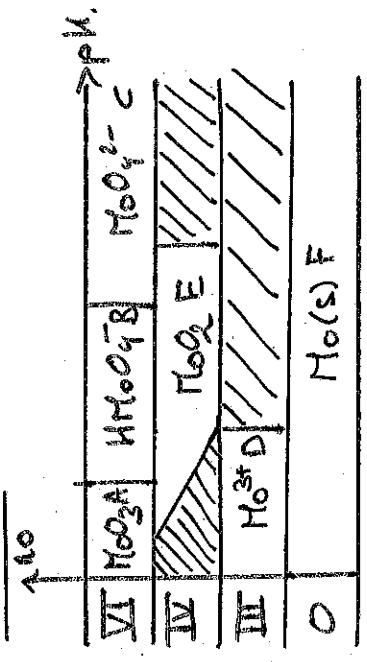


# Exercice 1A :

## 1. Domaines



2. À partir de l'équilibre à l'origine :

$$E(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = E^0(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) + \frac{\alpha}{3} \log \left( \frac{C_{\text{TOT}}}{C^0} \right)$$

avec  $\alpha = \frac{RT \ln(10)}{F} = 0.06 \text{ V}$

$$\Rightarrow C_{\text{TOT}} = C^0 \exp \left\{ \frac{3(E - E^0)}{\alpha} \right\}$$

$$\text{A.N. : } C_{\text{TOT}} = \exp \left\{ -\frac{3 \times 0.03}{0.06} \right\}$$

$$C_{\text{TOT}} = 0.22 \text{ mol.L}^{-1}$$

3. On s'intéresse à la fraction BIC :



Avec la LAF,

$$K_A = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HMoO}_4^-]} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{A.N. : } K_A = 10^{-6}$$

## 4. Proites de l'eau

$$\text{H}^+/\text{H}_2 : E = -\alpha \text{ pH}$$

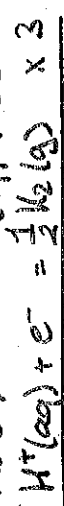
$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E = 1.23 - \alpha \text{ pH}$$

5. Domaines qui se superposent  $\Rightarrow$  stables

Dans  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo(s)}$  est instable

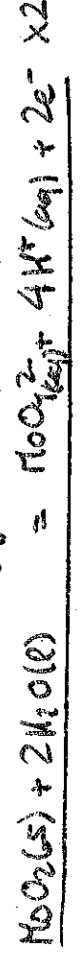
Dans  $\text{O}_2$ ,  $\text{Mo(s)}$ ,  $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{s})$  sont stables

6. Si l'on met du molybdène dans l'eau, on a :



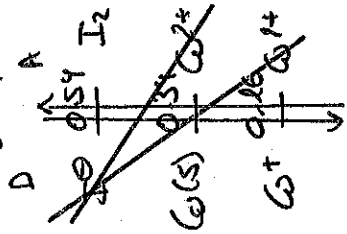
Rq : les équations sont écrites en milieu acide

7. On observe une dissolution du  $\text{MoO}_2(\text{s})$  en  $\text{Mo(s)}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$



# Exercice 2A: E° / VESH

1.



2. Équation de réaction:



3. À l'équilibre,

$$E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) = E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) + \alpha \log \left( \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^+]}\right)$$

$$E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) = E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) + \alpha \log \left( \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{I}^{\ominus}]}{[\text{Co}^+]}\right)$$

$$\text{avec } K_s = \frac{[\text{Co}^+][\text{I}^{\ominus}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

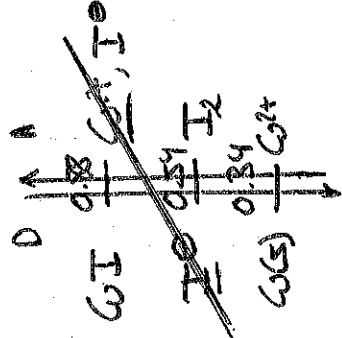
$$\alpha = \frac{nRT}{F} \ln 10$$

$$E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) = E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) - \alpha \log K_s + \alpha \log \left( \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^+]}\right)$$

$$\text{d'où } E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) = E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) + \alpha \log K_s$$

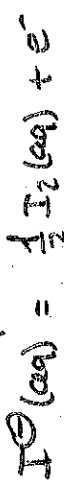
$$\text{A.N.: } E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) = 0.159 + 0.06 \times 12 = 0.88 \text{ VESH}$$

Réactions défavorables dans le sens direct.



E° / VESH.

Une réaction spontanée est:



$$K_r^{\ominus} = 10^{\frac{2E^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) - E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{\ominus})}{0.06}}$$

$$\text{A.N. } = 10^{\frac{2(0.88 - 0.54)}{0.06}} = 10^{11.3}$$

La réaction est totale et irréversible. Si elle est assez rapide, alors elle peut être utilisée comme réaction de titrage.

6. Équation de réaction:



$$K_r^{\ominus} = 10^{\frac{2(E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{\ominus}) - E^{\ominus}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}{0.06}}$$

$$K_r^{\ominus} = 10^{15.3} \Rightarrow \text{réaction est totale}$$

7.a. On a deux équations:

$$\text{Veq } C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 n_{\text{cons}}(\text{I}^{\ominus})$$

$$n_{\text{cons}}(\text{I}^{\ominus}) = 2 C(\text{Co}^{2+}) V_0$$

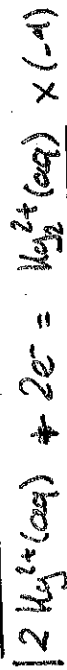
$$\Rightarrow C(\text{Co}^{2+}) = \frac{V_{\text{eq}} C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{4 V_0} = \frac{2.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{4 \cdot 10} = 5.625 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{b. } n_0(\text{I}^{\ominus}) = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{cons}}(\text{I}^{\ominus}) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow \text{I}^{\ominus} \text{ est en excès}$$

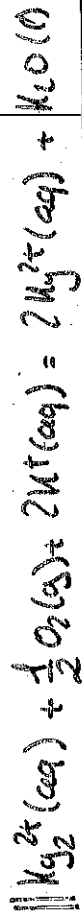
## Exercice 18 :

### 1. Les solutions aqueuses d'ion mercureux :

#### a. Équation de réaction :



#### b. Équation-bilan :



La réaction est totale presque

$$K^0 = 10^{\frac{2(E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{1+}))}{0.06}}$$

$$\text{AN: } |K^0| = 10^{\frac{2(1.23 - 0.93)}{0.06}} = 10^{10.66} \gg 1$$

#### c. On a à faire à me rééquilibrer :



On peut estimer la constante de réaction

$$K^0 = 10^{\frac{(E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{1+}) - E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{1+}))}{0.06}}$$

$K^0 = 10^{0.14} \approx 10^{0.14} \approx 10^2 \gg 1 \Rightarrow$  La réaction est spontanée dans le sens direct.

#### d. Ions mercureux :

$$\left. \begin{aligned} [\text{Hg}_2^{2+}] &= C_0 - x & \text{avec } C_0 &= 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Hg}_2^{2+}] &= 2x & &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

e. On ajoute un excès de mercure, ce qui permet d'avoir à l'équilibre de l.e.

$$K^0 = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{1+}]} \approx 100$$

Or avec la Q. précédent :

$$\frac{9 \cdot 10^{-2} + x}{2 \cdot 10^{-2} x} \approx 100$$

$$\Rightarrow x \approx 1.91 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On a obtenu  $\frac{1.91}{2} \approx 100 = 85\%$  des ions mercureux.

On a au final  $100 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  d'ions.

### 2. Utilisation du mercure + II dans la pile « bonbon »

#### a. $\text{Hg}(\text{OH})_2 / \text{Hg}$

$$E_1 = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\alpha}{2} \log \left( \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{C^0} \right)$$

$$\text{soit } K_{S1} = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C^0} = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}] K_e^2 C^0}{h^2}$$

$$= E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\alpha}{2} \log \left( \frac{K_{S1} h^2}{K_e^2 C^0} \right)$$

$$|E_1 = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - \alpha \text{pH} - \frac{\alpha}{2} \text{p}K_{S1} + \alpha \text{p}K_e$$

#### $\text{Zn}(\text{OH})_2 / \text{Zn}$

$$E_2 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{\alpha}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^0} \right)$$

$$\text{soit } K_{S2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C^0} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] K_e^2 C^0}{h^2}$$

$$E_2 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \alpha \text{pH} - \frac{\alpha}{2} \text{p}K_{S2} + \alpha \text{p}K_e$$

A.N: R 25°C,

$$E_1 = 0.80 + 0.06 \times 14 - 0.03 \text{ pH} + 0.77$$

$$E_1 = 0.80 - 0.03 \text{ pH}$$

$$E_2 = 0.80 + 0.06 \times 14 - 0.03 \text{ pH} + 0.53$$

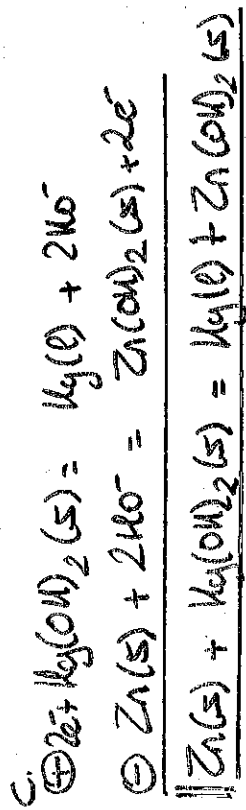
$$E_2 = 1.4 - 0.03 \text{ pH}$$

$$\text{On a } E_1 > E_2 \Rightarrow (-): 2$$

$$(+) : 1$$

b. On a à faire 2 demi-piles du II<sup>e</sup> type saturé en sel  $\Rightarrow$  indépendant de la concentration.

$$e = |E_1 - E_2| = 0.24 \text{ V}$$



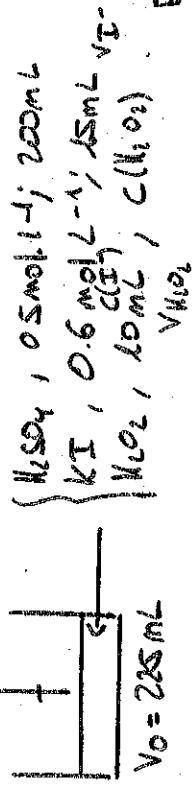
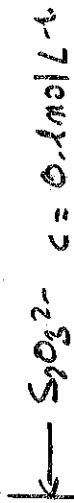
d. On a  $Q = 2 \text{ mAh} = 7.2 \text{ C}$

$$\begin{aligned} Q &= 2F n_0 [\text{Hg}(\text{OH})_2] = 2F n_0 \frac{m_0 [\text{Hg}(\text{OH})_2]}{M} \\ \Rightarrow m_0 [\text{Hg}(\text{OH})_2] &= \frac{Q}{2F} M [\text{Hg}(\text{OH})_2] \end{aligned}$$

A.N:  $m_0 = \frac{7.2}{2 \times 96500} \times (200.6 + 34)$

$$m_0 = 8.76 \text{ g}$$

# Exercice 26 :

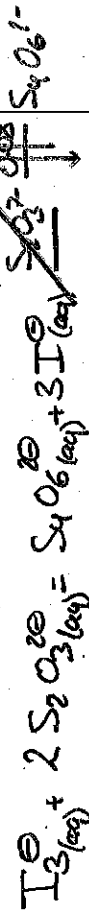


① Avant le début du titrage,



$n(\text{I}_2^0) = V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)$

② Relation à l'équivalence :



$n(\text{I}_3^0) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{c_{\text{Veq}}}{2}$

$\Rightarrow c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c_{\text{Veq}}}{2 V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$

AN:  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.1 \frac{17.8}{2 \times 10} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

On peut utiliser de l'empois d'amidon juste avant le virage afin de mieux distinguer la coloration brune  $\text{I}_2$

# Exercice 7:

## 1. Diagramme E-pCN:

	14	18	pCN
III	$Au(CN)_4^-$	$Au^{3+}$	
I	$Au(CN)_2^-$		
0		$Au(s)$	

2. On donne:

$$\beta = \frac{[Au(CN)_2^-][CN^-]^4}{[Au^{3+}][CN^-]^4}$$

À la fin de l'expérience 1/2,

$$\beta = 10^{56}$$

3. On a l'équation de réaction 2/3:



$$\text{d'où } p_{\text{ste}} = -0.06 \times \frac{2}{3} = -0.06 \text{ V} \cdot \text{pH}^{-1}$$

$$a) [CN^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$h = 10^{-10.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$p_{O_2} = 1.0 \text{ bar}$$

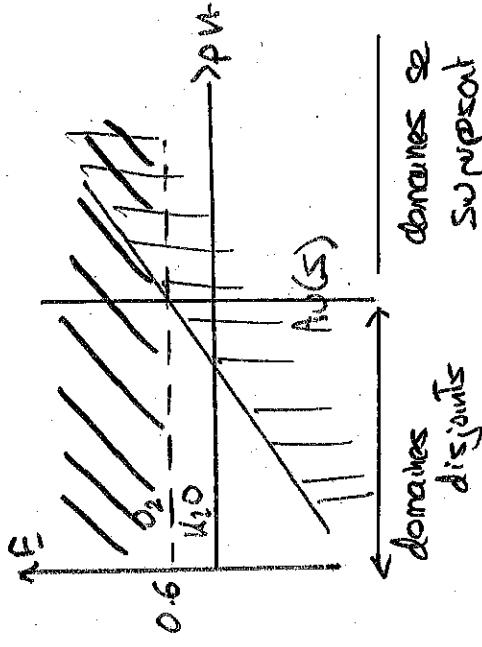
Potentiel  $O_2/H_2O$

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) - \alpha \text{ pH} \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0.06 \text{ V}$$

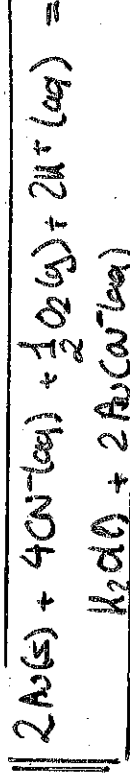
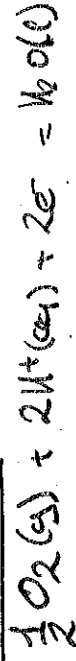
$$= 1.23 - 0.06 \times 10.5$$

$$E = 0.6 \text{ V/ESH}$$

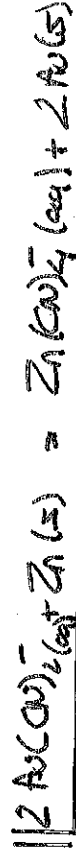
Au contact de l'or, l'or s'oxyde à pH acide et est vite à pH basique.



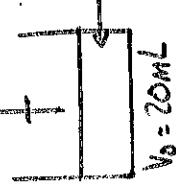
Equation de réaction:



S. Ce processus permet d'extraire de l'or en oxydant l'or en milieu acide. puis à le complexer à l'aide de CN. Cela forme un lixiviat que l'on peut récupérer en réduisant l'or du lixiviat avec un réducteur fort comme du zinc.



Exercice 2C:



Relation à l'équivalence:

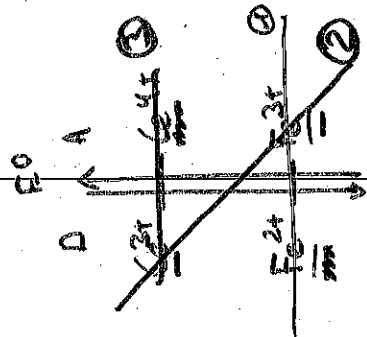
$$n_{\text{Ce}^{4+}} = n_{\text{O}, \text{Fe}^{2+}} \Rightarrow \phi_0 V_{\text{eq}} = \phi_0 V_0 \Rightarrow V_{\text{eq}} = V_0$$

Evolution des concentrations:

mol	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$		
$V=0$	—	$\text{CoV}_0$	—
$V < V_{\text{eq}}$	—	$\text{CoV}_0 - \text{CoV} = \text{CoV}_0 - V$	$\text{CoV}$
$V = V_{\text{eq}}$	—	—	$\text{CoV}_0$
$V > V_{\text{eq}}$	$\text{CoV}(V - V_0)$	—	$\text{CoV}_0$

Evolution du potentiel:

$$\begin{aligned}
 E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) &= E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \\
 E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) &= E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)
 \end{aligned}$$



\*  $V < V_{\text{eq}}$ :

$$E_{\text{sol}} = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{x}{1-x} \right) \quad x = \frac{V}{V_0}$$

\*  $V = V_{\text{eq}}$ :

$$\begin{aligned}
 E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) &= E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\frac{\text{CoV}_0}{V_0 + V}}{\frac{\text{CoV}_0}{V_0 + V}} \right) \\
 E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) &= E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\frac{\text{CoV}_0}{V_0 + V}}{\frac{\text{CoV}_0}{V_0 + V}} \right)
 \end{aligned}$$

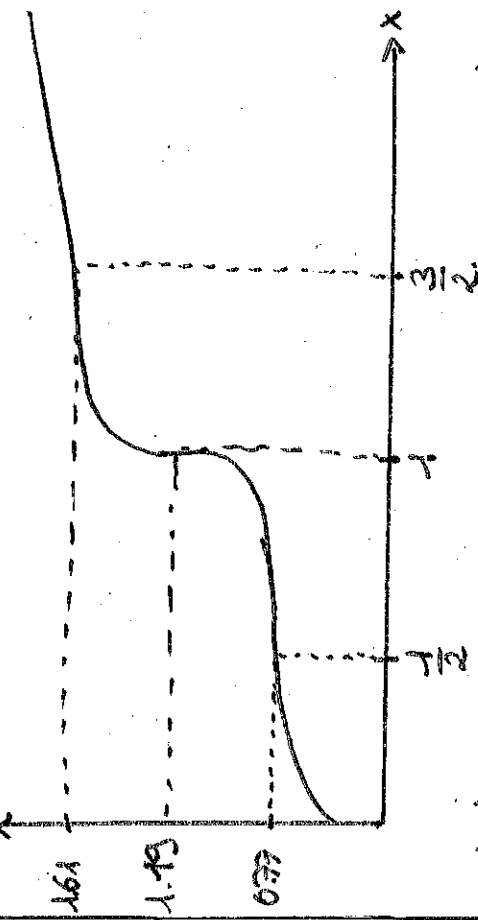
$$E_{\text{sol}} = \frac{E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})}{2}$$

$$= \frac{E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})}{2}$$

2.

\*  $V > V_{\text{eq}}$ :

$$E_{\text{sol}} = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{x-1}{x} \right)$$



Indicateur coloré: Ferrioxime: complexe le  $\text{Fe}^{2+}$ . À l'équivalence on a décomplexation et décoloration de la solution.

