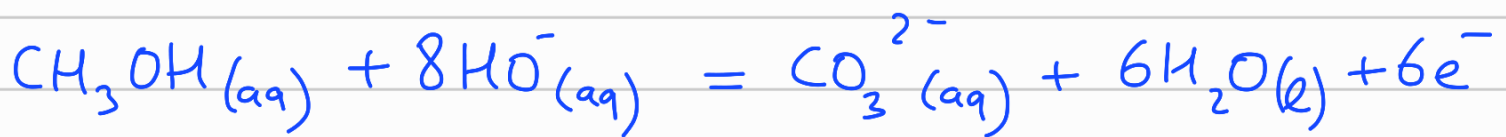


C'est donc une pile "propre"
(mais problème du stockage du H_2)

Q2 a) Oxydation du méthanol en milieu basique :

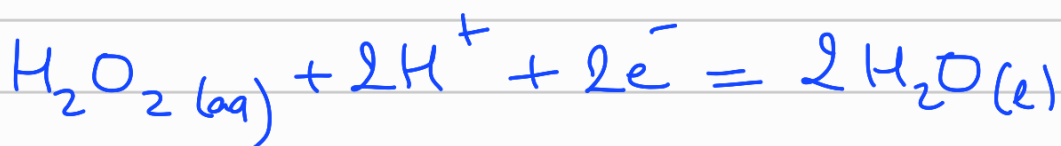


↳ passage en milieu basique :



le méthanol est oxydé \Rightarrow ANODE

Réduction de H_2O_2 à la cathode :



↳ passage en milieu basique :



b) O_2 est l'oxydant de 2 couples :



Donc à la cathode (lieu de la réduction) il ne peut donc pas être produit (un oxydant est consommé lors d'une réduction)

Or O_2 est le réducteur du couple

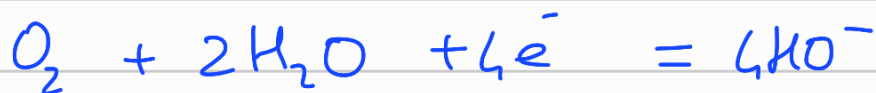
O_2/H_2O_2 \Rightarrow on a donc dismutation

de H_2O_2 : $2H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H_2O(l)$

Cette transformation est thermodynamiquement favorisée car

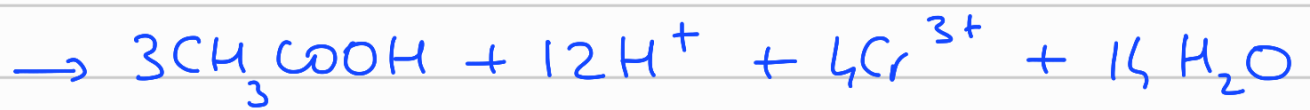
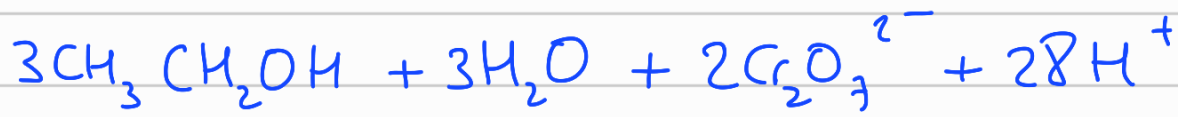
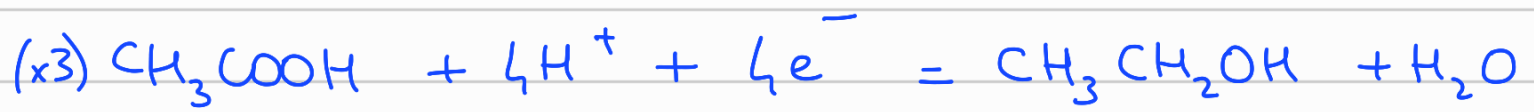
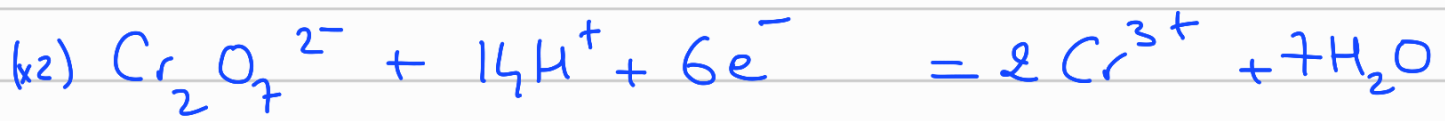
$$E^\circ(H_2O_2/H_2O) > E^\circ(O_2/H_2O_2)$$

c) le dioxygène formé est alors réduit (à la cathode) :

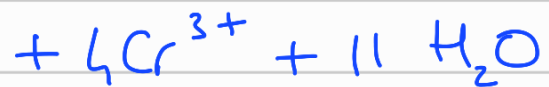
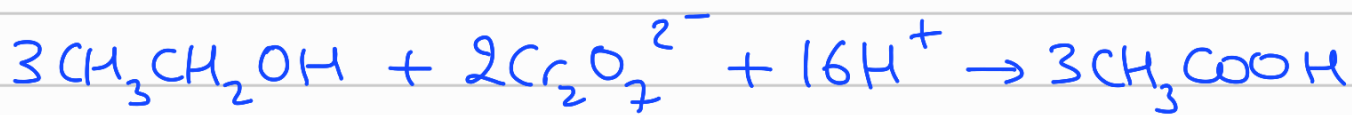


Exercice 7 :

Q1. Au cours de cette transformation chimique l'éthanol est oxydé et l'ion dichromate est réduit :



Soit :



$$Q2. K^o = 10^{\frac{12}{0,06} (1,33 - 0,19)} = \underline{10^{228}}$$

$$Q3. C_{m, \text{sang}} = 2100 \times C_{m, \text{air}}$$

$$C_{\text{air}} = \frac{C_{m, \text{sang}}}{2100 \cdot n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}$$

$$\text{AN : } C_{\text{air}} = \frac{0,5}{2100 \cdot (24 + 6 + 16)} = \underline{5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$Q4. \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ conso}}}{2} = \frac{n_{\text{éthanol conso}}}{3} \quad \text{d'après l'équation}$$

$$\text{d'où } m = n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times \frac{2}{3} \times \overbrace{C_{\text{air}} \times V_{\text{air}}}^{n_{\text{éthanol}}}$$

$$AN ; m = (39.2 + 52.2 + 7.16) \times \frac{2}{3} \times 5,2 \cdot 10^{-6}$$

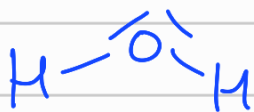
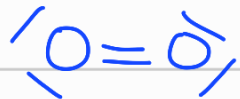
$$m = \underline{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

Exercice 7 :

Q1. H : $1s^1$ ($Z=1$)

O : $1s^2 2s^2 2p^4$ ($Z=8$)

Schémas de Lewis :



(2 atomes O
 $\Rightarrow 6 \times 2 = 12e^-$ de valence donc 6 doublets)

Q2. Les réactifs sont les espèces chimiques qui arrivent dans le dispositif : H_2 et O_2

H_2 est le réducteur du couple H^+/H_2
 \Rightarrow il arrive à l'anode (lieu de l'oxydation).

Exercice 8 :

$$Q1. [\text{ClO}^-]_{\text{bidon}} = C_{\text{com}} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V_{\text{sol}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2 \text{ formé}}}{V_{\text{sol}}}$$

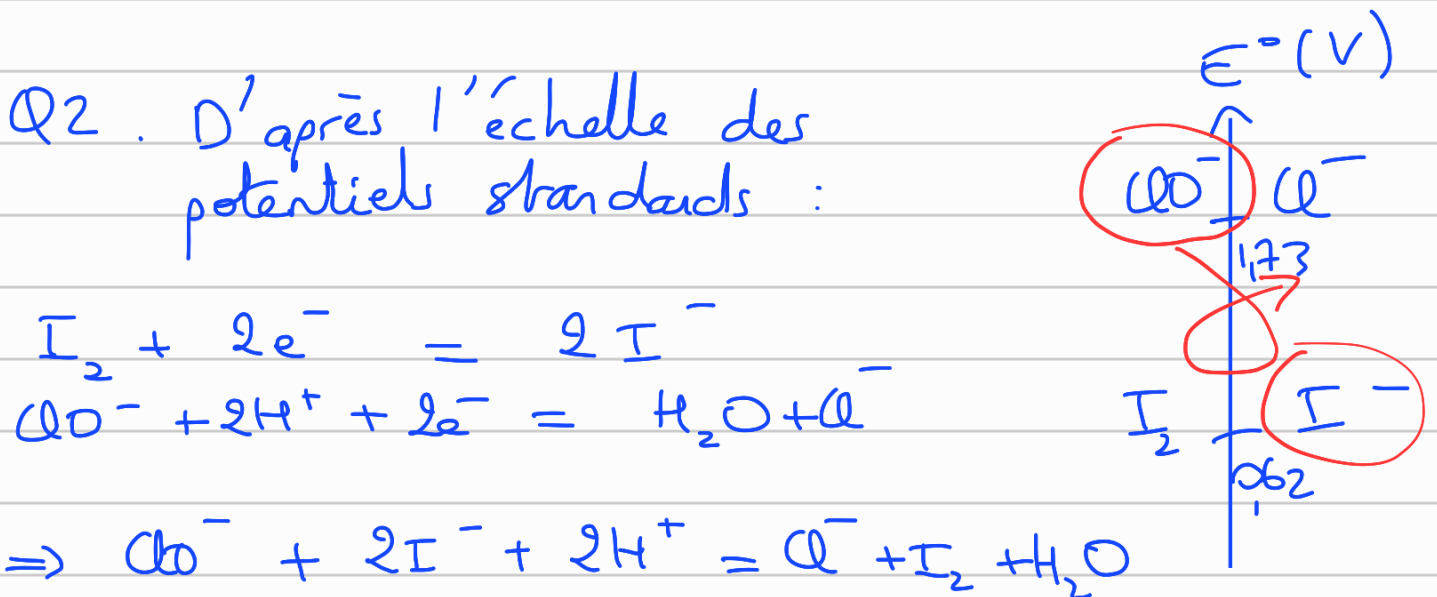
$$\text{avec } n_{\text{Cl}_2 \text{ formé}} = \frac{V_{\text{Cl}_2 \text{ formé}}}{V_m}$$

$$\text{or } V_m = \frac{1 \times RT}{P} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2 \text{ formé}} = \frac{P V_{\text{Cl}_2 \text{ formé}}}{RT}$$

$$\text{AN : } n_{\text{Cl}_2 \text{ formé}} = \frac{8,5}{22,4} = 0,38 \text{ mol}$$

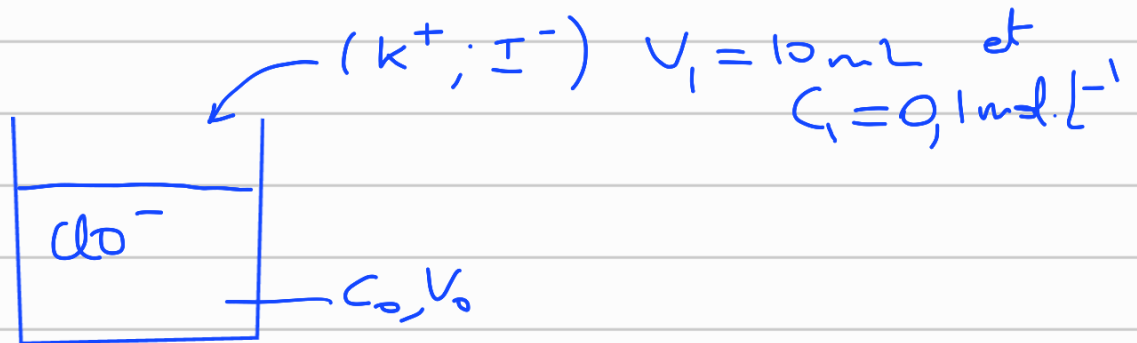
$$C_{\text{com}} = \underline{0,38 \text{ mol.L}^{-1}} \quad (\text{car } V_{\text{sol}} = 1 \text{ L})$$

En présence d'ions H^+ les ions ClO^- forment du dichlore (gaz très toxique)



$$K^p = 10 \frac{2}{0,06} (1,37 - 0,62) \approx 10^{37,3} \Rightarrow \text{réaction totale.}$$

$$C_0 = \frac{C_{\text{com}}}{40} \quad (\text{dilution d'un facteur } 40)$$



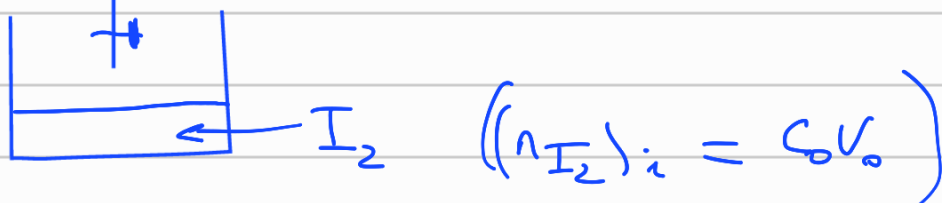
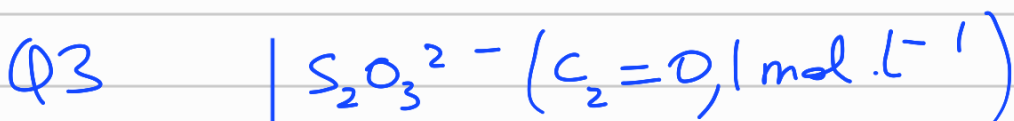
$$n(\text{ClO}^-)_i = C_0 V_0 \quad \text{AN} \quad n(\text{ClO}^-)_i = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

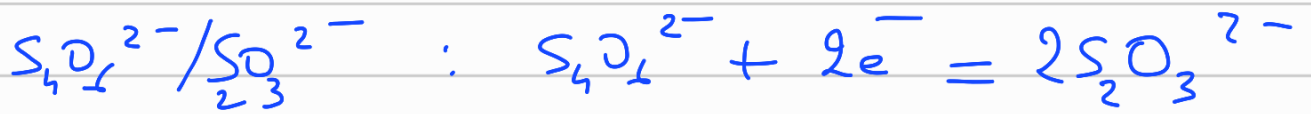
$$n(I^-)_i = C_1 V_1 \quad \text{AN: } n(I^-) = 10^{-3} \text{ mol}$$

$\Rightarrow \text{ClO}^-$ est le réactif limitant

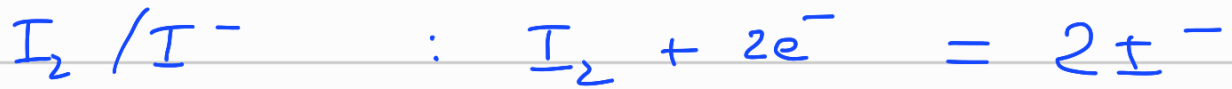
$$\Rightarrow n(I_2)_{\text{formé}} = n(\text{ClO}^-)_i = C_0 \cdot V_0$$

la solution est de couleur jaune-brun (présence de I_2 en solution).

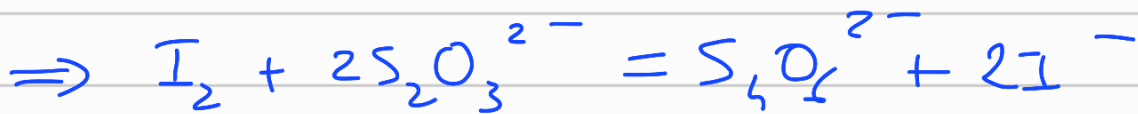




$$(E^\circ = 0,09V)$$



$$(E^\circ = 0,62V)$$



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,059} (0,68 - 0,09)} \approx 10^{18} \Rightarrow \text{réaction totale.}$$

A l'équivalence les réactifs ont été apportés dans les prop. stœch:

$$C_0 V_0 = \frac{C_2 V_{2eq}}{2} \Rightarrow \underset{\text{théorique}}{V_{2eq}} = \frac{2C_0 V_0}{C_2}$$

$$\text{AN: } V_{2eq} = \frac{2 \cdot 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{10^{-1}} = \underline{\underline{38 \text{ mL}}}$$

$$\text{Q4. Si } V_{eq} = 3 \text{ mL}$$

$$C_0 = \frac{C_2 V_{2eq}}{2V_0} \quad \text{et} \quad C_{com} = 40 \cdot C_0$$

$$C_{com} = 20 \frac{C_2 V_{2eq}}{V_0} \quad \text{AN } C_{com} = \underline{\underline{0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

$$\Rightarrow D = V_{O_2 \text{ formé}} = C_{\text{com}} \times V_{\text{sol}} \times V_{\text{mol}}$$

$$\text{AN: } D = 67^\circ.$$

\Rightarrow Indication erronée !