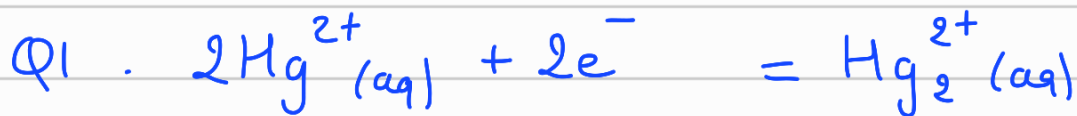


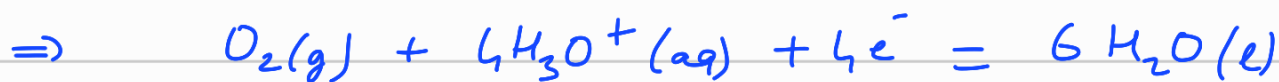
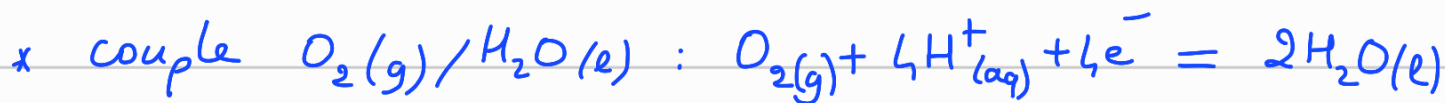
DS7 chimie - correction

Exercice 1 :



Q2 a) * couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$:

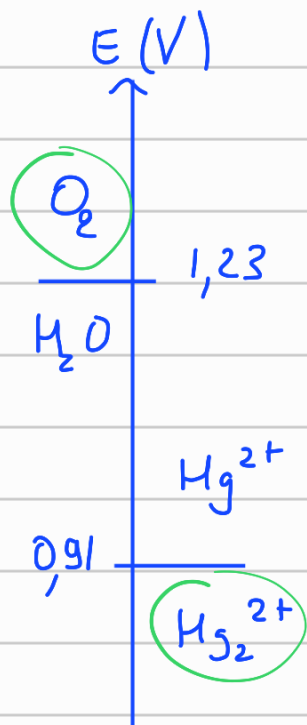
$$E_1 = E_1^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]c^\circ}$$



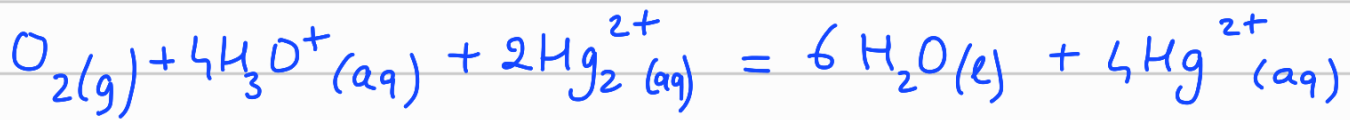
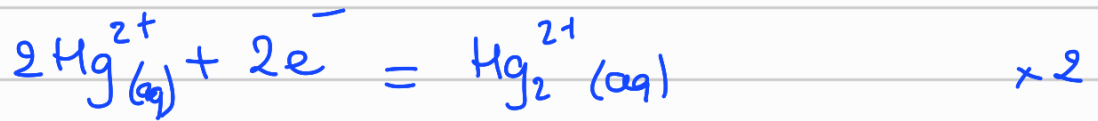
$$E_2 = E_2^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(\text{O}_2)/P^\circ \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{c^{0,4}}$$

b) $E_{1, \text{frontière}} = 0,91 + 0,03 \log 1 = \underline{0,91 \text{ V}}$

$E_{2, \text{frontière}} = 1,23 + 0,015 \log (1 \cdot 10^{-5}) = \underline{1,23 \text{ V}}$



les domaines de prédominance de $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ sont nettement disjoints \Rightarrow les 2 espèces réagissent : O_2 est réduit en H_2O et Hg_2^{2+} est oxydé en Hg^{2+} .



$$K^{\circ} = \frac{([Hg^{2+}]_{aq}/c^{\circ})^4}{P(O_2)/P^{\circ} ([H_3O^+]/c^{\circ})^4 ([Hg_2^{2+}]/c^{\circ})^2} = \frac{([Hg^{2+}]/c^{\circ})^4}{([Hg_2^{2+}]/c^{\circ})^2 P(O_2)/P^{\circ} \left(\frac{[H_3O^+]}{c^{\circ}}\right)^4}$$

avec

$$E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]c^{\circ}} = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(O_2)/P^{\circ} \cdot [H_3O^+]^4}{c^{\circ}}$$

$$E_1^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \frac{[Hg^{2+}]^4}{[Hg_2^{2+}]^2 c^{\circ 2}} = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(O_2)/P^{\circ} [H_3O^+]^4}{c^{\circ 4}}$$

$$\Rightarrow \frac{0,06}{4} \log(K^{\circ}) = E_2^{\circ} - E_1^{\circ}$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{4}{0,06} (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})}$$

(d'émou pas demandée)

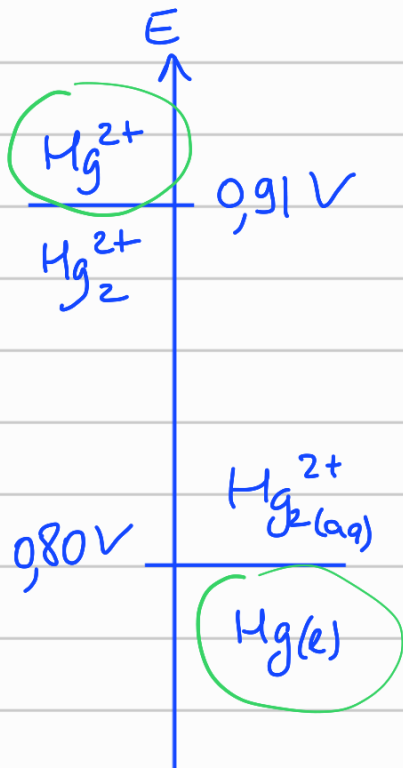
$$AN: K^{\circ} = 10^{\frac{4}{0,06} (1,23 - 0,91)} = 10^{21,3} \gg 10^3$$

On peut donc considérer que cette réaction est totale.



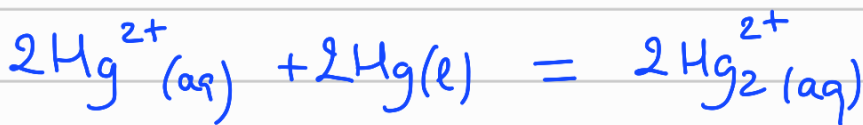
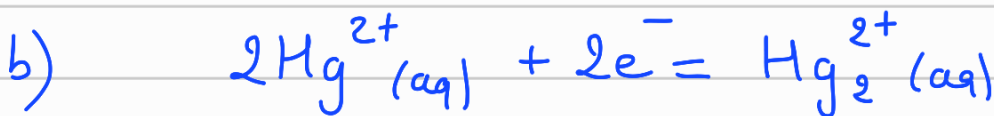
$$E_3 = E_3^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]}{c^{\circ}}$$

AN: $E_3 = \underline{0,80 V}$



les domaines de prédominance de Hg^{2+} et Hg sont disjoints donc ces 2 espèces vont réagir entre elles pour former Hg_2^{2+} .

→ réaction de médiamutation.



$$K^{\circ} = \frac{[Hg_2^{2+}]_{eq}}{[Hg^{2+}]_{eq}}$$

avec

$$E = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]_{eq}}{[Hg_2^{2+}]_{eq} c^{\circ}} = E_3^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]_{eq}}{c^{\circ}}$$

$$\Rightarrow E_1^{\circ} - E_3^{\circ} = \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]^2} = 0,06 \log K^{\circ}$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{E_1^{\circ} - E_3^{\circ}}{0,06}}$$

$$\text{AN: } K^{\circ} = 10^{\frac{0,991 - 0,80}{0,06}} = 10^{1,83} \approx 68$$

K° n'est ni très supérieur à 10^3 , ni très inférieur à 10^{-3} donc les 4 espèces seront en équilibre (écart des $E^{\circ} < 0,2 \text{ V}$), la réaction ne peut pas être considérée comme totale.

Elle est cependant déplacée dans le sens direct donc il y a bien régénération des ions Hg_2^{2+} .

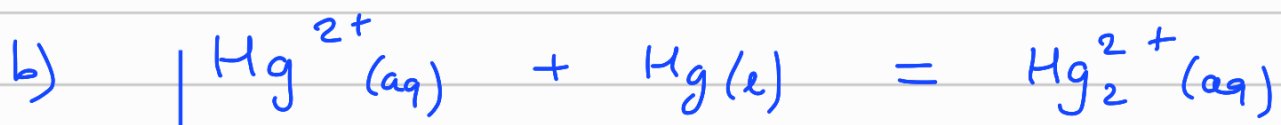
Q4. Tableau d'avancement pour 1L :

	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$					
EI	c_i	excès	C	excès	0	
EF	0	excès	$C'' = C - 2x$	excès	$C' = 4x$	

$$\text{à l'état final: } [\text{Hg}_2^{2+}] = C - 4x \Rightarrow 2x = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{2}$$

$$\Rightarrow C'' = [\text{Hg}_2^{2+}]_f = C - \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{2}$$

$$\text{AN: } C'' = 0,1 - \frac{0,02}{2} = \underline{\underline{0,09 \text{ mol.L}^{-1}}}$$



ET	c'	excès	c''
EF	$c' - x$	excès	$c'' + x$

$$K^\circ = \frac{c'' + x}{c' - x} \Rightarrow K^\circ c' - K^\circ x = c'' + x$$

$$\Rightarrow x(1 + K^\circ) = K^\circ c' - c''$$

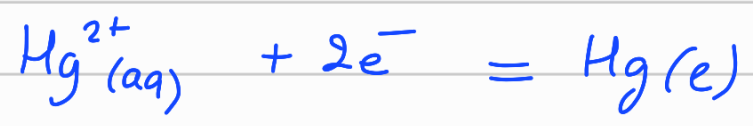
$$x = \frac{K^\circ c' - c''}{1 + K^\circ}$$

$$\text{AN: } x = \frac{68.0,02 - 0,09}{1 + 68} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Hg}^{2+}]_f = 0,02 - 1,84 \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

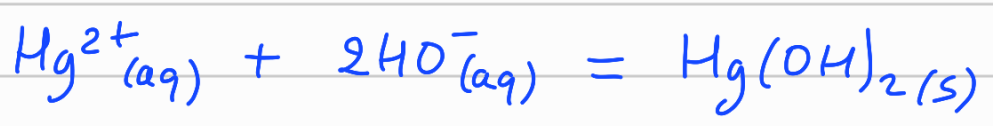
c) On a éliminés $1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sur $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ initialement présents: soit 92%.

Q5 a) couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{s})$:



$$E_h = E_h^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{c^\circ}$$

Or on a l'équilibre de précipitation :

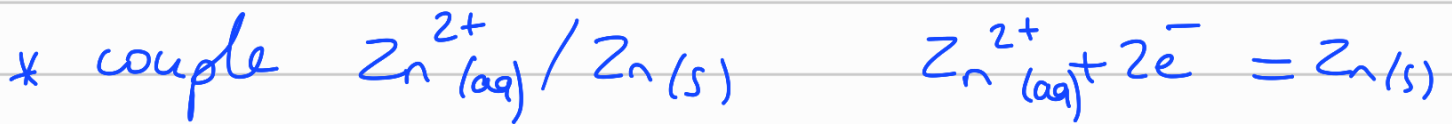


$$K_{S_1} = \frac{[Hg^{2+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^2}{c^{o3}} \Rightarrow \frac{[Hg^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{S_1} \cdot c^{o2}}{[HO^-]^2}$$

$$E_4 = E_4^o + 0,03 \left(\log K_{S_1} - \log \frac{[HO^-]^2}{c^{o2}} \right)$$

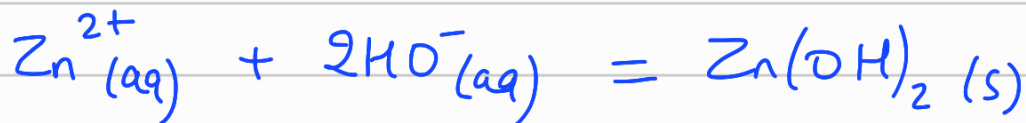
$$= E_4^o + 0,03 \log K_{S_1} - 0,03 \cdot \log \left(\frac{K_e \cdot c^o}{[H_3O^+]} \right)^2$$

$$E_4 = E_4^o + 0,03 \log K_{S_1} - 0,06 \log K_e - 0,06 \text{ pH}$$



$$E_5 = E_5^o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{c^o}$$

avec l'équilibre de précipitation :



$$K_{S_2} = \frac{[Zn^{2+}]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}^2}{c^{o3}}$$

$$\Rightarrow \frac{[Zn^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{S_2} \cdot c^{o2}}{[HO^-]_{eq}^2}$$

$$\Rightarrow E_5 = E_5^o + 0,03 \log \left(K_{S_2} c^{o2} / [HO^-]_{eq}^2 \right)$$

$$E_5 = E_5^o + 0,03 \log K_{S_2} + 0,06 \log \frac{c^o}{[HO^-]_{eq}}$$

$$E_5 = E_5^\circ + 0,03 \log K_{S_2} + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_e \cdot c^\circ}$$

$$E_5 = E_5^\circ + 0,03 \log K_{S_2} - 0,06 \log K_e - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_4 = 0,85 + 0,03 \log(2,36 \cdot 10^{-26}) - 0,06 \log \cdot 10^{-14} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_4 = 0,921 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_5 = -0,76 + 0,03 \log(7,08 \cdot 10^{-18}) - 0,06 \cdot (-14) - 0,06 \text{ pH}$$

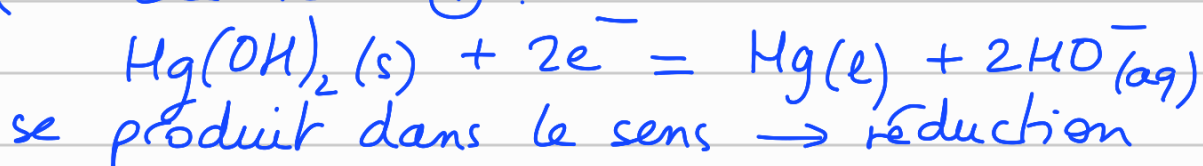
$$E_5 = -0,434 - 0,06 \text{ pH}$$

c) Quel que soit le pH $E_4 > E_5$ donc la demi-pile au mercure ① est l'électrode positive, et l'électrode négative est l'électrode au zinc ②

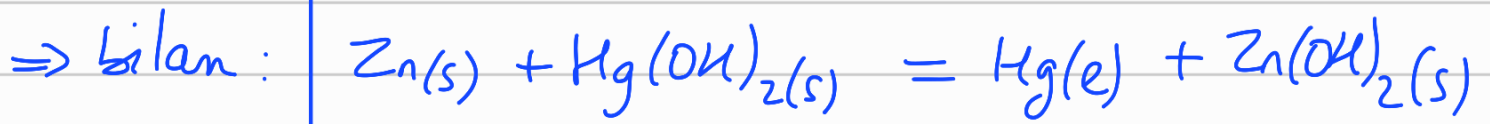
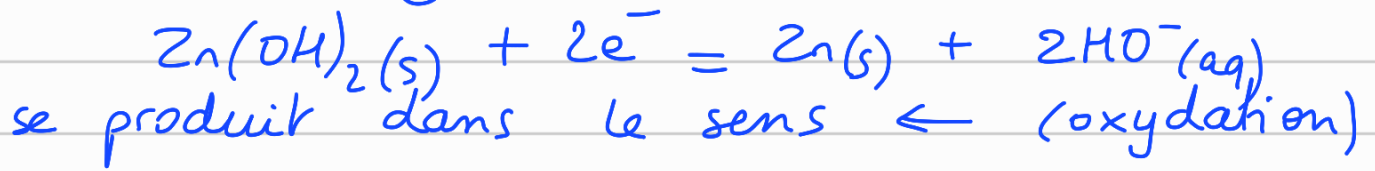
$$f_{em} = E_4 - E_5 = 0,921 + 0,434 = \underline{1,36V}$$

La f_{em} est indépendante de $[H_3O^+]$ donc elle ne dépend pas de la concentration de l'électrolyte.

Q6 Electrode ① :



Electrode ② :



Electrode ① pôle \oplus : gain d'électrons
 \Rightarrow cathode = réduction

Electrode ② pôle \ominus : perte d'électrons
 \Rightarrow anode = oxydation

$$Q \neq I = \frac{dq}{dt} \Rightarrow Q = \int dq = I \int dt = I \times \Delta t$$

car $I = \frac{dQ}{dt}$

AN : $Q = 2.3600 = 7200 \text{ C}$
(quantité d'électricité fournie)

il faut $n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{e \cdot N_A} = \frac{Q}{F}$

Et chaque Hg(OH)_2 capte 2e^-

$$\Rightarrow n(\text{Hg(OH)}_2) = \frac{n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{Q}{2F}$$

$$m = \frac{Q}{2F} \times M(\text{Hg(OH)}_2)$$

$$m = \frac{7200}{96500 \cdot 2} \times (200,6 + 32 + 2) = \underline{\underline{8,75 \text{ g}}}$$

