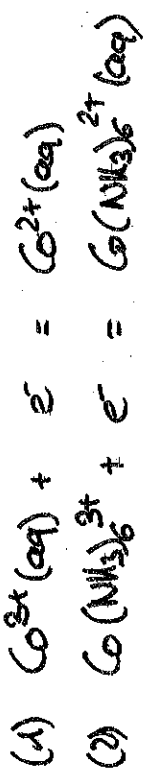


Exercice 1A:

On a deux réactions équivalentes du point de vu redox:



À l'équilibre, on peut définir le potentiel de Nernst

$$\begin{cases} E_{\text{sol}} = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) \\ E_{\text{sol}} = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \right) \end{cases}$$

Or connaissant les constantes de formation globales des équilibres de formation des complexes:

$$\left\{ \begin{aligned} \beta_{\text{II}}^{\text{LM}} \alpha_{\text{eq}} &= \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]^{0.6}}{[\text{Co}^{2+}] [\text{NH}_3]^6} \\ \beta_{\text{III}}^{\text{LM}} \alpha_{\text{eq}} &= \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]^{0.6}}{[\text{Co}^{3+}] [\text{NH}_3]^6} \end{aligned} \right.$$

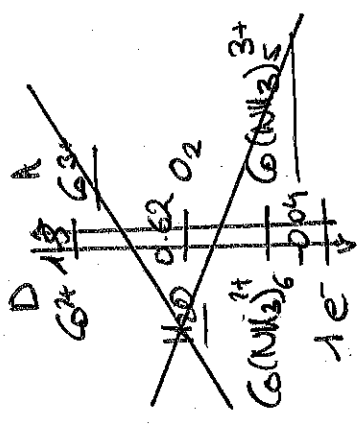
En introduisant dans la première Eq. Nernst:

$$E_{\text{sol}} = E_1 + \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \right)}_{E_2}$$

Soit à 25°C  $\left| \frac{RT}{F} \ln(10) = 0.06 \text{ V} \right|$

$$E_2^0 = E_1^0 + 0.06 \log \left( \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} \right) = 1.8 + 0.06 \log \left( \frac{10^{44}}{10^{35.7}} \right) = -0.04 \text{ V/ESH}$$

On peut faire une analyse rapide de la stabilité en conditions standard



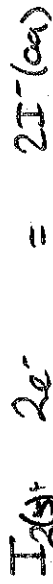
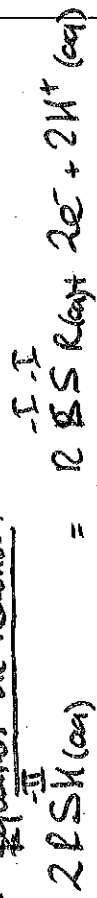
On peut voir que la complexation permet de stabiliser le  $\text{Co}^{3+}$  dans l'eau! (l'eau complexe instable alors que l'ammoniaque complexe est stable)

Améliorations possibles:

- Conditions non standard  $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$
- Calcul des  $K_f$

# Exercice 2A:

## 1. Equation de reaction:



On peut calculer la constante d'équilibre à partir de  
Nernst + la réaction des masses:

$$K^0 = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^0(\text{I}_3^-/\text{I}_2)) \right\}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, \quad K^0 = 10^{0.059 (0.54 - 0.40)}$$

$$K^0 = 10^{0.46}$$

En appliquant la LAM:

$$K^0 = Q_{\text{eq}} = \frac{K^2 [\text{I}_3^-] [\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]^2}$$

Avec un tableau d'avancement d'avancement x

$$K^0 = Q_{\text{eq}} = \frac{K^2 x^3}{(0.2 - x)^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0.2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ 0.1 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \end{array} \right.$$

En supposant la réaction totale:  $x \approx 0.1 + \varepsilon$

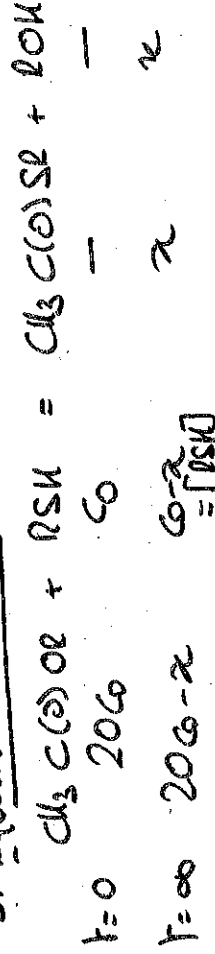
$$K^0 \approx \frac{K^2 (0.1)^3}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{K^2 (0.1)^3}{K^0}}$$

$$\text{AN: } \varepsilon \approx 5.60 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

## Bilan:

$$\begin{aligned} [\text{I}^-] &= 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{I}_3^-] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{I}_2] &= 5.60 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

## 2. Equation de reaction:



On mesure le potentiel redox associé au couple  
Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>

$$E = E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{K^0} = 1.22 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Du coup, } x \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On en déduit:

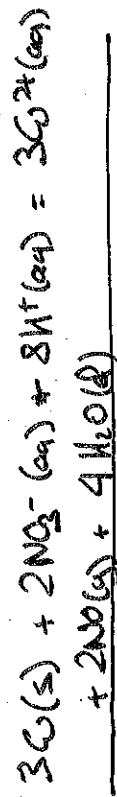
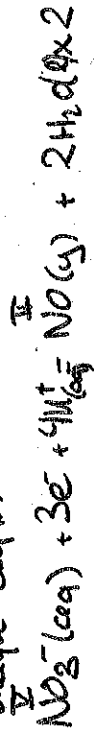
$$\begin{aligned} [\text{Cl}_2] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Cl}^-] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{ClO}^-] &= 1.22 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Cl}_2\text{O}] &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Soit } K^0 = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2] [\text{ClO}^-]} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1.22 \cdot 10^{-7}} = 4.140^3$$

# Exercice 1B :

On a deux demi-équations redox associées à

chaque couple :



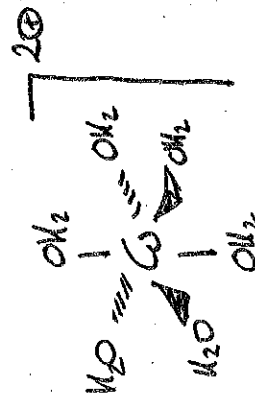
On peut estimer sa constante de réaction à partir des potentiels de Nernst des demi-piles et de la LAM :

$$K^0 = e^{\frac{6F}{RT} (E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}))}$$

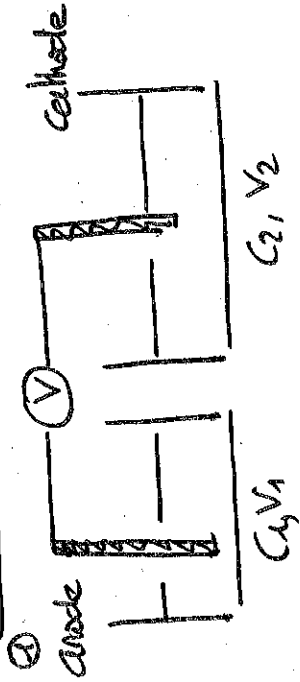
$$\stackrel{25^\circ\text{C}}{=} 10^{\frac{6 (E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}))}{0.06}}$$

$$\text{AN: } \log(K^0(25^\circ)) = 10.62$$

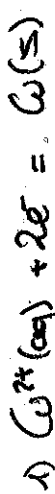
La réaction est totale avec un dégagement de monoxyde d'azote. La couleur de la solution est dû aux aqua complexes de  $\text{Co}^{2+}$  (bleu pâle,  $\lambda_{\text{abs}} \approx 800 \text{ nm}$ )



# Exercice 2B



② Equation de réaction:



③ Il s'agit d'une pile de concentration car la différence de potentiel est causée uniquement par la différence de concentration.

4. On définit le potentiel de la pile:

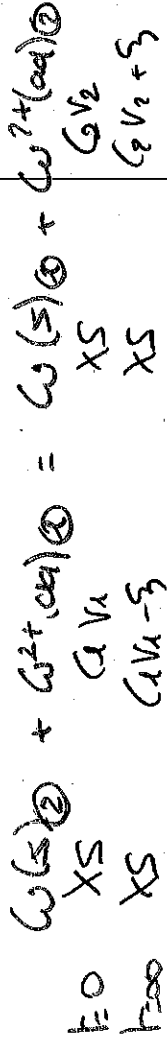
$$E_{\text{pile}} = E_{\text{①}} - E_{\text{②}}$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{①}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{②}}} \right)$$

La pile cesse de débiter lorsque  $E_{\text{pile}} = 0$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{①}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{②}}$$

En posant l'avancement en mol:



On a donc

$$\frac{C_2 V_2 + \xi}{V_2} = \frac{C_1 V_1 + \xi}{V_1}$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{C_1 - C_2}{\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}} = \frac{A \cdot N}{3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

On a pu le transfert de charge

$$Q = \int_{t=0}^{t=\infty} i(t) dt$$

$$= 2NAe \int_0^{\infty} d\xi$$

$$= 2NF \xi_{\infty}$$

A.N.:

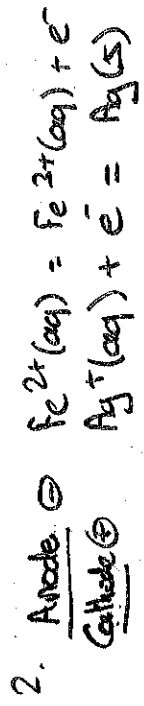
$$Q = 26500 \times 2 \times 3 \times 10^{-3}$$

$$|Q| = 579 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 579 \text{ F}$$

Exercice 1C:

- Le rôle du pont salin est :
  - d'assurer la migration de charge entre les deux solutions (circuit fermé)
  - d'assurer l'électroneutralité des deux compartiments

On ne peut pas utiliser du bromure de potassium car  $\text{Br}^-$  se complexerait avec  $\text{Ag}^+$  en solution.



On a  $E_{\text{pile}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

$$\text{Donc } E_{\text{pile}} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$\text{donc } E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{pile}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

AN:  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.80 - 0.07 + 0.06 \log(10^{-1})$   
 $= 0.67 \text{ V /ESH}$

3. Lorsque la pile est déchargée,  $E_{\text{pile}} = 0$   
 à l'équilibre, on a

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\infty} c^0_{\text{vest}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty} [\text{Ag}^+]_{\infty}} = 10^{\frac{F}{RT} (E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}$$

$$\text{On a } \frac{1}{K^0(25^\circ)} = 10^{\frac{E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0.06}} = 10^{2.16}$$

En posant l'avancement  $x$ , on a

$$K^0 = \frac{(c_0 + x) c^0}{(c_0 - x)(c_0 - x)}$$

avec  $c_0 = 0.05 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $c^0 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $= 2c_0$

Donc en posant  $c^0 = 2c_0$   
 $\alpha c^0 = x$

$$\text{donc } \frac{c_0 K^0}{c^0} = \frac{1 + \alpha}{(1 - \alpha)(2 - \alpha)}$$

$$\text{donc } \left[ \alpha^2 - \left( 3 \frac{c_0 K^0}{c^0} + 1 \right) \alpha + \frac{c_0 K^0}{c^0} - 1 = 0 \right]$$

Ce trinôme admet deux racines simples dont seule une est physique:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{3 c_0 K^0}{c^0} + 1 \right) \left\{ 1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\frac{c_0 K^0}{c^0} - 1}{\frac{3 c_0 K^0}{c^0} + 1}} \right\}$$

AN:  $\alpha = 0.45$

$$\text{d'où } \begin{cases} [\text{Fe}^{3+}]_{\infty} = 0.0725 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_{\infty} = 0.0275 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Ag}^+]_{\infty} = 0.0775 \text{ mol.l}^{-1} \end{cases}$$

On sait que  $Q = \int_0^{\infty} i(t) dt = e N_A \int_0^{\infty} dx$   
 $= e N_A x_{\infty} = e N_A \alpha c^0 V$   
 $= F c^0 V \alpha$

AN:  $Q = 96500 \times 0.05 \times 0.1 \times 0.45$   
 $Q \approx 217.2 \text{ C}$

4. Dans le compartiment  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , on fait précipiter  $\text{Ag}^+$  sous forme  $\text{AgCl}(s)$

Or

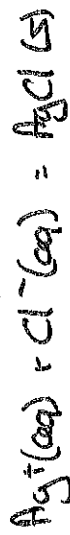
$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0} \right)$$

$$\text{Si } [\text{Ag}^+] \downarrow \Rightarrow E \downarrow$$

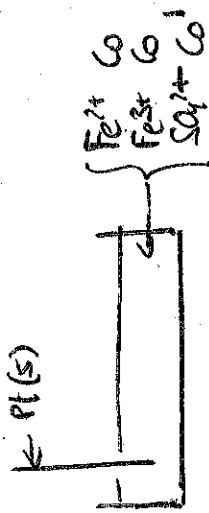
Si la précipitation est suffisante, il existe une concentration à partir de laquelle

$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ . Ceci correspond à l'inversion du potentiel de la pile.

Dans ce cas, on a :



# Exercice 2C :

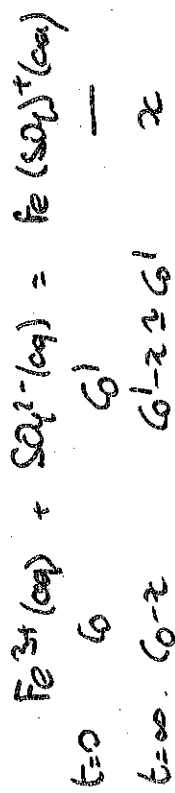


En appliquant l'équation de Nernst à l'équilibre  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :

$$E_{Fe} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

$$= E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \alpha \ln \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0.06V$$

On a complexation des ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  en solution



En appliquant la LAM :

$$\frac{x Co^0}{Co^{1-2}} = \beta_{III} \Rightarrow x = \frac{\beta_{III} Co^0}{Co^{1-2} + \beta_{III} Co^0}$$

De même avec la  $Fe^{2+}$

$$x' = \frac{\beta_{III} Co^0}{Co^{1-2} + \beta_{III} Co^0}$$

A.N. :

$$x' = 9.97 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$x = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 7.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Avec Nernst :

$$E_{Fe} = 0.77 + 0.06 \ln \left( \frac{7.9 \cdot 10^{-7}}{2.5 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$E_{Fe} = 0.68 V / ESK$$

On obtient des potentiels redox plus faibles en présence d'acide sulfurique car la complexation est un paramètre non négligeable