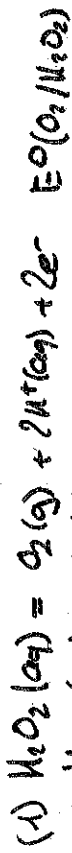


Exercice 1A:

L'eau oxygénée est instable en solution aqueuse et se décompose en $O_2(g)$ et $H_2O(l)$.

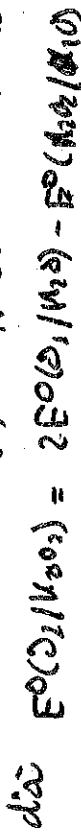
On a



On s'intéresse à l'équilibre de H_2O_2 joue le rôle de réducteur avec les données, on connaît ainsi:



On a (1) = 2 x (3) - (2) en combinant $Ox + ne^- = Red$



$$AN: [E^0(O_2/H_2O_2)] = 0.69 \text{ V/ESM.}$$

Avec l'équilibre de dismutation, on peut déterminer la constante de réaction associée

$$K^0(250C) = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} [E^0(H_2O_2/H_2O) - E^0(O_2/H_2O)] \right\} = 10^2$$

$$AN: [K^0(250C)] = 10^2 > 1$$

En appliquant la loi d'action des masses,

$$K^0(250C) = Q_{eq} = \frac{P_{O_2} \cdot C^{O_2}}{[H_2O_2]^2 P^0}$$

$$\Rightarrow [H_2O_2] = \frac{C^0}{\sqrt{K^0}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^0}}$$

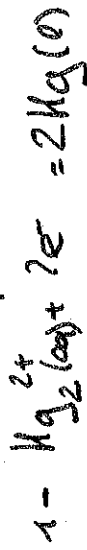
$$AN: [H_2O_2] = \frac{1}{10^2} \sqrt{0.2} = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

En pratique, la réaction ne se déroule que très lentement. On peut donc conserver l'eau oxygénée plusieurs jours.
Il faut cependant penser à biter la solution si l'on utilise une vieille bouteille.

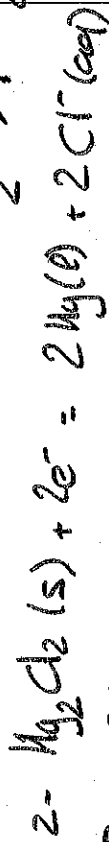
Exercice 1B

Par une température donnée, il s'agit d'une électrode de référence ssi la concentration en sel est supérieure au seuil de saturation.

On a à l'équilibre:



$$E_{\text{ECS}} = E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\alpha}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{\infty} \right)$$



$$E_{\text{ES}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{\alpha}{2} \log \left(\frac{4^{0.2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

avec $\alpha = \frac{nF}{RT} \ln(10) \stackrel{25^\circ\text{C}}{=} 0.06 \text{ V}$

D'où avec $K_S = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{\text{CO}_3}$, on identifie avec

les deux relations

$$E_{\text{ECS}} = \underbrace{E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{\alpha}{2} \text{p}K_S + \frac{\alpha}{2} \log \left(\frac{\text{CO}_3}{[\text{Cl}^-]^2} \right)}_{E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})}$$

$$\text{d'où} \quad \left| C = \text{CO} \right| \frac{E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - E_{\text{ECS}}}{\alpha} \cdot 10^{\frac{-\text{p}K_S}{2}}$$

$$\text{A.N.: } \left| C = 10^{0.22} \text{ mol.L}^{-1} \right|$$

Exercice 2A :

1. Par de l'ion H^+

$$\Delta = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Avec les constantes de réaction :

$$K_1^0 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{c^0} \cdot \frac{p^0}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$K_2^0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$$

$$K_3^0 = h \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} c^0$$

$$K_4^0 = \frac{h [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} c^0$$

On a

$$\frac{\Delta}{c^0} = K_1^0 \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \left(1 + K_2^0 + \frac{K_2^0 K_3^0}{h} + \frac{K_2^0 K_3^0 K_4^0}{h^2} \right)$$

2. D'après le diagramme de prédominance, l'espèce qui prédomine à $\text{pH} = 6.4$ et $\text{pH} = 10.3$ est HCO_3^- . On peut donc supposer que

$$\frac{\Delta}{c^0} \approx \frac{K_1^0 K_2^0 K_3^0}{h} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}$$

$$p\Delta = -\log \left(\frac{K_1^0 K_2^0 K_3^0 p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right) - \text{pH}$$

$$|p\Delta = 11.3 - \text{pH}$$

3. La solubilité en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est $\Delta = \frac{7}{44} = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration h vaut $h = 910 \cdot 5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d'après Q1 :

$$p_{\text{CO}_2} = p^0 \frac{\frac{\Delta}{c^0}}{K_1^0 \left(1 + K_2^0 + \frac{K_2^0 K_3^0}{h} + \frac{K_2^0 K_3^0 K_4^0}{h^2} \right)}$$

AN :

$$= 4.7 \text{ bar}$$

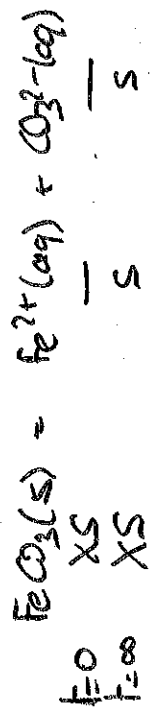
4. En utilisant $p_{\text{CO}_2} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ dans l'atmosphère, on trouve que

$$|\Delta = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La bouteille dégage lorsque l'on l'ouvre à l'air ambiant.

Exercice 2B:

1. En réajustant les propriétés N/B, on ret donne le tableau d'équilibre suivant:



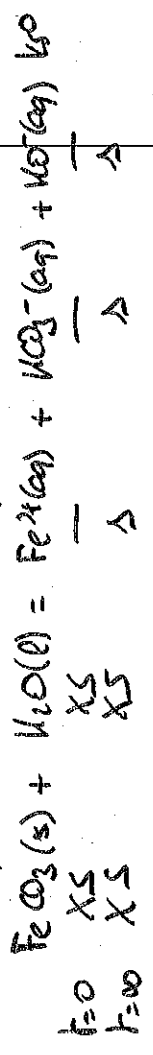
$$L_{M1} \Rightarrow K_S = Q_{\text{ég}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CO}_2} = \frac{\Delta^2}{\text{CO}_2}$$

$$\Rightarrow \Delta = \sqrt{K_S \cdot \text{CO}_2}$$

$$\text{A.N.: } \Delta = 10^{-5.5} = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

Or on introduit une base dans une solution aqueuse $\Rightarrow \text{pH} = 7 \Rightarrow$ on s'attend à calculer d'avantage $\Rightarrow \text{HCO}_3^-$ est l'espèce majoritaire!

2. On va proposer une réaction prépondérante de la forme:



$$\text{avec } \Delta = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\text{avec } K_S^0 = K_S \cdot K_e^{\text{AN}} = \frac{10^{-11} \cdot 10^{-14}}{10^{-10.3}} = 10^{-14.7}$$

$$\text{A.N.: } \Delta = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pS} = 9.1$$

✓ Hypothèse validée! Il est donc le donneur de majoritar des ions HCO_3^-

3. a.

$$\Delta = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} K_{a1} = h \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \\ K_{a2} = h \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ K_S = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CO}_2} \end{array} \right.$$

$$\text{d'où } \Delta = \sqrt{K_S \left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

b. Par $\text{pH} > 10.3$

$$\Delta \approx \sqrt{K_S} \Rightarrow \text{pS} \approx 5.5$$

Par $\text{pH} > 6.9$:

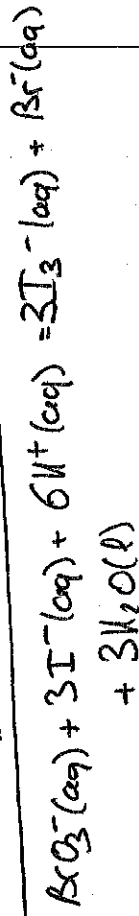
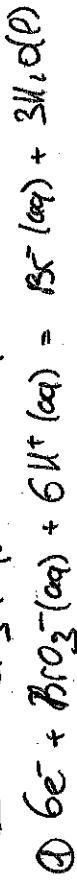
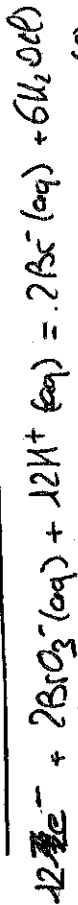
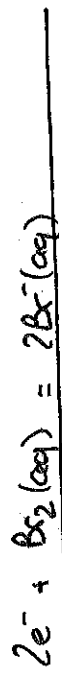
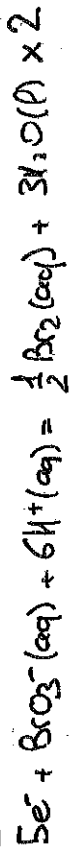
$$\Delta \approx \sqrt{K_S \frac{h}{K_{a2}}} \Rightarrow \text{pS} \approx 0.35 + 0.5 \text{ pH}$$

Par $6.9 > \text{pH}$:

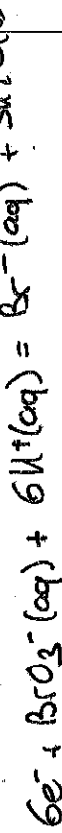
$$\Delta \approx \sqrt{K_S \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}} \Rightarrow \text{pS} \approx 2.85 - \text{pH}$$

Exercice 1C:

Équation de réaction:



Potentiel: On cherche le potentiel $^\circ / \text{ESU}$ à l'équilibre:

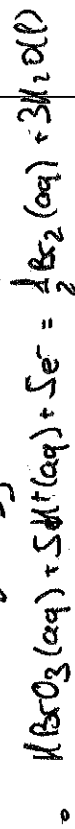


avec à l'équilibre selon Nernst:

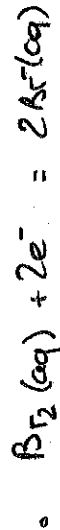
$$E = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{\alpha}{6} \log \left(\frac{10^6 [\text{BrO}_3^-]}{10^6 [\text{Br}^-]} \right)$$

Or on sait que:

$$K_A = \frac{10^6 [\text{BrO}_3^-]}{[\text{HBrO}_3]^{\text{c}0}}$$



$$E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}_2)$$



$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$$

En combinant les 2 demi-équations redox,

$$E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}^-) = \frac{5}{6} E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}_2) + \frac{1}{6} E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$$

En réécrivant l'équation de Nernst,

$$E = \underbrace{E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) - \frac{\alpha}{6} \text{pKa} + \log \left(\frac{10^6 [\text{HBrO}_3]}{10^6 [\text{Br}^-]} \right)}_{E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}^-)}$$

Donc

$$E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}^-) = \frac{5}{6} E^\circ(\text{HBrO}_3/\text{Br}_2) + \frac{1}{6} E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{\alpha}{6} \text{pKa}$$

$$\text{A.N.: } E^\circ(\text{HBrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44 \text{ V / ESU}$$

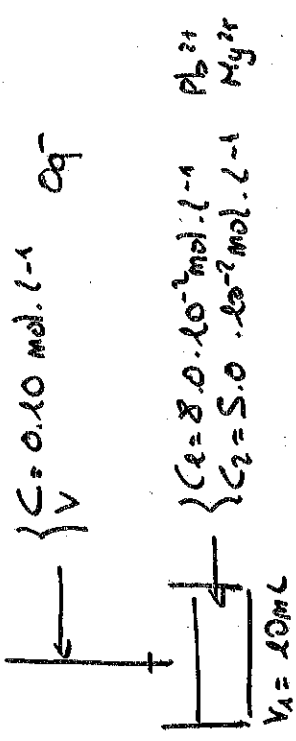
Constante

$$K_{r^0} = e^{\frac{6F}{RT} (E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-))} = 10^{\frac{6(E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-))}{\alpha}}$$

$$\text{A.N.: } K_{r^0} = 10^{\frac{1.44 - 0.54}{0.01}}$$

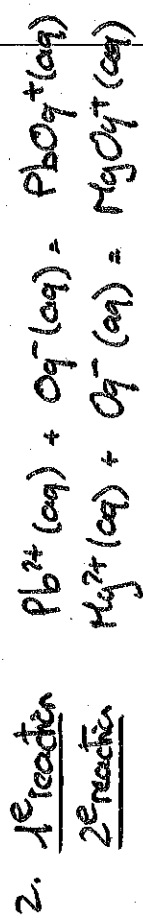
$$K_{r^0} = 10^{90}$$

Exercice 2C:



1. Domaines de prédominance

PbO_2^+	Pb^{2+}
MgO_2^+	Mg^{2+}
	4.7
	Pb^{2+}



3. On a deux relations d'équivalence:

1) $n_1^{int}(O_2^-) = n_0(Pb^{2+})$
 $|C| V_{eq1} = C_1 V_1$
 2) $n_2^{int}(O_2^-) = n_0(Mg^{2+})$
 $|C| (V_{eq2} - V_{eq1}) = C_2 V_1$

4. Bilan de matière:

mol	Pb^{2+}	Mg^{2+}	O_2^-	PbO_2^+	MgO_2^+
$V=0$	$C_1 V_1$	$C_2 V_1$	—	—	—
$0 < V < V_{eq1}$	$C_1 (V_1 - V)$	$C_2 V_1$	—	$C V$	—
$V = V_{eq1}$	—	$C_2 V_1$	—	$C V_{eq1} = C_1 V_1$	—

$V_{eq1} < V < V_{eq2}$	—	$C_2 (V_{eq2} - V_{eq1})$	—	$C_1 V_1$	$C_2 V$
$V = V_{eq2}$	—	—	—	$C_1 V_1$	$C_2 V_1$
$V > V_{eq2}$	—	—	$C (V - V_{eq2})$	$C_1 V_1$	$C_2 V_1$

On a donc:

$0 < V < V_{eq1}$

$\frac{[O_2^-][Pb^{2+}]}{C^0[PbO_2^+]} = \beta$

$\Rightarrow pO_2 = -\log \beta + \log \left(\frac{[Pb^{2+}]}{[PbO_2^+]} \right)$

$= -\log \beta + \log \left(\frac{V_{eq1} - V}{V} \right)$

$V_{eq1} < V < V_{eq2}$

$\frac{[O_2^-]}{C^0} \frac{[Mg^{2+}]}{[MgO_2^+]} = \beta'$

$\Rightarrow pO_2 = -\log \beta' + \log \left(\frac{V_{eq2} - V}{V} \right)$

$V > V_{eq2}$

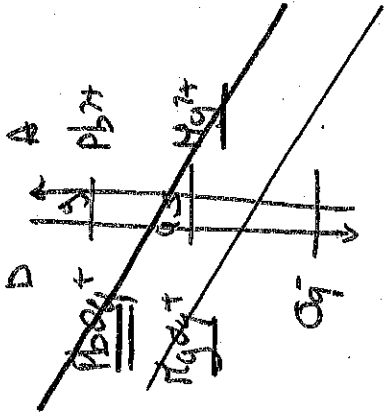
$pO_2 = -\log C \frac{V - V_{eq2}}{V + V}$

S. A.N.:

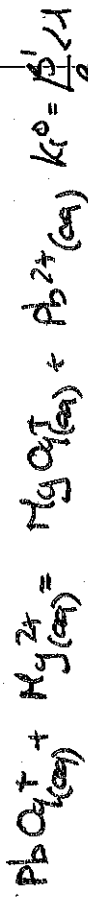
$V_{eq1} = \frac{C_1 V_1}{C} = \frac{8 mL}{5}$
 $V_{eq2} = \frac{(C_2 + C_1) V_1}{C} = \frac{13 mL}{5}$

En regardant les espèces se diagramme DPA

$\text{--- 1ère équivalence}$
 $\text{--- 2ème équivalence}$



1ère équivalence:



$$\beta = \frac{[\text{O}_2^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{PbO}_2^{2+}]} \quad \beta' = \frac{[\text{O}_2^-][\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{HgO}_2^{2+}]}$$

On a $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{HgO}_2^{2-}]$

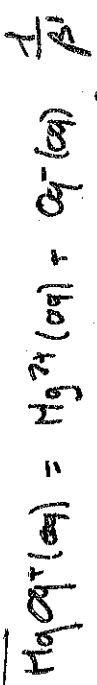
$$[\text{O}_2^-]^2 = \beta \beta' \cdot \frac{[\text{PbO}_2^{2-}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \quad c^0$$

$$\text{pOg}_1 = -\log \beta \beta' + \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{PbO}_2^{2-}]}$$

$$|\text{pOg}_1 = \frac{1}{2} \log \beta \beta' + \frac{1}{2} \log \frac{C_2}{C_1}|$$

AN: $|\text{pOg}_1 = -6.95$

2ème équivalence:



$$\beta' = \frac{[\text{O}_2^-][\text{Hg}_2^{2+}]}{c^0 [\text{HgO}_2^{2-}]} = \frac{[\text{O}_2^-]^2}{[\text{HgO}_2^{2-}] c^0}$$

$$\text{pOg}_2 = -\log \beta' - \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{HgO}_2^{2-}]}{c^0} \right) \quad \text{avec } (\text{Hg}_2^{2+}) = \frac{C_2 V_1}{V_{\text{eq}_2} + V_1}$$

AN: $\text{pOg}_2 = -\frac{4.7}{2} - \frac{1}{2} \log \left(\frac{5 \times 10}{8 + 10} \right)$

$|\text{pOg}_2 = -2.57$

Trace $\text{pOg} = f(V)$

