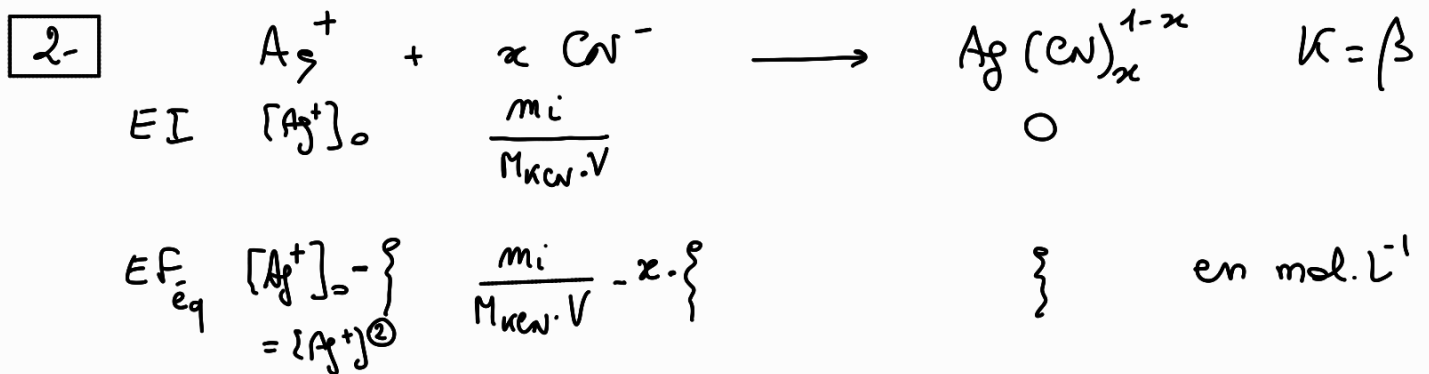
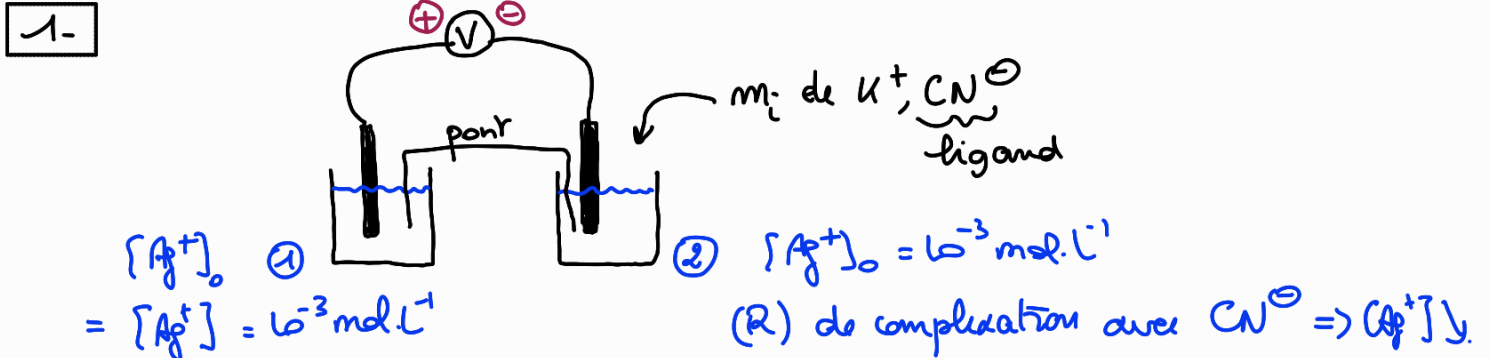


I EXPLOITATION d'UNE PILE de CONCENTRATION

À l'équilibre dans le compartiment ② : $K = Q$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\{ \}}{[Ag^+]_2 \cdot \left(\frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V} - x \cdot \{ \right)^x}$$

Hypothèse simplificatrice ① : KCN en excès $\Rightarrow x \cdot \{ \ll \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}$

Par exemple $m_i = 91g \Rightarrow \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V} = \frac{91}{65,1 \times 50 \cdot 10^{-3}} = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$

Or $[Ag^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \ll 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Toutes les autres valeurs de m_i étant supérieures $\Rightarrow$ dans tous les cas, $\{ < [Ag^+]_0 \ll \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V} \Rightarrow x \cdot \{ \ll \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}$

Hypothèse simplificatrice ② : CN^- en excès $\Rightarrow$ réaction quasi totale
 $\Rightarrow \{_{eq} \approx [Ag^+]_0 = 10^{-3}$

$$\Rightarrow \beta \approx \frac{C}{[Ag^+]^{(2)} \cdot \left(\frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}\right)^x} \Rightarrow [Ag^+]^{(2)} \approx \frac{C}{\beta \cdot \left(\frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}\right)^x}$$

$$3- \quad ddp = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{Ag^+/Ag}^{(1)} - E_{Ag^+/Ag}^{(2)}$$

Couple commun aux 2 compartiments : $Ag^+ + e = Ag(s)$

$$E_{Ag^+/Ag}^{(1)} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,06 \log [Ag^+]^{(1)} = \cancel{E_{Ag^+/Ag}^{\circ}} + 0,06 \log \cancel{C}$$

$$E_{Ag^+/Ag}^{(2)} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,06 \log [Ag^+]^{(2)} = \cancel{E_{Ag^+/Ag}^{\circ}} + 0,06 \log \frac{\cancel{C}}{\beta \cdot \left(\frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}\right)^x}$$

$$\Rightarrow ddp = 0,06 \cdot \log \beta \cdot \left(\frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}\right)^x$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{ddp}{0,06}}_y = \log \beta + \underbrace{x}_{\substack{\uparrow \\ \text{ordonnée} \\ \text{à l'origine} \\ b.}} \cdot \underbrace{\log \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}}_x \quad \uparrow \text{pente } a$$

On tracera donc $\frac{ddp}{0,06}$ en fonction de $\log \frac{m_i}{M_{KCN} \cdot V}$

ddp	1,08	1,17	1,21	1,24	1,26	
$\frac{ddp}{0,06}$	18	19,5	20,17	20,67	21	$\rightarrow y$
m_i	0,1	0,5	1	2	3	
$\log \frac{m_i}{65,1 \times 0,05}$	-1,51	-0,81	-0,51	-0,21	-0,035	$\rightarrow x$

Tracé de y en fonction de $x \Rightarrow$

$$a = 2,04 \Leftrightarrow x = 2$$

$$b = 21,1 \Leftrightarrow \beta = 10^{21}$$

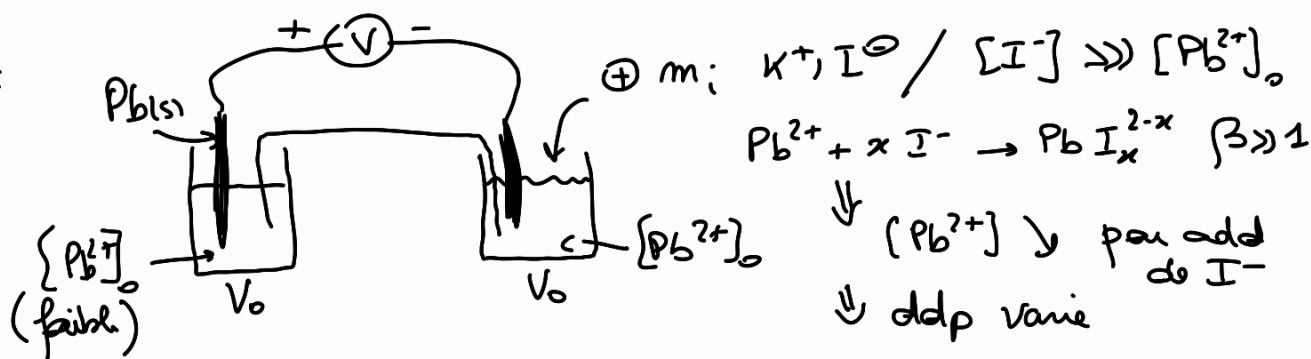
($r^2 = 0,999$, pts aléatoires autour de la droite).

5- Pour déterminer la stoechiométrie d'un complexe et sa constante de formation (supposée $\gg 1$), il faut:

- * créer une pile du couple $M^{n+}/M(s)$, avec 2 compartiments identiques au départ
- * ajouter UN EXCÈS de ligand, en quantité variable dans un compartiment et mesurer la f.e.m. de cette pile
- * Tracer $\frac{ddp}{d \log [L]}$ en fonction de $\log [\text{ligand ajouté}]$

$\Rightarrow$ pente = stoechiométrie de L
 $00 = \log \beta$

Exemple



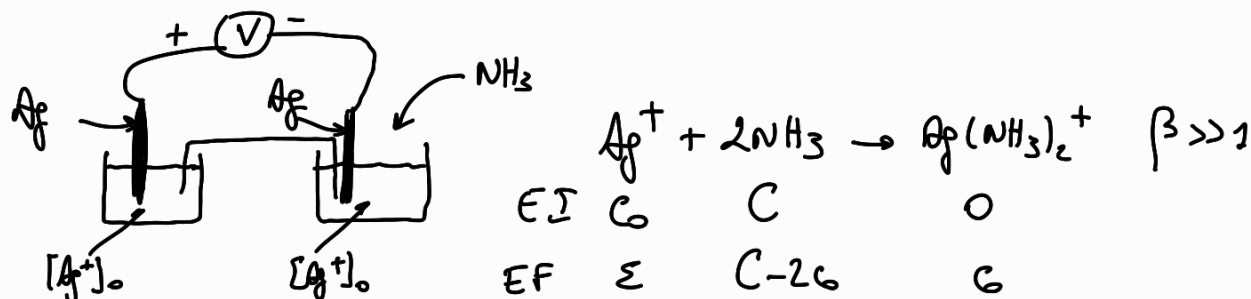
mesure ddp à chaque ajout de m_i

$\rightarrow$ Tracer $\frac{ddp}{d \log} = \log \left(\frac{m_i}{K_{PI} \cdot V_0} \right) \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{pente} = x \\ 00 = \log \beta (PbI_x^{2-x}) \end{array} \right\}$

Pour aller plus loin

Une seule mesure de ddp, après un seul ajout de ligand, permet de déterminer β , moyennant la connaissance de la stoechiométrie du complexe.

Exemple



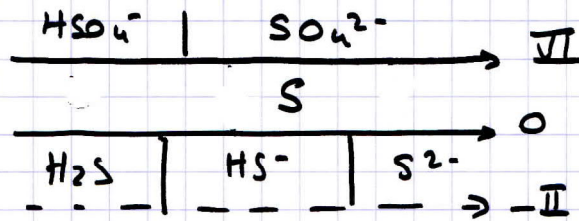
$\Rightarrow z = \frac{C}{\beta \cdot (C-2C)^2} \Rightarrow \frac{ddp}{d \log} = \log (\beta \cdot (C-2C)^2) \Rightarrow \beta \text{ calculable}$

II LE SODIUM METALLIQUE

Utilisation du sodium métallique

<u>Q1</u>	Espèces :	S	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_2S	HS^-	S^{2-}
	NO :	0	+VI	+VI	-II	-II	-II
			Acide	base	acide	ampholyte	Base

donc



$\Rightarrow$

A : HSO_4^-	F : SO_4^{2-}
B : S	
C : H_2S	D : HS^- E : S^{2-}

Q.2 $\alpha : (1,8 ; 0,3 \text{ V})$

d'ar à la fois caractéristique des équilibres redox entre A/B et F/B et de l'équilibre A/B entre A/F.

Equilibre A/B entre A et F : $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K = K_A.$

Sur la frontière $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow \text{pH} = \boxed{\text{p}K_A = 1,8}$

ou $\boxed{K_A = 10^{-1,8}}$

Equilibre redox entre F et B : $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow E_N = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}}^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8}{1}$

À la frontière $[\text{SO}_4^{2-}]_f = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (voir graphique, légende).

et $\text{pH} = 1,8 \quad E_{fr} = 0,3 \text{ V}$

donc $E_{fr} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}}^\circ + 0,01 \log 0,1 \cdot (10^{-1,8})^8$

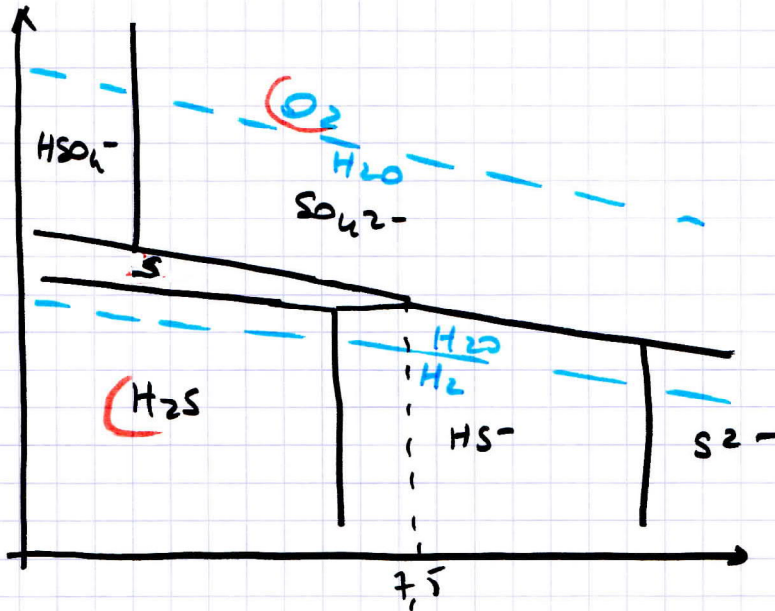
$\Rightarrow \boxed{E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}}^\circ = 0,3 - 0,01 \log 10^{-15,4} = 0,454 \text{ V}}$

Q3 Ces frontières sont relatives aux couples de l'eau :

Couple de l'oxygène dans l'eau : O_2/H_2O : $E_p = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

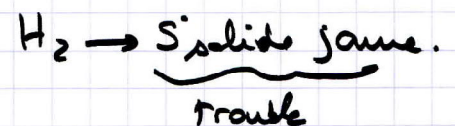
Couple de l'hydrogène dans l'eau : H_2O/H_2 : $E_p = -0,06 \text{ pH}$

Reproduisons le diagramme E/pH.

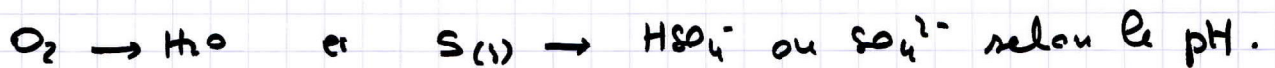


l'air apporte O_2
 Or O_2 et H_2S sont des domaines
disjoints :

donc O_2 oxydant réagit
 de façon totale avec H_2S
 réducteur

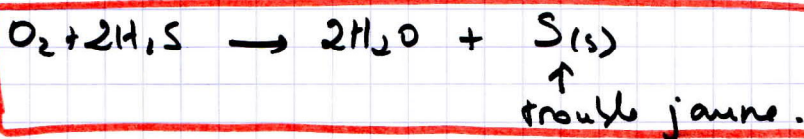
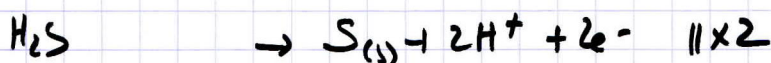
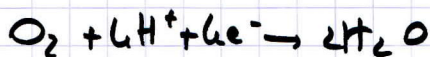


- Toutefois $S(s)$ et O_2 ont aussi des domaines disjoints, donc
 O_2 oxydant devrait oxyder $S(s)$ réducteur



Cette réaction redox est miraculeusement lente puisque la disparition
 peine n'est pas observée (blocage cinétique).

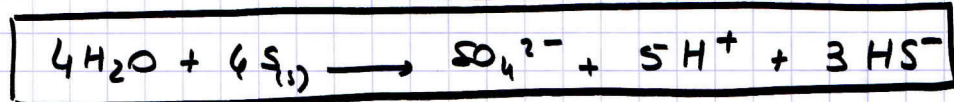
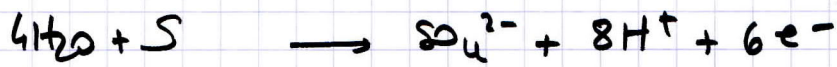
Ecrivons la réaction d'oxydation de H_2S par O_2 observée :



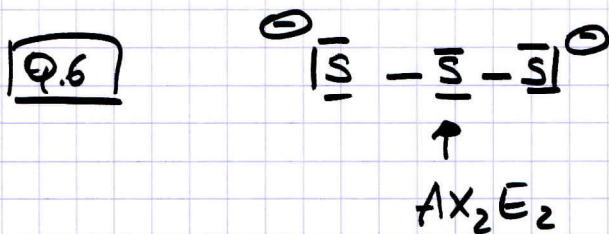
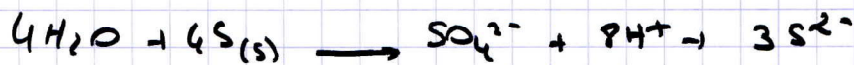
Q4 S présente un domaine commun avec H_2O jusqu'à $pH = 7,5$
 -ff et donc stable dans l'eau en milieu acide ou neutre, en
 absence de O_2 ou H_2 .

Q5 Par addition de soude, à partir du $\text{pH} = 7,5$, le soufre se DISCRUTE dans l'eau

Réaction de dismutation (jusqu'à $\text{pH} = 12,9$).

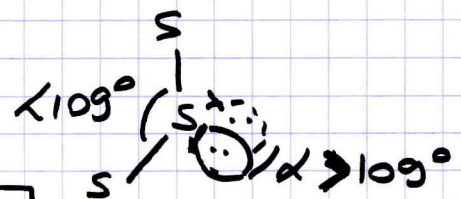


(Au delà de $\text{pH} = 12,9$)



(S a 6e- de valence, comme O).

=> Bar de géométrie tétraédrique :



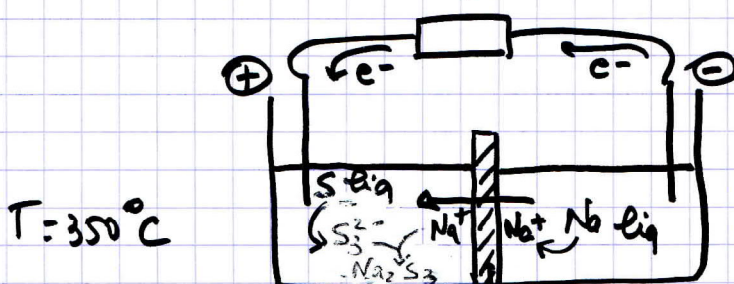
molécule courbée, avec $\alpha < 109^\circ$

Q.7 Lecture du document => "S et Na $\longrightarrow$ Na_2S_3 ($\Rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}_3^{2-}$)"
"Na⁺ traverse la membrane"

donc les couples en jeu sont formellement : Na^+/Na
et $\text{Na}_2\text{S}_3/\text{S}$

$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$: les e- quittent le sodium : ie pôle $\ominus$

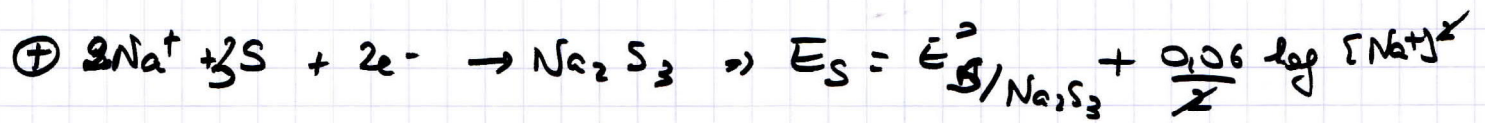
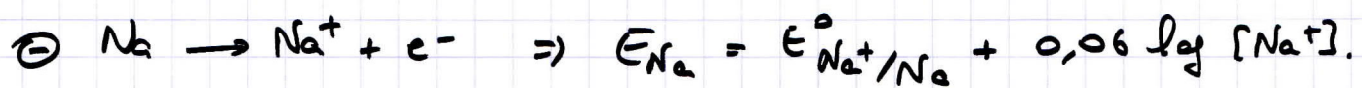
$2\text{e}^- + 3\text{S} + 2\text{Na}^+ \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$: le e- arrivent du côté du soufre : pôle $\oplus$



(1) oxyde d'aluminium traversé par Na⁺

Q.8

$$f_{em} = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_S - E_{Na}$$



$$\Rightarrow E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_S - E_{Na} = E_{S/Na_2S_3}^{\circ} - E_{Na^+/Na}^{\circ} + 0,06 \log [Na^+] - \frac{0,06}{2} \log [Na^+]^2$$

$$\text{donc } f_{em} = E_{S/Na_2S_3}^{\circ} - E_{Na^+/Na}^{\circ} \quad \text{CQFD.}$$

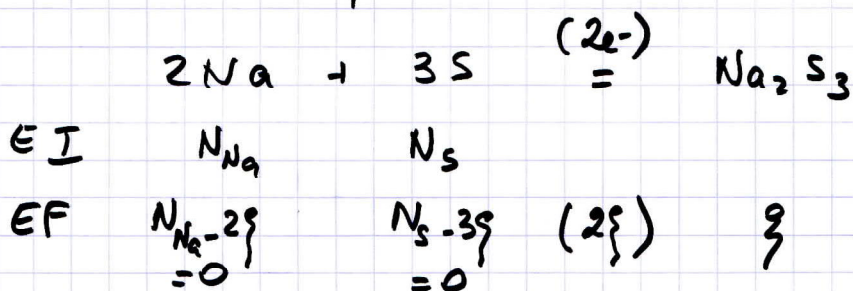
Document : $f_{em} \approx 1,65 V$

donc comme $E_{Na^+/Na}^{\circ} \approx -2,71 V$ (Na^+ $\Rightarrow$ approximatif).

$$\Rightarrow E_{S/Na_2S_3}^{\circ} = 1,65 - 2,71 V = \underline{\underline{-1,06 V.}}$$

Q.9

Réaction de fonctionnement de la pile :



Capacité de la pile : $Q = 240 A.h = 240 \cdot 3600 A.s$ = Coulombs.
soit $\underline{\underline{Q = 864\,000 C}}$

Or cette charge est due au déplacement de 2ξ mole d'électrons

$$\text{Soit } Q = 2\xi \cdot F \Rightarrow \xi = \frac{Q}{2F} = \frac{864\,000}{2 \times 96500} = 4,48 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow N_{Na} = 2\xi = 8,95 \text{ mol} \Rightarrow m_{Na} = 206 \text{ g minimum}$$

$$\Rightarrow N_S = 3\xi = 13,43 \text{ mol} \Rightarrow m_S = 430 \text{ g minimum.}$$