

Exercice 1 : La réaction du dosage d'un volume (v) de AgNO_3 ($C = 10^{-3} \text{ M}$) par KCl est donnée par l'équation suivante :



et la réaction du dosage du même volume (v) de KCl ($C = 10^{-3} \text{ M}$) par AgNO_3 est donnée par l'équation suivante :



1- Calculer la valeur initiale de la conductimétrie dans les deux cas.

2- Etablir les deux courbes de dosage conductimétrique dans les deux cas.

3- Expliquer les différentes étapes de l'évolution de la conductimétrie en indiquant la différence entre les deux allures dans les courbes établies.

Données: λ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) : $\text{K}^+ = 73.54$, $\text{Ag}^+ = 61.90$, $\text{Cl}^- = 76.39$, $\text{NO}_3^- = 71.50$

Exercice 2 :

A une masse $m = 12,7 \text{ g}$ de cuivre, on ajoute $V = 0,3 \text{ L}$ d'une solution d'acide nitrique ($C = 2 \text{ mol/L}$).

1- Quelles sont les deux couples (Ox/Red) mis en jeu

2- Quelles sont les quantités de matière initiale de chaque réactif?

3- Ecrire l'équation bilan en déduire qui est en excès et de combien?

4- Quels sont les concentrations finales des ions?

5- Vérifier que la solution est électriquement neutre.

6- Quels sont la masse et le volume de monoxyde d'azote formé ?

7- Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu ?

Données : ($\text{Cu} = 63,5$; $\text{H} = 1$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16 \text{ g/mol.}$), volume molaire = $22,4 \text{ L/mol}$.

Exercice 3 :

1. Soit une pile formée par une lame de zinc plongeant dans $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) de concentration $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (compartiment de gauche) et par une lame de fer plongeant dans $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate ferreux FeSO_4 de concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (compartiment de droite).

a. Faire le schéma de cette pile. Préciser la polarité des électrodes ainsi que le sens de déplacement des électrons et celui du courant en faisant l'hypothèse que sens réel et sens conventionnel coïncident.

b. Ecrire les demi-équations redox ayant lieu dans chaque demi-pile dans le sens conventionnel. Préciser pour chacune s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Préciser quelle est l'anode et quelle est la cathode.

c. Donner l'équation bilan d'oxydoréduction dont la pile est le siège.

d. Calculer le potentiel de chaque électrode. Le sens réel et le sens conventionnel coïncident-ils ?

e. Déterminer la différence de potentiel de la pile ΔE .

2. On laisse débiter cette pile dans le circuit décrit ci-dessus.

a. Etablir le tableau d'avancement précisant la quantité de matière des espèces en solution dans chaque compartiment en fonction de l'avancement x

b. Exprimer la différence de potentiel de la pile en fonction de x

c. Au bout d'une heure de fonctionnement, la masse de l'électrode de fer a augmenté de

56 mg . Calculer l'avancement x_1 de la réaction à cet instant. Puis déterminer la variation de masse de l'électrode de zinc. Calculer enfin la différence de potentiel à cet instant.

3. On laisse la pile débiter jusqu'à atteindre l'équilibre.

a. Quelle sera alors la différence de potentiel ?

b. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standards des couples mis en jeu. La calculer.

c. Compte tenu de la valeur trouvée ci-dessus, déterminer sans calcul la valeur de x lorsque la pile s'arrête de fonctionner ?

d. Calculer les concentrations dans chaque compartiment à ce moment-là.

Données à 25°C :

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$, $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g/mol}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. On prendra : $RT/F \cdot \ln x = 0,06 \log x$

Exercice n° 1

Dosage de AgNO_3 par KCl

à $t=0$: $\sigma_0 = (d_0 \cdot \text{Ag}^+ + d_0 \cdot \text{NO}_3^-) \cdot 10^{-3} =$
 $= (61,90 + 71,50) \cdot 10^{-3} =$

à $t < t_{\text{eq}}$: Disparition de n mols de Ag^+
 et remplacées par n mols de K^+ , or
 $d_0(\text{Ag}^+) = 61,90 < d_0(\text{K}^+) = 73,54$ donc
 σ augmente jusqu'à t_{eq} (formation de AgCl).

à $t = t_{\text{eq}}$: $\sigma = \sigma_{\text{NO}_3^-} + \sigma_{\text{K}^+}$

à $t > t_{\text{eq}}$: l'ajout de K^+ , $\text{Cl}^- \Rightarrow$
 σ augmente avec une pente différente

Dosage de KCl par AgNO_3

à $t=0$: $\sigma_0 = (d_0 \cdot \text{K}^+ + d_0 \cdot \text{Cl}^-) \cdot 10^{-3} =$
 $= (73,54 + 76,39) \cdot 10^{-3}$

à $t < t_{\text{eq}}$: Disparition de n mols de Cl^- remplacées par
 n mols de NO_3^- or $d_0(\text{K}^+) > d_0(\text{NO}_3^-) \Rightarrow$ donc
 $73,54 > 71,5$

σ diminue jusqu'à t_{eq} (formation de $\text{AgCl}_{(s)}$)

à $t = t_{\text{eq}}$: formation de $\text{AgCl}_{(s)} \Rightarrow$

$\sigma = \sigma_{\text{NO}_3^-} + \sigma_{\text{K}^+}$

à $t > t_{\text{eq}}$: Ajout de NO_3^- , Ag^+ donc σ augmente
 avec une pente différente



Exercice 2 :

Une réaction naturelle a lieu entre les réducteurs les plus forts Cu et l'oxydant le plus fort NO_3^-

couples en présence: $\text{NO}_3^- / \text{NO}$, $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

3. $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-)$ oxidation

2. $(\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O})$ reduction

Equation bilan: $2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 3\text{Cu} \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$

$n(\text{mol})$ Cu H_2O^+ Cu^{2+} NO_3^- NO
 $t=0$ 12,7/63,5 0,3x2 0 0,3x2 0
 $= 0,2$ $= 0,6$ $= 0$ $= 0,6$ $= 0$

Req: 0,2 = 0,2 0,6 = 0,553 0,2 = 0,6 - 0,133 0,133
 $= 0$ $= 0,067$ $= 0,467$ $= 0,133$

les ions présents

Concentration mol/l

con H_2O^+ con Cu^{2+} con NO_3^-
 $0,067$ $0,2$ $0,467$
 $0,3$ $0,3$ $0,3$

Pour que la solution soit électriquement neutre:

$2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{H}_2\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-]$
 $2 \cdot 0,067 + 0,223 = 1,556$ donc c'est vérifié

-La masse et le volume de monoxyde d'azote formé:

$0,133 \cdot 22,4 = 2,98 \text{ L}$ et $m = n \cdot M = 0,133 \cdot 30 = 4 \text{ g}$

-Quantité d'électricité mise en jeu

Cu s'oxyde et donne $\text{Cu}^{2+} + 2$ électrons

la quantité de matière d'électrons (mol) est deux fois plus grande que celle de cuivre ayant réagi

$2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol}$

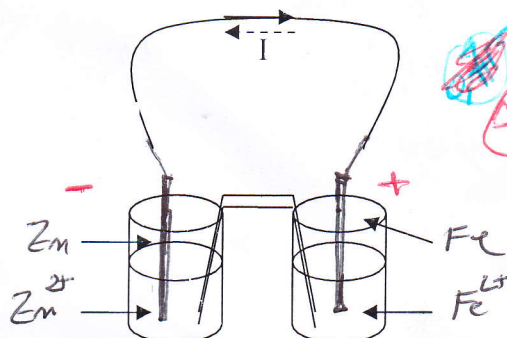
la charge d'une mole d'électrons est 96500 coulombs ou 1 faraday

$96500 \cdot 0,4 = 38600 \text{ C}$

Exercice 3 :

e-

-le schéma de la pile



$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$: réduction ; cathode

$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$: oxydation ; anode

Exercice 1 : La réaction du dosage d'un volume (v) de AgNO_3 ($C = 10^{-3} \text{ M}$) par KCl est donnée par l'équation suivante :



et la réaction du dosage du même volume (v) de KCl ($C = 10^{-3} \text{ M}$) par AgNO_3 est donnée par l'équation suivante :



1- Calculer la valeur initiale de la conductimétrie dans les deux cas.

2- Etablir les deux courbes de dosage conductimétrique dans les deux cas.

3- Expliquer les différentes étapes de l'évolution de la conductimétrie en indiquant la différence entre les deux allures dans les courbes établies.

Données: λ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) : $\text{K}^+ = 73.54$, $\text{Ag}^+ = 61.90$, $\text{Cl}^- = 76.39$, $\text{NO}_3^- = 71.50$

Exercice 2 :

A une masse $m = 12,7 \text{ g}$ de cuivre, on ajoute $V = 0,3 \text{ L}$ d'une solution d'acide nitrique ($C = 2 \text{ mol/L}$).

1- Quelles sont les deux couples (Ox/Red) mis en jeu

2- Quelles sont les quantités de matière initiale de chaque réactif?

3- Ecrire l'équation bilan en déduire qui est en excès et de combien?

4- Quels sont les concentrations finales des ions?

5- Vérifier que la solution est électriquement neutre.

6- Quels sont la masse et le volume de monoxyde d'azote formé ?

7- Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu ?

Données : ($\text{Cu} = 63,5$; $\text{H} = 1$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$), volume molaire = $22,4 \text{ L/mol}$.

Exercice 3 :

1. Soit une pile formée par une lame de zinc plongeant dans $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) de concentration $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (compartiment de gauche) et par une lame de fer plongeant dans $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate ferreux FeSO_4 de concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (compartiment de droite).

a. Faire le schéma de cette pile. Préciser la polarité des électrodes ainsi que le sens de déplacement des électrons et celui du courant en faisant l'hypothèse que sens réel et sens conventionnel coïncident.

b. Ecrire les demi-équations redox ayant lieu dans chaque demi-pile dans le sens conventionnel. Préciser pour chacune s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Préciser quelle est l'anode et quelle est la cathode.

c. Donner l'équation bilan d'oxydoréduction dont la pile est le siège.

d. Calculer le potentiel de chaque électrode. Le sens réel et le sens conventionnel coïncident-ils ?

e. Déterminer la différence de potentiel de la pile ΔE .

2. On laisse débiter cette pile dans le circuit décrit ci-dessus.

a. Etablir le tableau d'avancement précisant la quantité de matière des espèces en solution dans chaque compartiment en fonction de l'avancement x

b. Exprimer la différence de potentiel de la pile en fonction de x

c. Au bout d'une heure de fonctionnement, la masse de l'électrode de fer a augmenté de 56 mg . Calculer l'avancement x_1 de la réaction à cet instant. Puis déterminer la variation de masse de l'électrode de zinc. Calculer enfin la différence de potentiel à cet instant.

3. On laisse la pile débiter jusqu'à atteindre l'équilibre.

a. Quelle sera alors la différence de potentiel ?

b. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standards des couples mis en jeu. La calculer.

c. Compte tenu de la valeur trouvée ci-dessus, déterminer sans calcul la valeur de x lorsque la pile s'arrête de fonctionner ?

d. Calculer les concentrations dans chaque compartiment à ce moment-là.

Données à 25°C :

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$, $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g/mol}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. On prendra : $RT/F \ln x = 0,06 \log x$

l'équation bilan d'oxydoréduction dont la pile est le siège : $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

-le potentiel de chaque électrode. Le sens réel et le sens conventionnel coïncident-ils ?

$$E^+ = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + 0,03 \cdot (-1) = -0,47 \text{ V}$$

$$E^- = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \cdot (-0,7) = -0,78 \text{ V}$$

$E^- < E^+$ donc sens réel et conventionnel coïncident

-Déterminer la différence de potentiel de la pile ΔE .

$$\Delta E = -0,47 - (-0,78) = 0,31 \text{ V}$$

-On laisse débiter cette pile dans le circuit décrit ci-dessus.

	$\text{Fe}^{2+} +$	$\text{Zn} =$	$\text{Zn}^{2+} +$	Fe
Initial	2 mmol	excès	4 mmol	excès
	2-x		4+x	

-Exprimer la différence de potentiel de la pile en fonction de x

$$\Delta E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0,03) \cdot \log\left[\frac{(2-x)}{(4+x)}\right]$$

-Au bout d'une heure de fonctionnement,

$$\begin{aligned} x &= 56/56 = 1 \text{ mmol} \\ \text{donc } \Delta m_{\text{Zn}} &= -65 \text{ mg} \\ \Delta E &= 0,32 + 0,03 \cdot \log[1/5] = 0,32 - 0,02 = 0,30 \text{ V} \end{aligned}$$

-On laisse la pile débiter jusqu'à atteindre l'équilibre.

$$\Delta E_{\text{eq}} = 0 \text{ V} = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - (0,03) \cdot \log K$$

$$\text{Soit } K = 10^{(\Delta E^\circ/0,03)}$$

$$K = 10^{0,32/0,03} = 10^{10,7}$$

-Compte tenu de la valeur trouvée ci-dessus, déterminer sans calcul la valeur de x lorsque la pile s'arrête de fonctionner

$K = 10^{10,7}$ donc Réaction quasi-totale : on consomme presque complètement Fe^{2+}

Donc $x = x_{\text{max}} = 2 \text{ mmol}$

-Calculer les concentrations dans chaque compartiment à ce moment là.

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,3 \text{ mol/L et } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]/K = 0,3 \cdot 10^{-10,7}$$

$$\begin{aligned} &= 6 \text{ mmol/L} \\ &= 0,3 \text{ mol/L} \end{aligned}$$