

TD R10

Exercice 1

1) À l'équilibre, on peut appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K^{\circ} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}$$

2) $K^{\circ} = 10^{9,8} \gg 1$: on peut donc considérer la réaction totale (en réalité quasi-totale)

3) l'équivalence correspond au changement de réaction limitant.
Il s'agit également du moment où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Avant le début du dosage, Ag^+ est en excès. À chaque ajout de solution AOSPT, on diminue la quantité d' Ag^+ et on augmente celle de Na^+ (NO_3^- reste constant et Cl^- est entièrement consommé)

Après l'équivalence, à chaque ajout d'AOSPT, on augmente les quantités de Na^+ et de Cl^- .

Ayant à priori $\lambda_{\text{Ag}^+} \neq \lambda_{\text{Cl}^-}$, on aura donc des pentes différentes pour la courbe $\sigma(V)$ avant et après l'équivalence.

On lit donc V_E à l'intersection des droites : $V_E = \underline{6,8 \text{ mL}}$

4) À l'équivalence, on a $C_1 \times V_1 = C_0 \times V_E$

$$\text{Donc } C_0 = \frac{C_1 V_1}{V_E} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{6,8 \cdot 10^{-3}} = \underline{1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\text{On a donc } C_{m_2} = C_0 \times M_{\text{NaCl}} = 1,5 \cdot 10^{-1} \times (23 + 35) = \underline{8,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

5) Avant l'équivalence $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]$

On a $[\text{Na}^+]$ qui augmente et $[\text{Ag}^+]$ diminue d'autant. \triangle ici c'est facile car les nb stœchiométriques valent 1 ! + difficile si pas le cas

Comme $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{Ag}^+}$, c'est la diminution de $[\text{Ag}^+]$ qui prédomine

Donc avant l'équivalence, σ diminue.

Après l'équivalence, $\sigma = \downarrow_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \downarrow_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \downarrow_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]$

$[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ augmentent, donc σ augmente.

6) On a calculé $c_{m_2} = 8,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et la notice indique $8,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

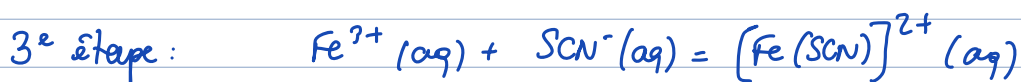
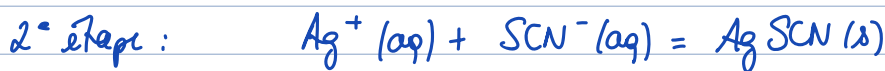
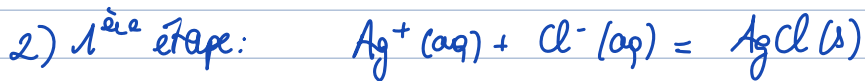
On a un écart $\frac{8,7 - 8,5}{8,5} = 0,02$ ie 2%. ok ☺

Exercice 2

1) Les volumes V_1 et V_0 sont à mesurer précisément car ils sont liés à des quantités de matière qu'on cherche à connaître précisément.

On utilise donc une pipette jaugée

V_s sera mesurée dans une fole jaugée selon le protocole de la dissolution.



3) On a
$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$$

On a donc à l'instant t_1 où la teinte rose apparaît:

$$[\text{SCN}^-](t_1) = \frac{K_d \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 0,1 K_d$$

Par ailleurs, on peut supposer que la solution est saturée en AgSCN , donc

$$K_{s2} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] \quad \text{avec } K_{s2} = K_s(\text{AgSCN})$$

On a donc à $t = t_1$:
$$[\text{Ag}^+](t_1) = \frac{K_{s2}}{[\text{SCN}^-](t_1)} = 2 \frac{K_{s2}}{K_d} = \underline{2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

C'est très petit, donc la méthode est précise pour déterminer la distribution des Ag^+ .

4) À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.

Ainsi la quantité n_{Ag}^0 d'ions Ag^+ dans le volume V_0 est $n_{\text{Ag}}^0 = [\text{SCN}^-] V_{\text{eq}}$.

En prenant en compte le prélèvement de 50 mL sur 160 mL, on en déduit la quantité d'ions Ag^+ restant après la précipitation du AgCl :
$$n_{\text{Ag}}^1 = \frac{V_s + V_1 + V_2}{V_0} n_{\text{Ag}}^0$$

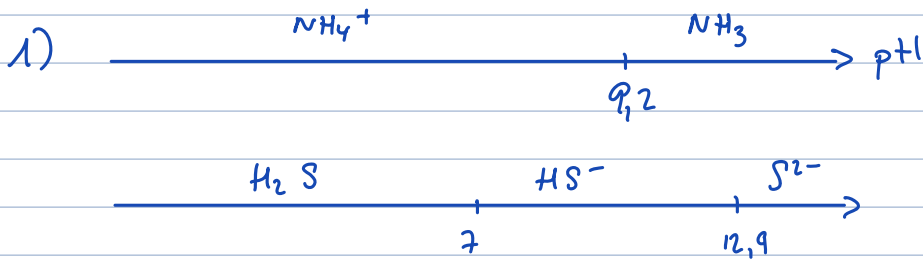
Si n_{Ag}^i est la quantité de matière d'ions Ag^+ introduit via le volume V_1 , on a

$$n_{\text{Cl}} = n_{\text{Ag}}^i - n_{\text{Ag}}^1 = C_{\text{Ag}^+} V_1 - \frac{V_s + V_1 + V_2}{V_0} [\text{SCN}^-] V_{\text{eq}} = \underline{9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

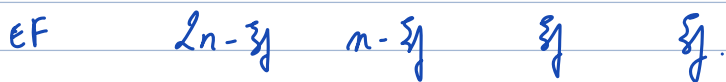
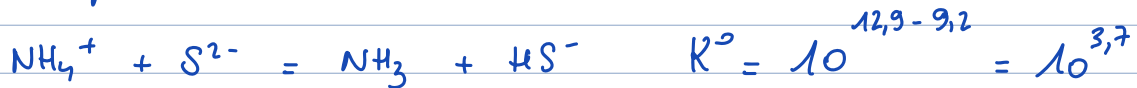
Au final, on a une teneur en ions Cl^- :

$$t_{\text{Cl}} = \frac{100 \text{ M}(\text{Cl})}{m} n_{\text{Cl}} = 505 \text{ mg} / 100 \text{ g} : \text{c'est conforme!}$$

Exercice 3



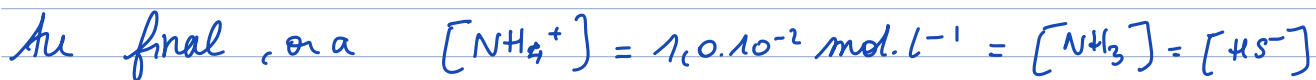
2) On constate que NH_4^+ et S^{2-} n'ont aucun domaine de pH en commun. Ils sont donc incompatibles.



Ayant $K^\circ \gg 1$, on peut supposer qu'elle sera totale : $\xi_f = \xi_{\max} = n$

On a donc $K^\circ = \frac{n^2 / \sqrt{x}}{\frac{m}{x} \times \frac{\varepsilon}{y}}$ où ε est la quantité de matière restante de S^{2-} (recherche limite)

Donc $\varepsilon = \frac{n}{K^\circ} = 10^{-3} \times 10^{-3,7} = \underline{10^{-6,7} \text{ mol}}$



Rq: on peut aussi faire les calculs sans l'hypothèse de réaction totale, c'est juste plus long:

À l'équilibre, $K^\circ = \frac{\xi_f^2 / \sqrt{x}}{\frac{(2n - \xi_f)(m - \xi_f)}{x}}$ et $\xi_f^2 = K^\circ (2n^2 - \xi_f 3m + \xi_f^2)$
 et $\xi_f^2 (K^\circ - 1) - \xi_f K^\circ 3m + 2n^2 K^\circ = 0$.

↳ à résoudre



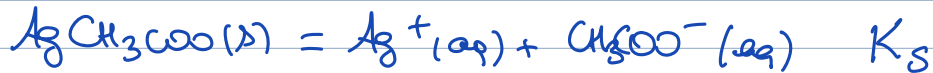
(ou via la formule $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$ pour $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ou $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$)

SF1

Méthode - Établir le lien entre s et le pH

- 1) Écrire toutes les réactions susceptibles de se produire et leur K° (généralement celle de dissolution et la/bes reac^o acide-base)
- 2) On suppose tous les équilibres atteints $\Rightarrow Q_r, eq = K^\circ \forall$ réactions.
- 3) Écrire la relation de la conservation des espèces engagées dans les couples AB
- 4) Transformer les relations jusqu'à aboutir au lien entre s et pH. qui se fait intervenir par les constantes d'équilibre.

- 1) les réactions susceptibles de se produire:



- 2) Supposons la solution saturée et les équilibres atteints. On a donc la loi de Guldberg et Waage:

$$(1) \quad K_S = [\text{Ag}^+]_{eq} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}$$

$$(2) \quad K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} h}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

- 3) la conservation des espèces chimiques acide/base et de l'argent donne:

$$(3) \quad [\text{Ag}^+] = s \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = s \quad (4)$$

- 4) Notons $c = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$: $K_S = s \cdot c \Rightarrow c = \frac{K_S}{s}$. (1) et (3)

Dans (4): $[\text{CH}_3\text{COOH}] = s - c$

Dans (2): $K_A = \frac{c \times h}{s - c} = \frac{\frac{K_S}{s} \times h}{s - \frac{K_S}{s}} = \frac{K_S \times h}{s^2 - K_S}$

$$K_A = \frac{K_S \times h}{s^2 - K_S}$$

$$\text{ie } s^2 - K_s = \frac{K_s}{K_A} \times h \Rightarrow s^2 = K_s \left(\frac{h}{K_A} + 1 \right)$$

$$s = \sqrt{K_s \left(\frac{h}{K_A} + 1 \right)}$$

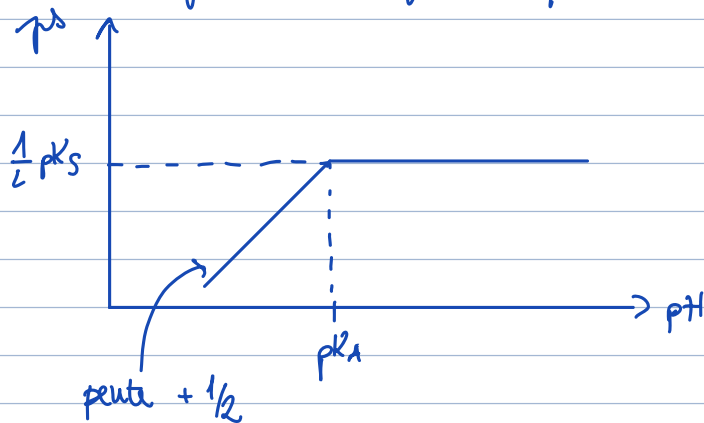
* si pH très faible : $\text{pH} \ll \text{p}K_A \Rightarrow h \gg K_A \Rightarrow \frac{h}{K_A} \gg 1$

$$s \approx \sqrt{K_s \times \frac{h}{K_A}} \Rightarrow \text{p}d = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_A)$$

* si pH très élevé : $\text{pH} \gg \text{p}K_A : h \ll K_A \Rightarrow \frac{h}{K_A} \ll 1$

$$s \approx \sqrt{K_s} \quad \text{p}d = \frac{1}{2} \text{p}K_s$$

On a donc le diagramme asymptotique:



SF bis

Idem jusqu'à (3) inclus.

• Si $\text{pH} \gg \text{p}K_A$, on a $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx s$$

On a donc dans (1) $K_s = s^2$ ie $\text{p}d = \frac{1}{2} \text{p}K_s$

• si $\text{pH} \ll \text{p}K_A$, on a $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx s$.

On a donc dans (2) $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] R}{s}$ or (1) donne $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{s}$

$$\text{Donc } K_A = \frac{K_s R}{s^2} \quad \text{ie } s = \left(\frac{K_s R}{K_A} \right)^{1/2} \quad \text{ie } \text{p}d = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_A) \quad \text{ii}$$

Exercice 4

1) Dissolution du nitrite d'argent: $\text{AgNO}_2(s) = \text{Ag}^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq) \quad K_S$

Réaction du nitrite avec l'eau: $\text{NO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{HNO}_2(aq) + \text{HO}^- \quad K_B$

On a, par conservation des éléments:

$$s = [\text{Ag}^+] \quad s = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$$

2) NO_2^- est prépondérant quand $\text{pH} > \text{p}K_A$

On a alors $s = [\text{NO}_2^-]$

et si la solution est saturée (existence du précipité)

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] = s^2$$

Ainsi, pour $\text{pH} > \text{p}K_A$, $s = \sqrt{K_S}$.

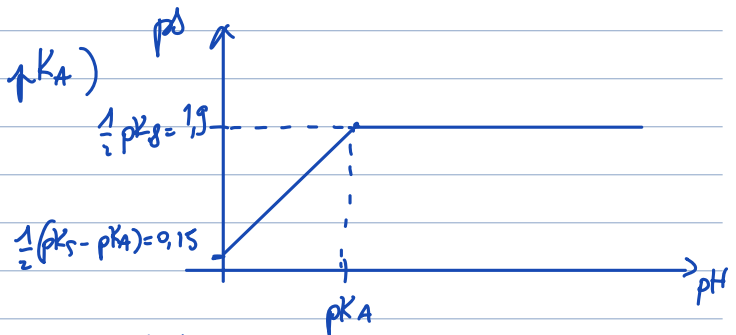
3) HNO_2 est prépondérant si $\text{pH} < \text{p}K_A$. On a alors $s = [\text{HNO}_2]$.

$$\text{On a } K_A = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K_S/s \times R}{s} = \frac{K_S R}{s^2}$$

$$\text{On a donc } s = \sqrt{\frac{K_S R}{K_A}} \quad \text{pour } \text{pH} < \text{p}K_A$$

4) si $\text{pH} < \text{p}K_A$, $\text{ps} = \frac{1}{2} (\text{p}K_S + \text{pH} - \text{p}K_A)$

$\text{pH} > \text{p}K_A$, $\text{ps} = \frac{1}{2} \text{p}K_S$



5) Un précipité apparaît quand $s < c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

ie quand $\text{ps} > 1$

On a donc $\text{p}K_S + \text{pH}_2 - \text{p}K_A = 2$ où pH_2 est le pH pour lequel il y a précipitation.

$$\text{pH}_2 = 2 - 3,8 + 3,1 = \underline{1,7}$$

Exercice 5

⚠ ce n'est pas un redondement qui fonctionne dans tous les ex (pas ex 3 ou ex 4)

1. Si on ajoute de la soude, on augmente le pH de la solution. Au début, la solubilité reste constante, puis *diminue pour augmenter* et retrouver sa valeur initiale.

Lorsque la solubilité est constante, cela signifie que le précipité est absent. En effet, si le précipité était présent, l'ajout de soude entraînerait un déplacement de l'équilibre vers la formation (ou la disparition) de précipité, ce qui correspond à la diminution (ou à l'augmentation) de la solubilité. Or cette dernière est constante. Le précipité est donc absent lorsque la solubilité est constante, et présent lorsqu'elle varie.

2. D'après la réponse précédente, on a la zone d'existence du précipité pour $\text{pH} \in [4, 3; 13]$. Pour un pH plus faible, on a prédominance de la forme acide du chrome : Cr^{3+} et pour un pH plus grand, on a prédominance de la forme basique du chrome : $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.
3. Pour un pH très faible, on a $s = [\text{Cr}^{3+}]$ car Cr^{3+} est prédominant. Or, pour des pH très faible, le précipité n'existant pas, on a $[\text{Cr}^{3+}] = c_0$. Donc $c_0 = s = 10^{\log(s)} = 10^{-2}$ mol/L.
4. K_S est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans l'eau :
 $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$.

A la limite de saturation, i.e à $\text{pH} = 4, 3$, on a $K_s = [\text{Cr}^{3+}]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}^3$.

Or, à ce pH, $[\text{Cr}^{3+}] = c_0$ et on a toujours $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.

$$\text{Ainsi, ; } K_s = c_0 \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^3 = 10^{-32}$$

5. $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

Sa constante d'équilibre K^0 peut s'écrire $K^0 = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]_{eq}}{[\text{OH}^-]_{eq}}$.

A $\text{pH} = 13$, on est à la limite de saturation. Le précipité est présent et on peut donc écrire la loi de Guldberg et Waage. On a par ailleurs $c_0 = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ car c'est la forme majoritaire du chrome. On a alors $K^0 = \frac{c_0}{10^{-1}} = 10^{-1}$

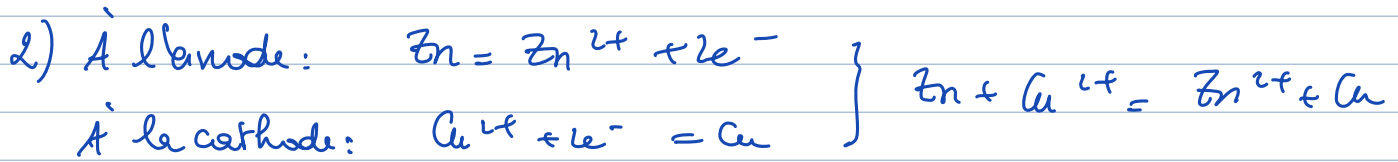
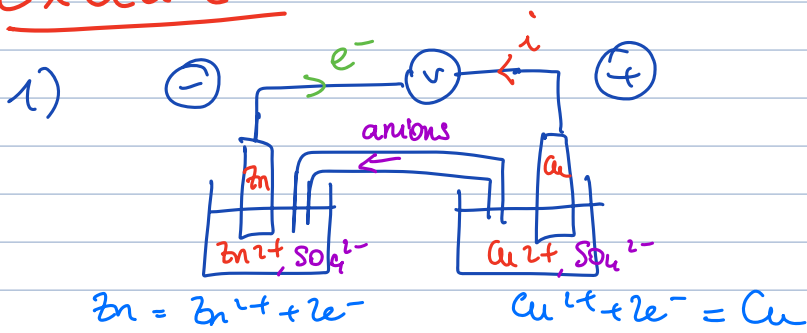
6. Pour la portion de droite sur l'intervalle $[4, 3, 6]$, on peut supposer que Cr^{3+} est la forme ionique la plus présente du chrome. On a alors $s = [\text{Cr}^{3+}]$. Par ailleurs, le précipité étant présent, on a $K_S = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] = s \left(\frac{K_e}{h} \right)^3$, donc $\text{p}K_S = -\log(s) + 3\text{p}K_e - 3\text{pH}$, d'où $\log(s) = 3\text{p}K_e - \text{p}K_S - 3\text{pH}$.

Dans la portion $[6; 13]$, on peut supposer que $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ est la forme ionique la plus présente du chrome. On a alors $s = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$.

Par ailleurs, le précipité étant présent, on a $K^0 = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]_{eq}}{[\text{OH}^-]_{eq}} = \frac{sh}{K_e}$, donc $\text{p}K^0 = -\log(s) + \text{pH} + \text{p}K_e$, d'où $\log(s) = -\text{p}K_e - \text{p}K^0 + \text{pH}$.

7. Ces droites se rencontrent à $-\text{p}K_e - \text{p}K^0 + \text{pH} = 3\text{p}K_e - \text{p}K_S - 3\text{pH}$, i.e. $4\text{pH} = 4\text{p}K_e - \text{p}K_S + \text{p}K^0$, d'où $\text{pH} = 6, 25$, ce qui est cohérent avec le graphique.

Exercice 6



3) Par définition $e = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn)$

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

ici, $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$

Donc $e = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) - E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)$

Ainsi: $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) - e$

$$= 0,34 - 1,1 = \underline{\underline{-0,76 \text{ V}}}$$

4) Dressons le tableau d'avancement:



EI $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ solide $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ solide

EF $c_0 - x$ solide $c_0 + x$ solide

2 possibilités:

⊛ $e = 0$ si la pile ne débite plus.

$$= \underset{\substack{\uparrow \\ E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu)}}{E_1^{\circ}} + \frac{0,06}{2} \log([Cu^{2+}]) - \underset{\substack{\uparrow \\ E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)}}{E_2^{\circ}} - \frac{0,06}{2} \log([Zn^{2+}])$$

$$0 = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c_0 - x}{c_0 + x}\right)$$

$$\text{de } \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_0 - x}{C_0 + x} \right) = E_2^0 - E_1^0,$$

$$\log \left(\frac{C_0 - x}{C_0 + x} \right) = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03}$$

$$\frac{C_0 - x}{C_0 + x} = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03}} = \text{Bob}$$

$$C_0 - x = \text{Bob} (C_0 + x)$$

$$x (\text{Bob} + 1) = C_0 (1 - \text{Bob})$$

$$x = C_0 \frac{1 - \text{Bob}}{1 + \text{Bob}} = 1 \times \frac{1 - 10^{\frac{-0,76 - 0,34}{0,03}}}{1 + 10^{\frac{-0,76 - 0,34}{0,03}}}$$

$$x = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Au final } [\text{Cu}^{2+}] \approx 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$$

④ Méthode classique:

$$K^0 = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,06} \times 2} = 10^{\frac{0,34 + 0,76}{0,03}} = \underline{10^{37}} \gg 10^4$$

$$\hookrightarrow K^0 = Q_{r,eq} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_r}{[\text{Cu}^{2+}]_r} = \frac{C_0 + x}{C_0 - x} \rightarrow \text{avec Bob} = \frac{1}{K^0}$$

$\hookrightarrow K^0 \gg 10^4$, donc la réaction est quantitative

5) "quantité d'électricité totale" = charge qui a été échangée

Pour une mole de Cu^{2+} consommée, 2 moles d'électrons ont été échangés.

Or, si la pile fait 10ml, $(C_0 \times V - 0)$ moles de Cu^{2+} ont été consommées. Donc $2 \times C_0 \times V$ moles d'électrons ont été échangés.

$$\text{La charge débitée a donc été } q_{\text{tot}} = 2 \times C_0 \times V \times n_e \times e^- = \underline{1,9 \cdot 10^3 \text{ C}}$$

$$\text{Par ailleurs, } I = \frac{dq}{dt}$$

$$I \times \Delta t = q_{\text{tot}} \text{ et } \Delta t = \frac{q_{\text{tot}}}{I} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s} = \underline{31 \text{ min.}}$$

Exercice 7

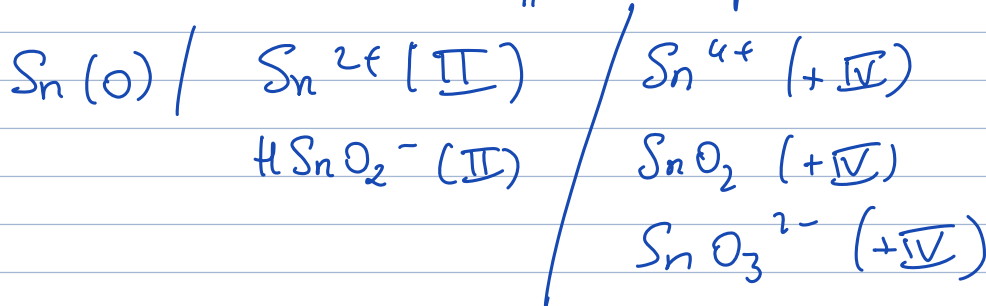
1) Rappel méthode



Attribuer les différents domaines

- Calculer et classer les n.o. de toutes les espèces:
 - Les no les + élevés sont en haut
 - deux espèces qui ont le m n.o. sont séparés par une frontière verticale. L'espèce la + "acide" est à gauche et la + "basique" à droite
- (+ il y a de O, plus l'espèce est à droite)

Calculons les n.o. des différentes espèces :



Rappel méthode:

① ▷ ions simples (ex: Fe^{2+}) : n.o = la charge

② ▷ atome ou molécule simple (un seul élément) : n.o = 0

③ ▷ ions ou molécules complexes : n.o(O) = -II ; n.o(H) = +I

$\sum \text{no} = \text{charge}$

⚠ pas toujours ! mais souvent.

ici: Sn : règle ②

Sn^{2+} et Sn^{4+} : règle ①

HSnO_2^- : no(Sn dans HSnO_2^-) + I + 2x(-II) = -I, donc no = +II.

SnO_2 : no(Sn dans SnO_2) + 2x(-II) = 0, donc no = +IV

SnO_3^{2-} : no(Sn dans SnO_3^{2-}) + 3x(-II) = -II, donc no = +IV.

On a donc déjà (5) domaine de Sn

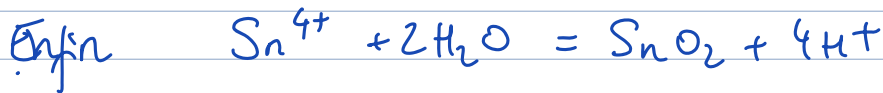


Sn²⁺ est donc plus acide que HSnO₂⁻

D'où (4) = Sn²⁺

et (6) = HSnO₂⁻

On retrouve le
"il y a de O, +
l'espèce est à droite"



Donc Sn⁴⁺ est plus acide que SnO₂



Donc SnO₂ est plus acide que SnO₃²⁻

Donc (1) = Sn⁴⁺ (2) = SnO₂ (3) = SnO₃²⁻

2) Calculons tout d'abord l'équation de la frontière séparant (1) et (4)



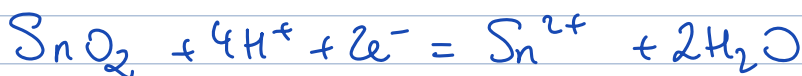
$$\text{Donc } E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

à la frontière, [Sn²⁺] = [Sn⁴⁺] = c₀

$$\text{Donc } E_{f,1,4} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

Par lecture graphique $E_{f,1,4} = 0,14 \text{ V}$, donc $\underline{E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}}$

3) La droite AB sépare SnO₂ et Sn²⁺. Calculons la frontière



$$\text{Ainsi } E(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

à la frontière [Sn²⁺] = c₀

$$\text{Donc } E_p(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12 \text{ pH}$$

La pente est donc de 0,12 V / unité pH.

3) Le point B est à l'intersection de 2 fonctions:

$$E_f(\text{SnO}_2 / \text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{SnO}_2 / \text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{et } E_f(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) + \frac{0,06}{2} \log c_0.$$

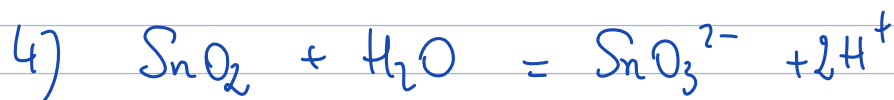
(car $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ et à la frontière $[\text{Sn}^{2+}] = c_0$)

Ainsi en B :

$$E^\circ(\text{SnO}_2 / \text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12 \text{ pH}_B = E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) + 0,03 \log c_0.$$

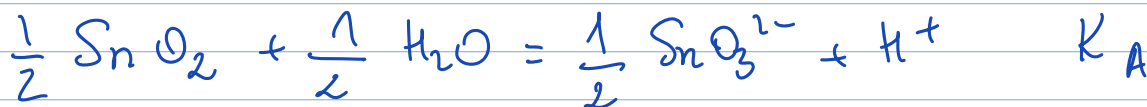
$$\text{pH}_B = \frac{E^\circ(\text{SnO}_2 / \text{Sn}^{2+}) - 0,06 \log c_0 - E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})}{0,12} = \underline{3,8}$$

En ce point, on constate la disparition du nombre d'oxydation $+II$. Il y a donc dismutation.



Il s'agit bien d'une réaction acide-base.

L'équation traduisant l'échange d'une mole de H_3O^+ est



$$\text{Donc } K_A = \frac{[\text{SnO}_3^{2-}]^{1/2} [\text{H}^+]}{1} \quad \text{à la frontière } [\text{SnO}_3^{2-}] = c_0.$$

$$\text{Donc à la frontière } [\text{H}^+] = \frac{K_A}{c_0^{1/2}}$$

$$\text{re } \text{pH}_f = -\log\left(\frac{K_A}{c_0^{1/2}}\right) = \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c_0.$$

$$\text{p}K_A = \text{pH}_f - \frac{1}{2} \log c_0 = 11 + 3/2 = \underline{12,5}$$

Dosage de Winkler.

Q7. On classe **verticalement par degré d'oxydation croissant (le potentiel augmente avec n.o.)** et **horizontalement par caractère basique croissant.**

On sait que H est au degré +I et O au degré -II. La somme des degrés d'oxydation est égale à la charge de l'espèce chimique. On en déduit le nombre d'oxydation de Mn :

- 0 dans Mn
- +II dans Mn^{2+} et $\text{Mn}(\text{OH})_2$
- +III dans Mn^{3++} et $\text{Mn}(\text{OH})_3$

Réaction acide/base pour le degré II : $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$

Réaction acide/base pour le degré III : $\text{Mn}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3$

Conclusion :

1	2	3	4	5
Mn	Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Mn^{3+}	$\text{Mn}(\text{OH})_3$

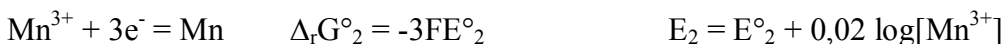
Q8. Sur la frontière entre 2 et 3, $\text{pH} = 8,7$ et $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

On est à la limite du domaine d'existence de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ donc on peut écrire $K_{S1} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$.

De plus, le produit ionique de l'eau vaut $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ et par définition $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{AN : } K_{S1} = 0,01 \cdot (10^{-14})^2 / (10^{-8,7})^2 \quad \underline{K_{S1} = 10^{-12,6}}$$

Q9. Soient les trois demi-équations redox :



Première méthode : (3) = (2) - (1) donc $\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1$ soit $\underline{E^\circ_3 = 3E^\circ_2 - 2E^\circ_1}$

$$\text{AN : } E^\circ_3 = 3 \cdot (-0,28) - 2 \cdot (-1,17) \quad \underline{E^\circ_3 = 1,5 \text{ V}}$$

Deuxième méthode : $E_3 = E^\circ_3 + 0,06 \log[\text{Mn}^{3+}] - 0,06 \log[\text{Mn}^{2+}]$

$E_3 = E^\circ_3 + 3E_2 - 3E^\circ_2 - 2E_1 + 2E^\circ_1$ en utilisant les deux autres formules de Nernst.

L'unicité du potentiel E dans la solution donne : $E = E^\circ_3 + 3E_2 - 3E^\circ_2 - 2E_1 + 2E^\circ_1$ soit $\underline{E^\circ_3 = 3E^\circ_2 - 2E^\circ_1}$.

Cohérence avec le diagramme fourni : à la frontière entre 2 et 4, $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{3+}]$ donc $E = E^\circ_3$. On lit bien 1,5 V.

Q10. La demi-équation redox pour ce couple est $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+ + e^- = \text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}$ de potentiel standard noté E° .

Formule de Nernst : $E = E^\circ + 0,06 \log[\text{H}^+] = E^\circ - 0,06 \text{pH}$.

La pente entre 3 et 5 est de **-0,06V/unité pH**.

Remarque : on peut aussi utiliser E_3 et remplacer $[\text{Mn}^{3+}]$ et $[\text{Mn}^{2+}]$ en fonction de K_{S1} et K_{S2} mais c'est plus long si on veut juste la pente (et pas l'ordonnée à l'origine).

Q11. La compacité C est le rapport entre le volume occupé par les atomes de la maille assimilés à des sphères indéformables de rayon r et le volume de la maille.

Sans calcul : 0,74 est la compacité caractéristique du réseau cfc.

Avec calcul : Pour le cfc, on a $6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 4$ atomes par maille et il y a contact sur la diagonale d'une face donc $4r = a\sqrt{2}$ ce qui donne $C = \frac{4 \cdot 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{16\pi a^3 2\sqrt{2}}{64a^3 \cdot 3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$.

Pour le cubique centré, on a $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$ atomes par maille et il y a contact sur la grande diagonale du cube donc $4r = a\sqrt{3}$ ce qui donne $C = \frac{2 \cdot 4\pi r^3 / 3}{a^3} = \frac{8\pi a^3 3\sqrt{3}}{64a^3 \cdot 3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$.

Il s'agit donc du réseau cubique faces centrées.

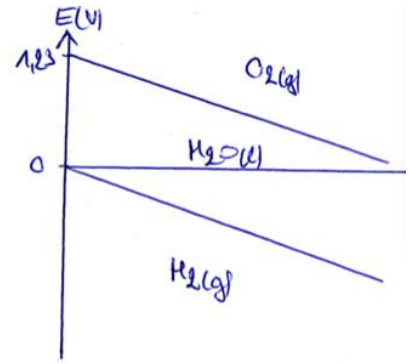
Q12. Diagramme E-pH de l'eau

- **Couple H^+/H_2 :** $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2 \cdot p^\circ}{p(H_2) \cdot c^{o^2}}\right) = -0,06pH \quad (\text{enV}) \quad \boxed{1}$$

- **Couple O₂/H₂O** : O₂(g) + 4H⁺(aq) + 4e⁻ = 2H₂O(l)

$$E = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p(O_2) \cdot [H^+]^4}{p^\circ \cdot c^{o^4}}\right) = 1,23 - 0,06pH \quad (\text{enV}) \quad \boxed{1}$$



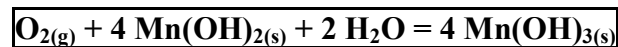
Q13. Avant oxydation, le manganèse est au degré II donc Mn(OH)₂(s) en milieu basique (voir diagramme E-pH).

Après oxydation, le manganèse est au degré III donc Mn(OH)₃(s) en milieu basique (voir diagramme E-pH).

Les deux couples mis en jeu sont donc :



En éliminant les électrons entre les deux, on trouve l'équation redox:

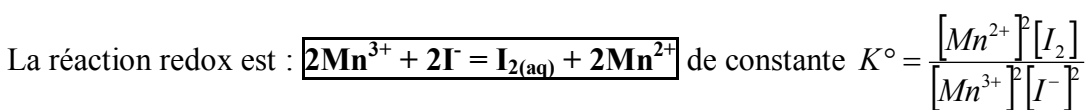
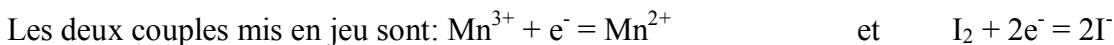


Q14. On superpose le diagramme E-pH de l'eau (en pointillé sur la figure) à celui du manganèse et on constate que **les domaines de stabilité de O₂ et Mn^{II} ne sont disjoints qu'à pH élevé** (pH > pH_A). Ces deux espèces peuvent donc coexister à pH faible et ne réagiront pas.



Q16. Cela évite de diluer (même chose pour l'ajout de solides au début) et simplifie les calculs.

Q17. En rajoutant E₆ sur le diagramme, on voit que les domaines d'existence de I⁻ et de Mn^{III} sont disjoints pour pH < pH_B donc réagiront en milieu acide.

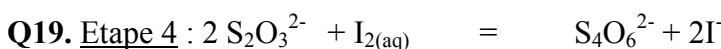
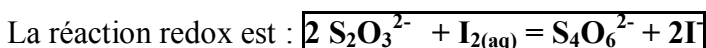
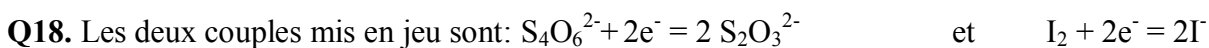


Unicité du potentiel : E₃ = E₆ soit E₃ + 0,06 log([Mn³⁺]/[Mn²⁺]) = E₆ + 0,03 log([I₂]/[I⁻]²)

E₃ - E₆ = 0,03 logK^o AN: logK^o = (1,5 - 0,62)/0,03 = 0,88/0,03 = 29

K^o = 10²⁹ >> 1 donc la réaction est quantitative.

Remarque : on peut aussi utiliser Δ_rG^o = -nFE^o.



$$c_{1V} \quad n_{I_2} - c_{1V}/2$$

A l'équivalence: n_{I₂} - c_{1V}eq/2 = 0 d'où n_{I₂} = 0,001 * 20.10⁻³/2

n_{I₂} = 10⁻⁵ mol.

Etape 3 : $n(\text{Mn}^{3+}) = 2 n(\text{I}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Etape 2 : $n(\text{Mn}(\text{OH})_3) = n(\text{Mn}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Etape 1 : $n(\text{O}_2) = n(\text{Mn}(\text{OH})_3)/4 = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Concentration en O_2 : $c = n_{\text{O}_2}/V_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot 10^{-5}/50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$.