

## Exercice 1 :

1) Pour un édifice monochromique : m.o. = charge de l'édifice.

Ainsi, m.o. (Cr) = 0 dans Cr(s)

m.o. (Cr) = +II dans Cr<sup>2+</sup>

m.o. (Cr) = +III dans Cr<sup>3+</sup>.

2) L'oxygène est plus électro-négatif que le chrome donc m.o. (O) = -II dans ces deux espèces.

Or, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'édifice :

$$\rightarrow \text{m.o. (Cr)} + 4 \text{m.o. (O)} = -2 \text{ dans } \text{CrO}_4^{2-}$$

$$\text{Donc, m.o. (Cr)} = -2 + 8 = +\text{VI} \text{ dans } \text{CrO}_4^{2-}$$

$$\rightarrow 2 \text{m.o. (Cr)} + 7 \text{m.o. (O)} = -2 \text{ dans } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$\text{Donc, m.o. (Cr)} = \frac{-2 + 7 \times 2}{2} = +\text{VI} \text{ dans } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

| m.o. du chrome | Espèces   |
|----------------|---|
| 0              | Cr  |
| +II            | Cr <sup>2+</sup>  |
| +III           | Cr <sup>3+</sup>  |
| +VI            | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> / CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |

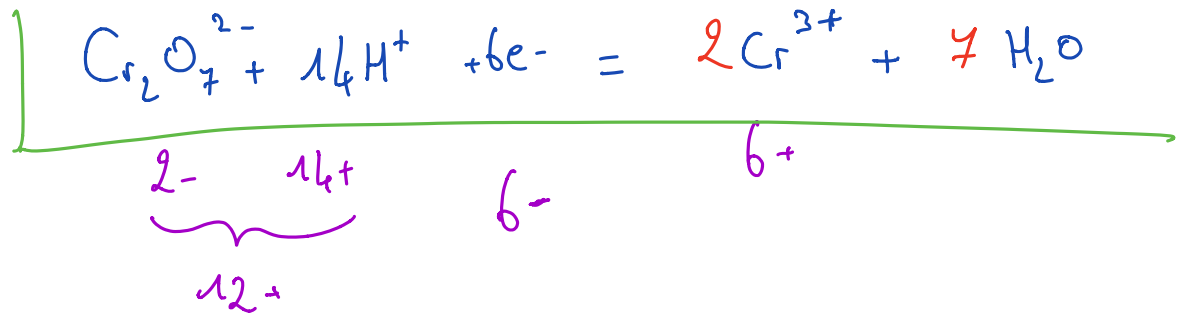
3) Le chrome est à un état d'oxydation différent dans le Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (+VI)

et le Cr<sup>3+</sup> (+III) donc ces deux espèces forment un couple rédox.

En effet, la transformation de Cr<sup>3+</sup> en Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> est due à une oxydation car le nombre d'oxydation du chrome ↑ durant la transformation.

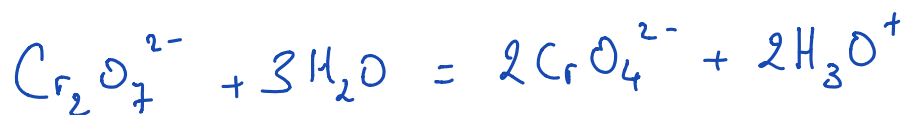
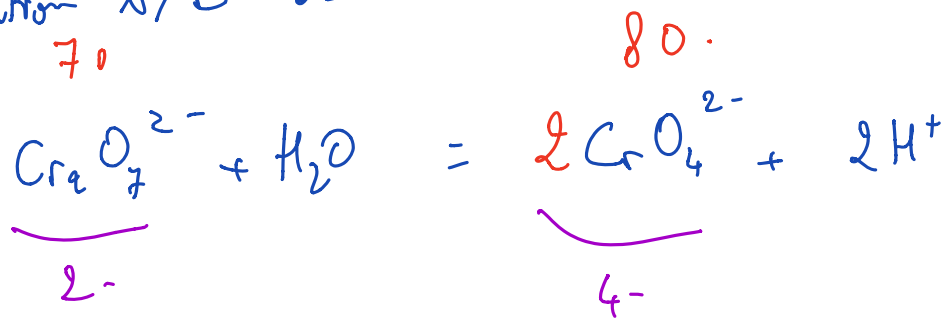
Donc,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'oxydant et  $\text{Cr}^{3+}$  est le réducteur.

↳ Couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

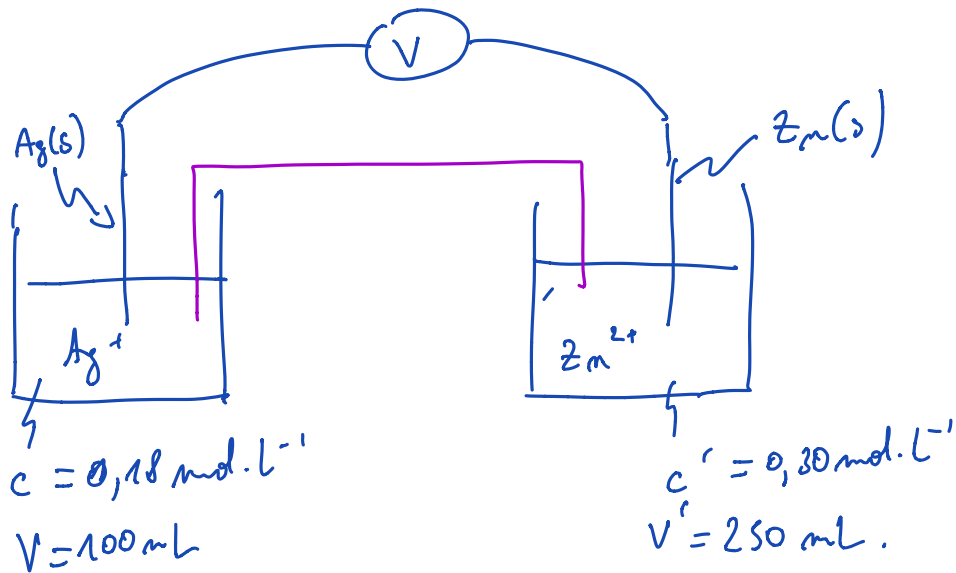


4) Le chrome est au même état d'oxydation dans ces deux espèces, elles ne peuvent donc pas former de couple redox.

La demi-équation A/B associée est :



## Exercice 2 :



1) f. é. m. > 0

↳ On la note  $e \rightarrow e = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

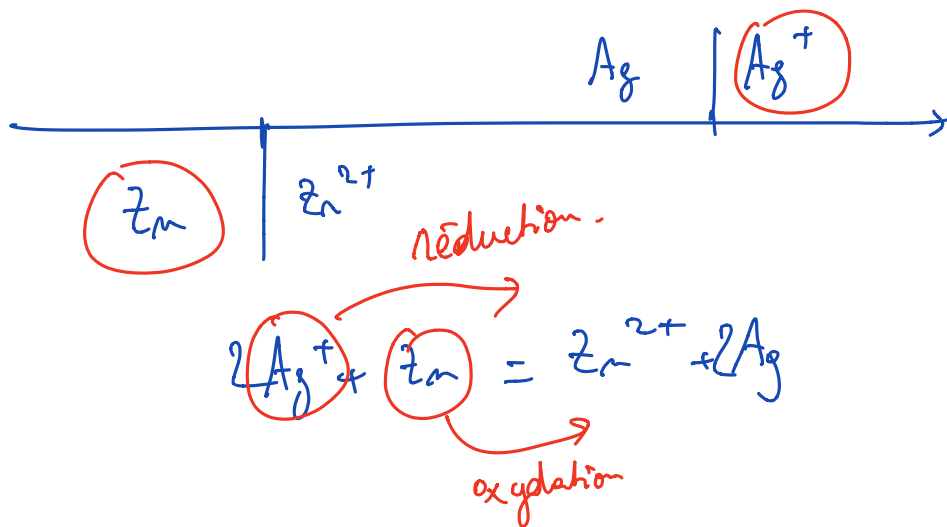
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{1} \Rightarrow E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,76 \text{ V}$$
$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \Rightarrow E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,78 \text{ V}$$

AN:  $e = 1,53 \text{ V}$

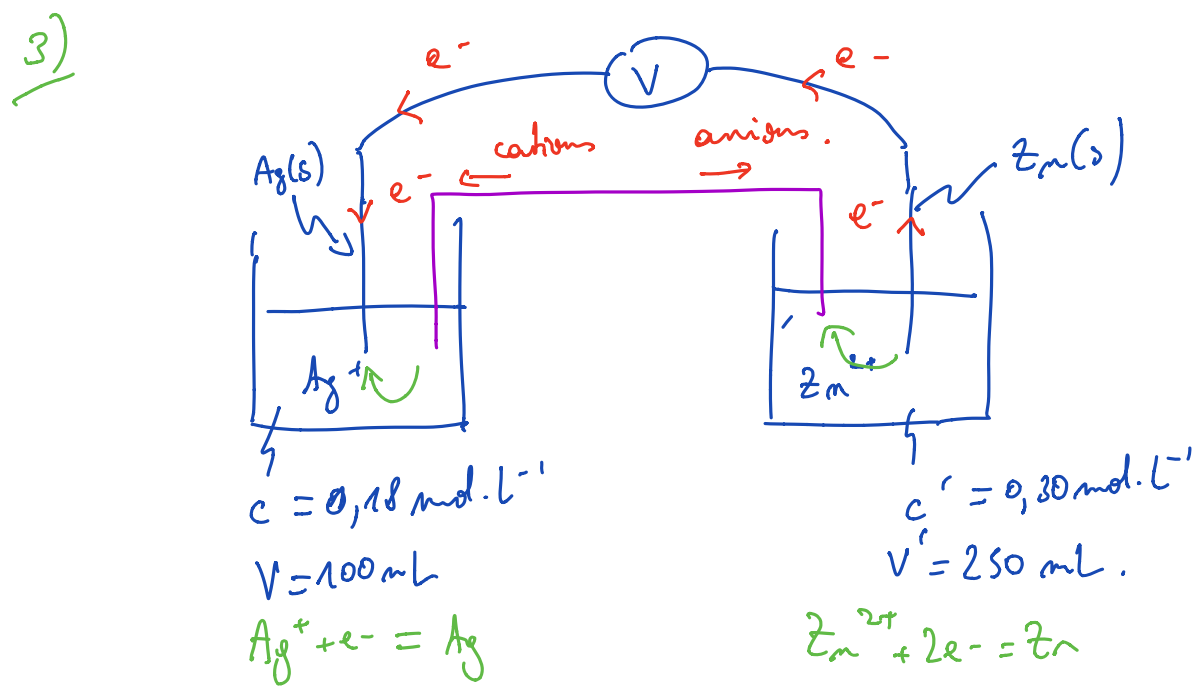
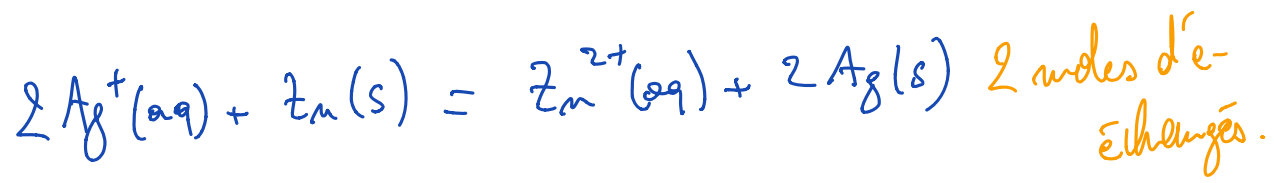
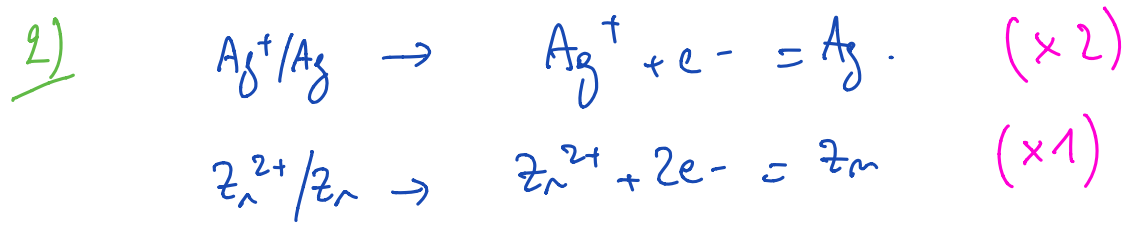
- Anode : lieu de l'oxydation.
- Cathode : lieu de la réduction.

$\text{I} \rightarrow e^- \rightarrow$  pot plus élevé : lieu de la consommation  $\rightarrow$  réduction donc  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  cathode.

$\text{II} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \rightarrow$  bas potentiel donc  $\text{Zn}$  est le réducteur  
 $\text{Ag}^+/\text{Ag} \rightarrow$  haut potentiel donc  $\text{Ag}^+$  est l'oxydant.



$\text{Ag}^+/\text{Ag} \rightarrow \text{réd} \rightarrow \text{cathode}$   
 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \rightarrow \text{oxy} \rightarrow \text{anode}$



4) Lorsque la pile est usée, la réaction de fonctionnement a atteint son équilibre

$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0.06}} (E^{\circ}(\overset{\text{Ox}}{\text{Ag}^+/\text{Ag}}) - E^{\circ}(\overset{\text{Red}}{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})) = 10^{53}$$

La réaction est donc quasi-totale.

\* Compos finale du système?

Les volumes ne sont pas les mêmes:

|    |                 |     |             |     |                       |     |              |
|----|-----------------|-----|-------------|-----|-----------------------|-----|--------------|
|    | $2\text{Ag}^+$  | $+$ | $\text{Zn}$ | $=$ | $\text{Zn}^{2+}$      | $+$ | $2\text{Ag}$ |
| EI | $cV$            |     | excès       |     | $c'V'$                |     | excès        |
| EF | $\varepsilon V$ |     | excès       |     | $c'V' + \frac{cV}{2}$ |     | excès        |

$\varepsilon$  est la concentration finale en ions argent, quasi-nulle car la réaction est quasi-totale.

$$m_{\text{Ag}} = \varepsilon V = cV - 2\xi_{\text{max}} \Rightarrow \xi_{\text{max}} = \frac{(c - \varepsilon)V}{2}$$

$$m_{\text{Zn}^{2+}} = c'V' + \xi_{\text{max}} = c'V' + \frac{(c - \varepsilon)V}{2} \approx c'V' + \frac{cV}{2}$$

La concentration finale en ions zinc vaut donc:  $[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{c'V' + \frac{cV}{2}}{V'}$

$$\text{AN: } [\text{Zn}^{2+}]_f = 0,34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après la loi d'action des masses :

$$K^0 = \frac{[Zn^{2+}]_f}{[Ag^+]_f^2} = \frac{[Zn^{2+}]_f}{\epsilon^2} \Rightarrow \epsilon = \sqrt{\frac{c'V' + \frac{cV}{2}}{K^0 V'}}$$

AN :  $[Ag^+]_f = \epsilon = 1,8 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Hyp de réaction totale est vérifiée.  
d'électricité

\* qté<sup>v</sup> débitée par le pic ? → Charge.

Chaque mole d' $Ag^+$  consommée correspond à une mole d'électrons consommés.

Or, on sait que une qté de matière cV d'ions  $Ag^+$  a été consommée, donc idem pour les électrons.

On sait que F<sup>0</sup> est la charge d'une mole d'électrons, donc :

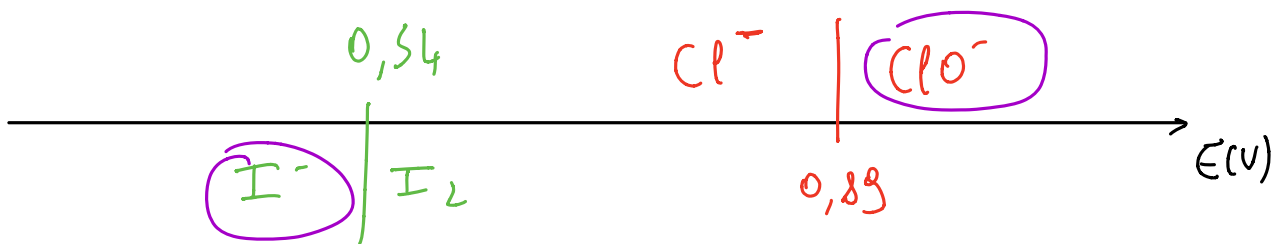
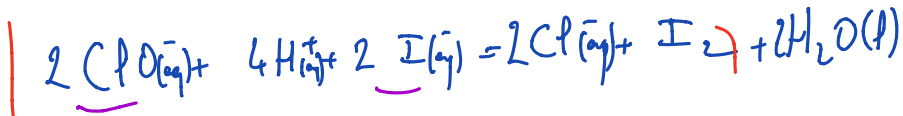
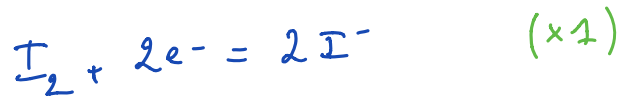
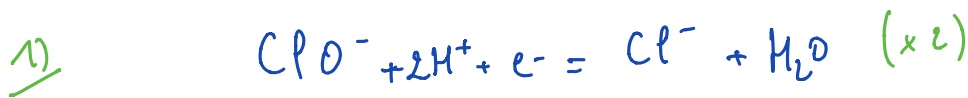
$$Q = cV \times F^0$$

AN :  $Q = 1,7 \times 10^4 \text{ C}$

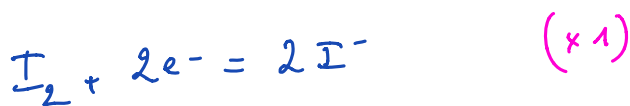
$$I = \frac{dQ}{dt} \Rightarrow I = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$F^0 = N_A \times e$$

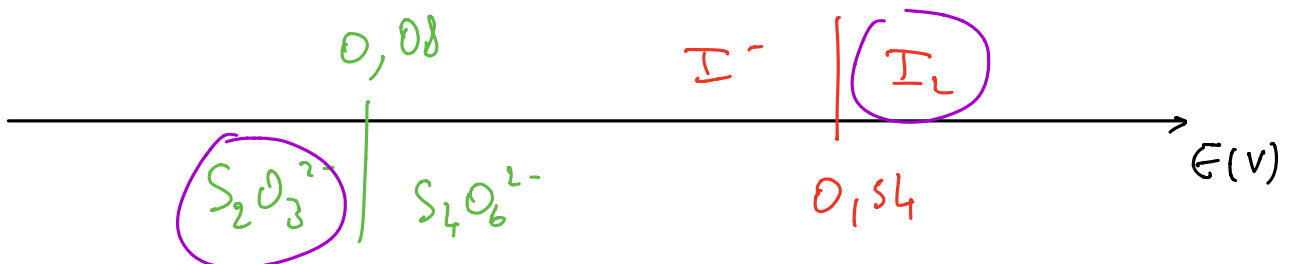
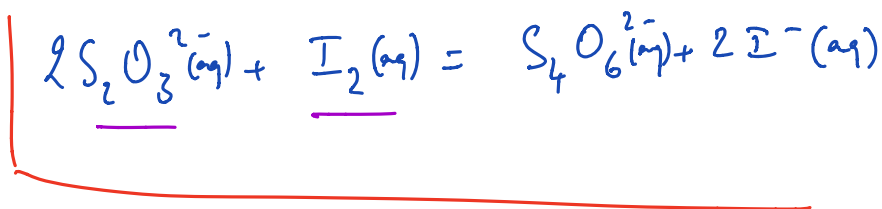
### Exercice 4 :



Espèces incompatibles → Réaction favorisée ds sens direct.



I<sub>2</sub> oxydant donc  
S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> réducteur.



Espèces incompatibles  $\rightarrow$  Réaction favorisée ds sens direct.

3)  $\rightarrow$  Sol mère :  $C_0$ .

$$\text{Sol fille : } C_f = \frac{C_0 V_0}{V_f}$$

$$\text{Donc, } \boxed{m_{i, \text{ClO}^-} = C_f \times V} \quad (1)$$

$\rightarrow$  Première réaction : totale :

$$\boxed{m_{f, \text{I}_2} = m_{i, \text{ClO}^-}} \quad (2)$$

$\rightarrow$  Deuxième réaction : dosage.

$$\text{À l'équivalence : } \frac{m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \text{ versé}}}{2} = m_{f, \text{I}_2}$$

$$\text{Donc, } \boxed{m_{f, \text{I}_2} = \frac{C \times V_{\text{eq}}}{2}} \quad (3)$$

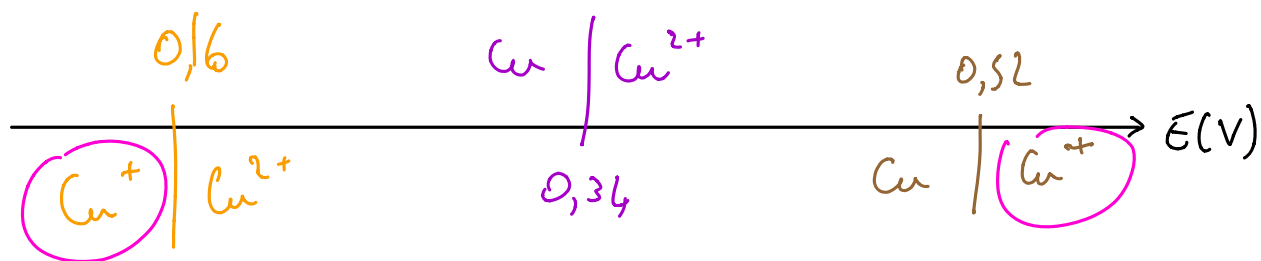
$$\rightarrow C_f \times V = \frac{C V_{\text{eq}}}{2} \Rightarrow \boxed{C_0 = \frac{C_f V_f}{V_0} = \frac{C V_{\text{eq}} V_f}{2 V_0 V}}$$

$$\underline{\text{AN}} : \boxed{C_0 = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}}$$



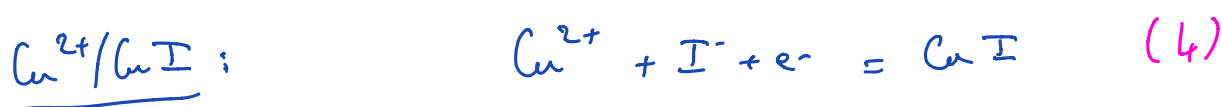
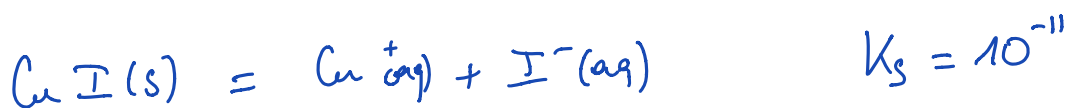
## Exercice 5

1)



Pas de zones communes +  $\Delta E^\circ > 0,2 \rightarrow$  Instable.

2)



⚠ Pas classique mais ça peut arriver. La méthode n'est plus si simple ...

$$3) \quad E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

$$\text{Or, } E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

associé à  $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$

Pour unité des potentiels en solution :

$$E_3^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$$

$$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{1} \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

associé à  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$

Pour unité des potentiels en solution :

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+][\text{I}^-][\text{Cu}^{2+}]}$$

Or, en supposant que  $\text{CuI}$  existe, on a :

$$K_s = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] \quad (\text{sinon rupture d'équilibre})$$

Donc,

$$E_3^0 = E_1^0 - 0,06 \text{ p}K_s$$

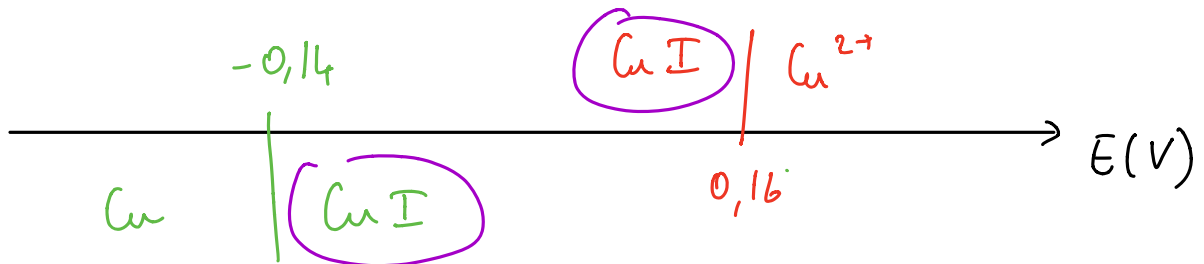
$$E_4^0 = E_2^0 + 0,06 \text{ p}K_s$$

AN :

$$E_3^0 = -0,14 \text{ V}$$

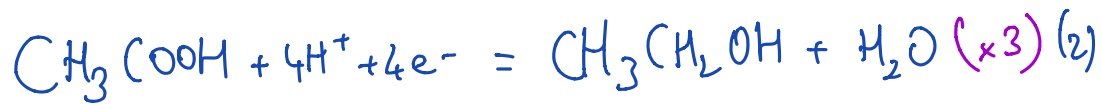
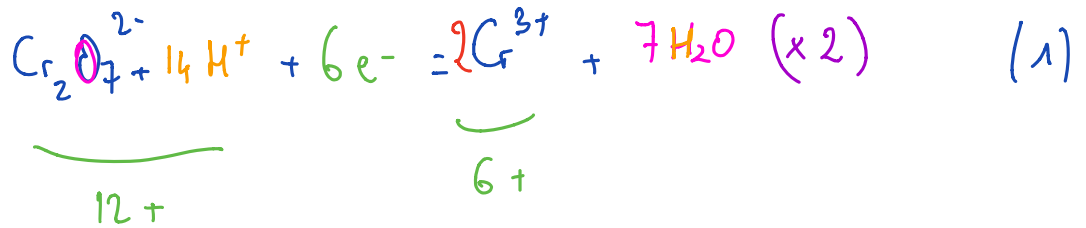
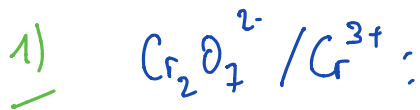
$$E_4^0 = 0,82 \text{ V}$$

4)

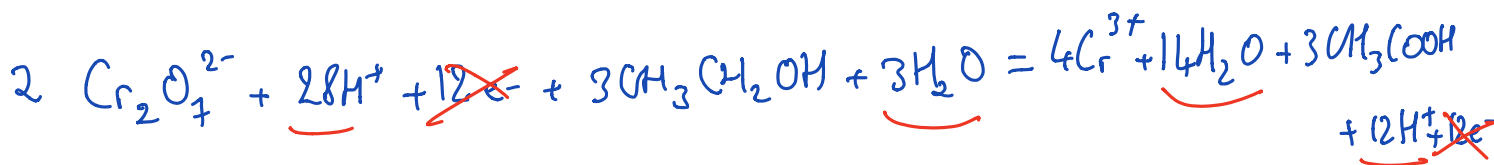


Domaines communs  $\rightarrow$  Stabilité du précipité donc du cuivre (I) par précipitation.

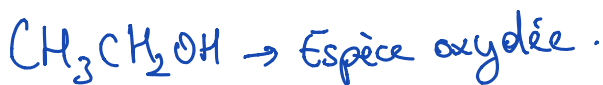
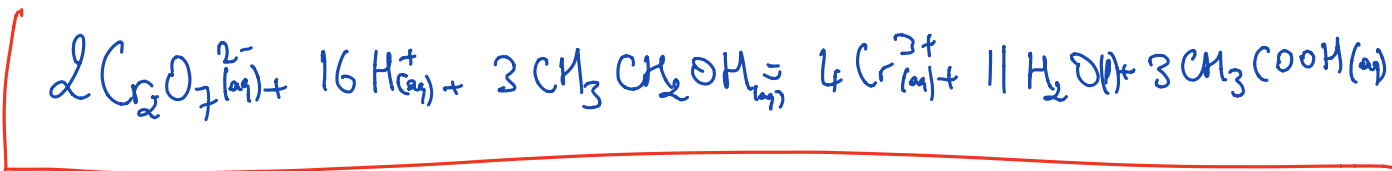
### Exercice 3



$2 \times (1) - 3 \times (2)$  :



12 moles  
d'électrons  
échangés



2) La transformation met en jeu un échange de 12 moles d'électrons, la constante d'équilibre peut ainsi s'écrire :

$$K^\circ = 10^{\frac{\overset{\text{ox}}{E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} - \overset{\text{Red}}{E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}}{0,06}} \times 12$$

AN:  $K^{\circ} = 10^{228}$

$K^{\circ} \gg 1$  donc la réaction est quasi-totale.

3) D'après l'énoncé,  $\tau_{\text{sang}} = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{sang}}$  étant la concentration massique en éthanol du sang.

Soit  $\tau_{\text{air}}$ , la concentration massique en éthanol de l'air.

D'après l'énoncé,  $\tau_{\text{air}} = \frac{\tau_{\text{sang}}}{2100}$

Or, la concentration massique de l'air expiré en éthanol  $c_{\text{air}}$  est liée à  $\tau_{\text{air}}$  par :

$$c_{\text{air}} = \frac{\tau_{\text{air}}}{M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}$$

Or,  $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2 \times M(\text{C}) + 6M(\text{H}) + M(\text{O}) \Rightarrow \text{AN: } M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Ainsi,  $c_{\text{air}} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4) Soit  $n_0$  la quantité de matière d'éthanol contenue dans 1L d'air expiré.

Il faut placer une quantité suffisante de dichromate de potassium avant le trait de jauge pour oxyder  $n_0$  moles d'éthanol.

On dresse un tableau d'avancement :

|    |   |   |                            |     |                               |                                   |   |
|----|---|---|----------------------------|-----|-------------------------------|-----------------------------------|---|
|    | $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ | $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$ | $16 \text{H}^+(\text{aq})$ | $=$ | $4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ | $11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $+ 3 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ |
| EI | $n_i$                                     | $n_0$   |                            |     |                               |                                   |   |
| EF | $n_i - 2x_f$                              | $n_0 - 3x_f$                                      |                            |     |                               |                                   |   |

avec  $m_i$  la quantité de matière initiale et ions dichromates avant le trait de jauge.

On souhaite placer les ions dichromate et l'éthanol en proportions stoechiométriques pour que la limite soit correctement définie :

$$m_i - 2g_{\text{Eg}} = 0 = m_o - 3g_{\text{Eg}}$$

Soit,  $g_{\text{Eg}} = \frac{m_i}{2} = \frac{m_o}{3}$  Donc,  $m_i = \frac{2m_o}{3}$

La masse  $m$  à placer avant le trait de jauge est donnée par :

$$m = m_i \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

or  $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2n(\text{K}) + 2n(\text{Cr}) + 7n(\text{O})$   
AN:  $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{294}{\text{g.mol}^{-1}}$

$\left( \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \right)$  donc 1 mole de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  donne 1 mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dissous.

Donc,  $m = 1,0 \text{ mg.}$