Ex 1 : CCMP 2023

1-

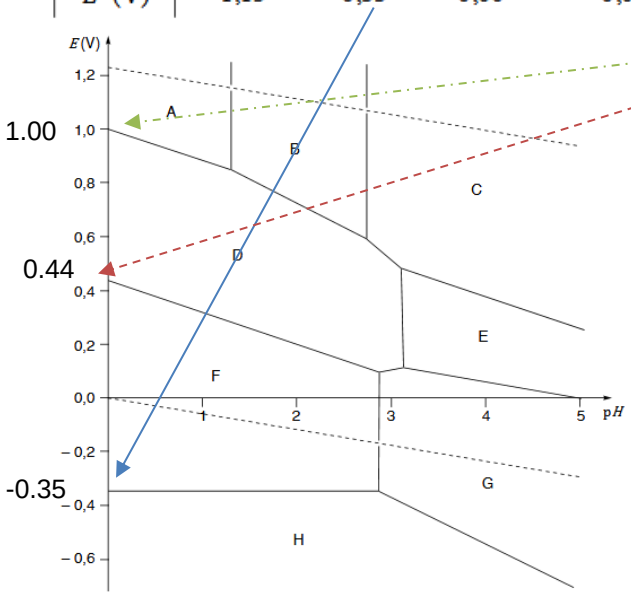
no	espèces			Réaction A/B
+V	VO_2^+	V_2O_5	$V_4O_{12}^{4-}$	$2\ VO_2^+ + H_2O \leftrightarrows V_2O_5 + 2H^+$; $2V_2O_5 + 2\ H_2O \leftrightarrows V_4O_{12}^{4-} + 4\ H^+$ $4\ VO_2^+ + 4\ H_2O \leftrightarrows V_4O_{12}^{4-} + 8\ H^+$
+IV	VO^{2+}	V_2O_4		$2\ VO^{2+} + 2\ H_2O \leftrightarrows V_2O_4 + 4\ H^+$
+III	V^{3+}	V_2O_3		$2\ V^{3+} + 3\ H_2O \leftrightarrows V_2O_3 + 6H^+$
+II	V^{2+}	VO		$V^{2+} + H_2O \leftrightarrows VO + 2\ H^+$
0	V			

pH

2- Diagramme primitif : cf. ci-dessus

Observation : On n'a que 4 no présents ⇒ 1 no n'est pas représenté, examinons les E° :

Couple	$V^{2+}/V_{(s)}$	V^{3+}/V^{2+}	$H^+/H_{2(g)}$	$VO^{2+}/V_2O_{3(s)}$	$V_2O_{4(s)}/V_2O_{3(s)}$	VO^{2+}/V^{3+}	VO_2^+/VO^{2+}	$O_{2(g)}/H_2O$
E° (V)	–1,13	–0,35	0,00	0,05	0,30	0,44	1,00	1,23



⇒ V n'apparaît pas car si on considère le couple V^{2+}/V : $E(V^{2+}/V) = E°(V^{2+}/V) – 0,03\log([V^{2+}]_{tracé}/C°) = - 1,07V$.
D'après le diagramme E-pH fourni, cette frontière n'apparaît pas.

Attribution des domaines :

Domaine	A	B	C	D	E	F	G	H
Espèces	VO_2^+	V_2O_5	$V_4O_{12}^{4-}$	VO^{2+}	V_2O_4	V^{3+}	V_2O_3	V^{2+}

Rmq : VO n'apparaît pas sur le diagramme car il n'y a qu'une seule zone au nombre d'oxydation +II, qui ne peut correspondre qu'à V^{2+} en raison de la frontière horizontale avec V^{3+}, avec $E_{FH}=E°(V^{3+}/V^{2+})$. La frontière verticale doit apparaitre à pH > 5.

3- Frontière D/G : VO^{2+}/V_2O_3

$2\ VO^{2+} + 2e^- + H_2O = V_2O_3(s) + 2H^+$

$E_{DG} = E°_{DG} + 0,03.\log([VO^{2+}]_{DG}^2/[H^+]^2) = E°_{DG} + 0,06\ \log(C_{tracé}) + 0,06pH = 0,05 - 0,12 +0.06pH$

E_{DG} = -0,07 + 0,06pH

4- Frontière B/A : V_2O_5/VO_2^+

$V_2O_5(s) + 2H^+(aq) = 2VO_2^+(aq) + H_2O(l)$

$K = [VO_2^+]_{BA}^2/[H^+]_{BA}^2 = C_{tracé}^2/[H^+]_{BA}^2 = (10^{-2})^2/(10^{-1,28})^2 = 10^{-1,44}$

K= $3,6.10^{-2}$ (comme ça tombe bien ! $10^{-1.44}$ fait partie des données !!!)

5- (1) $V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- \xrightarrow{red} 2VO^{2+} + 3H_2O$ $\qquad \Delta_{1/2red}G°_1 = -2FE°_1$

(2) $V_2O_5 + 2H^+ \xrightarrow{K} 2VO_2^+ + H_2O$ $\qquad \Delta rG°_2 = -RT\ln K$

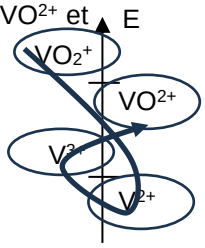
(3) $2VO_2^+ + 4H^+ + 2e^- \xrightarrow{red} 2VO^{2+} + 2H_2O$ $\qquad \Delta_{1/2red}G°_3 = -2FE°_3$

$-2FE°_1 = -RTlnK - 2FE°_3$
$E°_1 = E°_3 + 0,03logK = 1,0 - 0,03x1,44 = 0,96$ V.

6- Aucune intersection entre 3 frontières rédox: donc **aucune dismutation** !

7- Les domaines de corrosion sont ceux associés aux formes oxydées solutées : VO_2^+, $V_4O_{12}^{4-}$, VO^{2+},V^{3+} et V^{2+} (cad A, C, D, F, H). Les domaines de passivation sont ceux assoxciés aux dormes oxydées solides (qui peuvent proteger le solide par un dépot d'oxyde solide impérméable) cad les domaines de V_2O_5,V_2O_4 et V_2O_3 (cad B, E et G).

8- On est en milieu très acide, donc à gauche du diagramme E-pH : couples mis en jeu : VO_2^+/VO^{2+} et V^{3+}/V^{2+}.



Sens producteur d'énergie ⇒ pile ⇒ réaction spontanée : espèces de domaines disjoints réagissent :
Donc **VO_2^+ réagit avec V^{2+}**
$VO_2^+ + 2H^+ + 1\ e- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + 1\ e-$
Soit l'équation de réaction équilibrée : **$VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ = V^{3+} + VO^{2+} + H_2O$ (1 e- échangé)**

La réaction parasite possible est l'oxydation de V^{2+} par H_2O, puisque V^{2+} et H_2O ont des domaines de stabilité disjoints :
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + 1\ e-$ (×2)
$2H^+ + 2\ e- \rightarrow H_2$ (×1)
$2V^{2+} + 2\ H^+ \rightarrow 2V^{3+} + H_2$

9- $\Delta E = E(VO_2^+/VO^{2+}) - E(V^{3+}/V^{2+}) = E°(VO_2^+/VO^{2+}) + 0,06.\log \frac{[H^+]^2[VO_2^+]}{[VO^{2+}]C°^2} - E°(V^{3+}/V^{2+}) - 0,06.\log\frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$

$\Delta E = E°(VO_2^+/VO^{2+}) - E°(V^{3+}/V^{2+}) + 0,06.\log \frac{[V^{2+}][VO_2^+]}{[VO^{2+}][V^{3+}]} - 0,12pH$

$E°(VO_2^+/VO^{2+}) - E°(V^{3+}/V^{2+})$ est une constante qui ne dépend que de T (comme toutes les grandeurs standard).
⇒ **Plus le pH est faible, plus la tension à vide de la pile augmente**, de même si $[V^{2+}]$ et $[VO_2^+]$ augmente et $[VO^{2+}]$ et $[V^{3+}]$ diminue.

10- $\Delta rG° = - nFe° = -1F\Delta E° = - F(E°(VO_2^+/VO^{2+}) - E°(V^{3+}/V^{2+})) = - F(1,00 +0,35)$
⇒ **$\Delta rG°(298K) = -1,35.10^5$ J.mol^{-1}**
$\frac{d\Delta rG°}{dT} = -\Delta rS° = -F\frac{d\Delta E°}{dT}$ donc $\mathbf{\Delta rS° = F\frac{d\Delta E°}{dT} = 10^2\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$
$\mathbf{\Delta rH° = \Delta rG° + T\Delta rS° = -1,05.10^5\ J.mol^{-1}}$

11- $VOSO_4(aq) + H^+ \leftrightarrows VO^{2+} + HSO_4^-$ K_1 ⇔ no(V)=+IV pour $VOSO_4$ comme VO^{2+}
$VO_2SO_4^- + H^+ \leftrightarrows VO_2^+ + HSO_4^-$ K_2 ⇔ no(V)=+V pour $VO_2SO_4^-$ comme VO_2^+

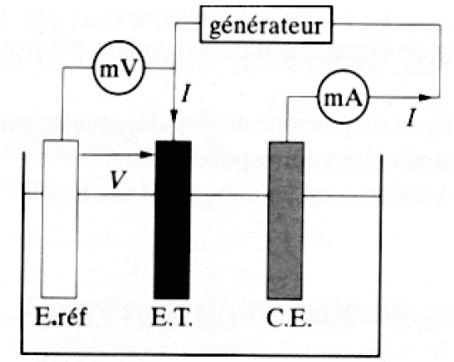
12- $VOSO_4(s) \leftrightarrows VOSO_4(aq)$ (3) K_3
D'après la 1ere figure : la solubilité de V^{+IV} ($VOSO_4$) augmente :
- Lorsque T augmente : la réaction de dissolution doit être endothermique (comme c'est souvent le cas)
- Lorsque $[H_2SO_4]_0$ est faible, ceci doit être une conséquence de l'effet d'ions communs (la présence de HSO_4^- déplace l'équilibre associé à K_1 dans le sens indirect, alors Q_3 augmente et la réaction (3) est déplacée dans le sens indirect : la solubilité diminue).

D'après les 2 figures de droite :
- La solubilité de V^{+V} diminue avec la température (réaction exothermique), elle diminue beaucoup plus rapidement lorsqu'on part d'une concentration initiale de 3mol/L. A 1000 h et 50°C, on obtient $[V^{+V}] \approx$ 1.8 mol/L peu importe la concentration initiale.

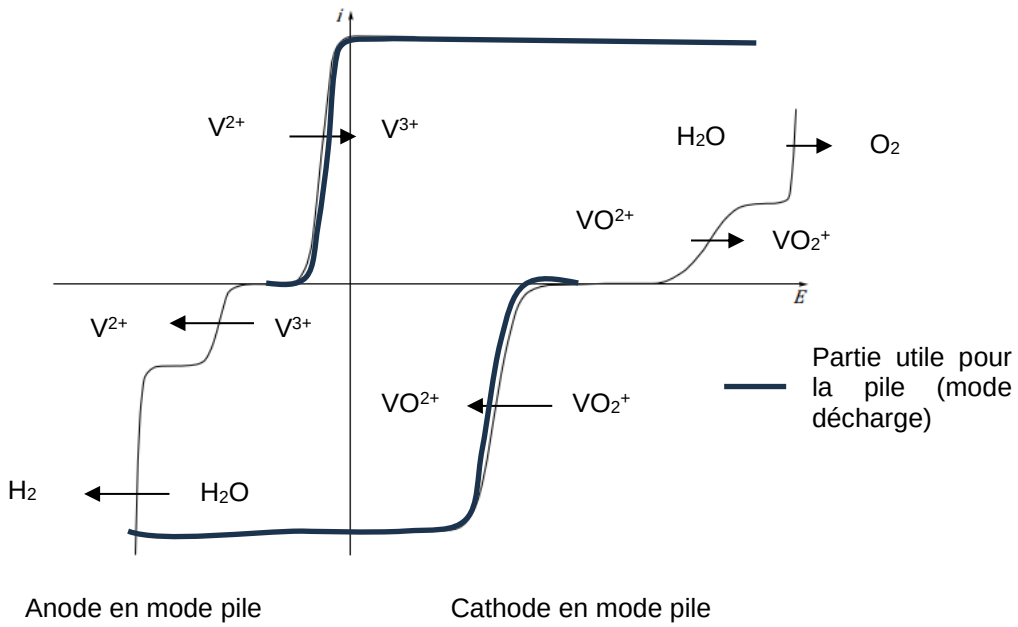
Comme on cherche à avoir la tension à vide la plus grande, on a dit qu'il fallait :
- $[V^{+V}]$ élevée : travail à basse T : 20-30°C
- $[V^{+IV}]$ faible : travail à T basse 20°C et concentration en acide sulfurique initiale élevée

Finalement, on propose **T basse 20°C et concentration en acide sulfurique initiale élevée**

13- Montage à trois électrodes :



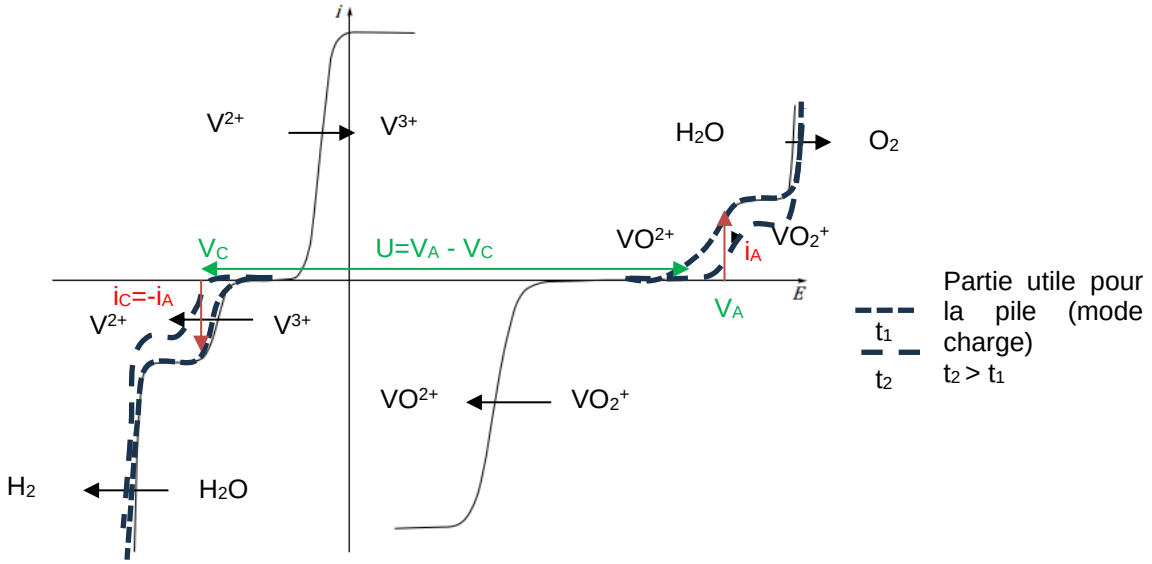
14-



L'absence des paliers de diffusion est observée pour les couples de l'eau car il n'existe pas de limite due au phénomène de diffusion pour le solvant.

15- Les deux couples sont lents car il existe une plage de potentiel pour laquelle l'intensité est nulle.

16- Au cours de la charge, la réaction forcée $\mathbf{V^{3+} + VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^{+} + V^{2+} + 2H^{+}}$, a lieu
A la cathode, $[V^{3+}]$ ↘ et $[V^{2+}]$ ↗ ⇒ E_N(Cathode) ↘ et $i_{sat,C}$ ↘
De même à l'anode $[\mathbf{VO^{2+}}]$↘ et $[\mathbf{VO_2^{+}}]$↗ ⇒ E_N(Anode) ↗ et $i_{sat,A}$ ↘



17- Lors de la décharge :

mol.L^{-1}	$VO_2SO_4^- + V^{2+}$	+	$2H^+$	→	V^{3+} +	$VOSO_4$ +	H_2O	**(1 e- échangé)**
EI	C_0	C_0	ex		0	0	ex	
EE	$C_0 - x$	$C_0 - x$	ex		x	x	ex	
	$C_0 - \frac{i\Delta t}{FV}$	$C_0 - \frac{i\Delta t}{FV}$	ex		$\frac{i\Delta t}{FV}$	$\frac{i\Delta t}{FV}$	ex	

Or i = nF$\frac{d\xi}{dt} = 1FV\frac{dx}{dt}$, donc $\Delta x = x = \frac{i\Delta t}{FV}$
Lors de la charge, $V^{3+} + VOSO_4 + H_2O \rightarrow VO_2SO_4^- + V^{2+} + 2H^+$
Le raisonnement est identique que précédemment donc :
$[V^{3+}] = [VOSO_4] = C_0 - \frac{i\Delta t}{FV}$ et $[VO_2SO_4^-] = [V^{2+}] = \frac{i\Delta t}{FV}$

18- D'après **9-** , la tension appliquée à la **décharge** est : $\Delta E = \Delta E° + 0{,}06.\log\frac{[V^{2+}][VO_2^+]}{[VO^{2+}][V^{3+}]} - 0{,}12pH$

A pH fixé égal à 0 et d'après **17-**, ΔE = ΔE° + 0.06 log $\frac{\left(C_0-\frac{i\Delta t}{FV}\right)^2}{\left(\frac{i\Delta t}{FV}\right)^2} = \Delta E° + 0{,}12\ log\left(\frac{C_0FV}{i\Delta t}-1\right)$

On retrouve que la fem diminue si Δt augmente.

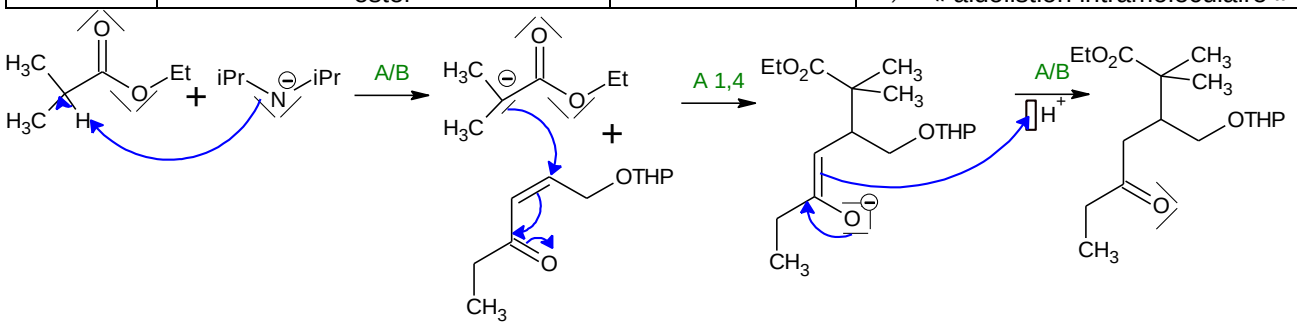
Pour la charge : $\Delta E = \Delta E - 0{,}12\log\left(\frac{CoFV}{i\Delta t}-1\right)$. On retrouve que la fem augmente si Δt augmente.

Ex 2 :

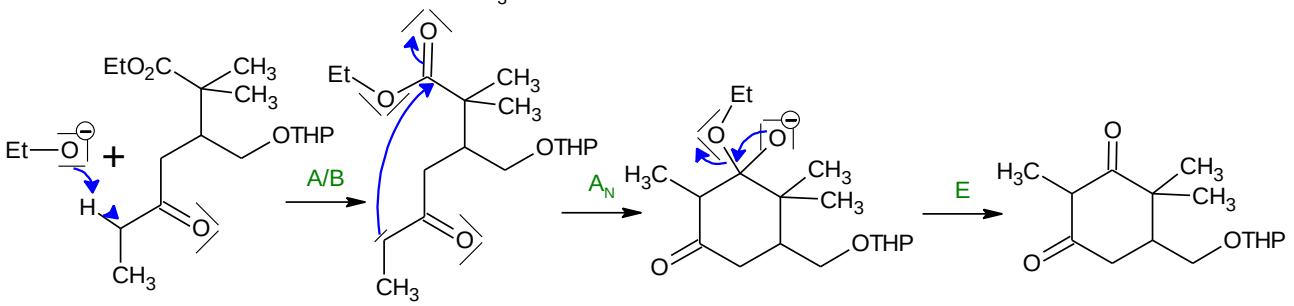
19-

N° étape	Fonction réactif	Fonction produit	Nom de la réaction
1	Alcyne vrai + Base ⇒ alcynure de lithium + Aldéhyde	alcane	A_N sur l'aldéhyde Allongement de chaine carbonée
2	Alcyne	alcène	Hydrogénation ménagée (réduction ménagée)
3	Alcool IIaire	cétone	Oxydation
4	Ester + base ⇒ carbanion stabilisé α-énone	« 1,5 dicarbonyl » 5-oxoester	Michael généralisée
5	Cétone + base ⇒ carbanion stabilisé ester	1,3-dicétone	A_N + E d'un carbanion sur un ester intramoléculaire ⇒ ≈ « aldolistion intramoléculaire »

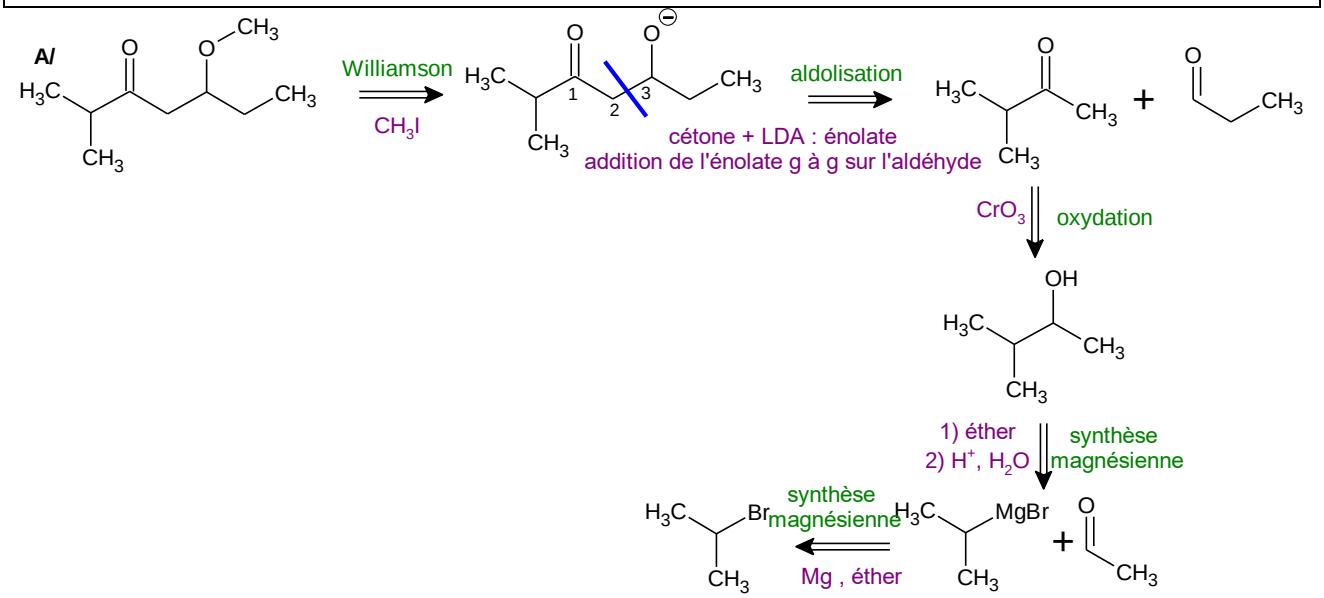
20-



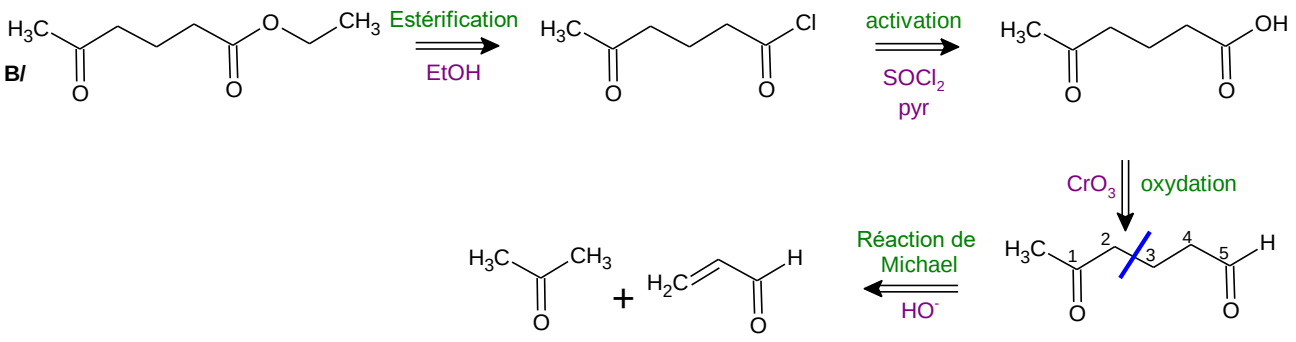
21-



Ex 3 :



B/


Estérification
EtOH
activation
SOCl2
pyr
CrO3
oxydation
Réaction de Michael
HO-