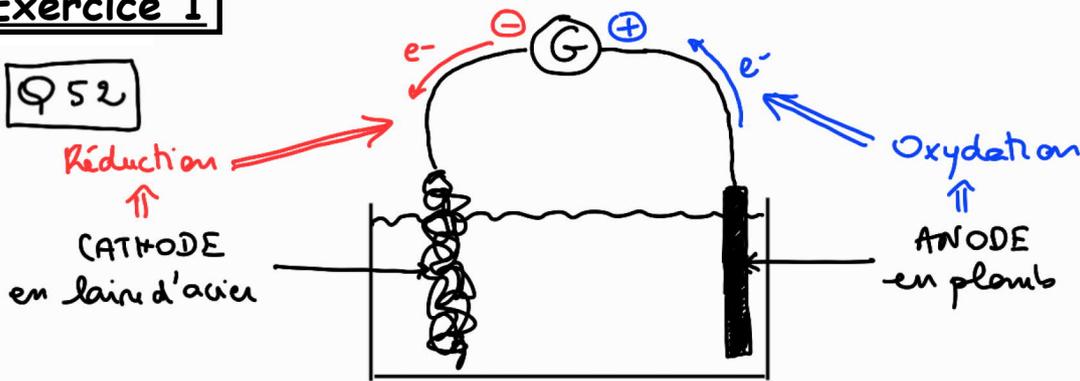


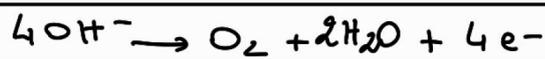
Exercice 1

Q52



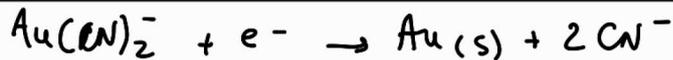
Espèce redox présente : H_2O , Na^+ , OH^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$
milieu basique

Oxydation possible :
(anode en Pb)



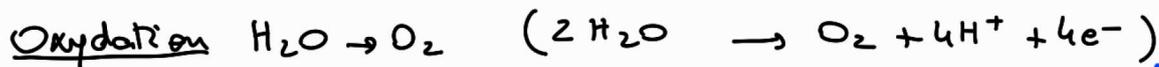
oxydation du plomb non mentionné dans les données, donc le plomb est supposé inerte.

Réduction(s) possible(s) :
(cathode en acier)



Q53

Évaluation des potentiels seuils, O_2 et H_2 supposés sous 1 bar



$$E_N = 1,23 - 0,06 \text{pH} = 0,39 \text{V}$$

$$\eta_{\text{sur Pb}} = +0,6 \text{V}$$

$$\Rightarrow E_S = 0,99 \text{V}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$

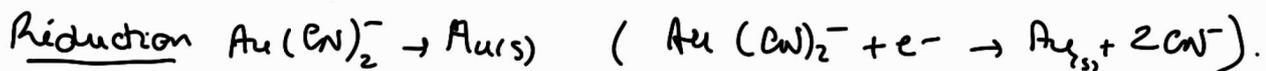


$$E_N = -0,06 \text{pH} = -0,84 \text{V}$$

$$\eta_{\text{sur acier}} = -0,4 \text{V}$$

$$\Rightarrow E_S = -1,24 \text{V}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$



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

← aucune donnée ⇒ terme négligé !

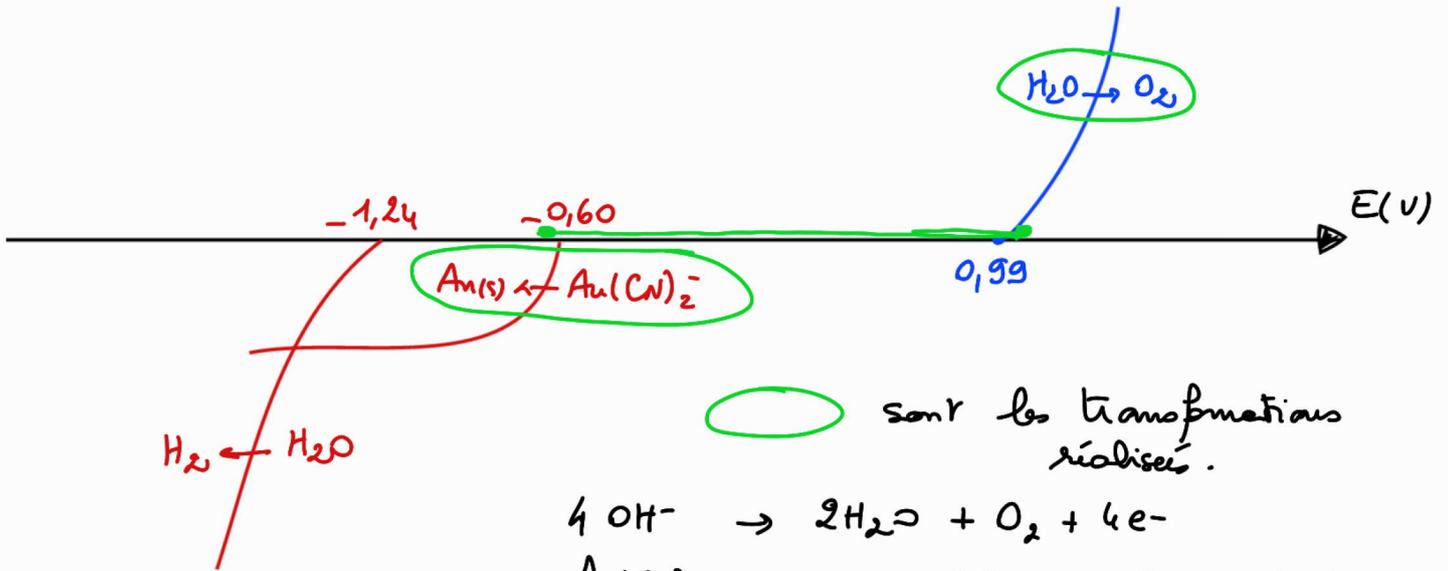
$$\Rightarrow E_N \approx -0,60 \text{V}$$

$$\eta = 0$$

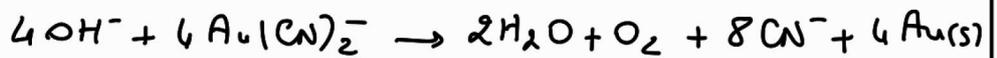
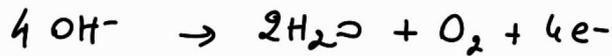
$$\Rightarrow E_S \approx -0,6 \text{V}$$

(couple rapide car non mentionné dans les données).

⇒ Allure du diagramme I/E correspondant :



○ sont les transformations réalisées.



est la réaction d'électrolyse

Q54 • On augmente la surface d'échange électronique, entre la solution et l'électrode ⇒ le courant de diffusion augmente ⇒ meilleur rendement.

• 1) l'acier est oxydable de sorte que l'anode serait consommée.

⇒ Le surpotentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus élevé sur acier que sur plomb ⇒ ddp nécessaire + élevée

⇒ coût énergétique supérieur sur acier.

Q55 $I = 20 \text{ mA} = \frac{Q}{t}$ $\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s}) + 2\text{CN}^-$

$$\frac{EI}{Et} = \frac{N}{N - \xi} \quad \left\{ \right.$$

⇒ le dépôt de ξ mole de Au provient de la circulation de ξ mole d'e⁻.

$$1 \text{ g d'or} \Leftrightarrow \frac{1}{M_{\text{Au}}} \text{ mol d'or} = \xi \Leftrightarrow Q = \xi \cdot F = \frac{\xi}{M_{\text{Au}}} C$$

$$\Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{\xi}{M_{\text{Au}} \cdot I} \Rightarrow t = \frac{96500}{197 \cdot 20 \cdot 10^{-3}} = 24692 \text{ s} = 6 \text{ h } 48 \text{ min } 12 \text{ s}$$

Exercice 2

10 Un système rapide est un système redox qui ne nécessite aucun surpotentiel d'oxydation se produit dès que $E_a > E_N$, la réduction se produit dès que $E_c < E_N$.

Pour chaque couple M^{n+}/M : $M^{n+} + ne^- = M(s)$

$$E_N = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}] = E^\circ \quad \text{car } [M^{n+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Tous les couples sont rapides donc $E_S = E_N = E^\circ_{M^{n+}/M}$

Pour le couple H^+/H_2 : $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

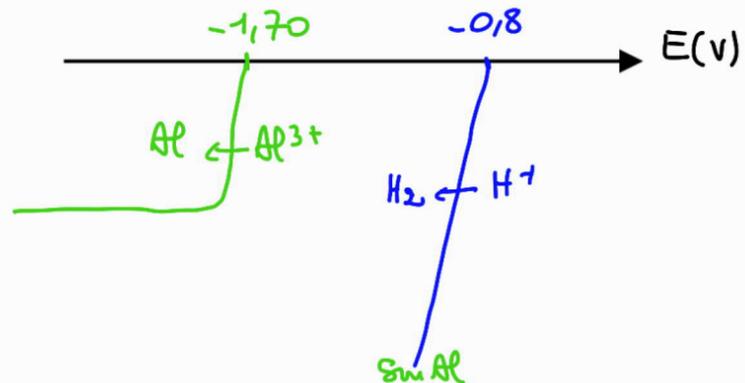
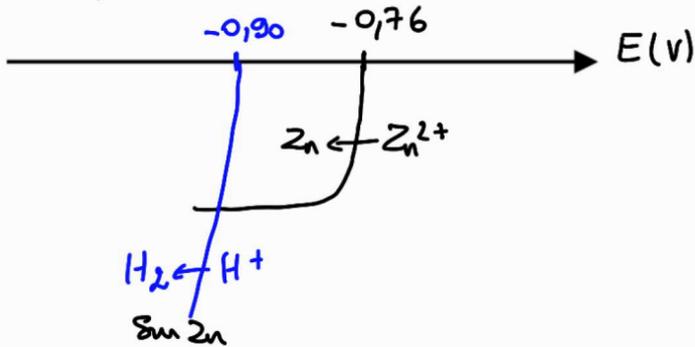
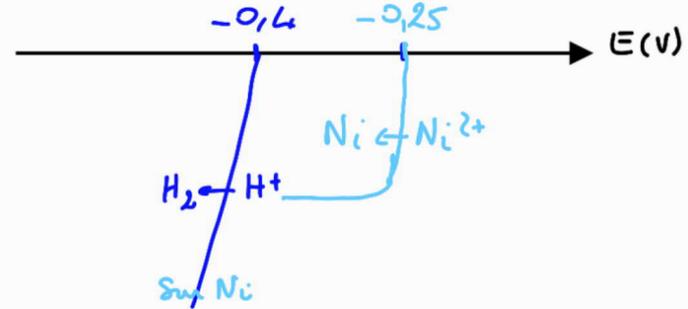
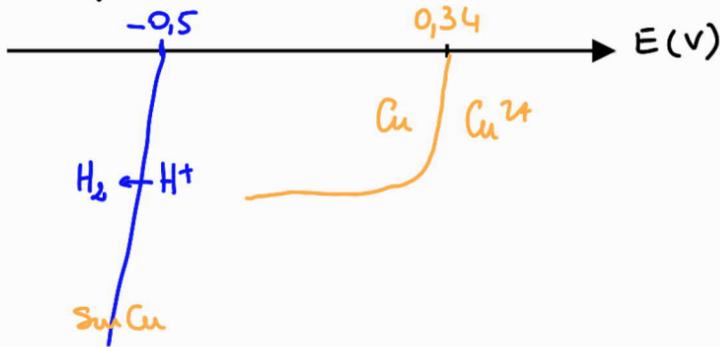
$$E_N = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{H_2}}{P_0} = E^\circ \quad \text{en prenant } P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

Mais il existe des surpotentiels pour ce couple, de sorte que :

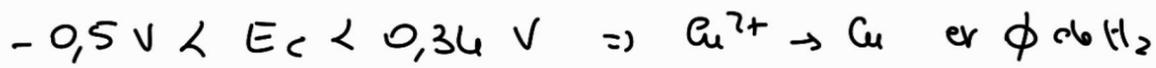
$$E_S = E_N + \eta_c \leftarrow < 0$$

$E_S^{Al}(H^+/H_2) = -0,8 \text{ V}$	$E_S^{Cu}(H^+/H_2) = -0,5 \text{ V}$	$E_S^{Ni}(H^+/H_2) = -0,4 \text{ V}$	$E_S^{Zn}(H^+/H_2) = -0,9 \text{ V}$
--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

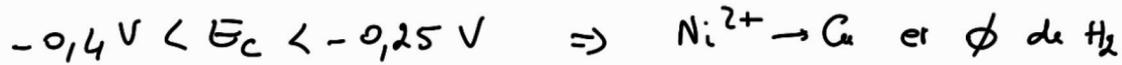
On peut alors schématiser les courbes I/E



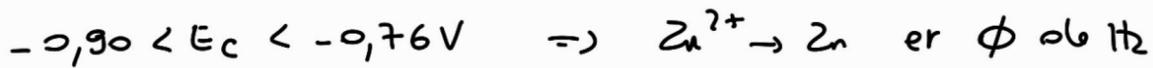
[11] Pour déposer du Cuivre sur une électrode de Cuivre, il suffit que



Pour le Nickel :



Pour le zinc :



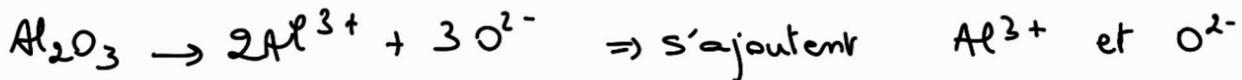
Mais

Pour l'aluminium, en raison du mur du solvant pour $E_c < -0,8 \text{ V}$, on ne peut pas atteindre les $-1,70 \text{ V}$ nécessaires à la réduction de l'aluminium \Rightarrow impossible.

[12] Un solide ionique est un solide constitué d'ions de signes opposés dont la cohésion est assurée par liaisons électrostatiques.

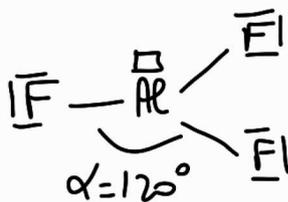
Un sel fondu est donc constitué d'ions de signes opposés.

La cryolithe liquide contient donc les ions Al^{3+} , F^- , Na^+



Ce milieu ne contient que 2 ions qui peuvent se réduire Al^{3+} et Na^+ . Al^{3+} mais le réducteur se réduira prioritairement.

13



molécule AX_3 : triangulaire plane
 En raison de la lacune électronique, AlF_3
 est un acide de Lewis.

14 Un électrolyse est un processus redox contraint par un générateur permettant de réaliser une réaction redox NON spontanée, chaque $1/2$ réaction redox se produisant à une électrode distincte.

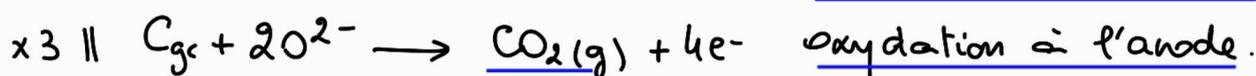
15



O de CO_2 provient de O^{2-} (intact, non réduit).

C de CO_2 provient de C_{graphite} de l'électrode (oxydé).

16 D'après le document 3 : on produit Al à partir de Al^{3+}
 et CO_2 à partir de C_{graphite} .



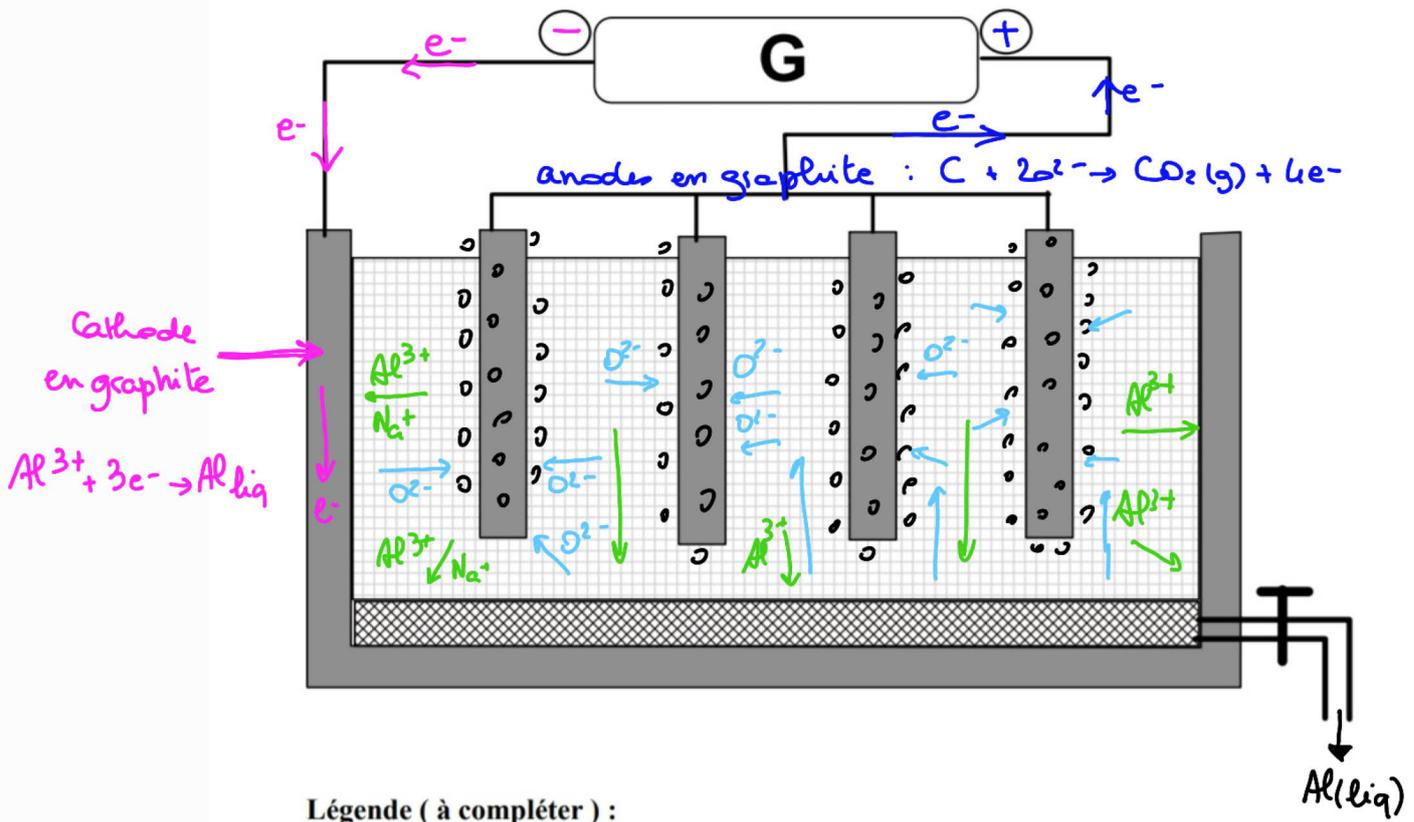
\Rightarrow Réaction globale d'électrolyse :



• l'électrode de graphite est donc CONSOMMÉE.

Les électrodes sont donc à renouveler fréquemment.

17



18 On produit 2,7 tonnes d'aluminium par jour, sous une ddp $E=4V$.



$$3N \longrightarrow N \text{ mole} = \frac{2,7 \cdot 10^6}{27} = 10^5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{e^-} = 3 \cdot 10^5 \text{ mol} \Rightarrow Q = 3 \cdot 10^5 \times e \times N_A$$

$$\Rightarrow Q = 3 \cdot 10^5 \times 1,602 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$\Rightarrow Q = 2,893 \cdot 10^{10} \text{ C}$$

Le rendement faradique correspond à la charge efficace (Q) sur la charge globale déplacée \Leftrightarrow 350 kA pendant 24h

$$\text{Soit } Q_{\text{globale}} = \underbrace{350 \cdot 10^3}_{(A)} \times \underbrace{24 \cdot 3600}_{(s)} \text{ C.}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{globale}} = 3,024 \cdot 10^{10} \text{ C}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{Q}{Q_{\text{globale}}} = \frac{2,893 \cdot 10^{10}}{3,024 \cdot 10^{10}} = 0,957 \text{ soit } 95,7\%$$

Cette charge GLOBALE se déplace sous 4V \Rightarrow NRJ = $Q \times E$

$$= 3,024 \cdot 10^{10} \times 4 \text{ J}$$

$$= 1,21 \cdot 10^{11} \text{ J}$$

$$= \frac{1,21 \cdot 10^{11} \times 10^{-3} \text{ kWh}}{3600}$$

soit $\text{NRJ} = 33600 \text{ kWh en } 24\text{h}$

19 2^o fusion : 650 kWh \leftrightarrow 1 tonne
 électrolyse : 33600 kWh \leftrightarrow 2,7 tonnes $\Rightarrow \frac{33600}{2,7} = 12444 \text{ kWh}_T$

Soit $\frac{12444 - 650}{12444} = 0,95$ soit 95 % d'économie
 ENORME !

Le recyclage est donc essentiel

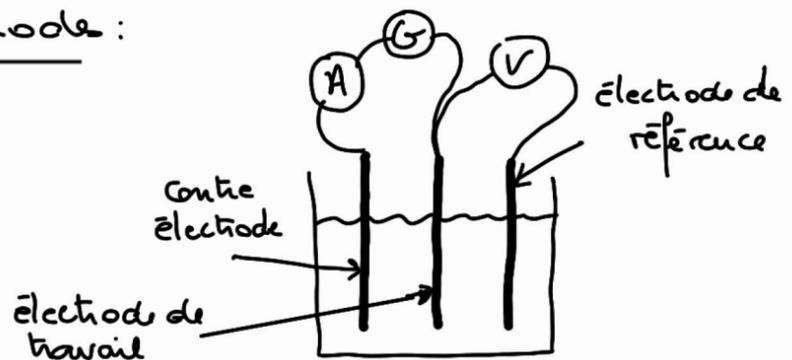
22) Réaction spontanée ? étude du signe de $\Delta_r G$ et emploi du second principe

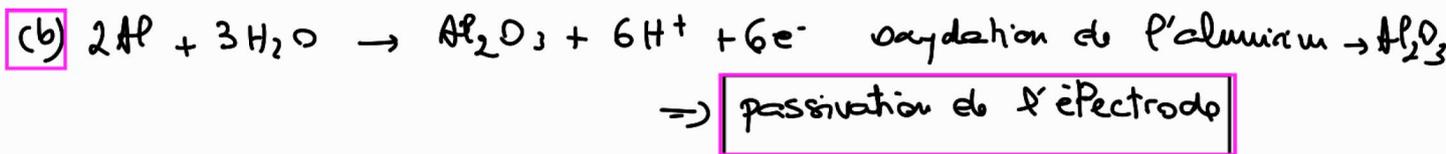
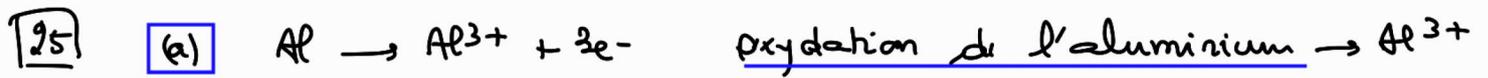
$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= -1675,7 \cdot 6^3 + 313,35 \times 298 + 8,314 \times 298 \times \ln \frac{1}{1 \times \left(\frac{0,2}{1}\right)^{3/2}}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G = -1576,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad \text{or} \quad \Delta_r G \cdot d\xi < 0 \quad \text{selon le second principe} \\ \Rightarrow d\xi > 0$$

la réaction d'oxydation est spontanée - la surface de l'aluminium se recouvre donc spontanément d'alumine.

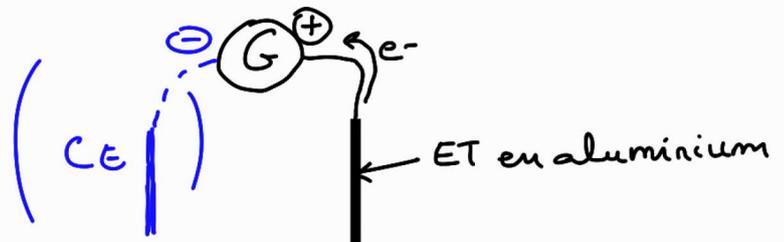
24) Montage à 3 électrodes :





(c) Al_2O_3 est un sel ionique qui a une résistivité énorme c'est à dire est quasiment un isolant électrique \Rightarrow l'électrolyse ne peut plus avoir lieu.

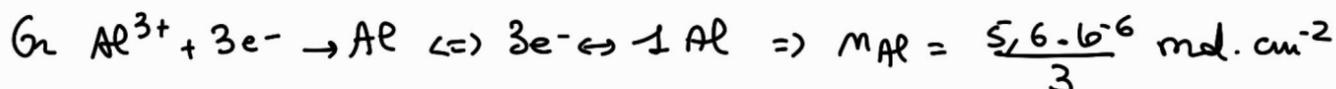
Ce sont des oxydations qui se produisent à l'électrode \Rightarrow des e^- sont produits, qui doivent quitter l'électrode, sous l'impulsion du pôle \oplus du générateur:



29) $E = -0,25V \Rightarrow j = 150 \mu A \cdot cm^{-2} \Rightarrow Q = 150 \cdot 10^{-6} \times 3600 C \cdot cm^{-2}$
 $\Rightarrow Q = 0,54 C \cdot cm^{-2}$

$1 \text{ mol } d'e^- \Leftrightarrow 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} C = F C \cdot mol^{-1}$

$\Rightarrow m_{e^-} = 0,54 / F \text{ mol} \cdot cm^{-2} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot cm^{-2} e^-$



$\Rightarrow m_{Al} = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot cm^{-2}$

$\Rightarrow m_{Al} = m_{Al} \times \rho_{Al} = 1,87 \cdot 10^{-6} \times 27 \text{ g} \cdot cm^{-2}$

$\Rightarrow m_{Al} = 5,05 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot cm^{-2}$

$\Rightarrow e_{Al} = \frac{m_{Al}}{\rho} = \frac{5,05 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot cm^{-2}}{3,4 \text{ g} \cdot cm^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$

$\Leftrightarrow e_{Al} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

$\Leftrightarrow e_{Al} = 0,15 \mu m$