

# TECE2

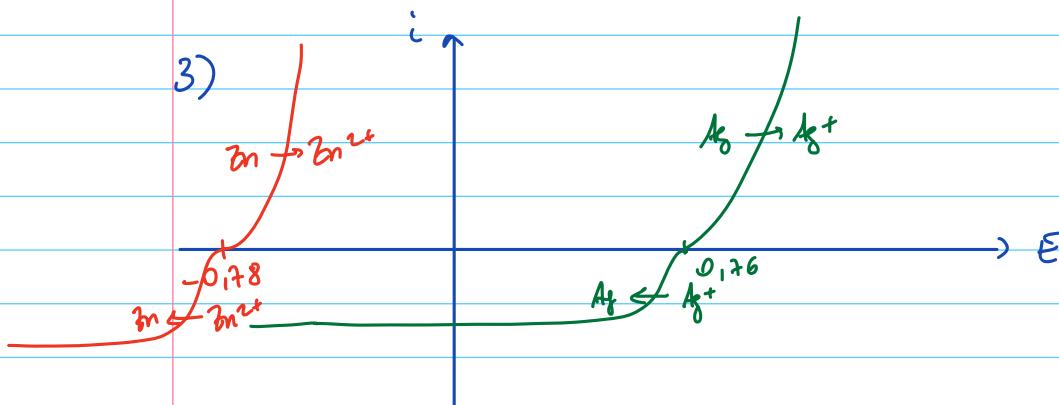
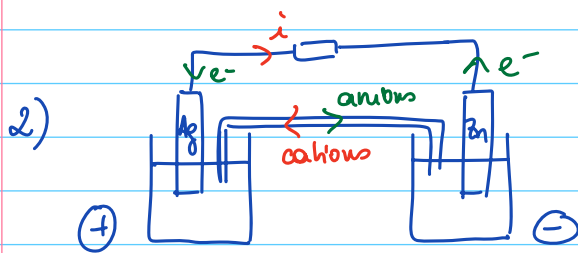
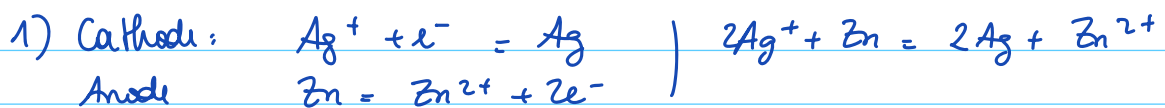
## SF1

$$1) \text{ On a } \left. \begin{array}{l} E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \end{array} \right) E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

Ainsi la demi-pile d'argent est la cathode (lieu de la réduction de l'oxydant le + fort :  $\text{Ag}^+$ ) et la demi-pile de zinc est l'anode (lieu de l'oxydation du réducteur le + fort :  $\text{Zn}$ ).

$$\begin{aligned} 2) \quad e &= E_N(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_N(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log(c_2) - (E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log(c_1)) \\ &= \underline{1,53 \text{ V}} \end{aligned}$$

## SF2



$$e_{\text{vide}} = e = 1,53 \text{ V. (car les surpotentiels sont nuls)}$$

### SF3

1) La pile est usée lorsque sa réaction de fonctionnement est à l'équilibre.

On peut supposer cette réaction quasi-totale (il suffit de calculer son  $K^\circ$  pour s'en convaincre)

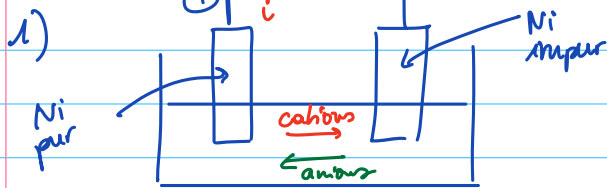
$$\text{On a donc } \xi_f = \xi_{\max} = \frac{c_1 V_1}{2} \quad (\text{Ag}^+ \text{ est limitant})$$

On a donc à l'état final  $n_{\text{Ag}^+}^f \approx 0$

$$n_{\text{Zn}^{2+}}^f = 0,3 \times 0,25 + \frac{0,18 \times 0,1}{2} = \underline{\underline{0,066 \text{ mol}}}$$

$$2) Q = 2 \times F \times \xi_f = \underline{\underline{1,7 \cdot 10^3 \text{ C}}}$$

### Exercice 3



Le sulfate de sodium augmente la conductivité de la solution (car + d'ions) sans entrer en jeu sur la réaction redox.

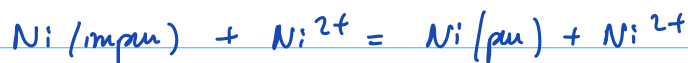
2) À la cathode, on a dépôt de Ni:  
 $Ni^{2+} + 2e^- = Ni(pur)$

À l'anode, on peut avoir oxydation des métaux:

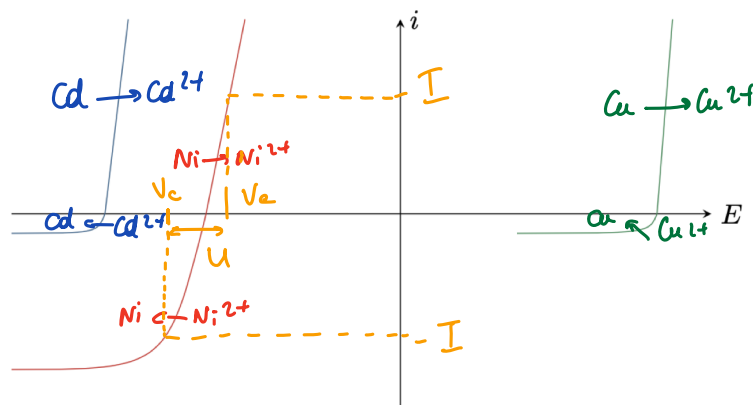


← majeure car  $m_{Ni} \gg m_{Cu} \gg m_{Cd}$

On veut donc surtout :



3)



(grâce aux positions relatives des potentiels standards)

On constate des valeurs de diffusion sur les branches de réduction car le relâché est alors un ion en solution qui doit diffuser vers l'électrode pour relâcher de plus en plus Ni est beaucoup plus grand car les quantités sont beaucoup plus grandes

4) l'objectif est de séparer Ni de Cd et Cu. Il faut donc permettre au nickel de s'oxyder et de se réduire, mais il faut éviter que le cadmium et le cuivre ne puissent se réduire (ils se déposeraient alors sur le nickel pur). En revanche, ils peuvent s'oxyder.

On va raisonner sur  $V_a$  et  $V_c$  les potentiels qu'il faut imposer resp. à l'anode et à la cathode.

⊗ Pour  $V_a$ :

- si  $V_a < E_N(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ , aucune oxydation n'a lieu (X)
- si  $V_a \in [E_N(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}), E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})]$ , le Cd est oxydé et passe en solution mais le nickel n'est pas oxydé (X)
- si  $V_a \in [E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}), E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})]$ , Cd et Ni sont oxydés (V)
- si  $V_a > E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , Cd, Ni et Cu sont oxydés (V)

⊗ Pour  $V_c$ :

- si  $V_c > E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , aucune réduction n'a lieu (X)
- si  $V_c \in [E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}); E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})]$ , si  $\text{Cu}^{2+}$  est présent, il est réduit,  $\text{Ni}^{2+}$  n'est pas réduit (X)
- si  $V_c \in [E_N(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}); E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})]$ , si  $\text{Cu}^{2+}$  est présent il est réduit,  $\text{Ni}^{2+}$  est réduit (V)
- si  $V_c < E_N(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (et  $\text{Cu}^{2+}$  si présent) sont réduits

(V) si pas de  $\text{Cu}^{2+}$   
 ↳ il faut écarter le cas (V) pour  $V_a$ .

$$\Rightarrow \text{il faut } V_a \in [E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}), E_N(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})]$$

$$V_c \in [E_N(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}), E_N(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})]$$

et on a Cu qui reste solide et Cd qui s'oxyde en  $\text{Cd}^{2+}$

4) cf m

5) On a  $Q = I \Delta t = n_e F$  où  $n_e$  est la qte de matière d'électrons échangés.

On a  $n_e = 2 n_{\text{Ni}}$  où  $n_{\text{Ni}}$  la qte de matière de nickel à purifier.  
 $= 2 \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}}$

Donc

$$m_{\text{Ni}} = \frac{I \Delta t}{2F} M_{\text{Ni}}$$

## Exercice 4



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

$$\text{or } \Delta_r H^\circ = -285,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{par la loi de Hess})$$

$$\Delta_r S^\circ = -183,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{par extensivité de } S)$$

$$\text{Ainsi } \boxed{\Delta_r G^\circ = -285,3 + 183,2 \cdot 10^3 \times T} \quad (\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$2) \text{ On a } \Delta_r G^\circ = -n F e \quad \text{ici } n=2 \text{ électrons échangés}$$

$$\text{Ainsi } \underline{e(T) = 1,17 - 8,4 \cdot 10^{-4} T} \quad \text{en V}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \quad \underline{e = 1,23 \text{ V}}$$

$$3) e = E^\circ(O_2/H_2O) - \underbrace{E^\circ(H_2O/H_2)}_{=0}$$

$$\text{Donc } E^\circ(O_2/H_2O) = 1,17 - 8,4 \cdot 10^{-4} T \quad \begin{array}{l} \text{à } 25^\circ\text{C} \\ \downarrow \\ = \underline{1,23 \text{ V}} \end{array} \quad \text{cohérent}$$

$$4) a) \text{ Premier principe infinitésimal: } dH = \delta Q + \delta W_{\text{elec}}$$

$$\text{Deuxième principe infinitésimal: } dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{ext}}$$

$$\text{Donc } dH = T dS - T \delta S_{\text{ext}} + \delta W_{\text{elec}}$$

$$\text{or } G = H - TS \quad \text{et à } T = \text{cte}, \quad dG = dH - T dS$$

$$\text{R } dG = \delta W_{\text{elec}} - \underbrace{T \delta S_{\text{ext}}}_{>0} \Rightarrow dG \leq \delta W_{\text{elec}}$$

$$\text{et } dG = \Delta_r G^\circ d\xi \quad (\text{à } P, \text{ à } T)$$

Par ailleurs, la pile est génératrice donc  $\delta W_{\text{elec}} < 0$

$$\text{Donc } \Delta_r G^\circ d\xi \leq \delta W_{\text{elec}} < 0 \quad d\xi = \xi$$

$$\text{Enfin } \underline{|W_{\text{libre}}| \leq -\Delta_r G^\circ \xi_f.}$$

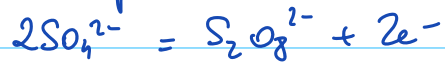
d'égalité est atteinte si la transformation est réversible

$$b) Q_p \text{ est atteint pour } W_{\text{libre}} = 0 \text{ et } \Delta H = \Delta_r H^\circ \xi_f = Q_p$$

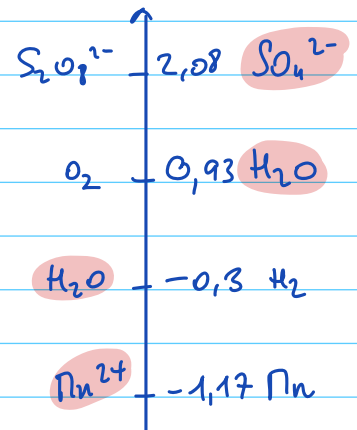
$$\text{Ainsi } \eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = 81\%.$$

## Exercice 5

1) Anode : oxydations possibles:



Cathode : reductions possibles:



Il n'y a pas de gamma direct : le plus petit gamma indirect est celui de



Il faut appliquer au moins  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = \underline{1,23\text{V}}$

2) On ne donne pas les courbes  $i-E$ , donc on va supposer que les surpotentiels à vide sont nuls (coups rapides)

$$\begin{aligned} \text{On a alors } (E_a - E_c)_{i=0} &= E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) \\ &= 0,93 - (-1,17) = \underline{2,1\text{V}} \end{aligned}$$

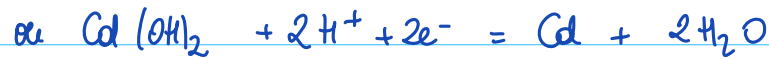
$$3) U = 2,1 + 0,90 - (-0,20) + 1,25 = \underline{4,45\text{V}}$$

$$4) \text{Classe } \Rightarrow m = \frac{M}{M_n} \frac{I \Delta t}{2F} = \underline{860 \text{ kg}}$$

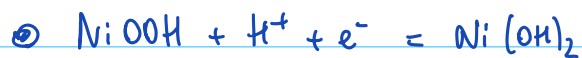
En réalité, une partie de l'électrolyse produit du  $\text{H}_2$  (gamma + petit)

$$\phi = 62\%$$

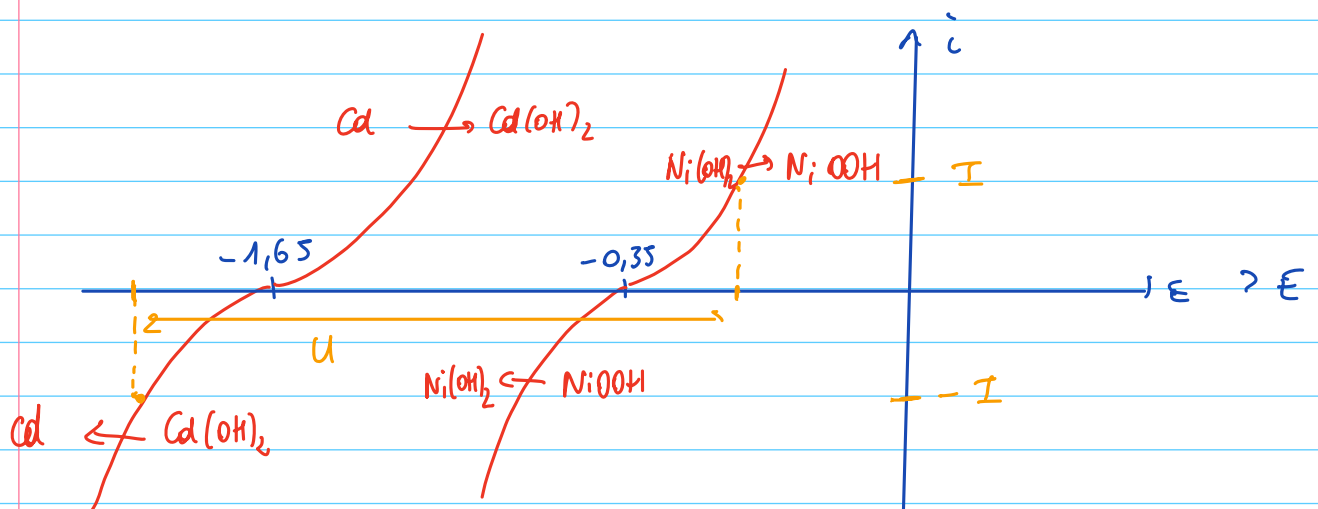
## Exercice 6



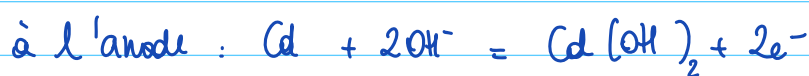
Donc  $E(\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}) = -0,81 + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2)$   
 $= -0,81 - 0,06 \times 14 = \underline{\underline{-1,65 \text{ V}}}$



Donc  $E(\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{Ni}(\text{OH})) = +0,49 - 0,06 \times 14 = \underline{\underline{-0,35 \text{ V}}}$



2) Lors de la décharge (fct<sup>o</sup> pile), on a :





3) Etant donné le jeu d'infos données, on peut se dire qu'on vous demande la tension à vide de la pile, sans surpotentiel (coups rapides)

$$e = E_c - E_a = -0,35 - (-1,65) = \underline{1,3 \text{ V}}$$

Où,  $e$  dépend de  $[OH^-]$  car  $[OH^-]$  joue sur le pH et le potentiel de Nernst des 2 couples en dépendent.

4) On impose une différence de potentiel entre les demi pile de façon à imposer les réactions non spontanées. On a alors - Mn



## Exercise 7