

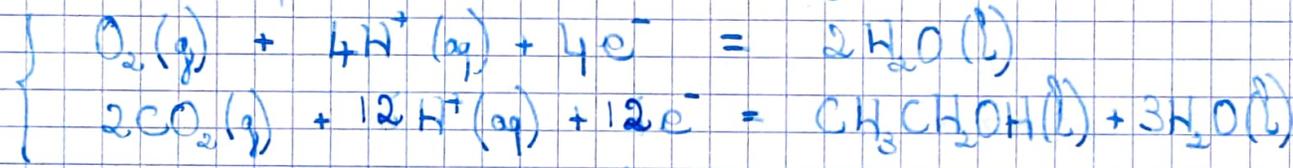
Corrigé - TD14b

I - Piles et électrolyse

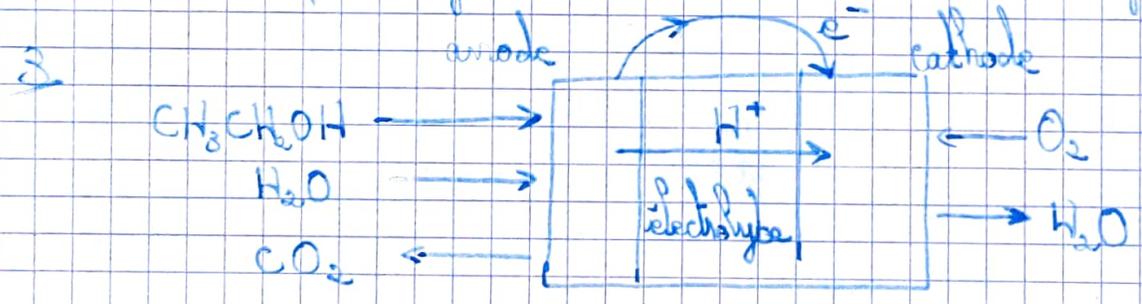
1 - Pile à combustible



2. Ce sont les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$:



Dans (*) il y a donc 12 électrons échangés.



On remarque que les ions H^+ produits à l'anode sont consommés à la cathode, ils circulent dans l'électrolyte si les membranes le permettent.

4. On a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Par la loi de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) \\ &= -1305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) \\ &= 219 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

D'où $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \boxed{-1305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Et $R^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 5 \cdot 10^{228}$

5. On sait que $\Delta_r G = - n F \times e$ ← force électromotrice

D'où: $e = - \frac{\Delta_r G}{n F}$ avec $n = 12$

Soit: $e = 1,13 \text{ V}$

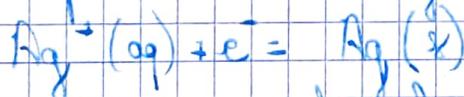
En effet pour un fonctionnement réversible: $dG = - n dq$

Et $dq = F dz$ donc $dG = n F dz$

Soit $\Delta_r G = - n F e$

2 - Mesure d'un produit de solubilité

Le couple redox en jeu a pour demi-équation:



Ainsi au niveau de chaque électrode:

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right)$$

Or: $[\text{Ag}^+]_1 \times [\text{e}^-]_1 = K_s(\text{AgCl}) C^\circ$ car la solution est saturée

Et $[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1$ par conservation de la charge lors de

la dissolution, donc: $[\text{Ag}^+]_1 = C^\circ \times \sqrt{K_s(\text{AgCl})}$

Un raisonnement similaire montre que:

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_2 [\text{Ag}^+]_2^2 = C^\circ \times K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}]_2 = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+]_2$$

On en déduit: $[\text{Ag}^+]_2^3 = 2 C^\circ \times K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

$$[\text{Ag}^+]_2 = C^\circ \times \sqrt[3]{2 K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$$

Ainsi:

$$U = E_2 - E_1 = 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1}\right) = 0,06 \log\left(\frac{\sqrt[3]{2 K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{\sqrt{K_s(\text{AgCl})}}\right)$$

On en déduit que

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{1}{2} \underbrace{K_s(\text{AgCl})^2}_{= 10^{-16} K_s} \times 10^{\frac{30}{0,08}} = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

D'où: $\boxed{pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12}$

3 - Production d'aluminium

1. Dans une tonne d'alumine, on a une quantité de matière:

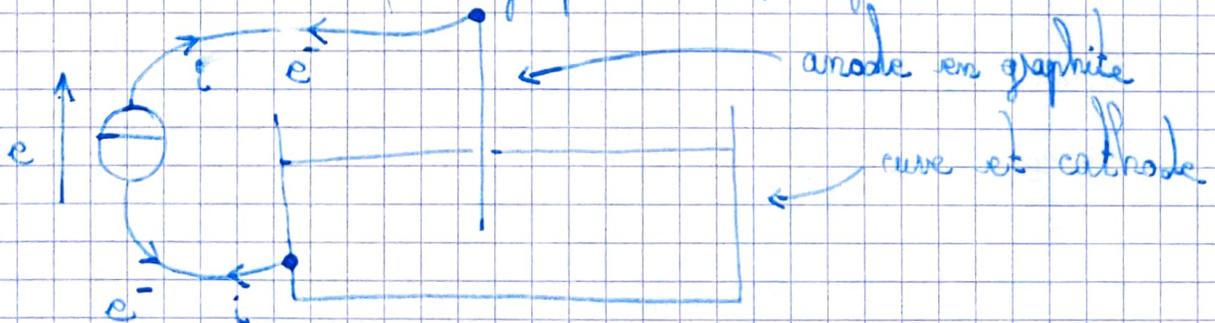
$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}}$$

2 atomes de Al dans Al_2O_3

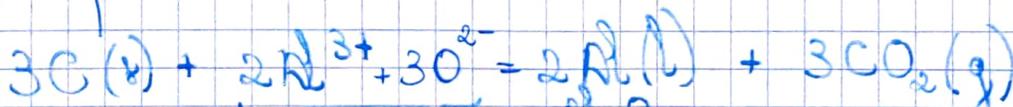
Et on récupère une masse d'aluminium $m_{\text{Al}} = 2 n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}}$

Donc: $m_{\text{Al}} = \frac{2M_{\text{Al}}}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}} \times m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 529 \text{ kg}$

2. Ici la cuve de l'électrolyseur est directement la cathode. L'anode est aussi en graphite et plonge dedans:



L'équation bilan est donc:



4. On a pendant un temps Δt une quantité d'alumine consommée

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{I \Delta t}{n F}$$

$n = 6$ nombre d'électrons échangés

Donc $\Delta t = \frac{65^4}{I} \times n_{Al_2O_3} = \frac{65^4}{I} \times \frac{m_{Al_2O_3}}{2M_{Al} + 3M_O}$

$= 5,7 \cdot 10^4 \text{ s} = \boxed{16 \text{ h}}$

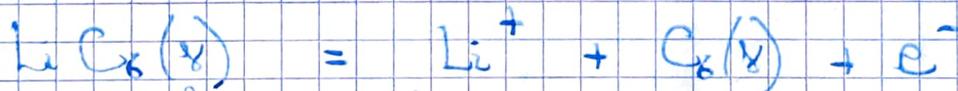
4 - Accumulateur lithium - métal

1. Le lithium se trouve dans la première colonne et 2^e ligne ($Z=3$). Il réagit violemment avec l'eau donc on ne peut pas utiliser une solution aqueuse.

2. On a oxydation à l'anode donc les électrons y sont produits: l'anode est l'électrode de graphite (pôle -) et la cathode est l'oxyde de métal (pôle +).



b. La combinaison de ces phénomènes donne:



4. On a en général n.o. (O) = -II donc:



Ainsi l'oxydant est CoO_2 et:



5. La réaction globale est:



6. Il n'y a pas besoin de pont salin mais plutôt d'une membrane qui laisse passer les ions Li^+ entre les deux demi-piles. On utilise le même électrolyte.

7. On a $E = E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log \left(\frac{[Li^+]}{[Co]} \right)$

$$E = E_+ = E^\circ(\text{CoO}_2(x) / \text{LiCoO}_2(x)) + 0,06 \log(1)$$

On supposera que $0,06 \log\left(\frac{[\text{Li}^+]}{C^\circ}\right)$ est négligeable devant la différence des potentiels standard, alors:

$$e = E_2 - E_1 = 3,68 \text{ V.}$$

8. Dans 1g de graphite on a $n = \frac{1}{16}$ mol de carbone et donc $\frac{n}{6}$ moles de lithium: $n_{\text{Li}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

La charge maximale est alors:

$$C = F \times n \times \frac{n_{\text{Li}}}{2} \rightarrow \text{nombre d'atomes de lithium}$$

↑
nombre d'électrons échangés par atome de Li: $n=1$

$$C = 502 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} = 0,14 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1 \text{ C} = \frac{1}{3600} \text{ A} \cdot \text{h})$$

II - Diagrammes E-pH

5 - Autour du soufre

1 a. Le nombre d'oxydation du soufre dans les espèces suivantes se calcule en supposant n.o.(H) = +I et n.o.(O) = -II:

Espèce	S(s)	HSO ₄ ⁻	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
n.o.(S)	0	+VI	-II	-II	-II	+VI



Ces trois espèces sont donc des acides et bases conjugués (couples H₂S/HS⁻ et HS⁻/S²⁻).

D'où le diagramme de situation qui nous permet d'identifier les domaines:

+VI	A: HSO_4^- O:SO_4^{2-}	
0	B: S(x)	
-II	C: H_2S E: HS^- F: S^{2-}	
no.		

On a aussi utilisé le fait que $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

1. On écrit la demi-équation électronique (toujours en milieu acide pour appliquer la formule de Nernst):



À la frontière on a $[\text{S}^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ et:

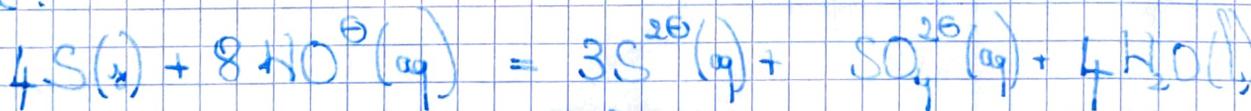
$$E = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) + \frac{0,06}{8} \log\left(\frac{[\text{C}^\circ]}{[\text{H}^+]^8}\right)$$

$$= E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) - 0,06 \text{ pH}$$

La pente est de $\underline{-0,06 \text{ V}/(\text{unité de pH})}$

2. On voit que le domaine B est stable dans l'eau (si on trace le domaine de l'eau il est superposé) mais à pH élevé le soufre disparaît et une dismutation se produit: le soufre réagit avec les ions HO^\ominus pour former S^{2-} et SO_4^{2-} .

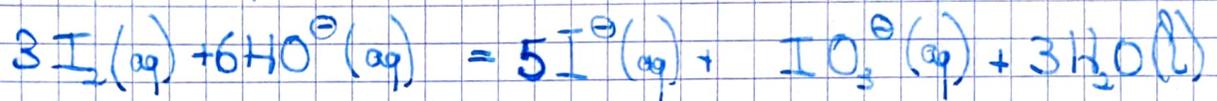
On a:



(pour que ce soit plus facile d'équilibrer la réaction on peut utiliser la conservation du nombre d'oxydation moyen lors de la dismutation: on doit former 3 ions S^{2-} pour un ion SO_4^{2-}).

3. H_2S va être oxydé par le dioxygène de l'air et former du soufre solide de couleur jaune.

4. a. Lors de l'étape 1, on a une dismutation du diiode qui est instable à pH élevé. On observe la réaction suivante:



Le réactif limitant est le diiode.

Lors de l'étape 2, on constate que IO_3^{\ominus} va être réduit par S^{2-} qui a un domaine d'ajustement:

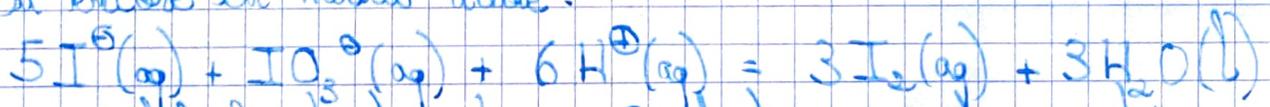


Le réactif limitant est la solution à doser, soit S^{2-} (sinon cela n'aurait pas d'intérêt).

Lors de l'étape 3 on a à nouveau formation de diiode par métramutation:

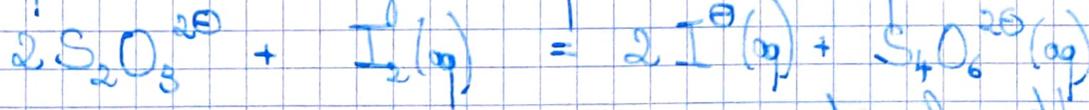


ou encore en milieu acide:



Le réactif limitant est IO_3^{\ominus} dont une partie a été consommée.

Lors de l'étape 4 on a un dosage classique du diiode par le thiosulfate:



b. À l'équivalence: $\frac{1}{2} V_{eq} \times C_{S_2O_3^{2-}} = n_{I_2}^{\text{④}}$ ← indique la quantité de réactif au début de l'étape 4

$$Or: n_{I_2}^{\text{④}} = 3 n_{IO_3^{\ominus}}^{\text{⑤}} \quad (\text{étape 3})$$

$$n_{IO_3^{\ominus}}^{\text{⑤}} = n_{IO_3^{\ominus}}^{\text{②}} - \frac{4}{3} n_{S^{2-}}^{\text{②}} \quad (\text{étape 2})$$

$$n_{IO_3^{\ominus}}^{\text{②}} = \frac{1}{3} n_{I_2}^{\text{①}} = \frac{1}{3} V_{\text{initial}} \times C_{I_2}^{\text{initiale}} \approx 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 20 \text{ ml}$$

Enfin: $n_{\text{Na}_2\text{S}} = C_{\text{Na}_2\text{S}} \times V_{\text{solution à étaler}} = 20 \text{ mL}$

↖ à déterminer ↗

↖ $= V_{\text{initial}}$ ↗

On conclut:

$$\frac{1}{2} V_{\text{eq}} \times C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = V_{\text{initial}} \times C_{\text{I}_2}^{\text{initiale}} - 4 C_{\text{Na}_2\text{S}} V_{\text{solution à étaler}}$$

$$= V_{\text{initial}} (C_{\text{I}_2}^{\text{initiale}} - 4 C_{\text{Na}_2\text{S}})$$

Et: $C_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{1}{4} \left(C_{\text{I}_2}^{\text{initiale}} - C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{V_{\text{eq}}}{2V_{\text{initial}}} \right) = \boxed{1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$

On retrouve bien une valeur proche de celle indiquée par l'énoncé.

6 - Chimie de l'uranium

1. a. Un isotope est un atome ayant le même nombre de protons et neutrons mais un nombre de masse différent, par exemple le carbone 12 et le carbone 14.

b. La composition des isotopes est la suivante:

$\begin{matrix} 235 \\ 92 \end{matrix}$	U	:	92 protons	et	143 neutrons
$\begin{matrix} 238 \\ 92 \end{matrix}$	U	:		-	146

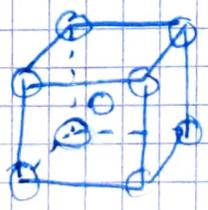
Ils ont le même nombre d'électrons donc les mêmes propriétés chimiques.

c. $M_U = x_{235} M(^{235}\text{U}) + (1 - x_{235}) M(^{238}\text{U})$

où x_{235} est la fraction molaire en ^{235}U . Alors:

$$x_{235} = \frac{M(^{238}\text{U}) - M_U}{M(^{238}\text{U}) - M(^{235}\text{U})} = 0,968\%$$

2. a.



Nombre d'atomes en propre:

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{corners}} + 1 = 2$$

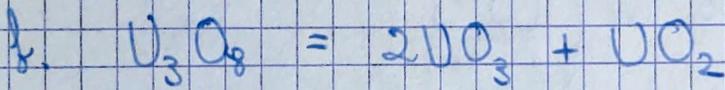
b. Il y a tangence selon la diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 4 \times r_0 \Rightarrow r_0 = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 152 \text{ pm.}$$

$$c. C = \frac{1}{a^3} \times N \times \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{8}{a^3} \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3$$

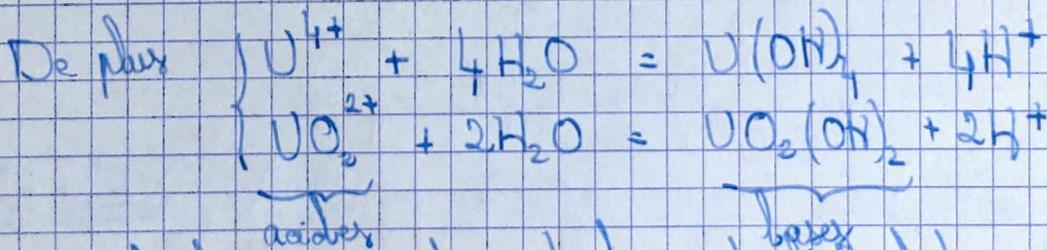
$$= \frac{2\pi\sqrt{3}}{16} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

3. a. En supprimant n.o. (0) = -II on a n.o. (V) = $\begin{cases} +IV \text{ dans } \text{UO}_2 \\ +VI \text{ dans } \text{UO}_3 \end{cases}$



4. a. On étudie les nombres d'oxydation de U dans les espèces :

espèce	U(x)	U ³⁺	U ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	U(OH) ₄	UO ₂ (OH) ₂
n.o. (U)	0	+III	+IV	+VI	+IV	+VI



D'où le diagramme de situation et l'attribution des domaines :

n.o. (U)		
+VI	D: UO ₂ ²⁺	E: UO ₂ (OH) ₂ (s) ←
+IV	C: U ⁴⁺	F: U(OH) ₄ (s) ←
+III	B: U ³⁺	
0	A: U(s)	

pour les solides on a des domaines d'existence. Sinon ce sont des domaines de prédominance.

f. • Au niveau de la frontière C/F on a :

$$K_{sp} = \frac{1}{C_0^5} [\text{U}^{4+}] [\text{HO}^\ominus]^4 = \frac{C_{\text{trace}}}{C_0} \times \left(\frac{[\text{HO}^\ominus]}{C_0} \right)^4$$

$$\text{or } [\text{HO}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus] = C_0^{02} \times K_e \Rightarrow [\text{HO}^\ominus] = 10^{\text{pH}-14} \times C_0$$

$\underbrace{\text{H}_3\text{O}^\oplus}_{= C_0 \cdot 10^{-\text{pH}}}$

Alors : $K_{S_1} = 10^{-(14-pH) \times 4} \cdot \frac{C_{trace}}{C_0^4} = 10^{-(14-pH) \times 4} = 10^{-43}$

Soit $pH = 14 - \frac{49}{4} = 1,75$

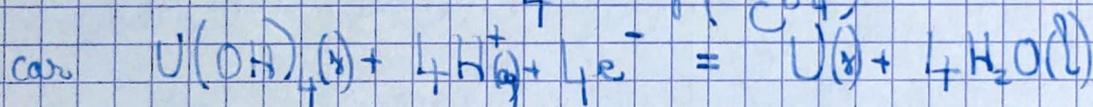
• À la frontière D/E : $K_{S_2} = \frac{[UO_2^{2+}][HO^+]}{C_0^3} = \frac{C_{trace}}{C_0} \times 10^{2(pH-14)}$

Or $K_{S_2} = 10^{-24}$ donc $pH = 14 - \frac{24}{2} = 2$.

c. On a $E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \log\left(\frac{[U^{3+}]}{C_0}\right)$ (*)

$= E_2^0 + 0,06 \log\left(\frac{[U^{4+}]}{[U^{3+}]}\right)$ (**)

$= E_6^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[H^+]^4}{C_0^4}\right) = E_6^0 - 0,06 \cdot pH$ (***)



Mais $K_{S_1} = [U^{4+}] \cdot [HO^-]^4 \cdot \frac{1}{C_0^5}$ et donc

$pK_{S_1} = -\log\left(\frac{[U^{4+}]}{C_0}\right) + 4(14 - pH)$

$\frac{3}{4} (*) + \frac{1}{4} (**)$ donne $E = \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[U^{4+}]}{C_0}\right) + \frac{3E_1^0 + E_2^0}{4}$

Soit $E = \frac{3E_1^0 + E_2^0}{4} + \frac{0,06}{4} [4 \times (14 - pH) - pK_{S_1}]$

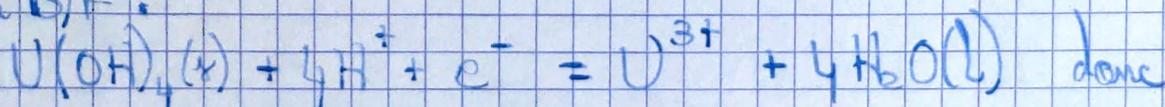
$= \frac{3E_1^0 + E_2^0}{4} + 0,06 \left(14 - \frac{pK_{S_1}}{4}\right) - 0,06 pH$

Par identification avec (***) on trouve :

$E_6^0 = \frac{3E_1^0 + E_2^0}{4} + 0,06 \left(14 - \frac{pK_{S_1}}{4}\right)$

d. On a déjà vu que la pente A/F est $-0,06$ V/unité de pH.

Pour B/F :

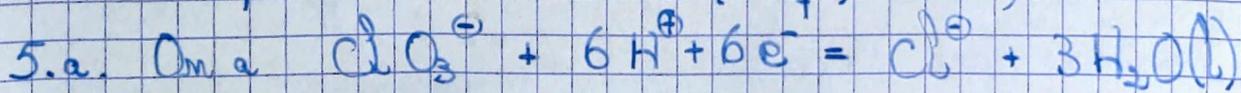
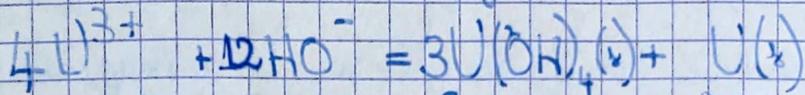


$$E = E^{\circ}(U(OH)_4/U^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[H^+]^4}{[U^{2+}] C^{0,3}} \right)$$

$$= E^{\circ}(U(OH)_4/U^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{C^{0,3}}{C^{\circ}} \right) - 0,24 \text{ pH}$$

la pente est de $-0,24$ / unité de pH

e. Au-delà du pH du point entaillé l'uranium ne peut plus exister au nombre d'oxydation +III et il y a dimérisation



Donc:

$$E = E^{\circ}_5 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[ClO_3^-] \cdot [H^+]^6}{[Cl^-]} \right) = E^{\circ}_5 - 0,06 \text{ pH}$$

$= 1$ à la frontière

$$E = 1,45 - 0,06 \text{ pH (en V)}$$

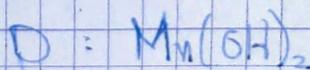
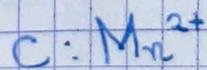
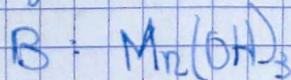
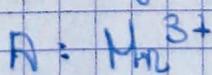
b. Pour l'eau on a vu en cours que les équations de ces frontières sont $-0,06 \text{ pH}$ et $1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

c. L'uranium va être oxydé au maximum sous forme acide, donc on le trouvera sous forme UO_2^{2+} . La réaction se produisant est: $2H^+ + U(s) + ClO_3^- = UO_2^{2+}(aq) + Cl^-(aq) + H_2O$

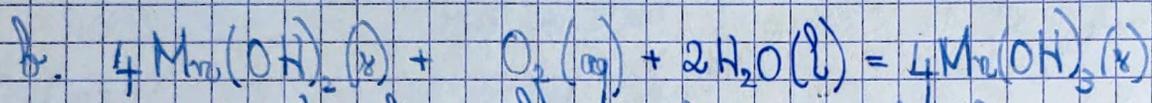
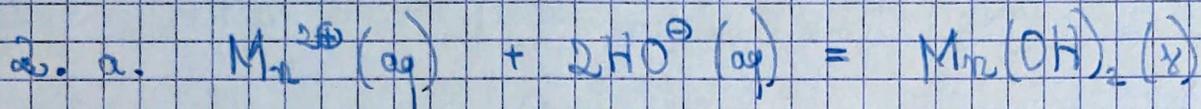
7 - Dosage par la méthode de Winkler

1.a. On a n.o. (Mn) = $\begin{cases} +II & \text{dans } Mn^{2+} \text{ et } Mn(OH)_2 \\ +III & \text{dans } Mn^{3+} \text{ et } Mn(OH)_3 \end{cases}$

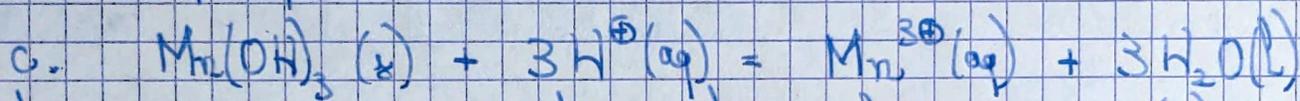
et les hydroxydes se forment en milieu basique donc:



b. O_2 est oxydant (en haut) ! H_2O réducteur (en bas)



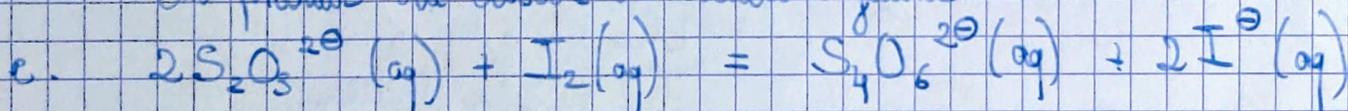
Le précipité brun obtenu est $Mn(OH)_3(s)$



d. Les ions iodure sont oxydés par le manganèse (III) car leurs domaines sont disjointes :



On produit du diiode de couleur jaune.



f. À l'équivalence : $n_{S_2O_3^{2-}, \text{ox}} = C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}} = 2n_{I_2}$

$$\text{Or, } n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{Mn^{3+}} = \frac{1}{2} n_{Mn(OH)_3} = 4 \times \frac{1}{2} n_{O_2} = 2n_{O_2}$$

D'où : $C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}} = 4n_{O_2} = 4 \times V_{\text{exten}} \times [O_2]$

Et : $[O_2] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}}}{4 V_{\text{exten}}}$