

Réactions Chimiques

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_s = -\log K_s$$

$$pK = -\log K$$

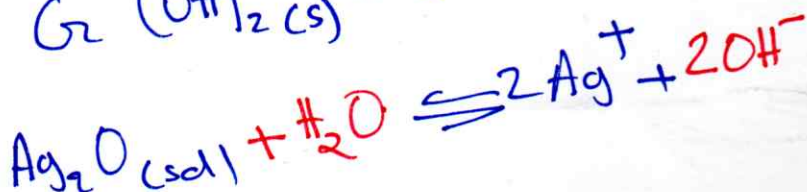
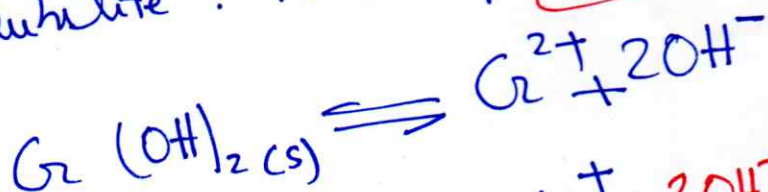
$$pCl = -\log[Cl^-]$$

$$pAg = -\log[Ag^+]$$

K_a : cste d'acidité du compl. acide/Base.

↓
échange de H^+ !
acide $\rightleftharpoons$ Base + H^+

K_s : produit de solubilité : R^o de précipitation



sel $\rightleftharpoons$ ses ions

R° chimique



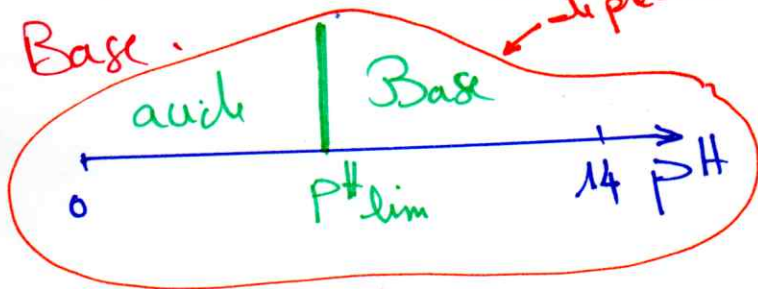
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K!$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i$$

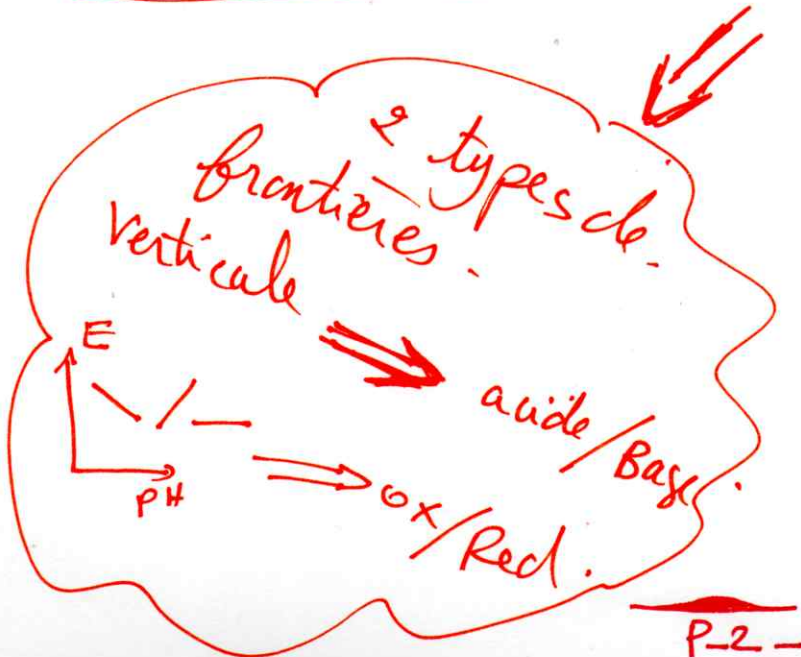
$$= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

couple acide/Base.

Frontière Verticale qui
sépare l'acide et la
Base.



2 types de
frontières.



Demi-équation:



$$\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ_{ox/Red}!$$

$$\Delta_r G = -n F E_{ox/Red}$$

$$E_{ox/Red} = E^\circ_{ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

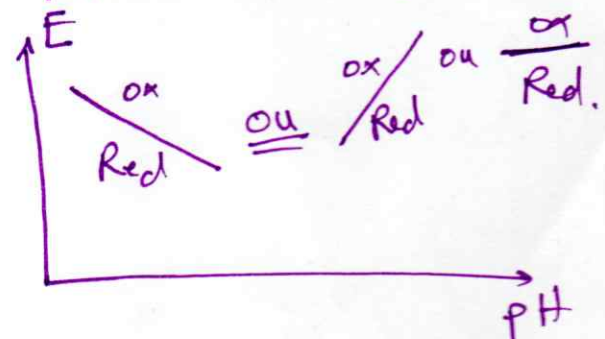
on donne:

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0.06 \log x.$$

$$E_{ox/Red} = E^\circ_{ox/Red} + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

ox/Red.
nbre d'oxy $\neq$.

Frontière $\Rightarrow E = f(pH)$



on donne :

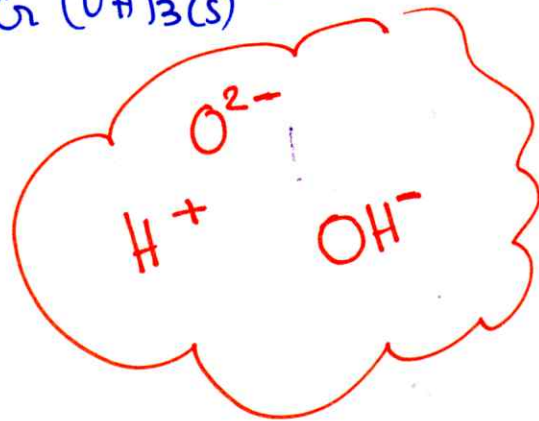
$$K_a (Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}) = \dots$$

$$K_s (Cr(OH)_3(s))$$

β : cste de dissolution de $Cr(OH)_3(s)$ dans milieu Basique en $Cr(OH)_4^-$.

$$E^\circ_{Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}}$$

$$E^\circ_{Cr^{3+} / Cr}$$



entités	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	CrO_4^{2-}	$Cr_{(sd)}$	$Cr(OH)_{3(sd)}$	$Cr(OH)_4^-$	Cr^{2+}
n.o	+VI ↑ $2x-14=-2$	+III	+VI $x-8=-2$	0	+III $x-3=0$	+III $x-4=-1$	+II

on donne * $C_{tra} =$ la Σ de ttes les $[]$ des espèces dissoutes en élément Cr.

* à la frontière on a égalité des $[]$ des espèces dissoutes en élément Cr.

2ème Convention : * $C_{tra} =$ la Σ des $[]$ des espèces dissoutes
 $C_{tra} = [Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}]$
 * à la frontière on a égalité des $[]$.
 $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}]$

Déterminer la frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-}

+VI

+VI

l'union
 $\text{R}_a \rightleftharpoons$ (équilibre avec
 H^+).

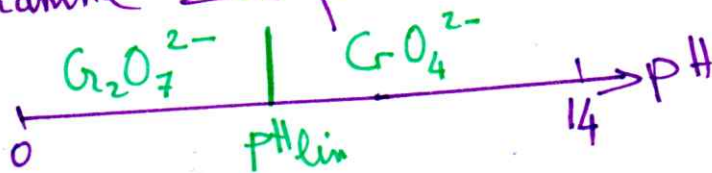
nombre d'oxy. $\Rightarrow$
 couple acide/Bas.
 frontière Vertical



① H_2O

② H^+

Diagramme de prédominance.



$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$[\text{H}^+]^2_{\text{lim}} = K_a \frac{C_{\text{tra}}/4}{C_{\text{tra}}/4}$$

$$\log [\text{H}^+]^2_{\text{lim}} = \log K_a - \log C_{\text{tra}}$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_{\text{tra}})$$

$$C_{\text{tra}} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

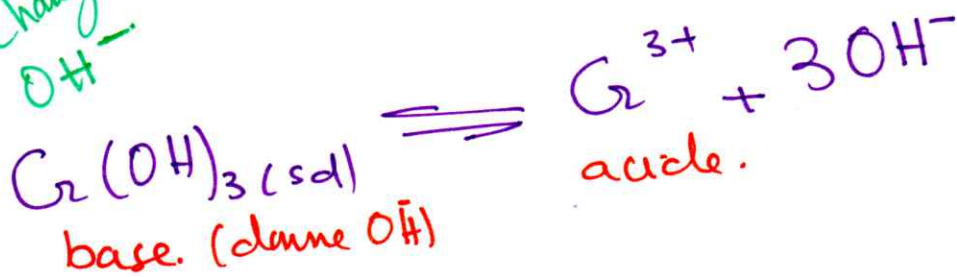
$$2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$$

① Déterminer la frontière entre $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ et Cr^{3+} ?

échange de donnée: K_s
 OH^- ← d'où
 couple acide / Base.



$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{OH}^-]_{\text{lim}}^3$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_{\text{lim}}^3 = \frac{K_s}{C_{\text{tra}}} \Rightarrow 3 \log [\text{OH}^-] = \log K_s - \log C_{\text{tra}}$$

$C_{\text{tra}} = [\text{Cr}^{3+}]$

$$\text{pOH} = \frac{1}{3} (\text{p}K_s + \log C_{\text{tra}})$$

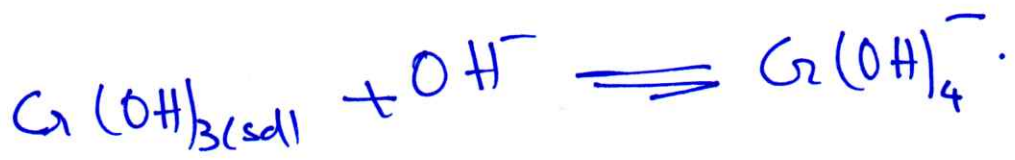
$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\text{p}K_s + \log C_{\text{tra}})$$

② Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

⇒ couple acide / base

donnée f : (en milieu basique OH^-).

on a dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ en milieu Basic.
 OH^-



$$\beta = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]_{\text{lin}}} \quad / \quad C_{\text{tra}} = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

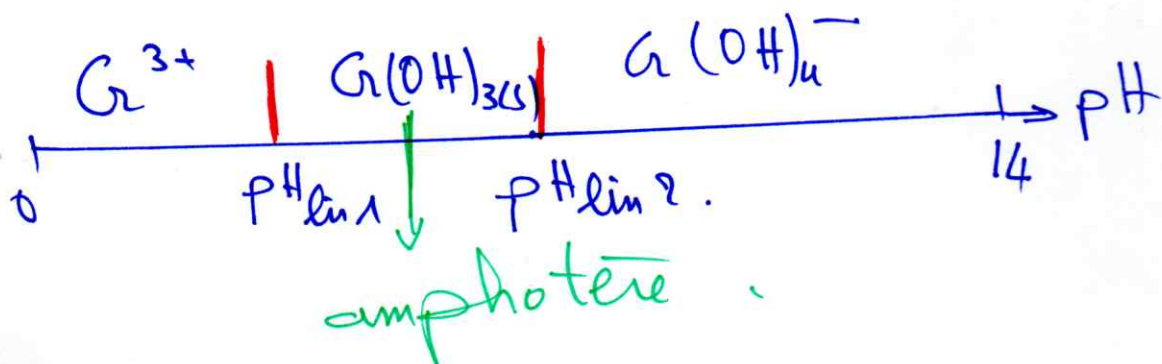
$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_{\text{lin}} = \frac{C_{\text{tra}}}{\beta} \Rightarrow \log[\text{OH}^-]_{\text{lin}} = \log C_{\text{tra}} - \log \beta$$

$$\Rightarrow \text{pOH}_{\text{lin}} = \log \beta + \log C_{\text{tra}}$$

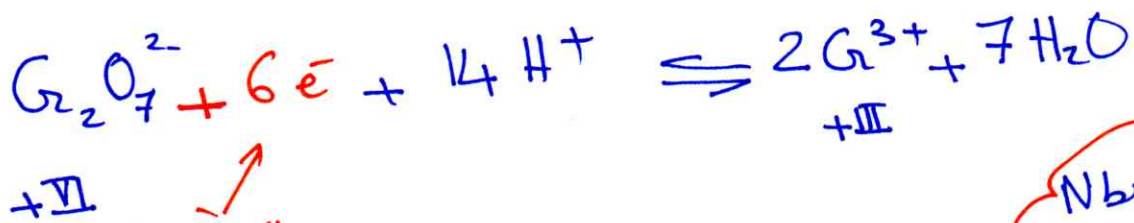
$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lin 2}} = \text{pK}_e - (\log \beta + \log C_{\text{tra}})$$

Tracer le diagramme de prédominance
 de $\text{Cr} (+\text{III})$.

pour $\text{Cr} (+\text{IV})$, on a 3 entités
 Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$



Déterminer la frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+}



1^{re} étape.

2^{de} étape (+) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ pas d'équilibre l'oxygène.

Nbre d'échange!

$$= (6-3) \times 2$$

car on a 2 Cr.

3^{de} étape + H^+

couple ox/red

Frontière est $E = f(\text{pH})$

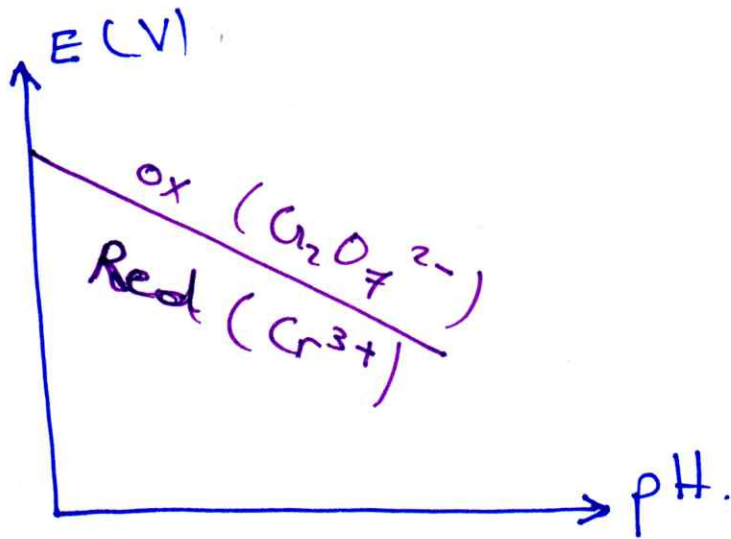
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\begin{cases} C_{\text{tra}} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] \\ 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4} \\ [\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \end{cases}$$

$$E_1 = E_1^0 + 0,01 \log \frac{C_{\text{tra}}/4}{C_{\text{tra}}/2} + 0,14 \log [\text{H}^+] \quad \leftarrow -\text{pH}$$

$$E_1 = E_1^0 - 0,01 \log C_{\text{tra}} - 0,14 \text{pH} \quad (\text{VI})$$

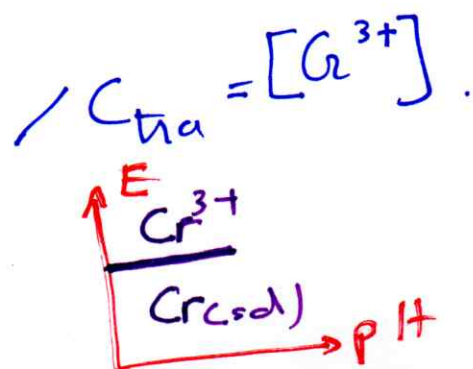


* Déterminer la Frontière entre Cr^{3+}_{+III} et Cr(s)_0
 couple $\text{ox/Red} \rightarrow \underline{\underline{E}}$!



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \log [\text{Cr}^{3+}]$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,02 \log C_{\text{tra}} = \text{cte}$$

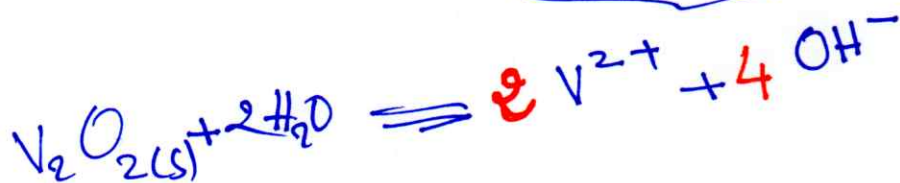


Déterminer la frontière entre $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})_{+II}$ et V^{2+}_{+II}
 ! couple acide/bas.

1er cas

Donnée K_s

→ équilibre avec OH^-



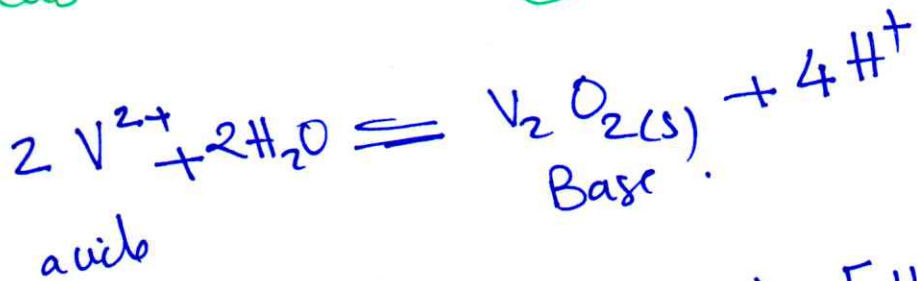
$$K_s = [V^{2+}] [OH^-]_{lin}^4 \quad / \quad C_{ta} = [V^{2+}]$$

$$\Rightarrow [OH^-]_{lin}^4 = \frac{K_s}{C_{Mn}} \rightarrow 4 \log [OH^-] = \log K_s - \log C_{Mn}$$

$$\Rightarrow \text{pOH}_{\text{lin}} = \frac{1}{4} (\text{p}K_s + \log C_{\text{az}}).$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = \text{pK}_e - \frac{1}{4} (\text{pK}_s + \log C_{\text{Na}})$$

2^{ème} cas : Donnée K_a : $\rightarrow$ équilibre avec H^+ .



$$K_a = \frac{[H^+]_{\text{lim}}^4}{C_{\text{tra}}^2} \Rightarrow 4 \log [H^+]_{\text{lim}} = \log K_a - 2 \log C_{\text{tra}}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = \frac{1}{4} (\text{pK}_a + 2 \log C_{\text{tr}})$$

*



$$K = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{1}{K_e}$$

$$\Delta G_r^\circ = RT \ln K_e$$

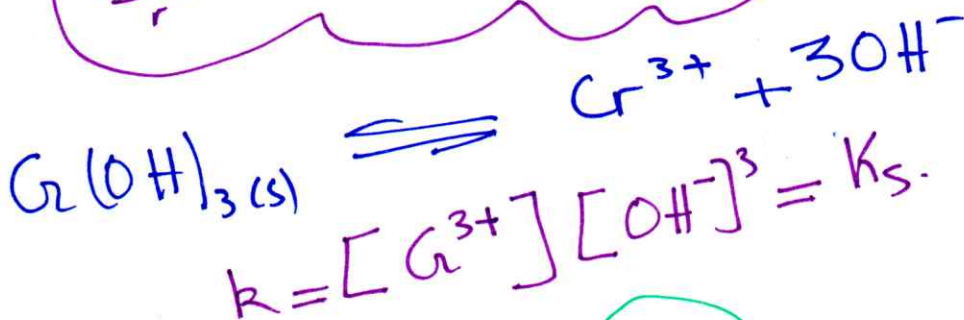
*



Demi-equation.

$$\Delta G_r^\circ = -3F E^\circ_{Cr^{3+}/Cr(s)}$$

*



$$K = [Cr^{3+}][OH^-]^3 = K_s$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_s$$

*

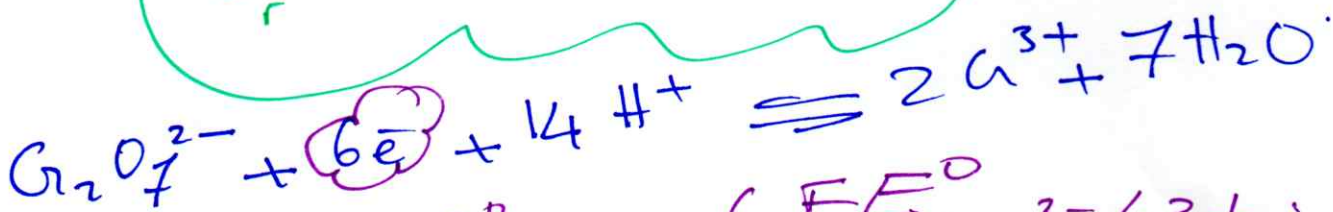


$$K = \frac{1}{[Cr^{3+}][OH^-]^3}$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{K_s}$$

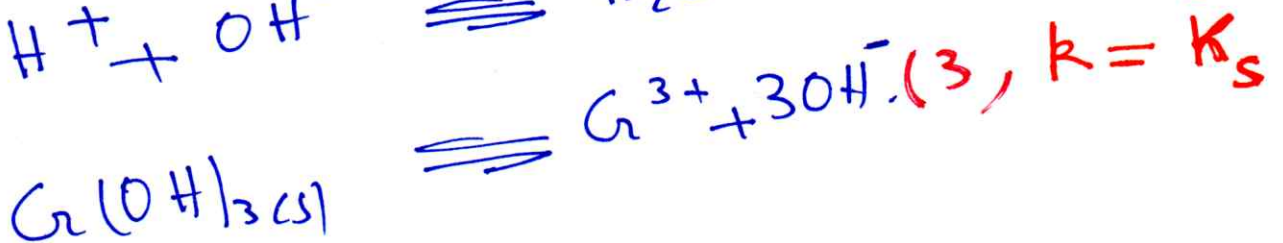
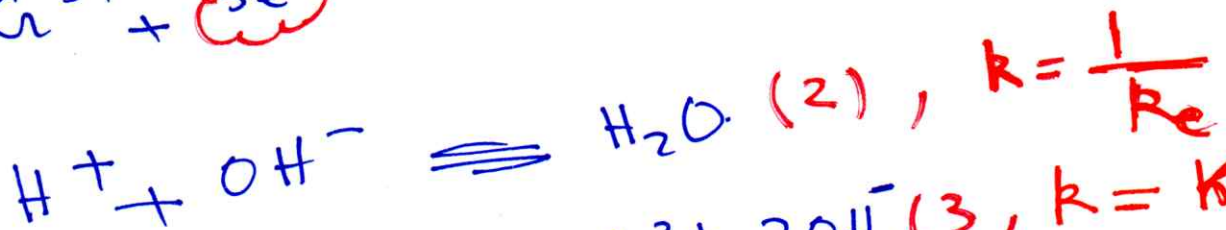
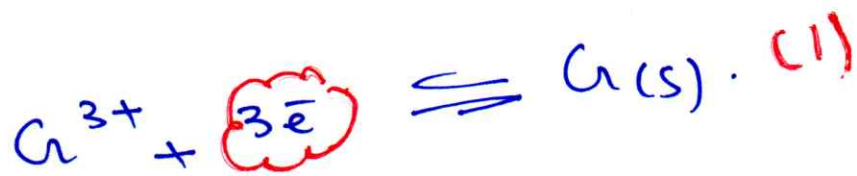
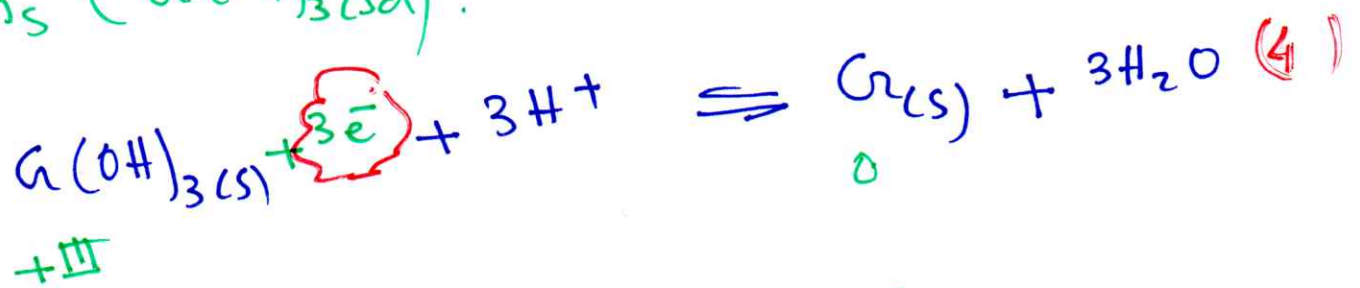
$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{1}{K_s}$$

*



$$\Delta G_r^\circ = -6F E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$$

Exprimer $E^\circ(\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Cr}(\text{s})) = \underline{\underline{f}}$ ($E^\circ_{\text{a}^{3+}/\text{a}}$, K_e et $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}))$).



$$(4) = (1) + 3 \times (2) + (3).$$

$$\Delta G_4^\circ = \Delta G_1^\circ + 3\Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ.$$

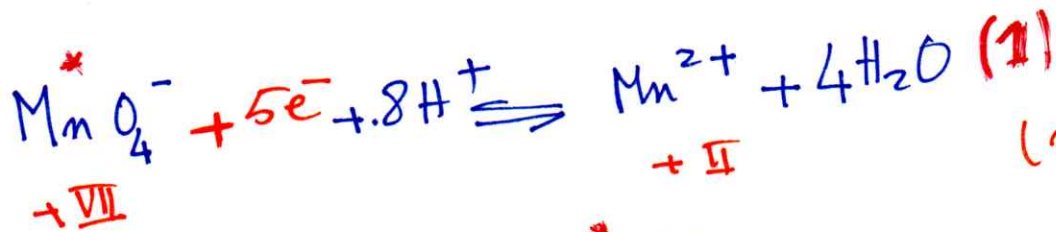
$$-3FE_4^\circ = -3FE_1^\circ + 3\left(-RT \ln \frac{1}{K_e}\right) - RT \ln K_s.$$

$$E_4^\circ = E_1^\circ - \underbrace{\frac{RT}{F} \ln K_e}_{0,06 \log} + \underbrace{\frac{RT \ln K_s}{3F}}_{0,06 \log}.$$

$$E_4^\circ = E_1^\circ - 0,06 \log K_e + \frac{0,06}{3} \log K_s.$$

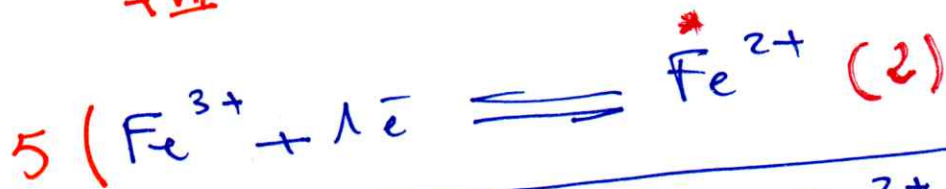
* Dosage $\rightarrow \text{MnO}_4^-$ par Fe^{2+} .

Donner $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$



$$(n\bar{e} = (7 - 2) \times 1) \quad \swarrow \quad \searrow$$

4Mn



Determiner la constante d'équilibre de cette R°:

$$(3) = (1) - 5 \times (2) \Rightarrow \Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 - 5\Delta G^\circ_2$$

$$-RT \ln K = -5FE^\circ_1 - 5(-FE^\circ_2)$$

$$\frac{RT}{F} \ln K = 5(E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

$$\frac{RT}{F} \ln K = 0,06 \log K$$

$$K = 10^{\frac{5(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06}} \quad !$$

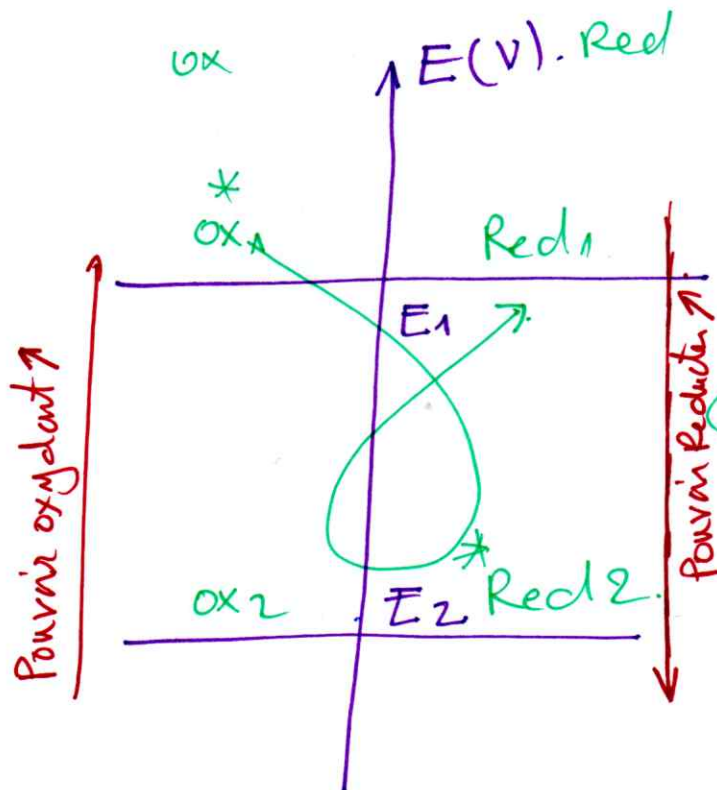
* on titre 10 cm^3 de MnO_4^- par une solution de Fe^{2+} (10^{-2} M). Le volume nécessaire pour titrer cette solution est 20 cm^3 .
calculer la $[\text{MnO}_4^-]$??

au pt d'équivalence on a :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \Rightarrow [\text{MnO}_4^-] V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] V_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

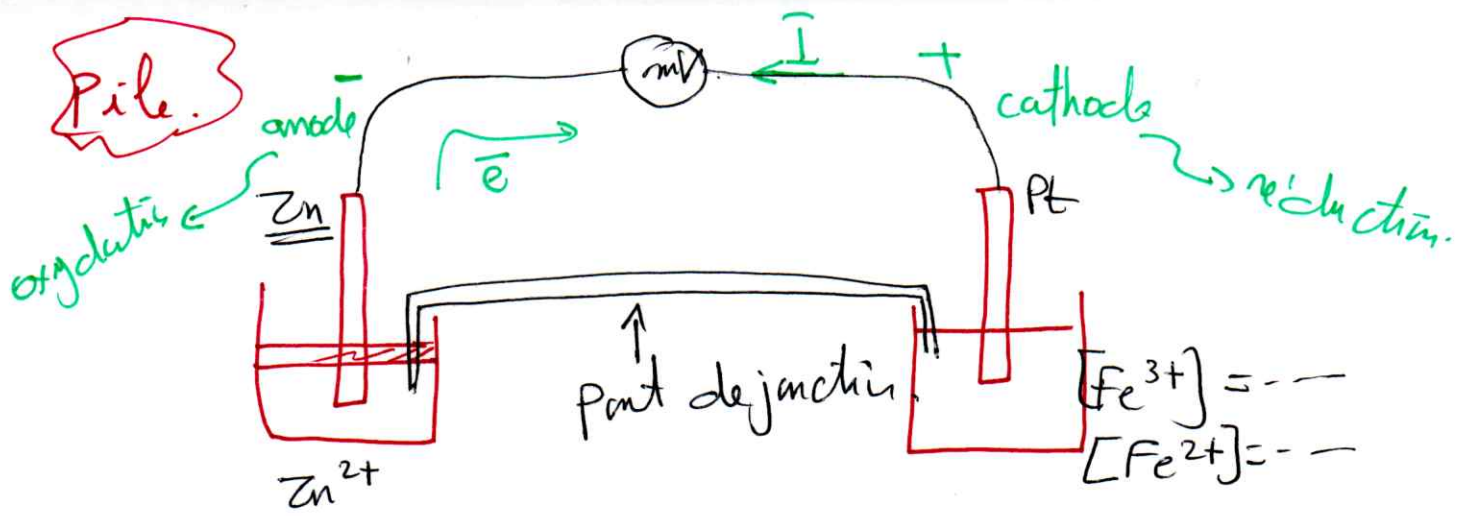
$$\Rightarrow [\text{MnO}_4^-] = \frac{[\text{Fe}^{2+}] V_{\text{Fe}^{2+}}}{5 V_{\text{MnO}_4^-}}$$

Rq



$$k = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$$

⇒
↙ doit à la Règle 8?



les 2 couples sont $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

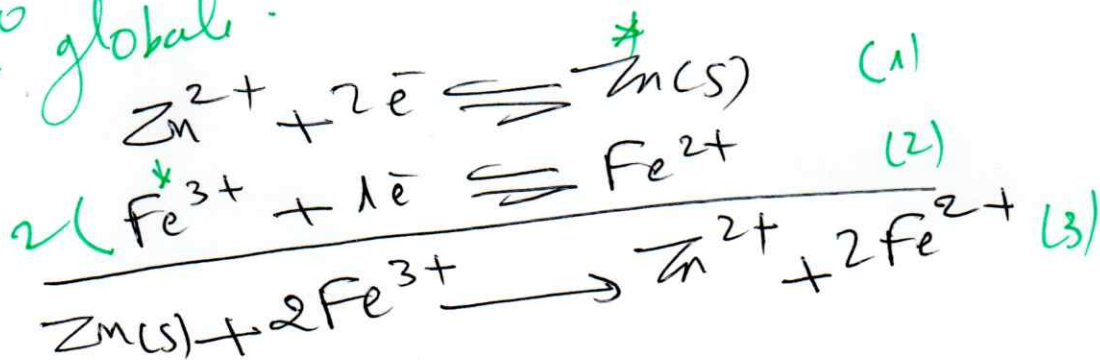
$$\begin{array}{l} \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} \\ E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \\ E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{array}$$

on suppose après calcul que $E_1 < E_2$.

$\Rightarrow \text{Zn}$: pole (-) : anode : oxydation
Demi-équation $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Pt pole (+) : cathode : réduction :
 $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

R^0 global :



$$(3) = -(1) + 2 \times (2)$$

$$\Delta_r G^\circ = -\Delta G_1^\circ + 2\Delta G_2^\circ$$

$$= +2FE_1^\circ - 2FE_2^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -2F(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

$$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

b.e.m. standard-

$$\Delta_r G = -nF \Delta E$$

b.e.m.

$$b.e.m. = E_{(+)}^{cath} - E_{(-)}^{ano.}$$

symbols — in pile.

Anode / / Cathode.

Ra electrode a hydrogen normal.

$\Rightarrow$ couple H^+ / H_2 .

$[H^+] = 1M$
 $p_{H_2} = 1 \text{ atm.}$

* couple acide / Base.

Frontière Vertical. ($P^{H_{lim}}$).



* Couple ox / Red.

Frontière $E(V)$ $\rightarrow$ équilibre
avec H^+



$\leftarrow$ mole plus élevée