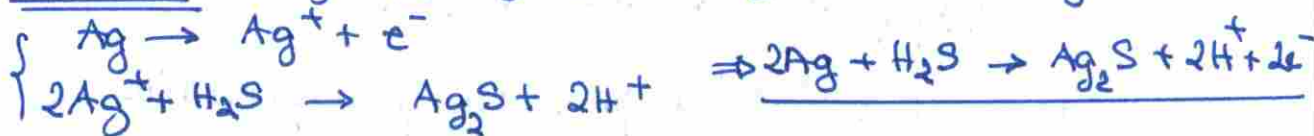


EXO 1 Etude d'une pile

① Pôle (-) : $\text{Ag(I)} / \text{Ag(0)} \rightarrow$ oxydation de Ag.



Pôle (+) : $\text{H}^+ / \text{H}_2 \rightarrow$ réduction de H^+



Réaction de fonctionnement :



② Coefficient de température : $\frac{dE^\circ_{\text{pile}}}{dT}$

$$\text{or } E^\circ \times -2F = \Delta G^\circ \Rightarrow \frac{dE^\circ_{\text{pile}}}{dT} = -\frac{(\Delta_r S^\circ)}{2F}$$

↑
de la réaction de fonct.

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) - 2S^\circ(\text{Ag}) - S^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -16,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\frac{dE^\circ_{\text{pile}}}{dT} = -6,45 \cdot 10^{-6} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}}$$

③ $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -2FE^\circ_{\text{pile}}$

ici $E_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{pile}}$ car pour cette pile $\begin{cases} p(\text{H}_2\text{S}) = 1 \text{ bar} \\ p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar} \end{cases}$

et aucune espèce dissoute n'intervient dans la réaction de fonctionnement.

$$\Rightarrow \underline{\Delta_r H^\circ = -2FE^\circ_{\text{pile}} + T \Delta_r S^\circ = -173,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

④ $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2FE^\circ}{RT}\right) = 153 \text{ à } 298 \text{ K.}$

$$\underline{\ln K^\circ(T) = \frac{2FE^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = -1,97 + \frac{20830}{T}}$$

$$⑤ \quad [H_2S] = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$E_{pile} = E_{\oplus} - E_{\ominus} \quad E_{\oplus} = -0,06 \text{ pH} \quad \left(\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \right).$$

$$E_{\ominus} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log [Ag^+].$$

avec $[Ag^+]$ régi par la précipitation de Ag_2S .

$$[Ag^+]^2 [S^{2-}] = K_s \rightarrow \text{à calculer.} \quad \Rightarrow [Ag^+] = \frac{\sqrt{K_s}}{\sqrt{[S^{2-}]}}.$$

$$\frac{[HS^-] h}{[H_2S]} = K_{a1}$$

$$\frac{[S^{2-}] h}{[HS^-]} = K_{a2}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [H_2S]}{h^2}$$

$$\text{D'où } E_{\ominus} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{a1} K_{a2} [H_2S]}{h^2} \right) - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \text{ p}K_s$$

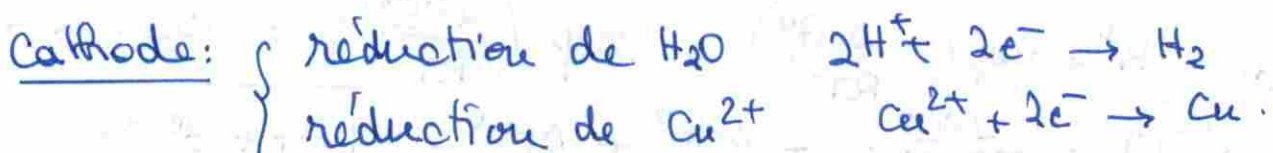
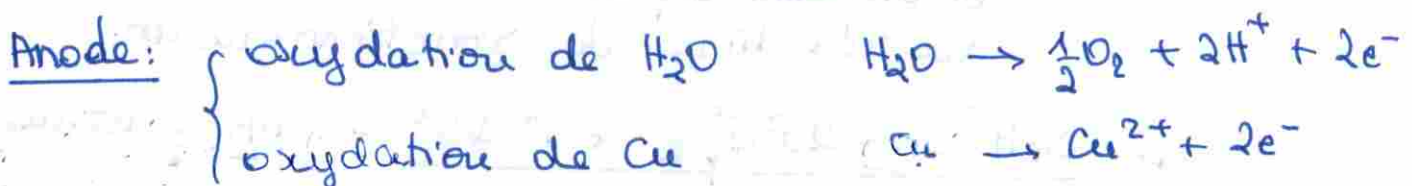
$$E_{pile} = E_{\oplus} - E_{\ominus} = - E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,03 \log (K_{a1} K_{a2} [H_2S]) + 0,03 \text{ p}K_s.$$

$$\Rightarrow 0,0643 + 0,80 + 0,03 (7 + 13 + 1) = + 0,03 \text{ p}K_s.$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\text{p}K_s \approx 49,8}}$$

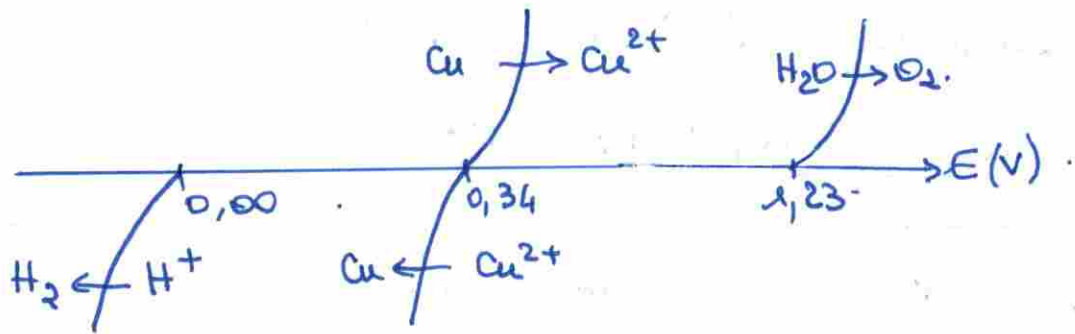
Exo 2 Aspect thermodynamique de l'électrolyse

① Dans la solution il y a $\left. \begin{array}{l} SO_4^{2-} \text{ (inerte)} \\ Cu^{2+} \\ H_2O, H^+ \end{array} \right\}$

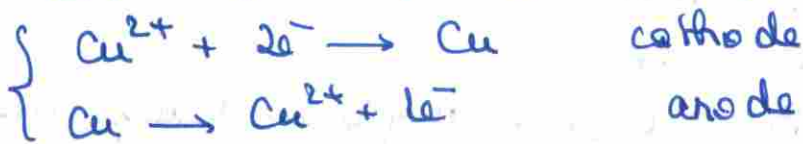


→ réactions envisageables.

Si on envisage uniquement l'aspect thermodynamique (sans surtension), on a :



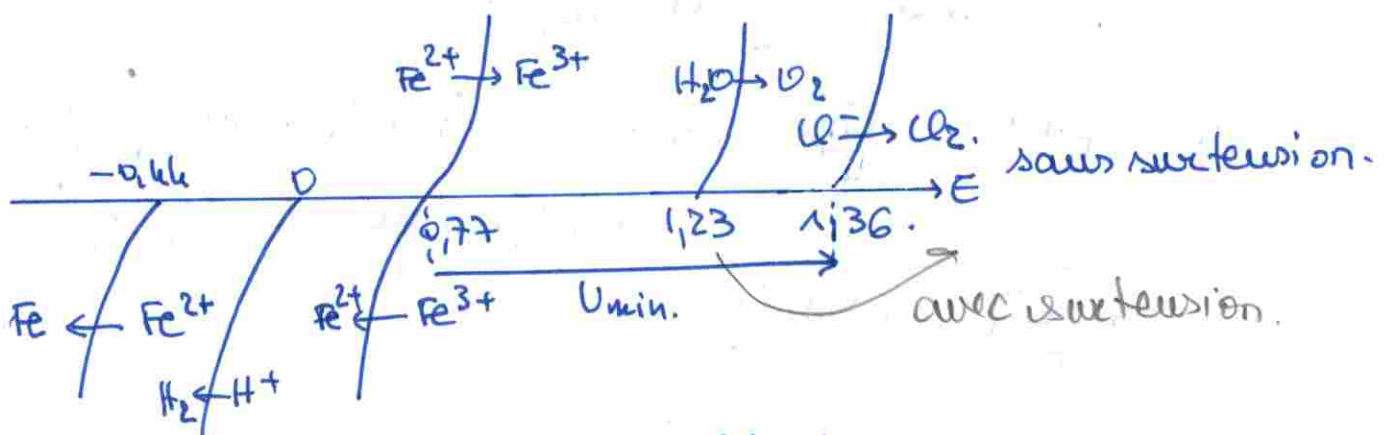
on peut donc prévoir une oxydation de Cu à l'anode et une réduction de Cu^{2+} à la cathode -
(principe de purification par électrolyse).



alors $U_{\text{min}} = 0$.

si on veut avoir le même bilan, on peut changer la cathode, prendre du Pt par ex, ou du graphite qui va se recouvrir de cuivre.

② Electrolyse de $\text{Fe}^{3+}, 3\text{Cl}^-$

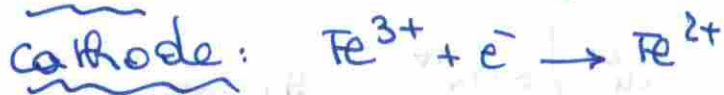


Si pas de surtension : on obtient

- anode : oxydation de H_2O
- cathode : réduction de Fe^{3+}

Si on obtient du Cl_2 à l'anode c'est à cause de la

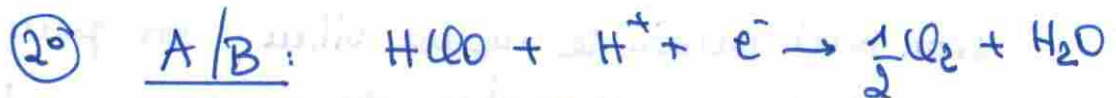
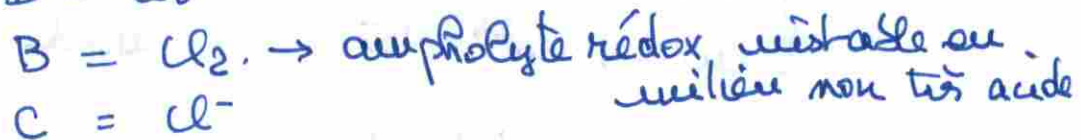
surtension de O_2/H_2O à l'anode.



$U_{min} = 1,36 - 0,77 = 0,59 V.$

Exo 3.

1°)



$E_{A/B} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[HClO]}{[Cl_2]^{1/2}} - 0,06 pH.$

sur la frontière: $[HClO] + 2[Cl_2] = C$

et $[HClO] = 2[Cl_2].$

⇒ $[HClO] = \frac{C}{2}$ et $[Cl_2] = \frac{C}{4}.$

⇒ A pH=0: $E_{A/B} = 1,56 V = E_1^0 + 0,06 \log \left(\frac{C/2}{\sqrt{C/4}} \right)$
 $= E_1^0 + 0,03 \log C = E_1^0 - 0,03.$

⇒ $E_1^0 = 1,59 V$



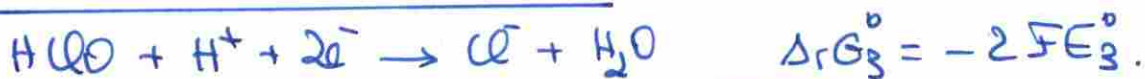
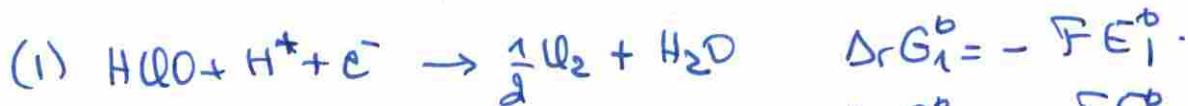
$E_{B/C} = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}.$

$2[Cl_2] + [Cl^-] = C$ et $[Cl^-] = 2[Cl_2]$

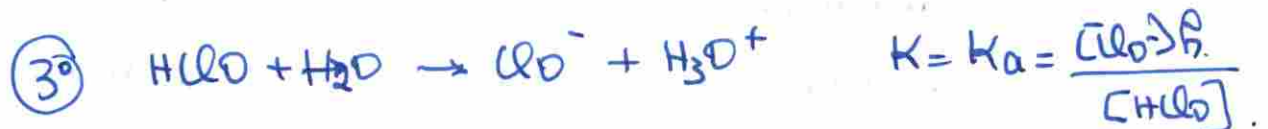
$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{c}{2} \quad [\text{Cl}_2] = \frac{c}{4} \quad (3)$$

$$E_{B/c} = 1,43 \text{ V} = E_2^0 + 0,03 \log \left(\frac{c/4}{c^2/4} \right) = E_2^0 - 0,03 \log c.$$

$$\Rightarrow \boxed{E_2^0 = 1,40 \text{ V}}$$

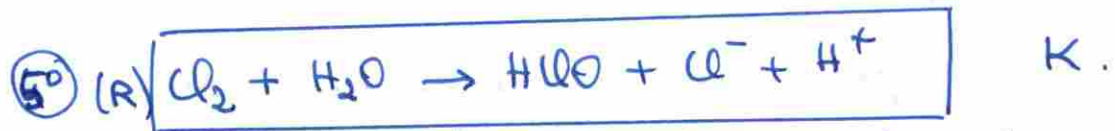


$$\Rightarrow \boxed{E_3^0 = \frac{1}{2} (E_1^0 + E_2^0) = 1,50 \text{ V}} \quad \text{pour HClO/Cl}^-$$

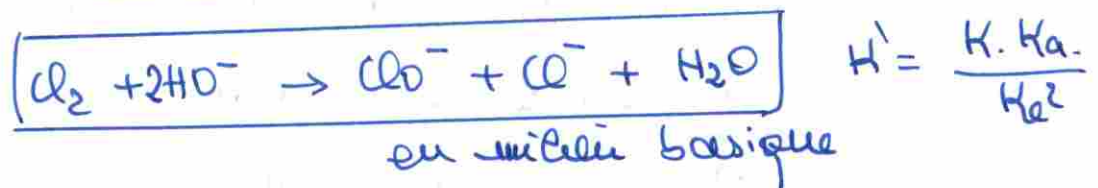


$$\text{à } \text{pH} = 7,5 \quad [\text{ClO}^-] = [\text{HClO}] \quad \text{et } \text{pH} = \text{p}K_a.$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{p}K_a = 7,5}$$



réaction de dismutation du Cl_2 en milieu acide ou neutre



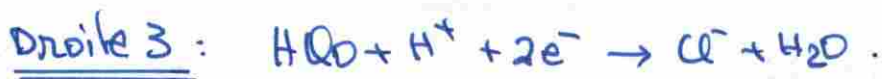
$$(R) = (2) - (1).$$

$$\Rightarrow -RT \ln K = -F (E_2^0 - E_1^0).$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06} = -3,3. \quad \underline{K = 4,6 \cdot 10^{-4}}$$

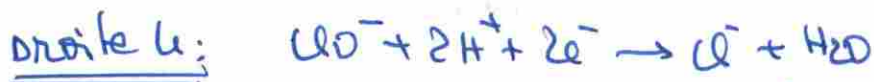
(4^0) Pentes: pour les formules de Nernst.

Drôle 1: $E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{HClO}]_{\text{H}}}{[\text{Cl}_2]^{1/2}}$ $\underline{\text{pente } -0,06 \text{ V/pH}}$



$$E = E_3^0 + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}] \text{R}^2}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\boxed{\text{pente} : -0,03 \text{ V/pH}}$$



$$E = E_3^0 + 0,03 \log \frac{[\text{ClO}^-] \text{R}^2}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\boxed{\text{pente} : -0,06 \text{ V/pH}}$$

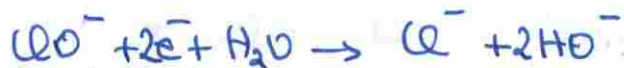
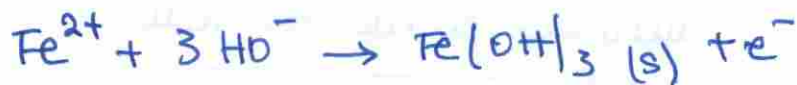
6°

a) si $[\text{Cl}^-] = [\text{ClO}^-]$ ($= \frac{c}{2}$) c'est qu'on est sur la droite d'équilibre entre ces 2 espèces.

si on ajoute un excès d'acide fort, on provoque la médiamutation de ClO^- et Cl^- en Cl_2 . Une fois que la solution est saturée en Cl_2 , le dichlore gazeux se dégage dans l'atmosphère: irritant et toxique.

b) en superposant les 2 diagrammes on voit que Fe^{2+} et HClO ont des domaines disjoints = ils réagissent

Fe^{2+} donne du fer III sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipité rouille/brun.



Exo 4

(a)

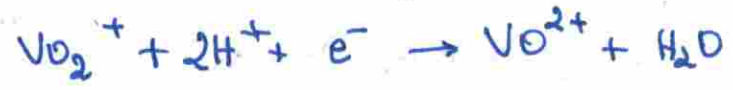
(4)

- V^{2+} no = +II \rightarrow hydroxyde $V(OH)_2$ (s).
- V^{3+} no = +III \rightarrow hydroxyde $V(OH)_3$ (s).
- VO^{2+} no = +IV \rightarrow hydroxyde $VO(OH)_2$ (s).
- VO_2^+ no = +V \rightarrow hydroxyde $VO_2(OH)$ (s).

on range de bas ou haut par n.o croissant et en pH basique les hydroxydes - cf diagramme.

(b)

BE sépare les espèces $VO_2(OH)$ et $VO(OH)_2$:



$$E_{BE} = E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[VO_2^+] a^2}{[VO^{2+}]}$$

avec $[VO_2^+] = \frac{Ks(VO_2(OH))}{[HO^-]} = \frac{Ks_1 a}{K_2}$

$$[VO^{2+}] = \frac{Ks(VO(OH)_2)}{[HO^-]^2} = \frac{Ks_2 a^2}{K_2^2}$$

$\Rightarrow E_{BE} = cte + 0,06 pH$

CF: sépare les espèces $VO(OH)_2$ et $V(OH)_3$:



$$E_{CF} = E_{VO^{2+}/V^{3+}}^0 + 0,06 \log \frac{[VO^{2+}] a^2}{[V^{3+}]}$$

$$= E^0 + 0,06 \log \frac{Ks_2 a^4 K_2}{Ks_3 a^3} = cte' - 0,06 pH$$

car $[V^{3+}] = \frac{Ks_3}{[HO^-]^3}$

GI

sépare les domaines de $V(OH)_3$ et $V(OH)_2$.



$$E_{GI} = E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$$
$$= E^0 + 0,06 \log \frac{K_{s3} R^3}{K_{s2} R^2} \quad \left[[V^{2+}] = \frac{K_{s4}}{[H^+]^2} \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{GI} = cte'' - 0,06 pH}$$

HJ

sépare les domaines $V(OH)_2$ et V :



$$E_{HJ} = E_{V^{2+}/V}^0 + 0,03 \log [V^{2+}]$$
$$= E^0 + 0,03 \log \frac{K_{s4} R^2}{K_0^2} = \boxed{cte'' - 0,06 pH}$$

(20)

a) Le pH de précipitation de $VO_2(OH)$ est de 9,5.

Au début de précipitation: $[VO_2^{2+}] = C = 0,1 \text{ mol/L}$
et $[VO_2^{2+}][H^+] = K_{s1}$ $[H^+] = 10^{-13,5} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \boxed{pK_{s1} = 14,5}$$

pour $VO(OH)_2$: $pH = 3,0$ $\Rightarrow [H^+] = 10^{-11} \text{ mol/L}$

$$[VO^{2+}][H^+]^2 = K_{s2} = C \times 10^{-22}$$

$$\Rightarrow \boxed{pK_{s2} = 23}$$

pour $V(OH)_3$: $pH = 3,0$

$$[V^{3+}][OH^-]^3 = K_{s3} = C \times 10^{-33}$$

$$\Rightarrow \boxed{pK_{s3} = 34}$$

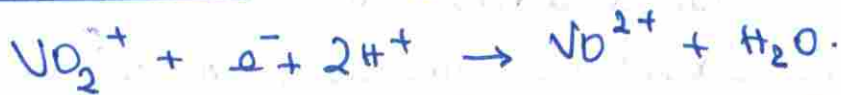
Pour $V(OH)_2$: $pH = 6,5 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7,5} \text{ mol/L}$. (5)

$$[V^{2+}][H_3O^+]^2 = K_{s4} = C \times 10^{-15}$$

$$\Rightarrow \boxed{pK_{s4} = 16}$$

(6) A $pH=2$, $VO_2(OH)_2(s)$ apparaît pour un potentiel, lu sur le diagramme, de 0,65V environ.

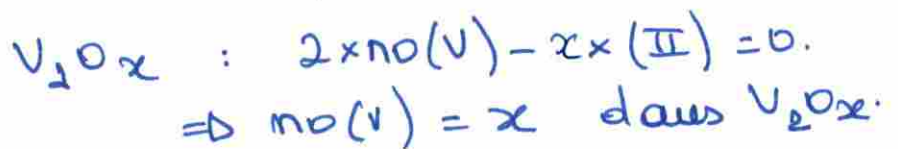
Par le calcul: $E_{AB} = f(pH)$?



$$\text{et } [VO_2^+] = \frac{K_{s1} R^3}{K_e} \quad [VO^{2+}] = C$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{AB} &= E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 + 0,06 \text{ plog} \frac{K_{s1} R^3}{K_e C} \\ &= 1,00 + 0,06 \times \text{plog} (10^{0,5}) - 0,18 \text{ pH} \\ &= 1,00 + 0,03 - 0,18 \times 2 = \underline{0,67V}. \end{aligned}$$

(30)



ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} (I) \rightarrow V_2O_2 \\ (II) \rightarrow V_2O_3 \\ (III) \rightarrow V_2O_4 \\ (IV) \rightarrow V_2O_5 \end{array} \right.$$

Pour la stabilité dans l'eau, on superpose le diag. de l'eau. Tous les oxydes sont stables sauf V_2O_2 car ils ont une domaine commun avec H_2O .
Le plus stable, & les conditions, est V_2O_4 car son domaine est totalement contenu dans celui de l'eau.

(40) $V(s)$ n'est pas un métal noble - Son domaine est disjoint de celui de l'eau et il est oxydé par H_2O, H^+ .

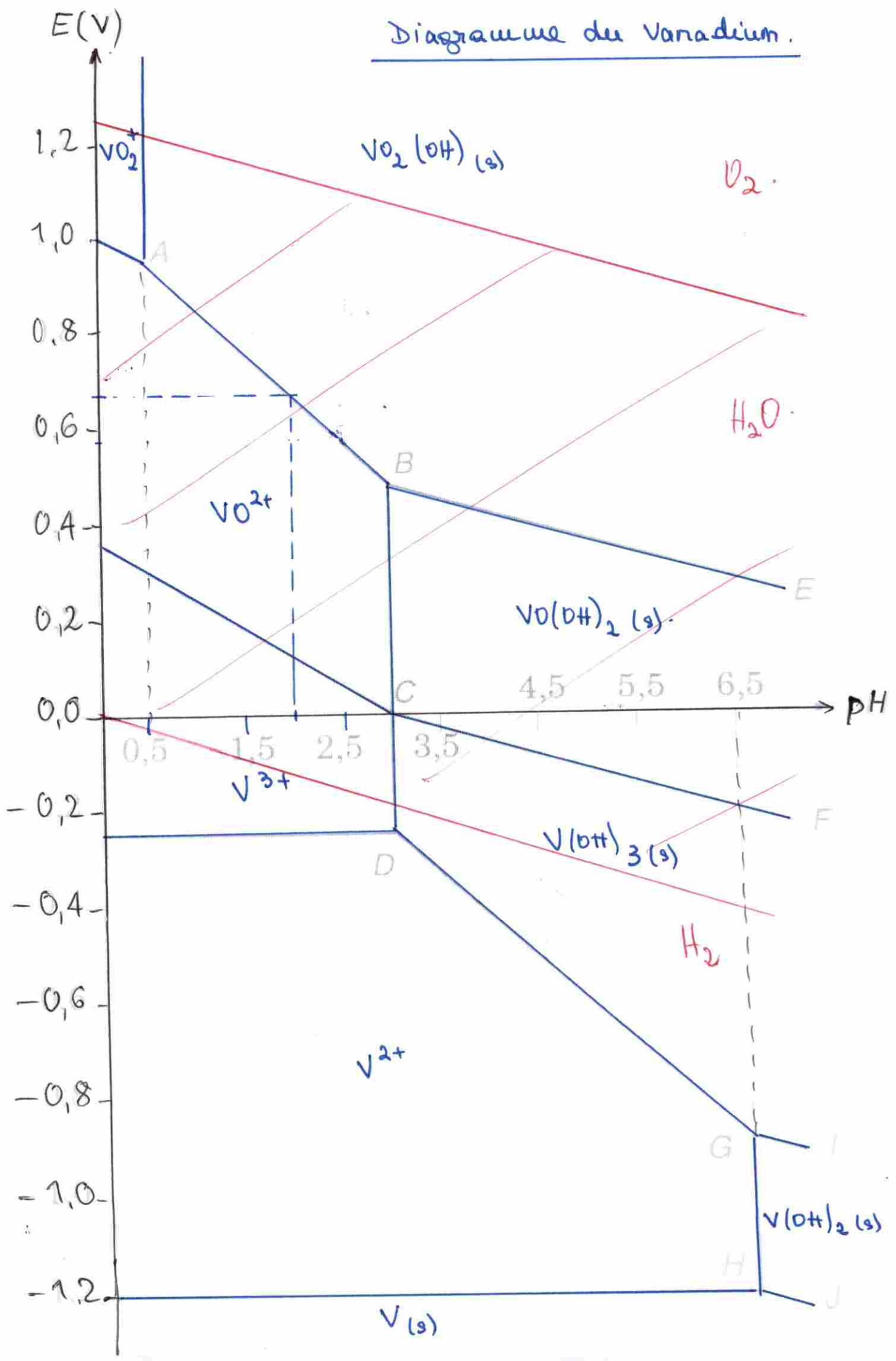
S'il ne réagit pas, c'est une bloccage cinétique - (suspension du couple H^+/H_2 usue le Vanadium).
Il est alors passive (oxyde imperméable).

(50) $V(OH)_2$ a un domaine disjoint de celui de l'eau \rightarrow il réagit de manière totale selon :



A priori on ne trouvera pas cet hydroxyde dans la nature, sauf dans des conditions de bloccage cinétique -

Diagramme du Vanadium.



Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text in the upper middle section.



Handwritten text, possibly a label or a small note.



Handwritten text in the middle section.

Handwritten text, possibly a label or a small note.



Handwritten text in the lower middle section.

Handwritten text, possibly a label or a small note.

Handwritten text at the bottom left of the page.

Handwritten text at the bottom center of the page.

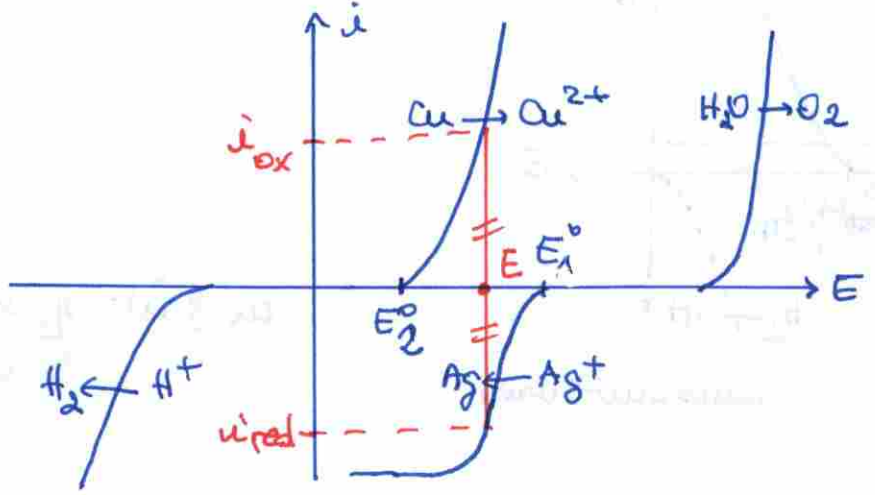
Handwritten text at the bottom right of the page.

Exercice 5.

① Traçons les portions de courbe qui interfèrent dans le pb.

Espèces présentes :

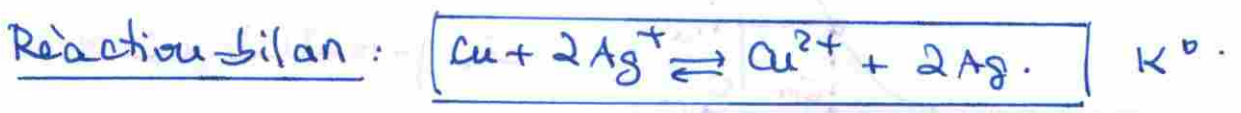
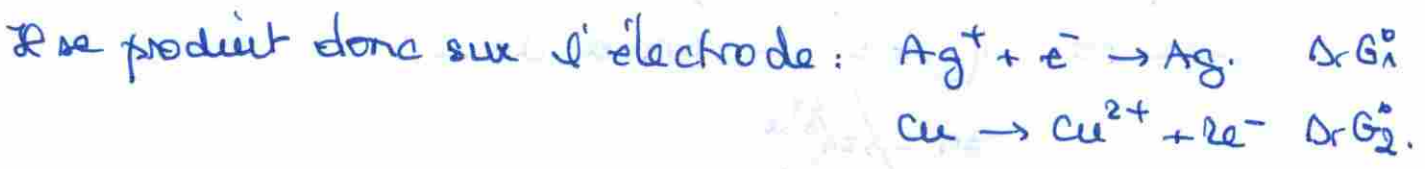
- Réducteurs: Cu, Ag⁺, H₂O
- Oxydants: ~~NO₃~~, H₂O



$E_2^0 = 0,34V$
 $E_1^0 = 0,80V$

$i_{ox} = -i_{red}$

Le potentiel que prend la lame de cuivre est un potentiel mixte: E (qui correspond à la réaction la plus rapide).



$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = -2FE_1^0 + 2FE_2^0$

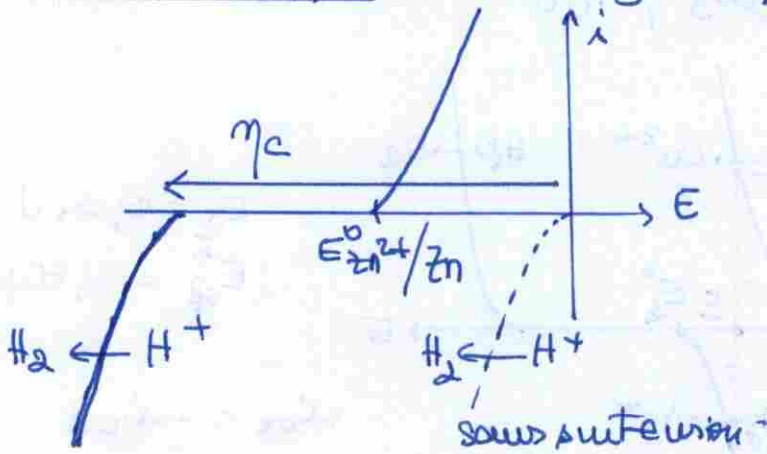
$\Rightarrow \log K^0 \approx -\frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0,06} = \frac{0,46}{0,06} = 7,67$

$\Rightarrow \boxed{K^0 = 4,6 \cdot 10^7}$ $K^0 \gg 1$ réaction quantitative

② c'est une réaction rapide, puisqu'on a affaire à 2 couples rapides. $i_{ox} = -i_{red}$ assez important.

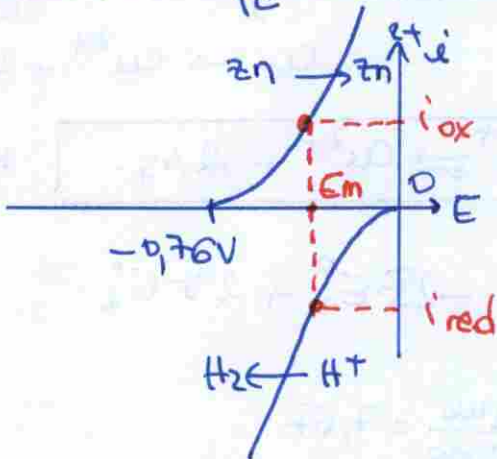
Exercice 6.

1) si Zn n'est pas oxydé par H^+ alors que $E^0(Zn^{2+}/Zn) < E^0(H^+/H_2)$ c'est qu'il existe une forte surtension cathodique sur le zinc pour le couple H^+/H_2 :



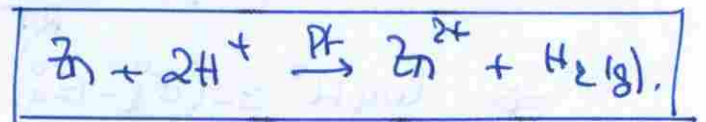
En fait $\eta_c \approx 0,94 V$ sur Zn.

2) La réaction thermodynamiquement quantitative a en présence de platine, une vitesse non nulle car sur Pt $\eta_c \approx 0$ - on a donc:



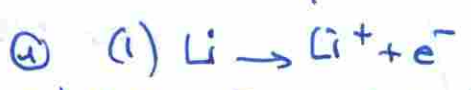
E_m potentiel mixte

$$i_{ox} = -i_{red} \neq 0$$

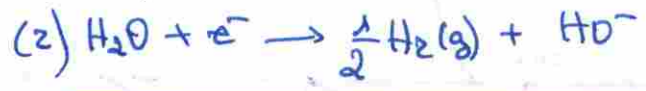


La réaction, α^t lente sans Pt, devient rapide -

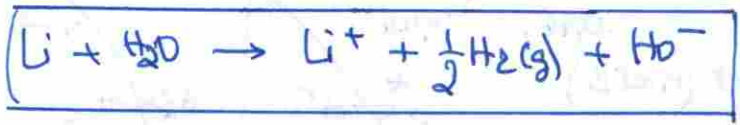
Exercice 7



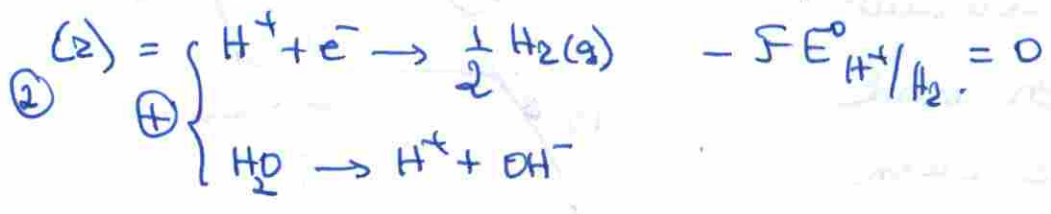
$\Delta_r G_1^0 = + F E_{Li^+/Li}^0$



$\Delta_r G_2^0 = - RT \ln K_e$



$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$



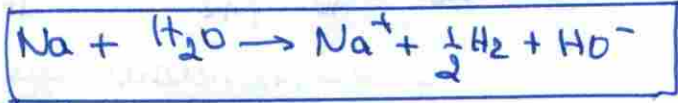
$\Delta_r G^0 = - RT \ln K^0 = - RT \ln K_e + F E_{Li^+/Li}^0$

$\Rightarrow K^0 = K_e \cdot e^{-F E_{Li^+/Li}^0}$

$\Rightarrow \log K^0 = -pK_e - \frac{E_{Li^+/Li}^0}{0,06} = 36,7$

$\Rightarrow K^0 = 4,6 \cdot 10^{36}$

(3) Avec Na, même chose :



$\log K^0 = -pK_e - \frac{E_{Na^+/Na}^0}{0,06} = 31,2$

$\Rightarrow K^0 = 1,5 \cdot 10^{31}$

Du point de vue thermodynamique le lithium est donc encore plus réactif que le sodium ($K^0 \gg K^0$).

(4) la surtension sur Na est < à celle sur Li. Donc Na sera violemment oxydé par l'eau mais pas Li, pour lequel la réaction est infiniment lente.

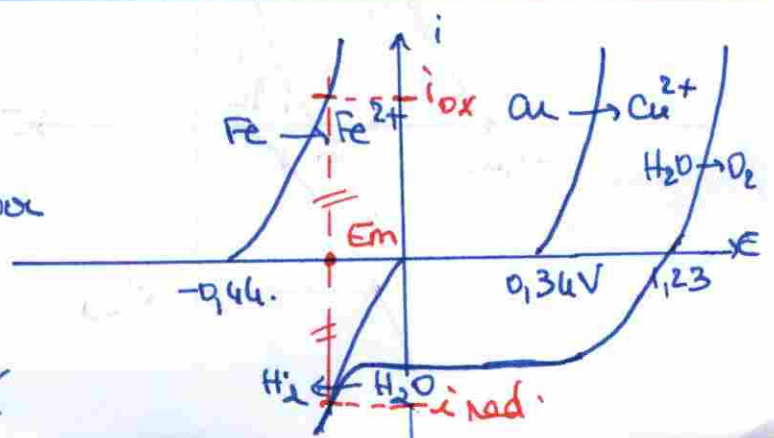
Exercice 8

Contact Fer / Cuivre :

Em potentiel mixte pris pour le fer en présence de Cu

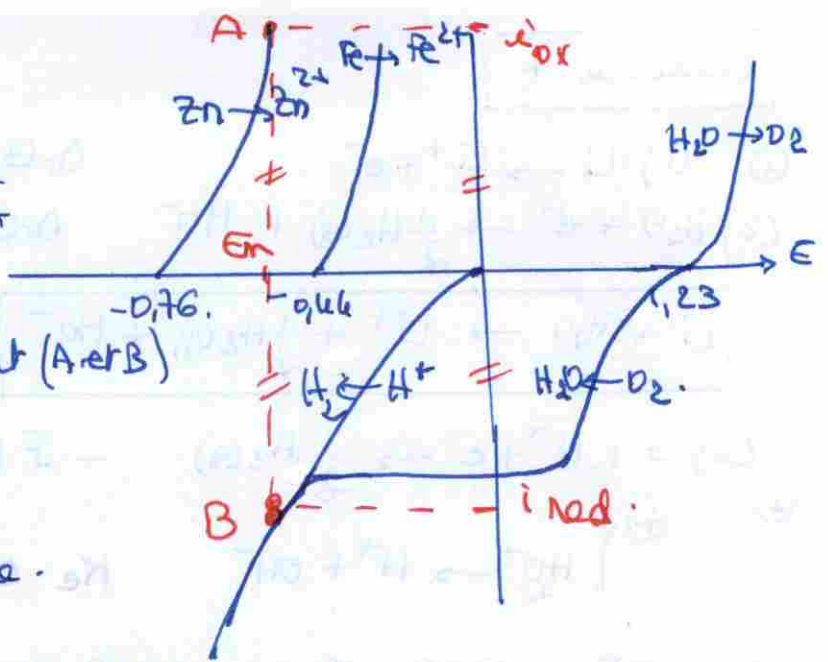


↳ Fer oxydé



Contact Fe / Zn:

la réaction la plus rapide est celle entre Zn et H⁺
 c'est elle qui impose le point de fonctionnement (A et B) et le sens du courant

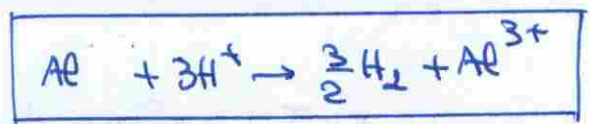


Rôle locale } Zn anode
 } Fe cathode.

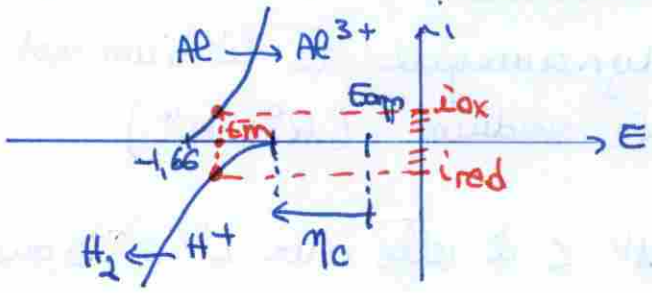
le zinc est oxydé $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
 sur le fer: réduction de H₂O et de O₂ dissous

Exercice 9.

① $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} < E^{\circ}_{H^+/H_2}$

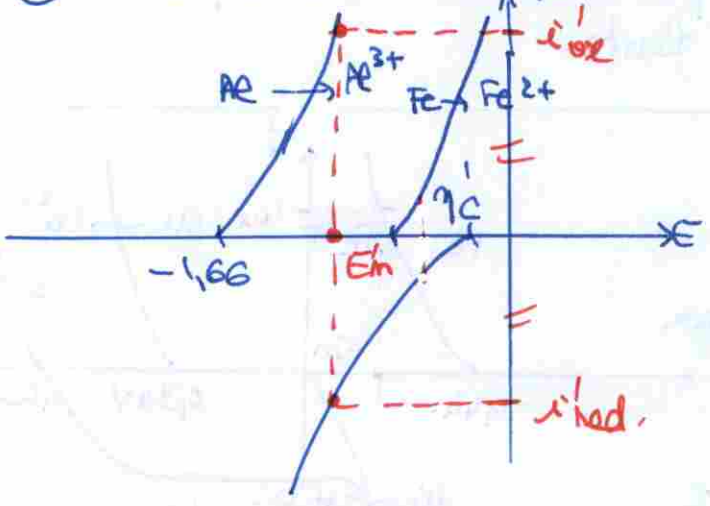


le dégagement gazeux est donc H₂ - vitesse de réaction assez faible car sur-tension cathodique sur Al pour le couple H⁺/H₂ assez importante.



$E_{app} = -0,06 pH = -0,06 V$
 $|i'_{ox}| = |i_{red}|$ assez faible
 E_m potentiel mixte

② sur le clou sur Al:



η_c est moins importante sur fer que sur alu
 $\eta'_c(Fe) < \eta_c(alu)$
 pour le couple H⁺/H₂.

$|i'_{ox}| \gg |i_{ox}|$
 réaction rapide et fort dégagement de H₂.

l'oxydation des fer n'a pas lieu car elle est concurrencée par celle de l'aluminium, beaucoup plus rapide.

③ $[OH^-] = 1 \text{ mol l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 14.$

→ Là, on a un potentiel apparent du couple H^+/H_2 qui vaut $E_{app} = -0,06 \text{ pH} = -0,84 \text{ V}.$

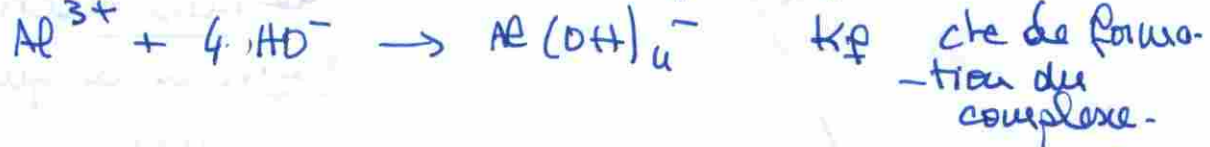
Si on ajoute à cela la surtension η_c sur alu on passe au-delà de la courbe de Al.

→ pour le couple O_2/H_2O : la réduction de O_2 dissous ne peut expliquer le fort dégagement gazeux.

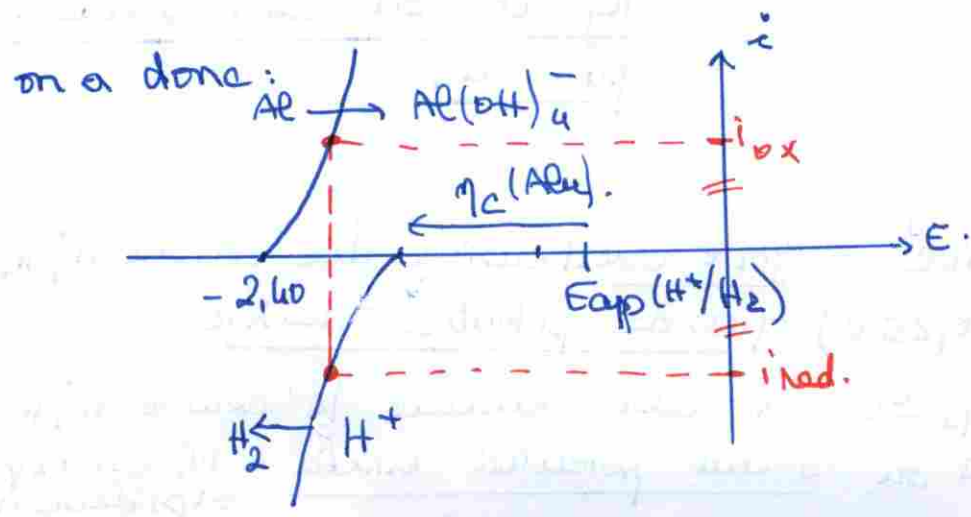
→ il faut envisager un autre couple rédox que Al^{3+}/Al en milieu basique. Par ex $Al(OH)_3/Al$ ou $Al(OH)_4^-/Al$ en milieu très basique.

$$E_{Al(III)/Al} = E_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,06}{3} \log [Al^{3+}].$$

Si on est en milieu très basique: $\text{pH} = 14$ ici

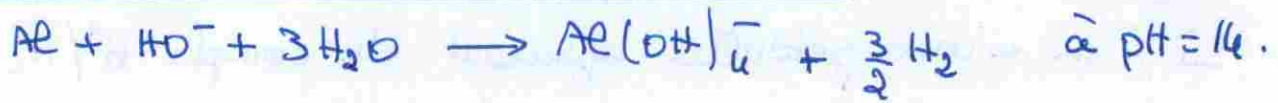
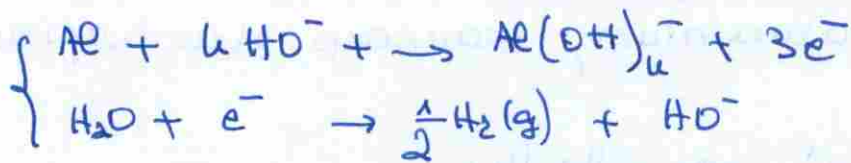


Le potentiel apparent du couple à $\text{pH} = 14$ est lu sur le diagramme et vaut $E'_{app} \approx -2,4 \text{ V}.$



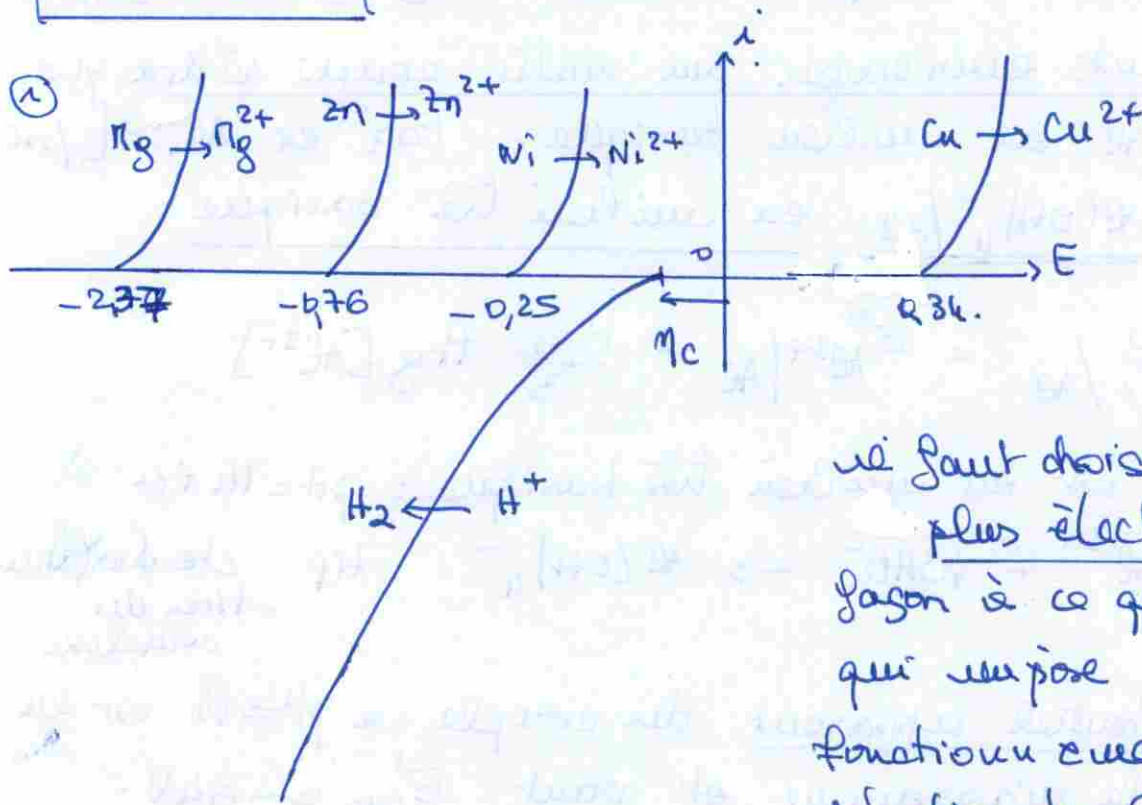
→ i_{ox} assez grande
↓
réaction rapide
fort dégagement
de H_2 .

La réaction qui a lieu est la suivante :



- ④ A pH neutre, l'aluminium est passivé - se recouvre d'une couche d'alumine Al_2O_3 adhérente et imperméable qui rend la réaction ∞ lente -

Exercice 10.



Il faut choisir un métal plus électropositif, de façon à ce que ce soit lui qui impose le point de fonctionnement par la réaction la \oplus rapide

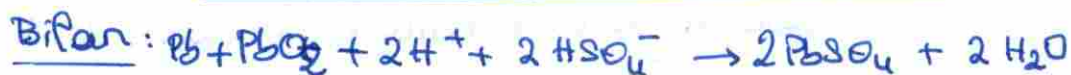
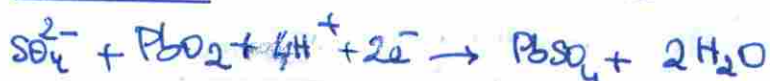
Hg et Zn convenamment pas Cu .

- ② • Ni est passivé = forte surtension du couple H^+/H_2 sur Ni ($\eta_c < -0,25\text{V}$) - pas de potentiel mixte
- sur Pt: $\eta_c \geq 0 \Rightarrow$ cela ramène la courbe H^+/H_2 à une densité où \exists un potentiel mixte : Ni est oxydé rapidement.

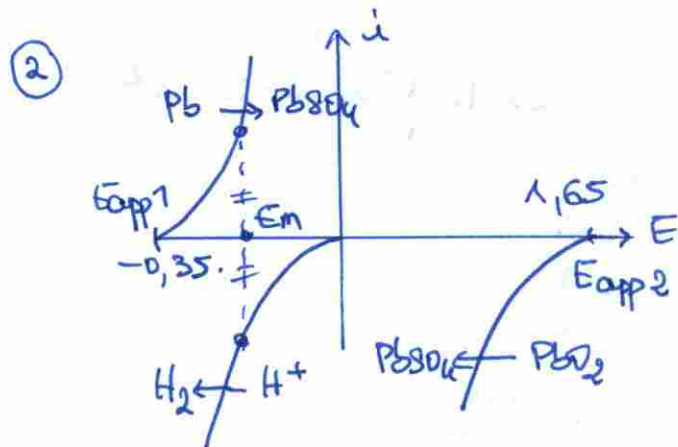
① Anode: oxydation du Pb en $PbSO_4$



Cathode: réduction de PbO_2



à faible pH, la forme prépondérante de l'acide sulfurique est HSO_4^-



tension à vide (à $i=0$).

$$U = E_{app2} - E_{app1} = 1,65 + 0,35$$

$$\boxed{E_{vide} = 2,00V}$$

③ on pourrait voir apparaître un potentiel mixte sur l'anode à cause du couple H^+/H_2 s'il y avait une sur-tension cathodique faible pour ce couple sur Pb. (pot. mixte E_m - cf ci-dessus) -

Si on veut éviter cette réaction de décharge spontanée on peut garantir en sorte que $\eta_c < -0,35V$ - cela peut se contrôler en modifiant l'état de surface de l'électrode de Pb (anode).

Exercice 12.

① $Q = I \cdot \Delta t$ $I = 2,4 \text{ A}$ $\Delta t = 65 \text{ min} = 3900 \text{ s}$

$\Rightarrow \underline{Q = 9,4 \text{ RC}}$

② Loi de Faraday: $m_0 = M_{\text{Ni}} \frac{I \Delta t}{n F} = \underline{2,85 \text{ g}}$.

ici $n=2$ e⁻ échangés par mole de Ni formée

③ en mesure $\Delta m = m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}} = 1,185 \text{ g}$.

$x = \frac{\Delta m}{m_0} = \underline{41,5\%}$.

④ aire de la surface recouverte: $2 \times \pi \frac{d^2}{4}$ où $d = 10 \text{ cm}$

volume de Ni déposé: $V = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{Ni}}}$

on a la relation: $V = \pi \frac{d^2}{2} \cdot e$

soit l'épaisseur $e = \frac{2 \Delta m}{\pi d^2 \rho_{\text{Ni}}} = \underline{8,5 \mu\text{m}}$

⑤ on peut avoir, à la cathode, réduction de l'eau $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$