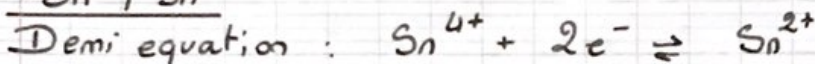
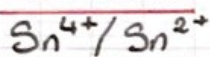


Oxydoreduction

①

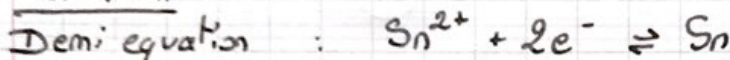
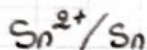
Exercice 1 1. Diagramme



Potentiel : $E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$

A la frontière $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}]$

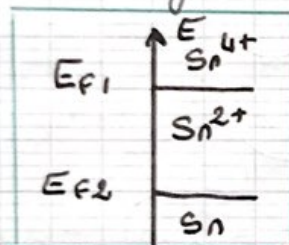
$E_{F1} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15\text{V}$



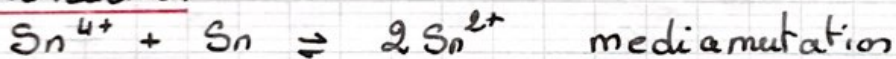
Potentiel : $E = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Sn}^{2+}]$

A la frontière on a 1 grain de Sn ; $[\text{Sn}^{2+}] = C_0$ et le potentiel est vérifié

$E_{F2} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + 0.03 \log C_0 = -0,17\text{V}$



2. la réaction



A l'équilibre il y a égalité des potentiels

$E_1^0 + 0.03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E_2^0 + 0.03 \log [\text{Sn}^{2+}]$

d'où $\log K = \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}]} = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0.03}$

$K = 10^{(E_1^0 - E_2^0)/0.03} = 10^{9,7}$

La réaction est quasiment totale

A l'état final

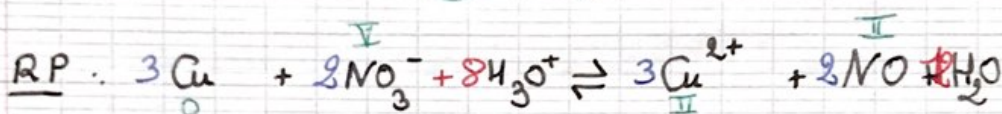
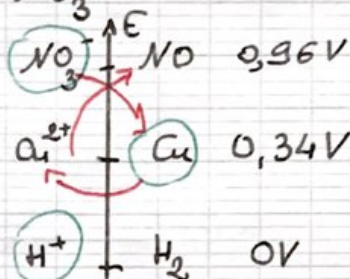
$[\text{Sn}^{2+}] = 2C_0 = 0,2 \text{ mol/l}$
 $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{[\text{Sn}^{2+}]^2}{K} = 8,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$

hypothèse valable.

Exercice 2

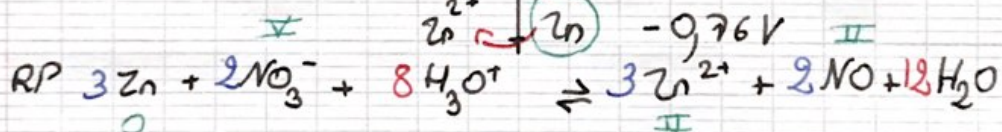
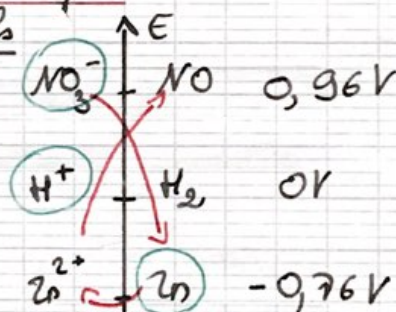
1. Cuivre et acide Nitrique

On a Cu , H_3O^+ et NO_3^-
Echelle des potentiels



2. Zinc et acide Nitrique

Echelle des potentiels

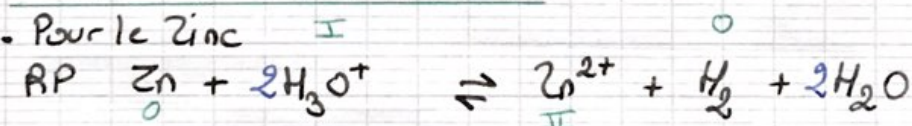


3. Action de H^+ , Cl^-

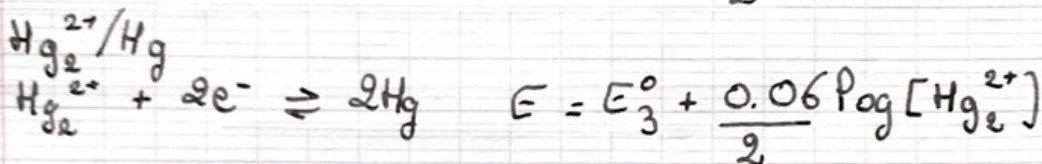
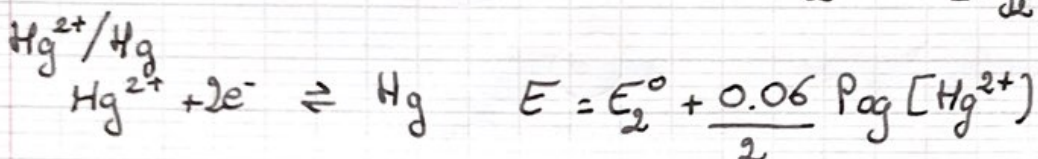
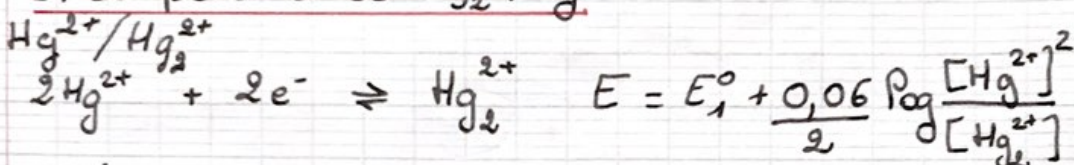
Les seuls couples à prendre en compte sont
 H^{2+}/H et H^+/H_2

• Pas d'action sur le cuivre

• Pour le Zinc



(3)

Exercice 31. Le potentiel de $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 

Les éléments sont dans la même solution le potentiel est unique

$$\begin{aligned} E &= 2E - E \\ &= 2E_2^0 - E_1^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]^2 - 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \\ &= 2E_2^0 - E_1^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \end{aligned}$$

par identification $E_3^0 = 2E_2^0 - E_1^0 = 0,793\text{V}$

2) la constante d'équilibreC'est l'équilibre entre le couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$

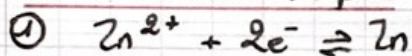
A l'équilibre il y a égalité des potentiels

$$E_1^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = E_3^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

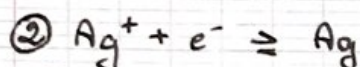
$$\log K^2 = \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^2} = \frac{E_1^0 - E_3^0}{0,03}$$

$$\log K = \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = \frac{E_1^0 - E_3^0}{0,06} = 10^{1,9}$$

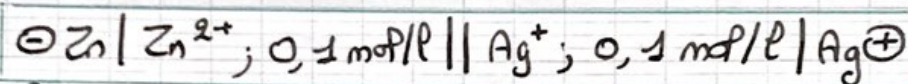
(4)

Exercice n° 41. Potentiel de la pile

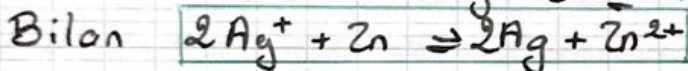
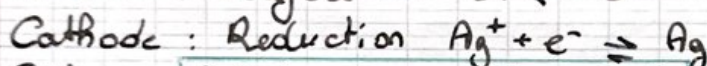
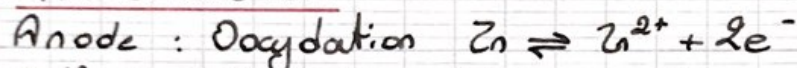
Potentiel : $E_1 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,79 \text{ V}$



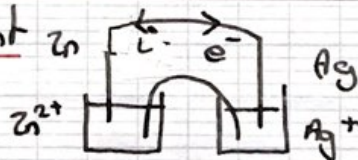
Potentiel $E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,74 \text{ V}$



La p.e.m. $e = E_2 - E_1 = 1,53 \text{ V}$

2.1. Les réactions2.2. Sens du courant

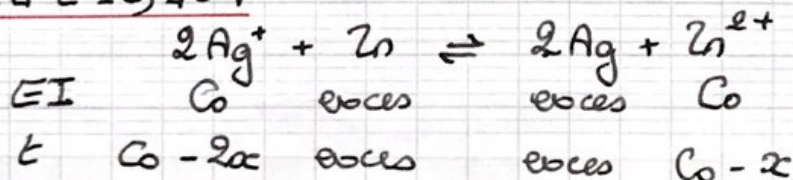
i va de Ag vers Zn

2.3 la constante d'équilibreA l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,03 \log [\text{Ag}^+]^2$$

$$\log K = \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{-E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ}{0,03}$$

$$K = 10^{52}$$

2.4 $E = 0,40 \text{ V}$ 

(5)

La p.e.m. $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + 0,03 \log \frac{(0,1-2x)^2}{(0,1+x)}$

$$\log \frac{(0,1-2x)^2}{0,1+x} = \frac{E - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ}{0,03} = -5,33$$

on obtient $x \leq 0,05 \text{ mol/l}$, il n'y a presque plus d'ions Ag^+

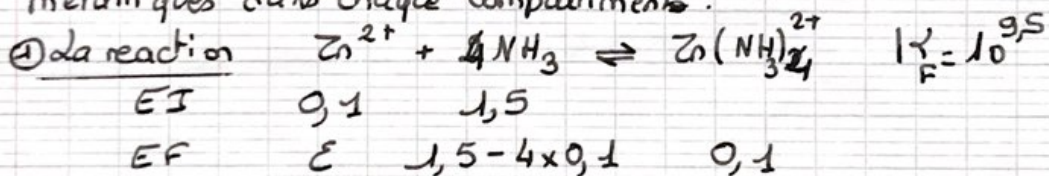
3. Ajout de NH_3

Que ce soit dans l'un ou l'autre des compartiments il va y avoir formation d'un complexe qui va faire diminuer la concentration en ions métalliques.

- Ajout dans le compartiment ① E_1 va diminuer et la p.e.m. va augmenter
- Ajout dans le compartiment ② E_2 va diminuer et la p.e.m. va diminuer

4. Fem de la pile

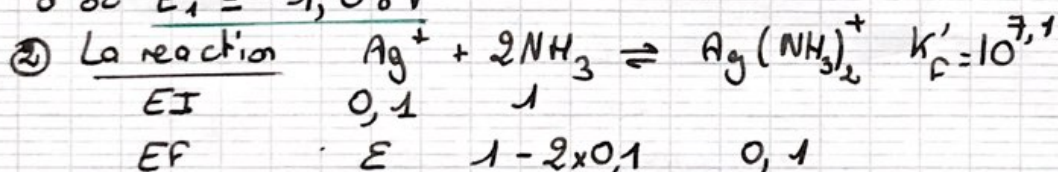
Il faut calculer la concentration qui reste en ions métalliques dans chaque compartiment.



car on a une réaction quasiment totale

$$K_F = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

d'où $E'_1 = -1,08 \text{ V}$

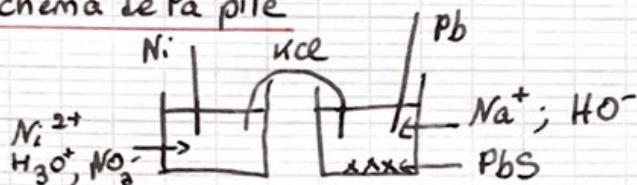
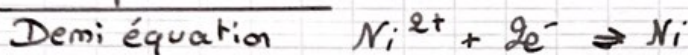


de même $[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K'_F [\text{NH}_3]^2} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

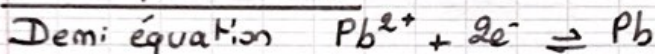
$E'_2 = 0,33 \text{ V}$

La p.e.m. $E = E'_2 - E'_1 = 1,41 \text{ V}$

(6)

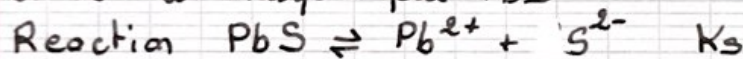
Exercice 51. Schema de la pile2. La polaritéDemi pile avec Ni

Potentiel $E_1 = E_1^0 + 0,03 \log[\text{Ni}^{2+}] = -0,26 \text{ V}$

Demi pile avec Pb

Potentiel $E_2 = E_2^0 + 0,03 \log[\text{Pb}^{2+}]$

Or Pb^{2+} est masqué par PbS



On est dans une solution de $\text{pH} = 14$ donc c'est la forme S^{2-} qui prédomine en solution.

Donc $[\text{Pb}^{2+}] = E = K_s$ et donc E_2 sera fortement négatif.

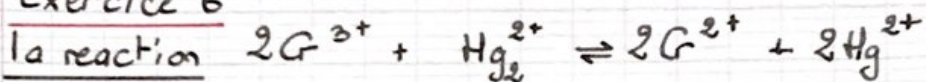
D'où
 La borne \oplus est Ni
 La borne \ominus est Pb

3. Le pHs

$$e = E_1 - E_2$$

$$0,63 = -0,26 + 0,13 - 0,03 \log \sqrt{K_s}$$

on a alors $\underline{\underline{\text{p}K_s = 54,7}}$

Exercice 6

La constante d'équilibre

A l'équilibre $E_1 = E_2$

$$\text{D'où } E_1^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2} = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]^2}$$

$$\log K = \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^2} = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,03}$$

$$K = 10^{-44}$$

La réaction est donc très faiblement déplacée

$$[\text{Cr}^{3+}] = C_1 \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = C_2 \quad [\text{Cr}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}] = E$$

Le potentiel

$$\begin{aligned} E &= E_1 = E_2 \\ &= \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{0,03}{2} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^2} \\ &= \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{0,03}{2} \log \frac{C_1^2}{C_2} \\ &= 0,23 \text{ V} \end{aligned}$$

Remarque $K = \frac{E^4}{C_1^2 C_2} \Rightarrow E = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$

l'hypothèse est valable.