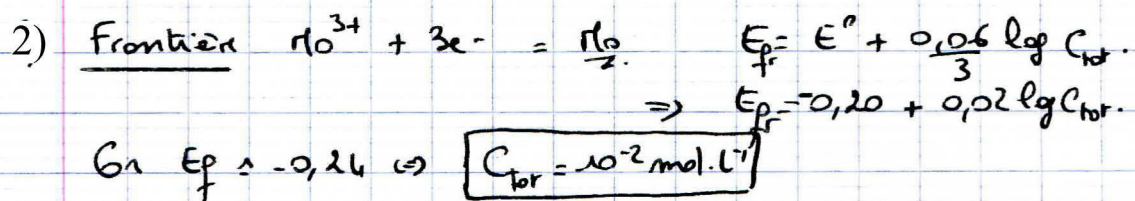
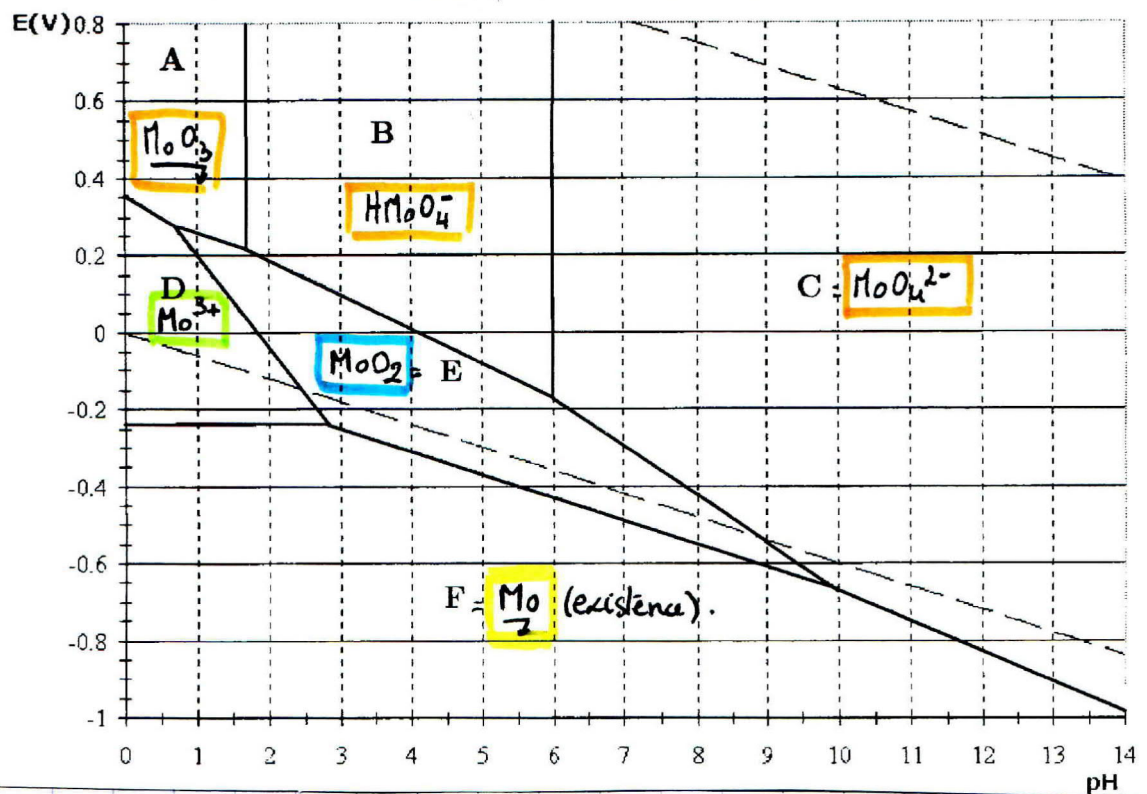


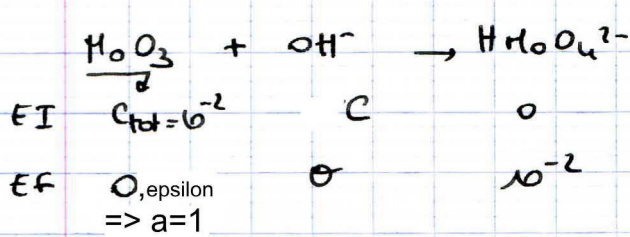
CORRECTION EXERCICES de COURS : THERMO. DES (R) REDOX

Correction exercice 1-1

1)



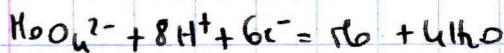
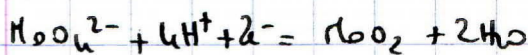
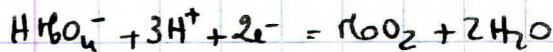
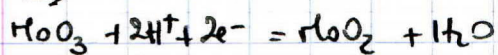
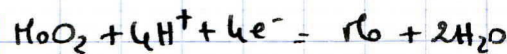
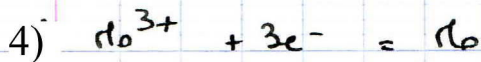
3) $pK_A (HMoO_4^- / MoO_4^{2-}) = 6.$



$$K_{red.} = \frac{10^{-2}}{\theta_{rediss.}}$$

$$\Rightarrow K_{rediss.} = \frac{10^{-2}}{10^{-12,3}} = 10^{+10,3}$$

car pH=1,7



penté = 0.

penté = -0,06.

penté = -0,12.

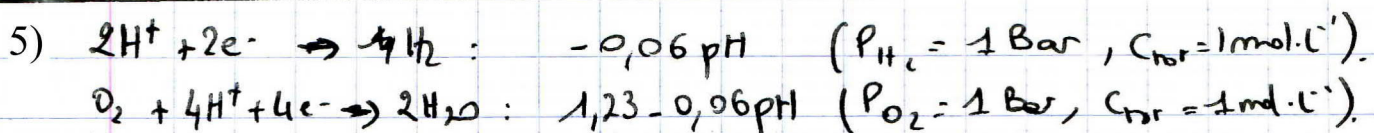
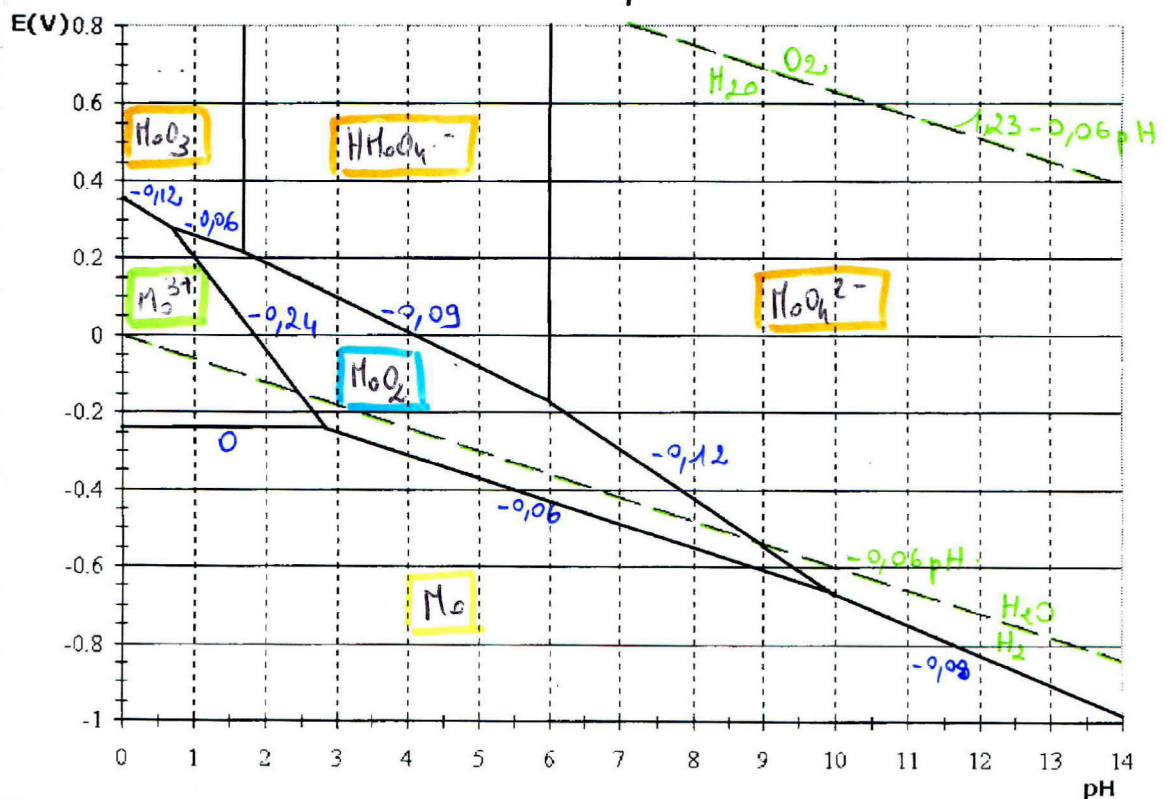
penté = -0,06.

penté = -0,09.

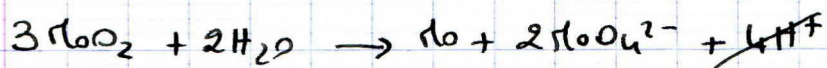
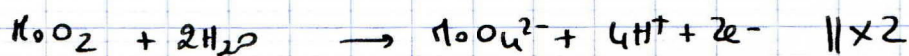
penté = -0,12.

penté = -0,08.

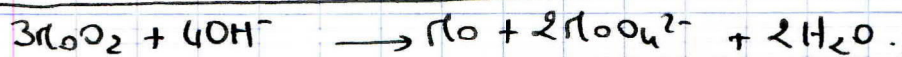
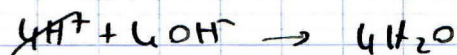
penté = -0,24.



6) H_2O_2 se dismuté en milieu basique: $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ et HO_2^- :

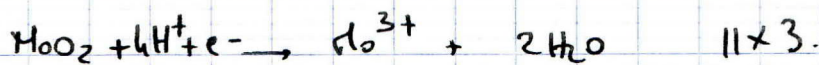


Soit en milieu basique:



7) On suppose que H_2O est dans le domaine de stabilité cinétique de l'eau $\Rightarrow$ on néglige l'action de H^+ sur H_2O .

$\rightarrow$ à $\text{pH}=2$ H_2O_2 et H_2 réagissent par médiamutation $\rightarrow \text{H}_2^{3+}$.

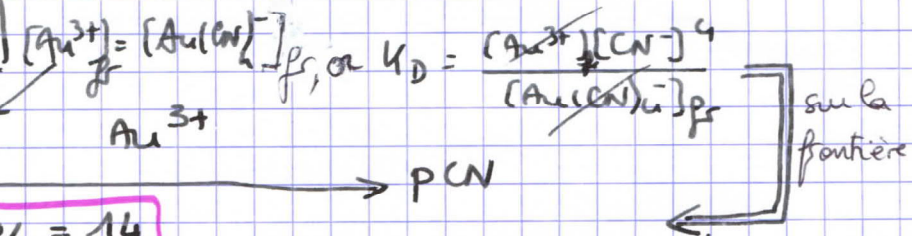


$\rightarrow$ Si H_2O_2 et H_2 sont en qte stœchiométrique $\Rightarrow$ solution limpide de H_2^{3+} .

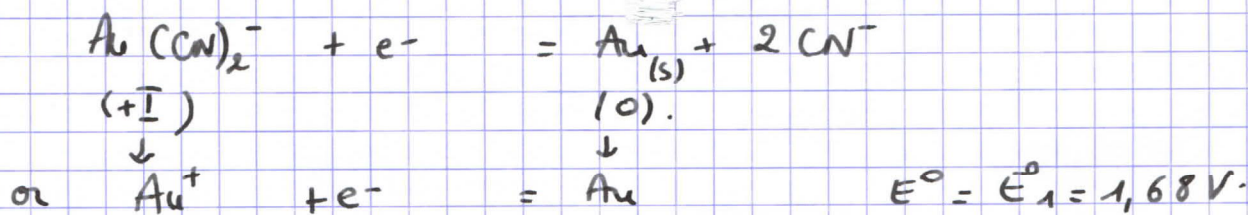
$\rightarrow$ Si H_2O_2 en excès : la solution finale contient H_2O_2 et H_2^{3+}

$\rightarrow$ Si H_2 en excès : la solution finale contient H_2 et H_2^{3+} , et lentement $8\text{H}^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2^{3+} + 3\text{H}_2$. À terme, la solution deviendra aussi limpide, ne contenant plus que H_2^{3+} .

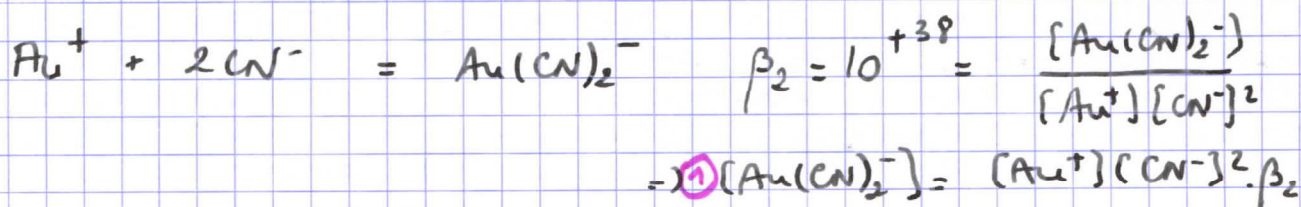
Correction Exercice 1-2



3.1.2 / $Au(CN)_2^- / Au$



$Au(+I)$ a été modifiée par la réaction de complexation:



$or \quad E_{Au(CN)_2^-/Au} = E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 + 0,06 \log \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2}$

$= E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 + 0,06 \log \frac{[Au^+][CN^-]^2 \cdot \beta_2}{[CN^-]^2}$

$= E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 + 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log [Au^+] \quad \textcircled{a}$

Grâce à la raison de l'unicité du potentiel, $E_{Au(CN)_2^-/Au} = E_{Au^+/Au}$

$\Rightarrow E_{Au(CN)_2^-/Au} = E_{Au^+/Au}^0 + 0,06 \log [Au^+] \quad \textcircled{b}$

$E_{Au^+/Au}$

$\Rightarrow$ Par identification entre $\textcircled{a}$ et $\textcircled{b}$: $E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 + 0,06 \log \beta_2 = E_{Au^+/Au}^0$

$\Rightarrow E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 = E_{Au^+/Au}^0 - 0,06 \log \beta_2 = -0,6V$

Remarque : On vérifie que $E_{Au(CN)_2^-/Au}^0 < E_{Au^+/Au}^0$ car l'oxydant étant stabilisé par complexation, le pouvoir réducteur a augmenté.

$$E_{\text{Nernst}} = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

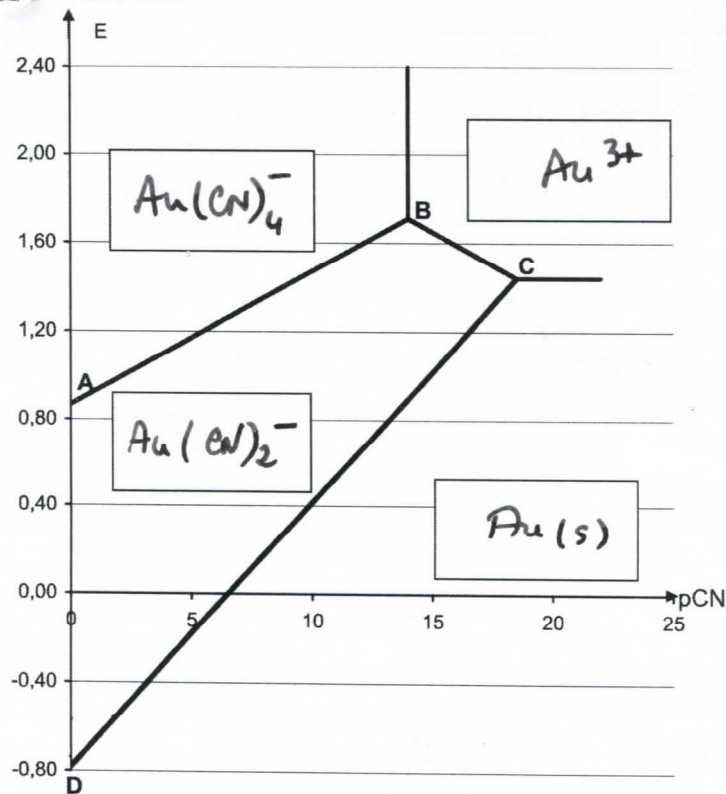
Or sur la frontière, $[\text{Au}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{E_f = -0,6 - 0,18 + 0,12 \text{ pCN} = -0,78 + 0,12 \text{ pCN}}$$

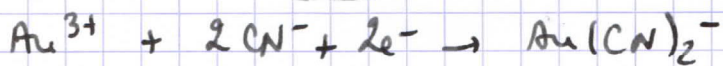
Segment [D, C].

[3.1.3] Au point C : dismutation de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ en Au^{3+} et Au .

[3.1.4]



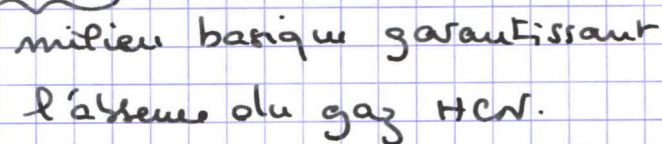
[3.1.5]



$$\Rightarrow E_N = E^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_f = E^{\circ} + 0,06 \log [\text{CN}^-] = E^{\circ} - 0,06 \text{ pCN}} \quad \boxed{\text{pente : } -0,06}$$

C'est aussi l'acide conjugué de HCN^-


$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

$$E_{\text{Normot}} = E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2}/P^{\circ} \cdot [\text{H}^+]^4}{1}$$

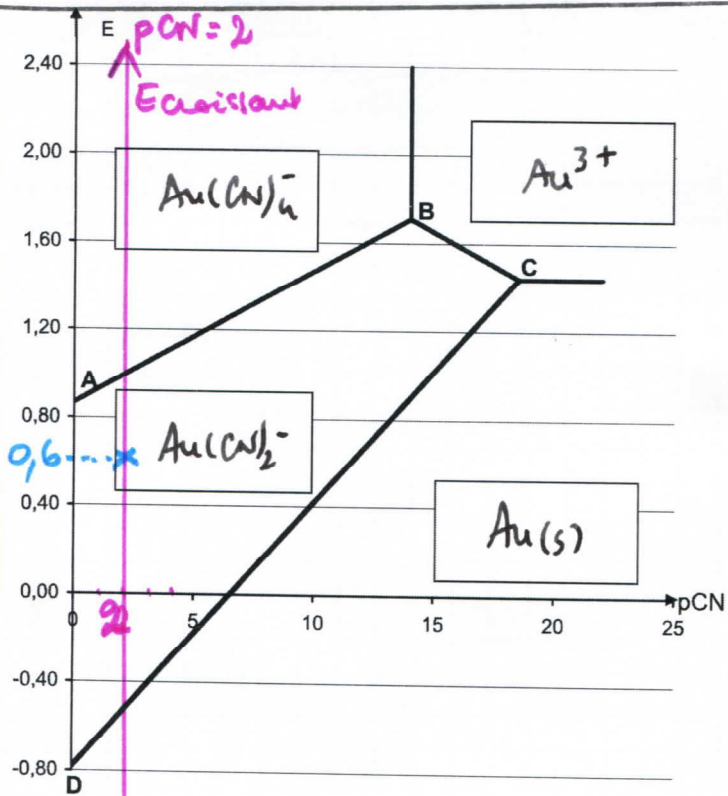
$$\underline{A_N} : E'_{\text{Nernst}} (\text{pH}=12,5) = 1,23 + 0,06 \log 10^{-12,5} \quad (\text{V})$$

$$\Rightarrow E_{\text{Nernst}}(\text{pH}=10,5) = +0,6 \text{ V}$$

$$[CN^-] = 0,01 \text{ mol. l}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{pCN = 2.}$$

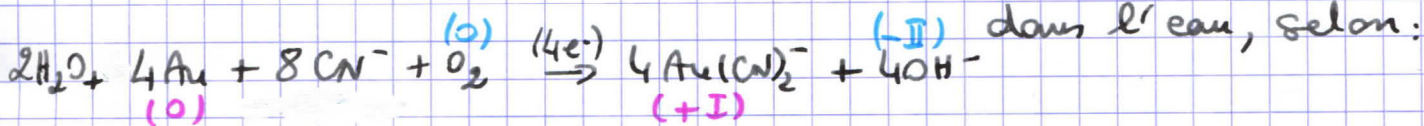
À $pCN = 2$, Sont stables selon les potentiels croissants:
 $Au / Au(CN)_2^- / Au(CN)_4^-$



3.2.4) Dans ces conditions

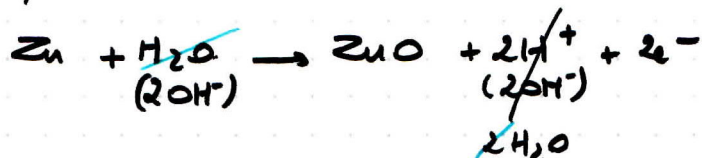
expérimentales, le potentiel
imposé par $O_2(g)$ dans l'eau
vaut 0,6 V. Le point
caractéristique de la solution
est donc le point $\times E$,
dans le domaine de $Au(CN)_2^-$

$\Rightarrow \text{Au}(\text{s})$ est oxyd^é en $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ par O_2 présent



Exercice 2-1

$\ominus \xrightarrow{e^-} \Rightarrow$ oxydation de Zn en ZnO



044



EI

$$\frac{m}{M_{2n}}$$

६५५

0

EF

C

exū - 2}

23

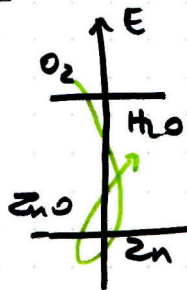
$$\rho = \frac{m}{M_2}$$

$$\Rightarrow Q = z \cdot \xi \cdot F = z \cdot \frac{m}{M_{Zn}} \cdot F = 180 \text{ mAh} = 180 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \text{ C}$$

$$\Rightarrow m = \frac{180 \cdot 10^{-3} \times 3600 \times 65,38}{2 \times 46500} \text{ g}$$

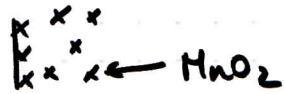
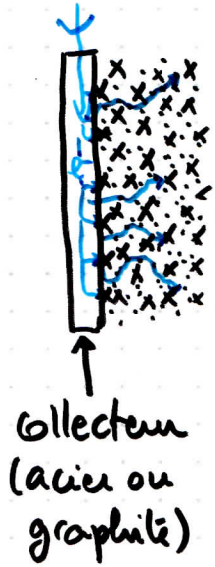
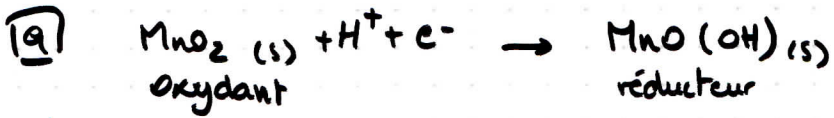
$\Rightarrow m = 0,22\text{g}$

$$\overset{\ominus}{E_{2nO/2n}} < \overset{\oplus}{E_{O_2/H_2O}} \Rightarrow$$



O_2 peut traverser la membrane et aller réagir directement avec Zn de l'autre côté de la séparation.

Exercise 2-2



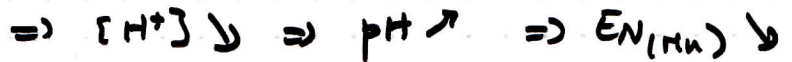
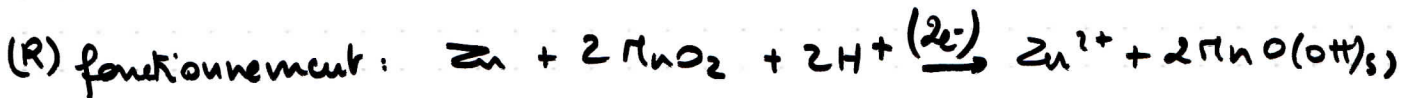
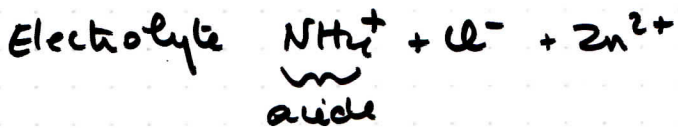
← poudre de graphite
CONDUCTRICE

m^v des e^-

La poudre de graphite PROLONGE le collecteur jusqu'à chaque grain d'oxyde MnO_2

Sans cette poudre, seule la partie de fluide
au contact du collecteur serait réduite.

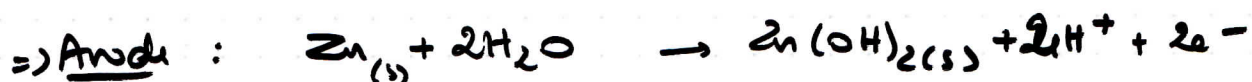
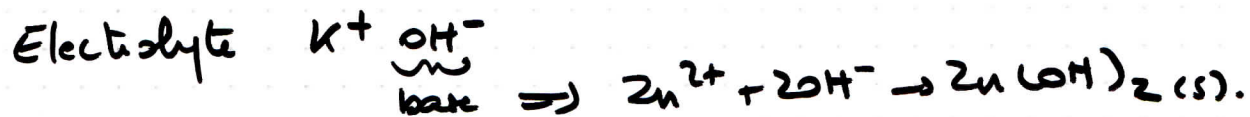
b Pile saline



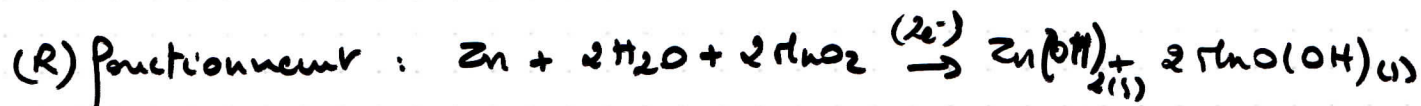
Ainsi, au fur et à mesure de la décharge de la pile, sa fem = $E_{N(Mn)} - E_{N(ZN)}$

diminue · Petit à petit, la ddp délivrée diminue · Elle peut devenir insuffisante pour le fonctionnement correct de l'appareil branché, alors que la matière n'est pas totalement consommée ·

Pile alcaline



$$E'_N = E^{\circ}_{(Zn)} - 0,06 \text{ pH}$$



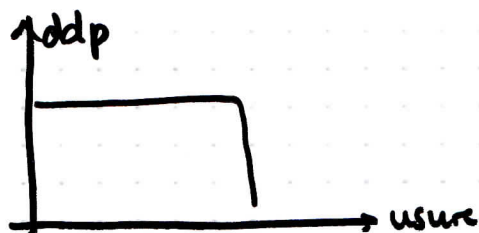
$$\Rightarrow \text{pH constant} \Rightarrow E_N \text{ constants}$$

Ainsi, au fur et à mesure de la décharge de la pile, la $fem = E_N(Mn) - E_N(Zn)$ reste constante.

Seule la disparition totale de l'un des réactifs (MnO_2 ou Zn) annulera totalement la fem .

L'usure de la pile correspond à la disparition de matière.

Donc pile alcaline

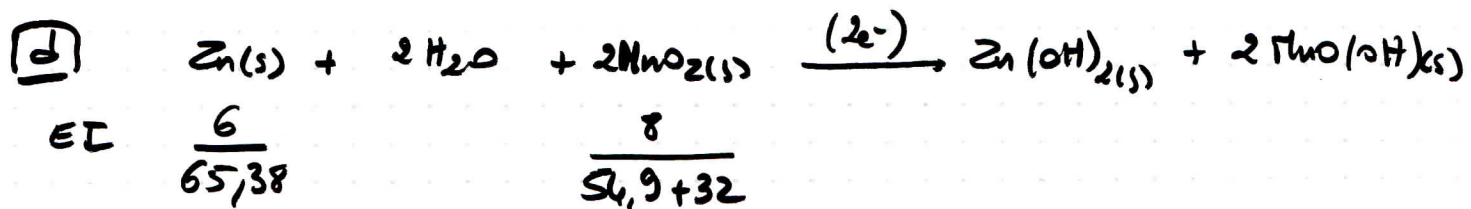


alors que pile saline



(c) Avantages ① : $ddp = cte$ pendant le fonctionnement.

② : le contenant en acier est inséré dans la pile alcaline alors que le contenant en Zn est consommé dans la pile saline
 $\Rightarrow$ trous, fuites...



$$\text{EI} \quad \frac{6}{65,38} \quad \frac{8}{54,9+32}$$

$$\text{EF} \quad \frac{6}{65,38} - \xi \quad \frac{8}{54,9+32} - 2\xi \quad (2\xi) \quad \xi \quad 2\xi$$

$= 0$ si limitant $= 0$ si limitant

Recherche du $\xi_{\min}$ (réactif limitant)

$$\Downarrow$$

$$\xi_{\max} = 0,092 \text{ mol}$$

$$\Downarrow$$

$$\xi_{\max} = 0,046$$

Réactif limitant

$$\Rightarrow \text{charge déplacée à l'usage : } 2\xi_{\min} = 0,093 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow Q = 8974,5 \text{ C}$$

Energie : $W = Q \cdot \underbrace{ddp}_{e=1,5V} = 8974,5 \times 1,5 = 13461,75 \text{ J}$

$$\text{Or } 1 \text{ J} = 1 \text{ W.s} = \frac{1}{3600} \text{ W.h}$$

$$\times \downarrow \frac{1}{60 \times 60}$$

$$1 \text{ W.h}$$

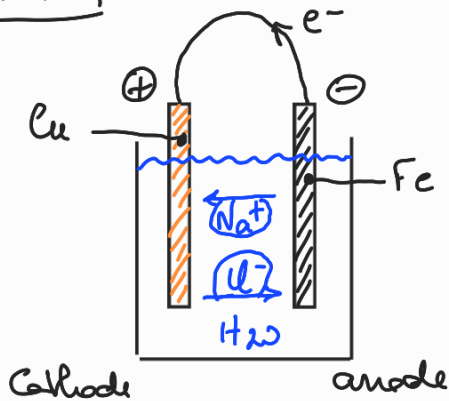
$$\Rightarrow W = \frac{13461,75}{3600} \text{ W.h} = 3,74 \text{ W.h}$$

Cette énergie est fournie par une pile de masse totale
 $6 + 8 + 18 = 32 \text{ g} = 0,032 \text{ kg}$

$$\Rightarrow \boxed{W_m = \frac{3,74}{0,032} = 117 \text{ W.h.kg}^{-1}}$$

Exercice 2-3

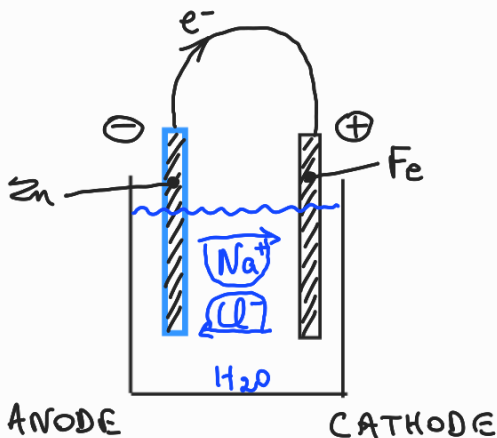
1 et 2



Contact Cuivre / Fer

- 1) $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} > E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} \Rightarrow$ polarités $\oplus$ et $\ominus$
- 2) Polarités $\oplus \xleftarrow{e^-} \ominus$ et mouvement des ions en solution.
- 3) $\ominus \xrightarrow{e^-} \Rightarrow Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ oxydation
ANODE (Fe)
et $\oplus \xleftarrow{e^-} \Rightarrow 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$
réduction
CATHODE (Cuivre)

Contact Fer / Zinc



- 1) $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} > E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} \Rightarrow$ polarités $\oplus$ et $\ominus$
- 2) polarités $\ominus \xrightarrow{e^-} \oplus$ et m^{ur} des ions en solution.
- 3) $\ominus \xrightarrow{e^-} \Rightarrow Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ oxydation
ANODE (Zn)
et $\oplus \xleftarrow{e^-} \Rightarrow 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$
réduction
ANODE (Fe)

Rq : le sens des ions $\ominus$ est identique avec un sens continu de tous les charges négatives (e^- ou ions $\ominus$).

3) Anode sacrificielle : le Zn joue le rôle d'anode - il se corrode et disparaît petit à petit sous forme oxydée Zn^{2+} , de sorte que le fer reste intact. On "sacrifie" donc Zn au profit de Fe. Au contraire le fer est protégé grâce à son rôle cathodique = protection cathodique.

Exercice 2-4

1

$$E_N = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0.06}{4} \log \frac{P_{O_2}/P^0 \cdot [H^+]^4}{1}$$

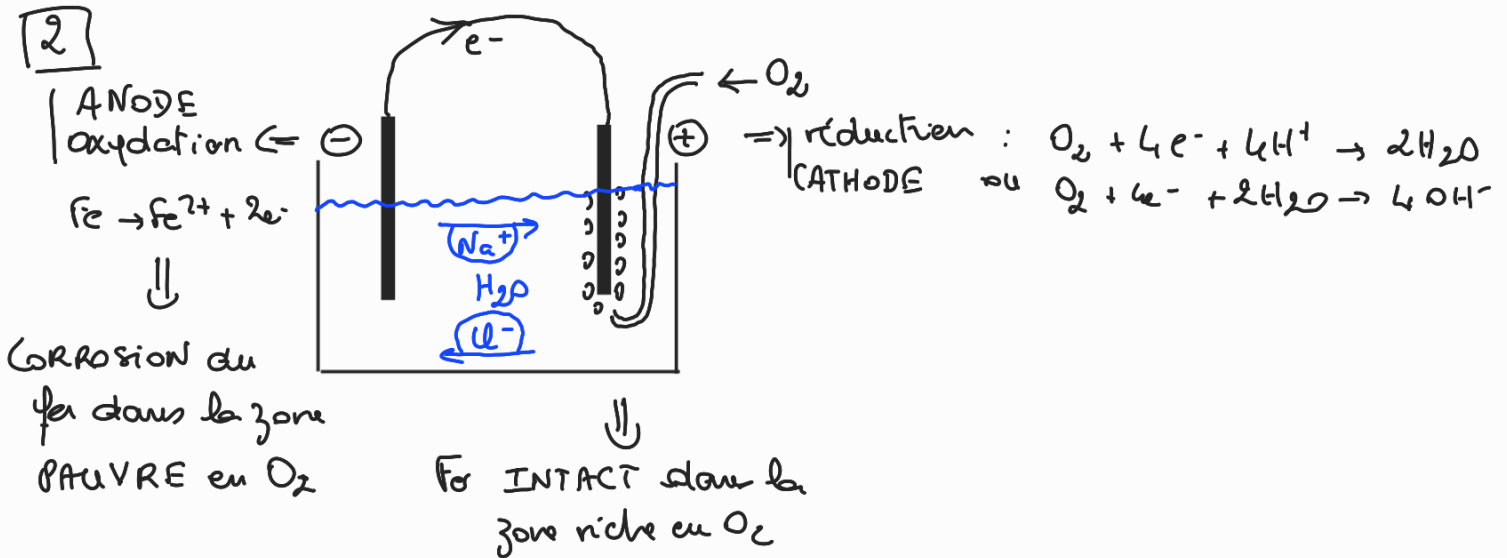
à chaque zone du métal
riche ou pauvre en O_2

$$P_{O_2}(\text{pauvre}) < P_{O_2}(\text{riche})$$

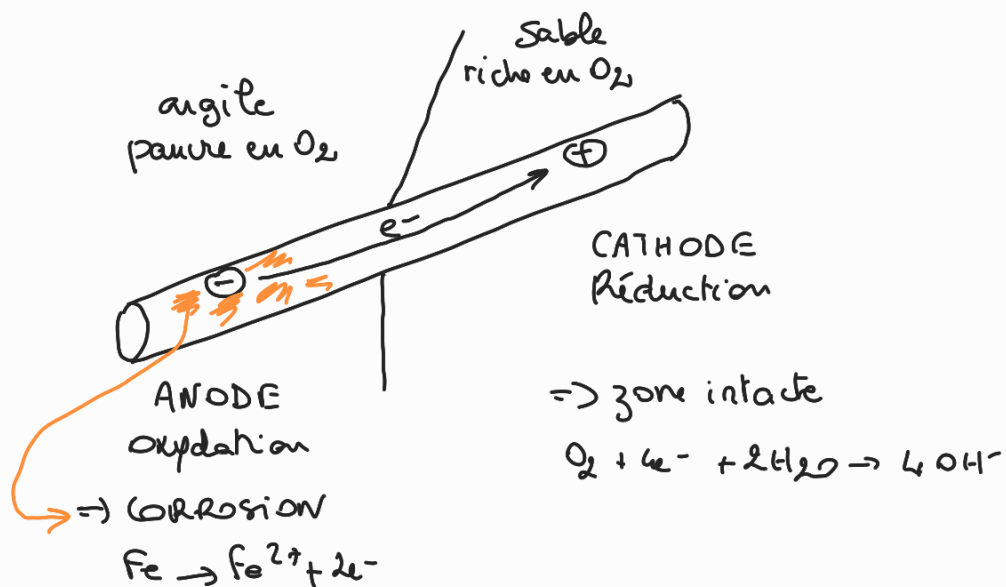
$$\Rightarrow E_N(\text{pauvre}) < E_N(\text{riche})$$

$\ominus$ $\oplus$

2



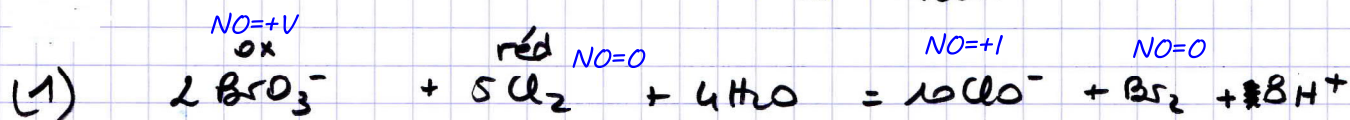
3



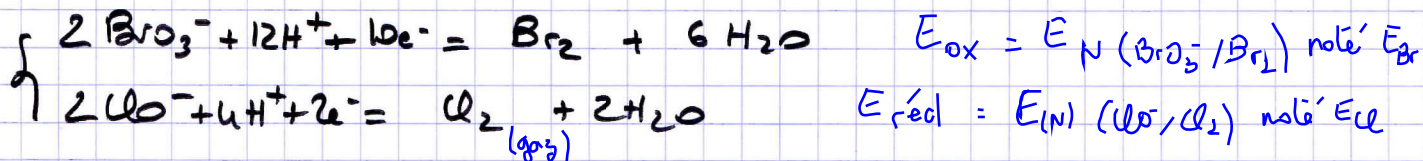
Exercice 3

Sens de réaction donné par $\Delta G = -nFE$

$\Rightarrow$ Calculs de $E = E_{ox} - E_{red}$.



$\rightarrow$ Couples $\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$ et $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$



$\Rightarrow E_{(1)} = E_{Br} - E_{Cl}$

$E_{(1)} = E_{Br}^\circ - E_{Cl}^\circ + \frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{Br}_2]} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^{20}}{P_{\text{Cl}_2}/p^\circ}$

AN effectuable dès cette ligne ! puissance x 5

$E_{(1)} = E_{Br}^\circ - E_{Cl}^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left[\frac{[\text{BrO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{Br}_2]} \cdot \frac{(P_{\text{Cl}_2}/p^\circ)^5}{[\text{ClO}^-]^{10} [\text{H}^+]^{20}} \right]$

$E_{(1)} = E_{Br}^\circ - E_{Cl}^\circ + \frac{0,06}{10} \log \left[\frac{[\text{BrO}_3^-]^2 (P_{\text{Cl}_2}/p^\circ)^5}{[\text{Br}_2] [\text{ClO}^-]^{10} [\text{H}^+]^8} \right]$

$E_{(1)} = E_{Br}^\circ - E_{Cl}^\circ - \frac{0,06}{10} \log \left[\frac{[\text{Br}_2] [\text{ClO}^-]^{10} [\text{H}^+]^8}{[\text{BrO}_3^-]^2 (P_{\text{Cl}_2}/p^\circ)^5} \right]$

Φ

$\Rightarrow E_{(1)} = E_{Br}^\circ - E_{Cl}^\circ - \frac{0,06}{10} \log \Phi$

Généralisation : $E_{(R)} = E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Phi.$

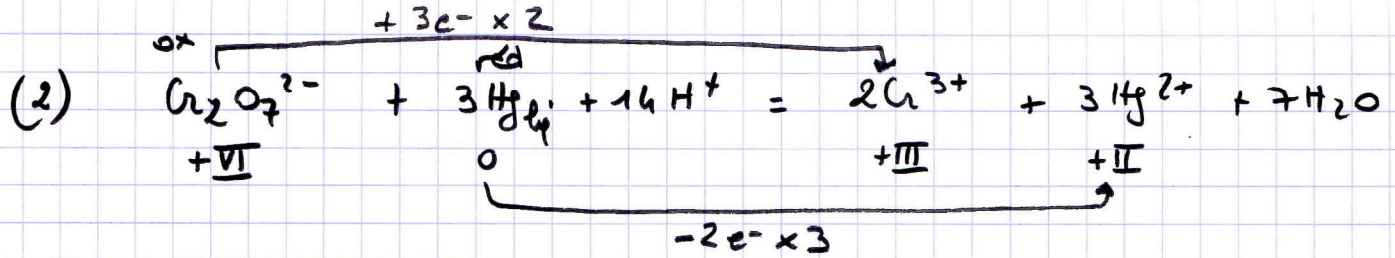
AN : $E_{(1)} = (1,5 - 0,40) - \frac{0,06}{10} \log \frac{(0,1)(0,1)^{10} (10^{-pH})^8}{(0,1)^2 \times 1.}$

$\Rightarrow \underline{A_{pH=1}} : E_{(1)} = 1,20 \text{ V} > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$

$\Rightarrow d\xi > 0 \Leftrightarrow$ sens direct.

$\Rightarrow \underline{A_{pH=10}} : E_{(1)} = 1,63 \text{ V} > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$

$\Rightarrow d\xi > 0 \Leftrightarrow$ sens direct



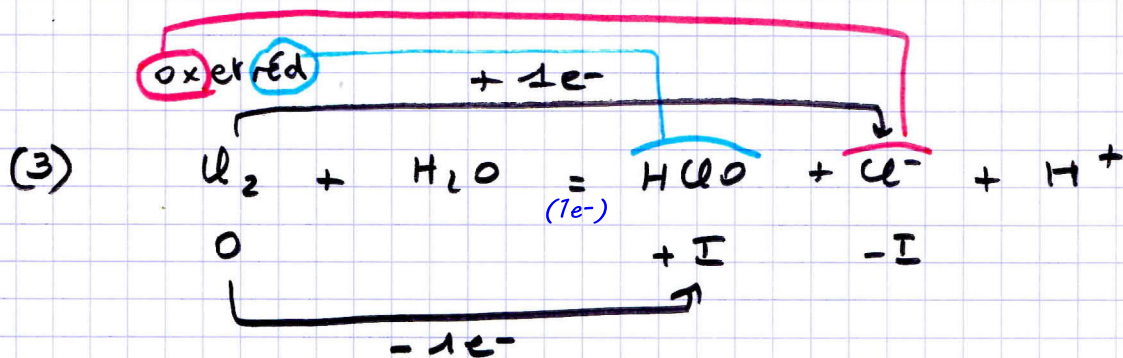
$\Rightarrow$ échange de $6e^-$: $n=6$.

$$\Rightarrow E_{(2)} = E_{\text{Cr}}^{\circ} - E_{\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^3}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot (\text{H}^+)^{14}}$$

AN : $E_{(2)} = 1,33 - 0,85 - 0,01 \log \frac{(0,1)^2 (0,1)^3}{(0,1) \cdot 1 \cdot (10^{-\text{pH}})^{14}} \quad \left. \begin{array}{l} +136 \\ 10 \\ \bar{a} \text{ pH}=10 \\ \log L \\ =136 \end{array} \right\}$

$\Rightarrow$ À pH=1 : $E_{(2)} = 0,38 \text{ V} > 0 \Rightarrow$ sens direct

À pH=10 : $E_{(2)} = -0,88 \text{ V} < 0 \Rightarrow$ sens Indirect.



$\Rightarrow 1e^-$ échange, $n=1$.

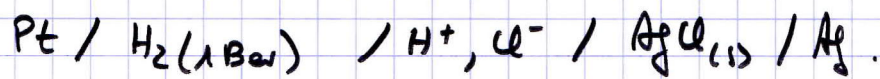
$$\Rightarrow E_{(3)} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} - 0,06 \log \frac{[\text{HClO}] \cdot (\text{Cl}^-) (\text{H}^+)}{P_{\text{Cl}_2}/P^{\circ}}$$

AN : $E_{(3)} = 1,36 - 1,63 - 0,06 \log \frac{(0,1)(0,1)(10^{-\text{pH}})}{1}$

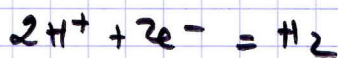
À pH=1 : $E_{(3)} = -0,09 \text{ V} < 0$, sens indirect

À pH=10 : $E_{(3)} = +0,45 \text{ V} > 0$, sens direct.

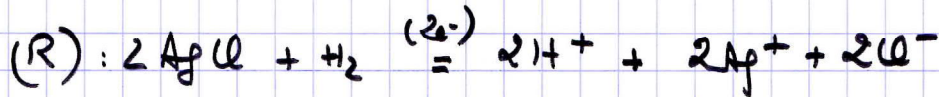
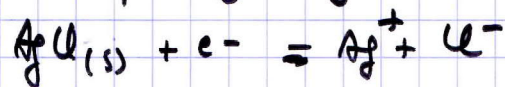
Exercice 4



Groupe H^+/H_2



Groupe AgCl/Ag



Coefficient de température = $\frac{dE^\circ}{dT}$

$$\text{or } \Delta_r G^\circ = -nF E^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{avec } \Delta_r H^\circ \text{ et } \Delta_r S^\circ = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = nF \frac{dE^\circ}{dT}$$

$$\text{AN: } \Delta_r S^\circ = 2 \times 96500 \times -6.10^{-4} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = -115,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$-nF E^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \overset{298}{\downarrow} T \Delta_r S^\circ - nF E^\circ_{(298)}$$

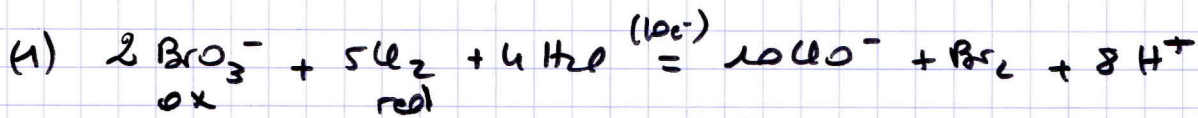
$$\text{AN: } \Delta_r H^\circ = 298 \times -115,8 - 2 \times 96500 \times 0,222$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -77354 \text{ J.mol}^{-1}$$

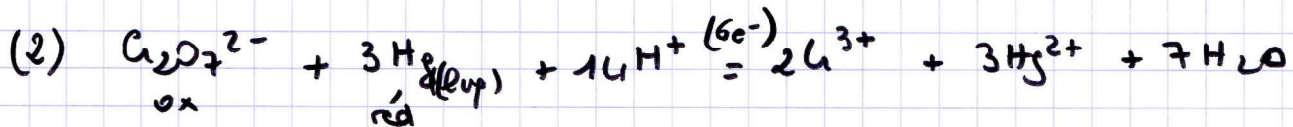
$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -77,35 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Etudier la variation de E_{pile} en fonction de T permet d'accéder aux valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile.

Exercice 5-1

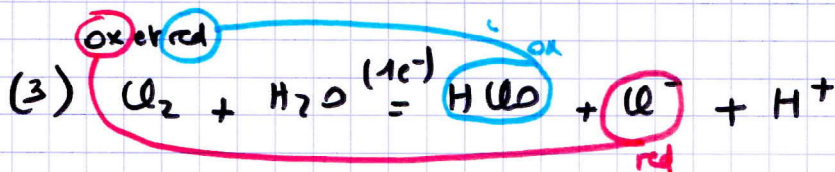


$$\boxed{K_{(1)}} = 10^{\frac{10}{0,06} (E^\circ_{\text{Br}} - E^\circ_{\text{Cl}})} = 10^{+183} \quad \text{cohérent sens direct (exercice 2)}.$$



$$\boxed{K_{(2)}} = 10^{\frac{6}{0,06} (E^\circ_{\text{Cr}} - E^\circ_{\text{H}_2\text{S}})} = 10^{\frac{6}{0,06} (1,33 - 0,85)} = 10^{+48}$$

Malgré cette valeur TRÈS élevée de la constante, à pH = 10, la réaction évolue dans le sens indirect, pour des concentrations ioniques "ordinaires".

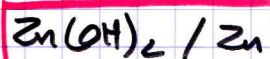


$$\boxed{K_{(3)}} = 10^{\frac{1}{0,06} (E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2})} = 10^{\frac{1}{0,06} (1,36 - 1,63)} = 10^{-4,5}$$

Malgré cette valeur assez faible de la constante, à pH = 1, la réaction évolue dans le sens direct, pour des concentrations des espèces "ordinaires".

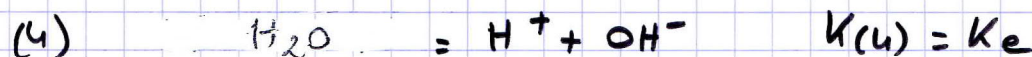
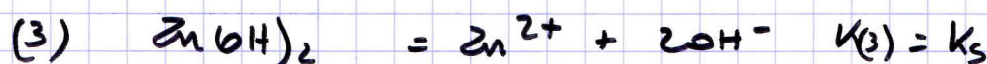
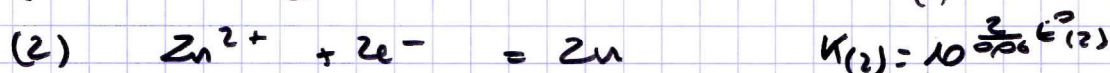
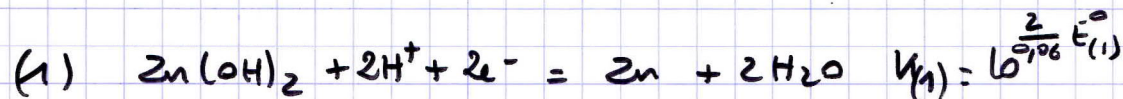
Conclusion : Conclure sur l'évolution d'un système redox à la seule lumière de la valeur de la constante peut s'avérer FAUX. Le pH a une très forte influence sur cette évolution, d'où tout l'intérêt des diagrammes E/pH.

Exercice 6-1



Sensu $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

modifié par



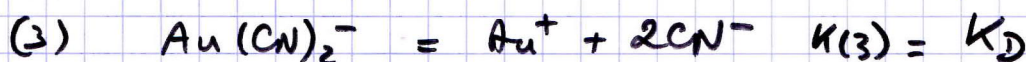
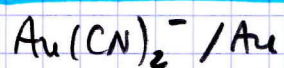
$$(1) = (2) + (3) - 2(4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \cdot K_{(3)} \times \frac{1}{K_{(4)}^2}$$

$$\Rightarrow K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E_{(1)}^\circ} = 10^{\frac{2}{0,06} E_{(2)}^\circ} \times K_s \times \frac{1}{K_e^2}$$

AN : $10^{\frac{2}{0,06} \cdot E_{(1)}^\circ} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot -0,76} \times 10^{-16,3} \times 10^{+28}$

$$\Rightarrow E_{(1)}^\circ = -0,76 + \frac{0,06}{2} (-16,3 + 28)$$

$$\Rightarrow E_{(1)}^\circ = -0,41 \text{ V}$$



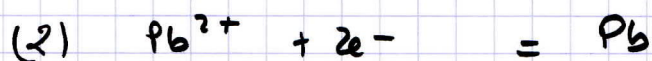
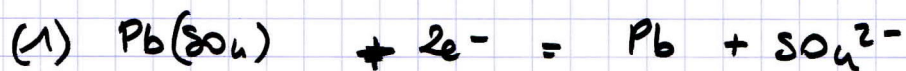
$$(1) = (2) + (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)}$$

$$\Rightarrow 10^{\frac{1}{0,06} E_{(1)}^\circ} = 10^{\frac{1}{0,06} E_{(2)}^\circ} \times$$

AN : $10^{\frac{1}{0,06} E_{(1)}^\circ} = 10^{\frac{1,68}{0,06} - 38} \times 10^{-38}$

$$\Rightarrow E_{(1)}^\circ = 1,68 - 0,06 \times 38 = -0,60 \text{ V}$$

$Pb(SO_4) / Pb$



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}}$$

$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}}$$

$$K_{(3)} = K_S$$

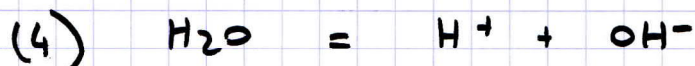
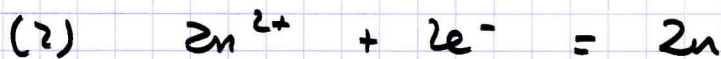
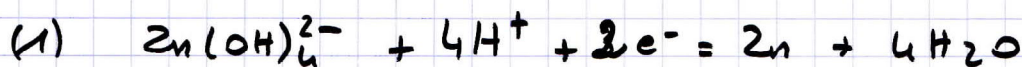
$$(1) = (2) + (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)}$$

$$\Rightarrow K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}} \times K_S$$

$$\underline{AN} : 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot -0,13} \times 10^{-7,8}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{(1)} = -0,13 - 0,03 \times 7,8 = -0,36 V$$

$Zn(OH)_4^{2-} / Zn$



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}}$$

$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}}$$

$$K_{(3)} = K_D$$

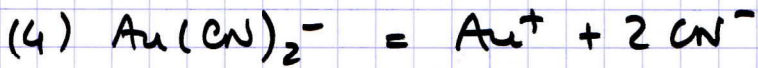
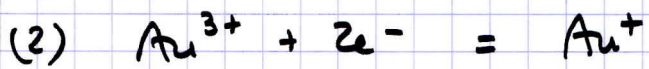
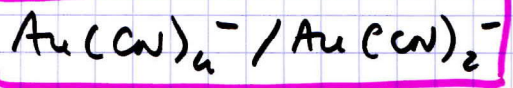
$$K_{(4)} = K_e$$

$$(1) = (2) + (3) - 4(4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)} \times \frac{1}{K_{(4)}^4}$$

$$\Rightarrow 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}} \times K_D \times \frac{1}{K_e^4}$$

$$\underline{AN} : \frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)} = \frac{2}{0,06} \cdot -0,76 + (-15,5) + 4 \times 14$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{(1)} = -0,76 + 0,03 \times -15,5 + 0,03 \times 4 \times 14 = 0,455 V$$



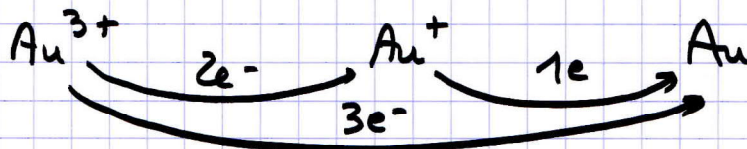
$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E_{(1)}}$$

$$K(2) = 10^{\frac{2}{2000}} \cdot E^0(2)$$

$$K_{(3)} = K_{D(4-)}$$

$$K(u) = K_D(z^-)$$

Problème : $E^\circ(z)$ n'est pas dans les données. ($E^\circ_{Au^{3+}/Au^+}$)



$$\Rightarrow 3 E^\circ_{Au^{3+}/Au} = 2 E^\circ_{Au^{3+}/Au^+} + E^\circ_{Au^+/Au}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{Au^{3+}/Au^{+}} = \frac{3E^{\circ}_{Au^{3+}/Au} - E^{\circ}_{Au^{+}/Au}}{2}$$

AN : $E^{\circ}_{Au^{3+}/Au} = \frac{3 \times 1,50 - 1,68}{2} = 1,41 \text{ V } (= E^{\circ}_{(2)})$

Reprenons le calcul de $E^{\bullet}(1)$

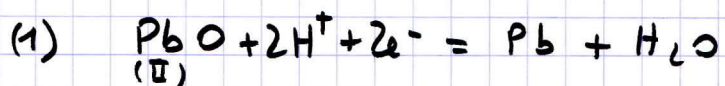
$$(1) = (2) + (3) - (4) \Rightarrow K_{(1)}^{\circ} = K_{(2)}^{\circ} \times K_{(3)}^{\circ} \times \frac{1}{K_{(4)}^{\circ}}$$

$$\Rightarrow 10^{\frac{2}{0,06} E^0_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} E^0_{(2)}} \times \kappa_{D(1)} \times \frac{1}{\kappa_{D(2)}}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{0,06} \dot{c}^0(1) = \frac{2}{0,06} \times 1,41 + (-56) - (-38)$$

$$\Rightarrow \epsilon^{\circ}(1) = 1,41 + 0,03 (38 - 56) = 0,87 \text{ V}$$

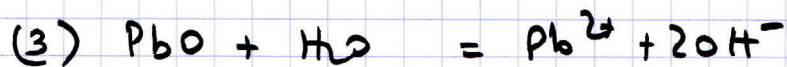
PbO / Pb



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)}}$$



$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(2)}}$$



$$K_{(3)} = K_S$$



$$K_{(4)} = K_e$$

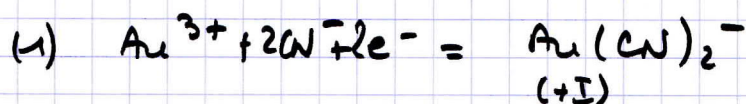
$$(1) = (2) + (3) - 2 \times (4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)} \times \frac{1}{K_e^2}$$

$$10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(2)}} \times K_S \times \frac{1}{K_e^2}$$

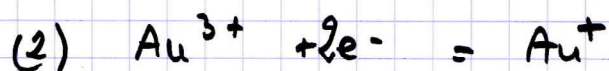
$$\text{AN: } \frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)} = \frac{2}{0,06} \times -0,13 + (-16,3) - (2 \times -14)$$

$$\Rightarrow \boxed{E^\circ_{(1)} = -0,13 + 0,03 (-16,3 + 28)} = \boxed{0,221 \text{ V}}$$

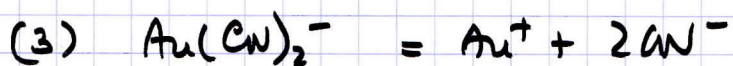
Au³⁺ / Au(CN)₂⁻



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)}}$$



$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(2)}}$$



$$K_{(3)} = K_{D_{(2)}}$$

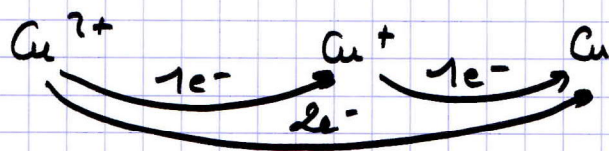
$$(1) = (2) - (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times \frac{1}{K_{(3)}}$$

$$10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(2)}} \times \frac{1}{K_{D_{(1)}}} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ_{(2)}} \times 10^{+38}$$

$$\boxed{E^\circ_1 = \underbrace{1,41} + \frac{0,06}{2} \times 38 = 2,55 \text{ V}}$$

Voir Calcul de $E^\circ_{\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(CN)}_2^-}$

Exercice 6-2

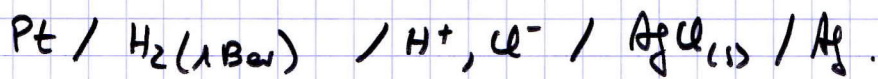


$$2 E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2 E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$$

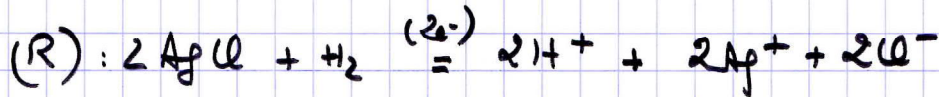
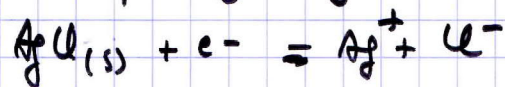
Exercice 4



Groupe H^+/H_2



Groupe AgCl/Ag



Coefficient de température = $\frac{dE^\circ}{dT}$

$$\text{or } \Delta_r G^\circ = -nF E^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{avec } \Delta_r H^\circ \text{ et } \Delta_r S^\circ = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = nF \frac{dE^\circ}{dT}$$

$$\text{AN: } \Delta_r S^\circ = 2 \times 96500 \times -6.10^{-4} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = -115,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$-nF E^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \overset{298}{\downarrow} T \Delta_r S^\circ - nF E^\circ_{(298)}$$

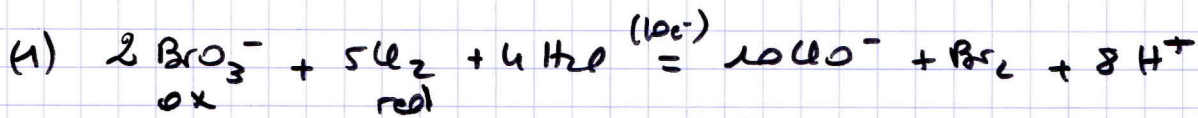
$$\text{AN: } \Delta_r H^\circ = 298 \times -115,8 - 2 \times 96500 \times 0,222$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -77354 \text{ J.mol}^{-1}$$

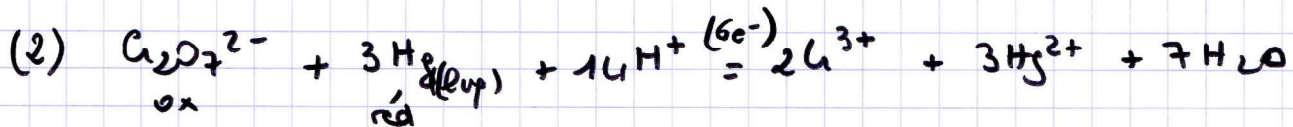
$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -77,35 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Etudier la variation de E_{pile} en fonction de T permet d'accéder aux valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile.

Exercice 5-1

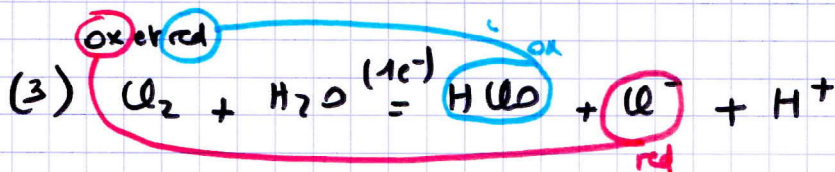


$$\boxed{K_{(1)}} = 10^{\frac{10}{0,06} (E^\circ_{\text{Br}} - E^\circ_{\text{Cl}})} = 10^{+183} \quad \text{coefficient sens direct (exercice 2)}.$$



$$\boxed{K_{(2)}} = 10^{\frac{6}{0,06} (E^\circ_{\text{Cr}} - E^\circ_{\text{H}_2\text{S}})} = 10^{\frac{6}{0,06} (1,33 - 0,85)} = 10^{+48}$$

Malgré cette valeur TRÈS élevée de la constante, à pH = 10, la réaction évolue dans le sens indirect, pour des concentrations ioniques "ordinaires".



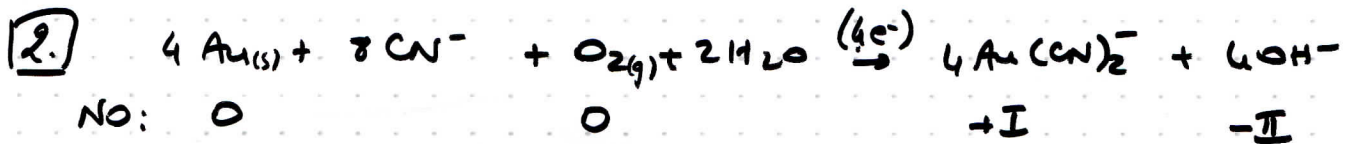
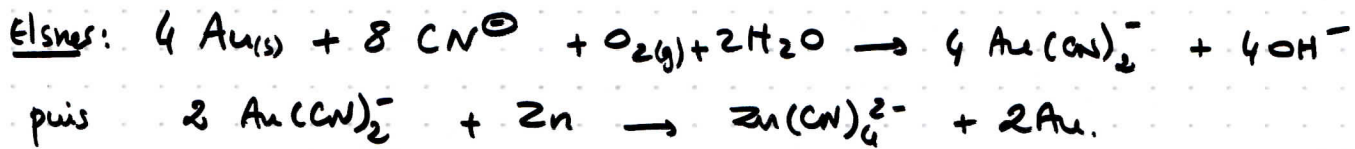
$$\boxed{K_{(3)}} = 10^{\frac{1}{0,06} (E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2})} = 10^{\frac{1}{0,06} (1,36 - 1,63)} = 10^{-4,5}$$

Malgré cette valeur assez faible de la constante, à pH = 1, la réaction évolue dans le sens direct, pour des concentrations des espèces "ordinaires".

Conclusion : Conclure sur l'évolution d'un système redox à la seule lumière de la valeur de la constante peut s'avérer FAUX. Le pH a une très forte influence sur cette évolution, d'où tout l'intérêt des diagrammes E/pH.

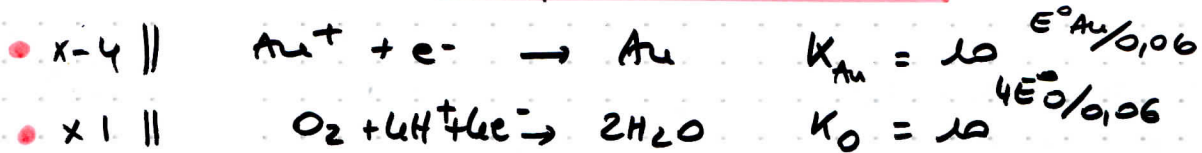
Exercise 5-2

1. En solution aqueuse, les sels sont dissous et Na^+ ions spectateurs.



On a donc une réaction redox entre Au(s) et $\text{O}_2(\text{g})$
réducteur oxydant

Les couples redox source de cette réaction sont :



On forme 4 complexes $\text{Al}(\text{CN})_2^-$ et K_e intervient avec un coefficient 4 (production de 4 OH^-).

$$\Rightarrow K = K_0 / K_{Au}^4 \times \left(\frac{1}{K_{D_{Au}}} \right)^4 \times K_e^4$$

AN : $\mu = 10^{-1,68 \times 4 / 0,06} \times 10^{1,23 \times 4 / 0,06} \times 10^{4 \times 38} \times 10^{4 \times -14}$

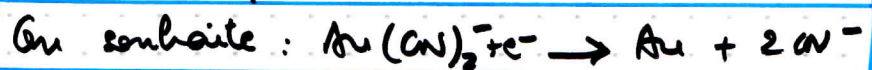
$$\Rightarrow K = 10^{66}$$

$\Rightarrow K = 10^{66}$ réaction a priori avancée MAIS les réactions entre solides et gaz, de faible surface de contact sont souvent lentes.

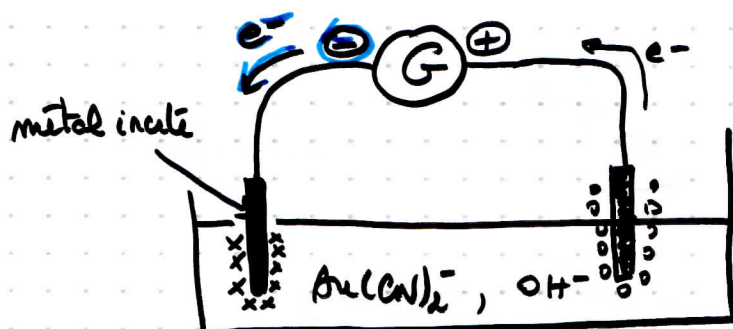
H_2O_2 est un oxydant + fort que O_2 et est dissous en solution

$\Rightarrow$ $K_{H_2O_2} > K_{O_2}$ et le cinétique devait être meilleure.

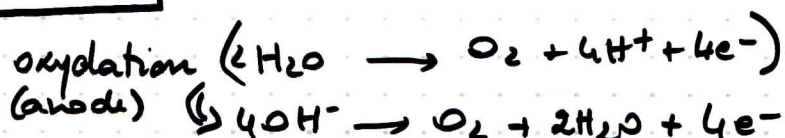
3. d'or est présent dans la solution sous forme $Au(CN)_2^-$



réduction, à la cathode.



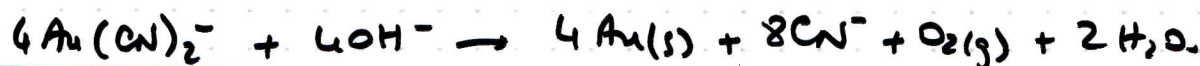
réduction
(cathode)



où l'or (xxx) se dépose à la cathode

et $O_2(g)$ sera produit à l'anode par oxydation de l'eau
(ou OH^-) en milieu basique.

(R) globale = réaction inverse de la (E) d'Ellsner.



4. Les couples sources redox de cette réaction sont :

- $x-1 \parallel Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \quad K_{Zn} = 10^{2 \times E_{Zn}^0 / 0,06}$
- $x2 \parallel Au^+ + e^- \rightarrow Au \quad K_{Au} = 10^{E_{Au}^0 / 0,06}$

On dissocie $2Au(CN)_2^-$ et on forme $Zn(CN)_4^{2-}$

$$\Rightarrow K = K_{Au}^2 / K_{Zn} \times K_{D_{Au}}^2 \times \frac{1}{K_{D_{Zn}}}$$

$$\Rightarrow K = 10^{1,68 \times 2 / 0,06} \times 10^{+0,76 \times 2 / 0,06} \times 10^{-38 \times 2} \times 10^{+16,7}$$

$$\Rightarrow K = 10^{+22} \quad \text{réaction a priori très avancée.}$$

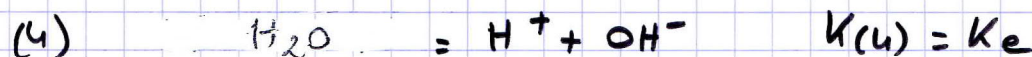
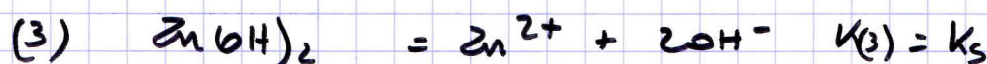
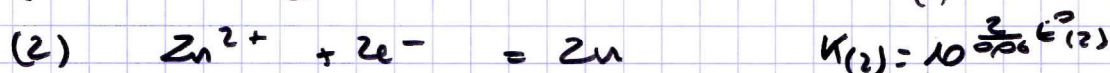
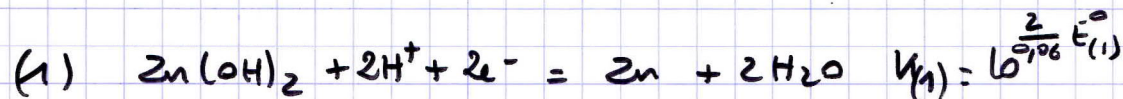
Comme le contact solide / son se fait mal, en augmentant la quantité de $Zn(s)$, on augmente la surface de contact $\Rightarrow$ on accélère la réaction (Δ aucun effet de déplacement car $\alpha(Zn)=1$ quelle que soit la qte présente)

Exercice 6-1

$Zn(OH)_2 / Zn$

Sensu Zn^{2+} / Zn

modifié par



$$(1) = (2) + (3) - 2(4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \cdot K_{(3)} \times \frac{1}{K_{(4)}^2}$$

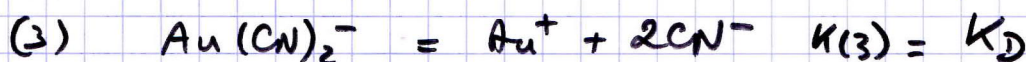
$$\Rightarrow K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E_{(1)}^{\circ}} = 10^{\frac{2}{0,06} E_{(2)}^{\circ}} \times K_s \times \frac{1}{K_e^2}$$

$$\underline{AN} : 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E_{(1)}^{\circ}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot -0,76} \times 10^{-16,3} \times 10^{+28}$$

$$\Rightarrow E_{(1)}^{\circ} = -0,76 + \frac{0,06}{2} (-16,3 + 28)$$

$$\Rightarrow E_{(1)}^{\circ} = -0,41 \text{ V}$$

$Au(CN)_2^- / Au$



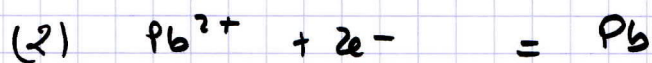
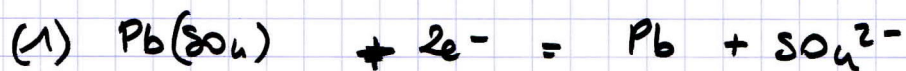
$$(1) = (2) + (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)}$$

$$\Rightarrow 10^{\frac{E_{(1)}^{\circ}}{0,06}} = 10^{\frac{E_{(2)}^{\circ}}{0,06}} \times$$

$$\underline{AN} : 10^{\frac{E_{(1)}^{\circ}}{0,06}} = 10^{\frac{1,68}{0,06} - 38} \times 10^{-38}$$

$$\Rightarrow E_{(1)}^{\circ} = 1,68 - 0,06 \times 38 = -0,60 \text{ V}$$

$Pb(SO_4) / Pb$



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}}$$

$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}}$$

$$K_{(3)} = K_S$$

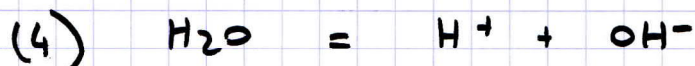
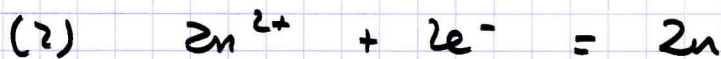
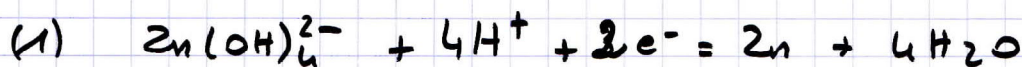
$$(1) = (2) + (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)}$$

$$\Rightarrow K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}} \times K_S$$

$$\underline{AN} : 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot -0,13} \times 10^{-7,8}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{(1)} = -0,13 - 0,03 \times 7,8 = -0,36 V$$

$Zn(OH)_4^{2-} / Zn$



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}}$$

$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}}$$

$$K_{(3)} = K_D$$

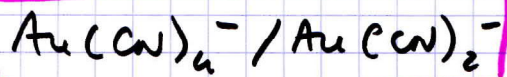
$$K_{(4)} = K_e$$

$$(1) = (2) + (3) - 4(4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)} \times \frac{1}{K_{(4)}^4}$$

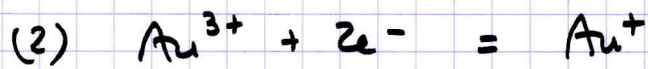
$$\Rightarrow 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(2)}} \times K_D \times \frac{1}{K_e^4}$$

$$\underline{AN} : \frac{2}{0,06} \cdot E^{\circ}_{(1)} = \frac{2}{0,06} \cdot -0,76 + (-15,5) + 4 \times 14$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{(1)} = -0,76 + 0,03 \times -15,5 + 0,03 \times 4 \times 14 = 0,455 V$$



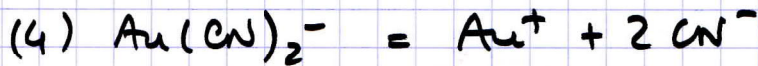
$$K(1) = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ(1)}$$



$$K(2) = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ(2)}$$

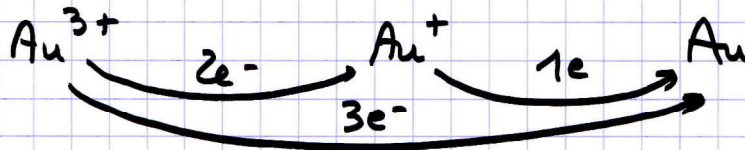


$$K(3) = K_{D(4-)}$$



$$K(4) = K_{D(2-)}$$

Problème : $E^\circ(2)$ n'est pas dans les données. ($E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}$)



$$\Rightarrow 3E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 2E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} + E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} = \frac{3E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}}}{2}$$

$$\text{AN : } E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} = \frac{3 \times 1,50 - 1,68}{2} = 1,41 \text{ V } (= E^\circ(2))$$

Reprenons le calcul de $E^\circ(1)$

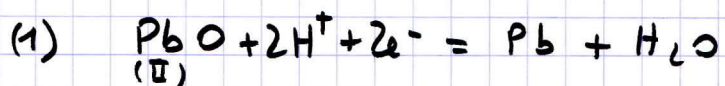
$$(1) = (2) + (3) - (4) \Rightarrow K(1) = K(2) \times K(3) \times \frac{1}{K(4)}$$

$$\Rightarrow 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} E^\circ(2)} \times K_{D(4)} \times \frac{1}{K_{D(2)}}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{0,06} E^\circ(1) = \frac{2}{0,06} \times 1,41 + (-56) - (-38)$$

$$\Rightarrow E^\circ(1) = 1,41 + 0,03 (38 - 56) = 0,87 \text{ V}$$

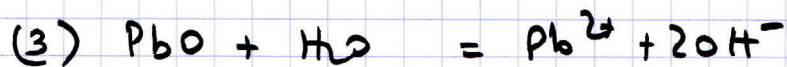
PbO / Pb



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(1)}}$$



$$K_{(2)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(2)}}$$



$$K_{(3)} = K_S$$



$$K_{(4)} = K_e$$

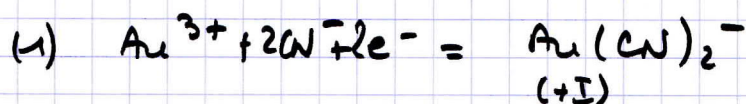
$$(1) = (2) + (3) - 2 \times (4) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times K_{(3)} \times \frac{1}{K_e^2}$$

$$10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(1)}} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(2)}} \times K_S \times \frac{1}{K_e^2}$$

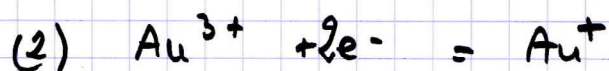
$$\text{AN: } \frac{2}{0,06} E^\circ_{(1)} = \frac{2}{0,06} \times -0,13 + (-16,3) - (2 \times -14)$$

$$\Rightarrow \boxed{E^\circ_{(1)} = -0,13 + 0,03(-16,3 + 28) = 0,221 \text{ V}}$$

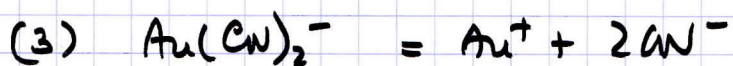
Au³⁺ / Au(CN)₂⁻



$$K_{(1)} = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(1)}}$$



$$K_{(2)} = 10^{\frac{3}{0,06} \cdot E^\circ_{(2)}}$$



$$K_{(3)} = K_{D_{(2)}}$$

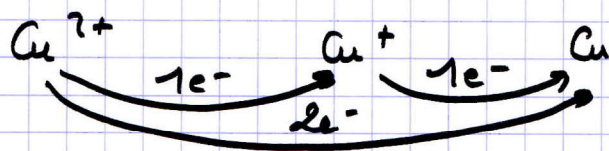
$$(1) = (2) - (3) \Rightarrow K_{(1)} = K_{(2)} \times \frac{1}{K_{(3)}}$$

$$10^{\frac{2}{0,06} \cdot E^\circ_{(1)}} = 10^{\frac{3}{0,06} \cdot E^\circ_{(2)}} \times \frac{1}{K_{D_{(2)}}} = 10^{\frac{3}{0,06} \cdot E^\circ_{(2)}} \times 10^{+38}$$

$$\boxed{E^\circ_1 = 1,41 + \frac{0,06}{2} \times 38 = 2,55 \text{ V}}$$

Voir Calcul de $E^\circ_{\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(CN)}_2^-}$

Exercice 6-2



$$2 E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2 E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$$