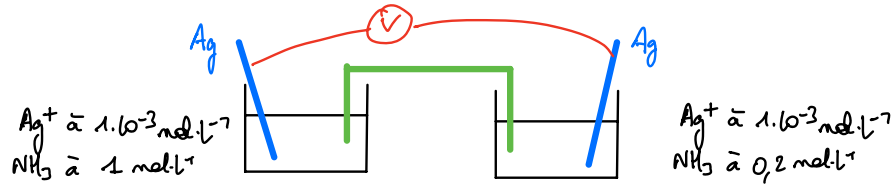




## 1 - PILE DE CONCENTRATION



① Dans les 2 demi-piles, le couple mis en jeu est  $Ag^+/Ag$ , mais la complexation entraîne une différence de concentration, d'où la naissance d'une tension entre les bornes.

$$E = E^{\circ}(Ag^+/Ag) + \alpha(T) \log\left(\frac{[Ag^+]_d}{[Ag^+]_g}\right) \quad \text{à droite et à gauche.}$$

Qualitativement,  $Ag^+$  sera plus consommé à gauche  $\Rightarrow [Ag^+]_g < [Ag^+]_d$   
 $\Rightarrow E_{droite} > E_{gauche} \Rightarrow \boxed{\text{droite} = \oplus \quad \text{gauche} = \ominus}$

$$\Rightarrow \mu = E_{droite} - E_{gauche} = \alpha(T) \log\left(\frac{[Ag^+]_d}{[Ag^+]_g}\right)$$

Dans chaque compartiment, on bilan de manière de la formation du complexe dans

	$Ag^+(aq) + n NH_3(aq) = Ag(NH_3)_n^+(aq)$			
conc.° apparties	C	$C_i$	0	$C_i$ représente $C_1$ (gauche) ou $C_2$ (droite)
conc.° à l'équilibre	$C - \alpha$	$C_i - n\alpha$	$\alpha$	

l'ammoniac est introduit en très large excès  
 la formation de complexes sont généralement très favorables }  $\alpha \approx C$

$$[Ag^+]_{eq} = E \quad [NH_3]_{eq} = C_i - nC \quad [Ag(NH_3)_n^+]_{eq} = C$$

↓ très large excès

$$[NH_3]_{eq} = C_i$$

L'état final est nécessairement un état d'équilibre chimique (seuls des solutés sont impliqués)

$$\beta_n = \frac{[Ag(NH_3)_n^+][C]^n}{[Ag^+][NH_3]^n} = \frac{C [C]^n}{[Ag^+][C_i]^n} \Rightarrow [Ag^+] = \frac{C \cdot [C]^n}{\beta_n [C_i]^n}$$

$$\text{donc } \mu = \alpha(T) \log\left(\frac{[Ag^+]_d}{[Ag^+]_g}\right) = \alpha(T) \log\left(\frac{C_d}{C_g}\right)^n = \alpha(T) n \log\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

$$\textcircled{2} \quad n = \frac{\mu}{\alpha(T) \log(C_1/C_2)} = \frac{0,084}{0,06 \times \log(5)} \Rightarrow \boxed{n = 2}$$

③ Si  $C_2 = 0$ , alors il n'y a pas de formation de complexe à droite.

$$[Ag^+]_g = \frac{C [C]^2}{\beta_2 \cdot (C_1)^2} \quad [Ag^+]_d = C$$

$$\Rightarrow \mu = \alpha(T) \log\left(\frac{\beta_2 C_1^2}{[C]^2}\right) \Rightarrow \beta_2 = \left(\frac{C_1}{[C]}\right)^2 10^{\mu/\alpha(T)}$$

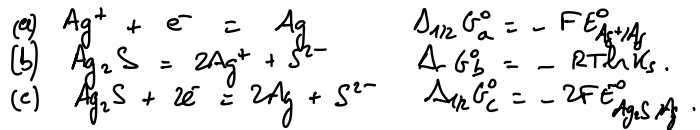
$$\Rightarrow \beta_2 = 10^{0,42/0,06}$$

$$\Rightarrow \beta_2 = 10^7$$

l'hypothèse d'une formation de complexe très favorable est validée.  
 ( $\rightarrow \alpha \approx C : OK$ ).

## 2 - NETTOYAGE DE COUVERTS EN ARGENT.

① Dans  $Ag_2S$ , l'argent est au NO(Ag) = +I  $\rightarrow$  couple de référence  $Ag^+/Ag$ .



$$(c) = (b) + 2(a) \xrightarrow{\text{Hess}} \Delta_{1/2} G_c^\circ = \Delta G_b^\circ + 2\Delta_{1/2} G_a^\circ$$

$$E_{Ag_2S/Ag}^\circ = E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln(K_s)$$

conversion  $\ln \rightarrow \log$

$$E_{Ag_2S/Ag}^\circ = E_{Ag^+/Ag}^\circ - \frac{\alpha(T)}{2} pK_s$$

$$E_{Ag_2S/Ag}^\circ = 0,80 - 0,03 \times 50$$

$$E_{Ag_2S/Ag}^\circ = -0,70V$$

cohérent avec un abaissement du pouvoir oxydant par précipitation de l'oxydant.

② Calcul des potentiels avec la relation de Nernst.

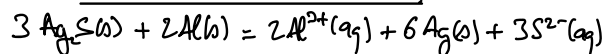
$$Ag_2S(s) + 2e^- = 2Ag(s) + S^{2-}(aq) \quad E = E_{Ag_2S/Ag}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{c^\circ}{[S^{2-}]}\right) = -0,401$$

$$Al^{3+}(aq) + 3e^- = Al \quad E = E_{Al^{3+}/Al}^\circ + \frac{\alpha(T)}{3} \log\left(\frac{[Al^{3+}]}{c^\circ}\right) = -1,97V$$

Pôle  $\oplus$  = électrode d'argent  
Pôle  $\ominus$  = électrode d'aluminium

③ le pôle  $\oplus$  produit des  $e^-$  :  $Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3e^-$  oxydant  $\Rightarrow$  anode

le pôle  $\ominus$  utilise les  $e^-$  :  $Ag_2S(s) + 2e^- = 2Ag(s) + S^{2-}$  réduction  $\Rightarrow$  cathode

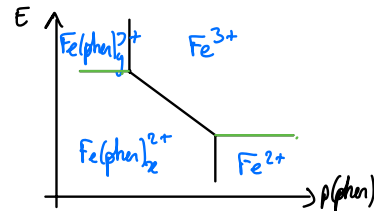


Cohérent pour une méthode de nettoyage de couverts oxydés.

④ Pont salin sert à séparer les réactifs s'il y a un risque de réaction directe entre eux. Et ici, les réactifs sont solides et chacun dans leur phase. Il n'est pas utile de les séparer physiquement : ils le sont déjà.

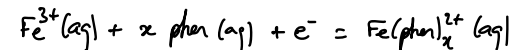
## 3 - DIAGRAMME POTENTIEL-pL

① Plus  $p(\text{phen})$  est grand, moins le ligand phen est abondant. (attribution horiz)  
Plus le potentiel d'oxydo-réduction est élevé, plus le fer est oxydé (critère d'attribution verticale des domaines).



Les 2 frontières vertes indiquent les potentiels standard des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_2^{2+}$  en raison de la convention de frontière utilisée ici.  
⚠ ce n'est pas toujours vrai

② Frontière (d) sépare les domaines d'un couple redox. La frontière s'obtient par application de la relation de Nernst.



$$E = E^\circ + \alpha(T) \log \frac{[Fe^{3+}][phen]^x}{[Fe(phen)_x^{2+}](c^\circ)^x} = cte - \underbrace{x \alpha(T)}_{\text{coef dir}} p(phen)$$

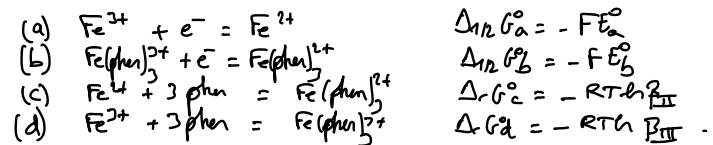
$$x = \frac{\text{coef dir}}{-\alpha(T)} = \frac{-0,18}{-0,06} \Rightarrow \boxed{x=3}$$

Frontière entre les domaines de  $Fe(phen)_3^{3+}$  et  $Fe(phen)_2^{2+}$  est aussi de type redox. L'équation s'obtient avec la relation de Nernst.



le potentiel ne dépend pas de  $p(phen)$  ni  $x=y \Rightarrow \boxed{y=3}$

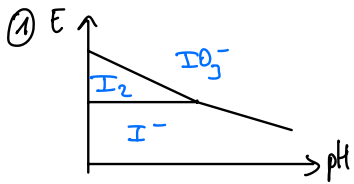
③ Cherchons la relation entre les potentiels standard des 2 couples redox.



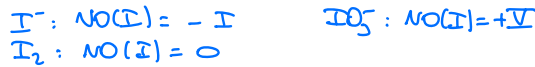
$$(b) = (a) + (c) - (d) \xrightarrow{\text{Hess}} E_b^\circ = E_a^\circ + \alpha(T) \log\left(\frac{\beta_{III}}{\beta_{III}}\right)$$

$$E_b^\circ > E_a^\circ \Rightarrow \boxed{\beta_{III} > \beta_{II}}$$

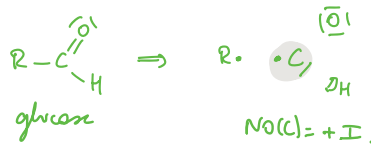
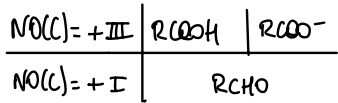
# 4-TITRAGE DE GLUCOSE



Argument : classement par NO(I)  
croissant sur une verticale.



② L'acide gluconique se oxydant conjugué du glucose par des pH acides.  
Une autre schématisation de diagramme sans pente se dessine :



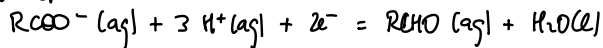
Frontière verticale entre 2 espèces formant 1 couple AB  
(même NO(C)) : pH = pKa.

Frontière entre R(COOH) et R(CHO) : couple redox → Nernst.  
 $R(COOH)(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- = R(CHO)(aq) + H_2O(l)$

$$E = E^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[R(COOH)]}{[R(CHO)]} - \alpha(T) pH \rightarrow E = 0,07 - 0,06 pH$$

= 1 (conv. front)

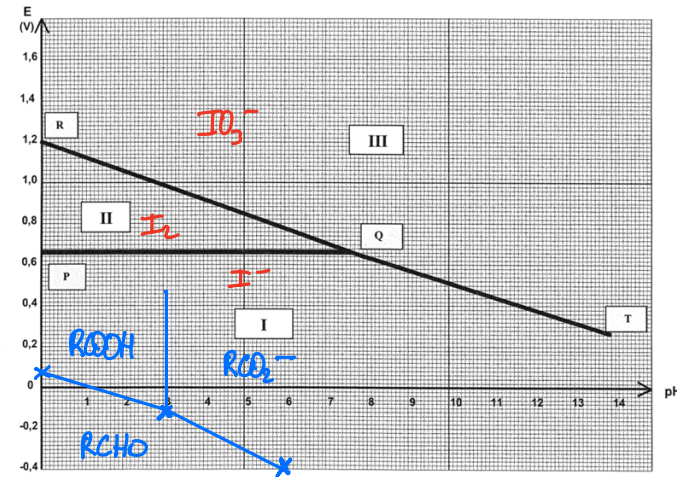
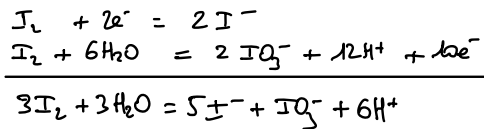
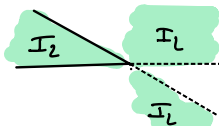
La frontière suivante R(COO<sup>-</sup>)/R(CHO) a un point commun avec celle qui vient d'être établie en pH = pKa : il suffit de déterminer son coefficient directeur :



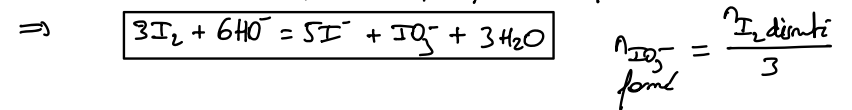
$$E = E^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[R(COO^-)]}{[R(CHO)]} - \frac{3}{2} \alpha(T) pH$$

→ Coef dir : -0,09 V/unité de pH

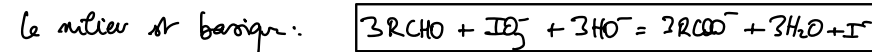
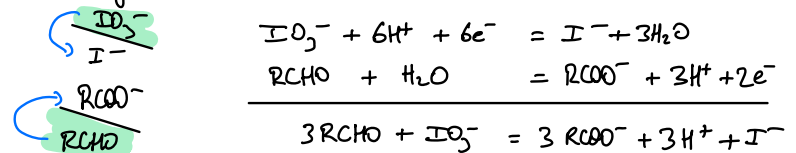
② (a) Le diode n'est pas stable en milieu basique : il se dismute



Par être cohérent avec le pH (et le fait que le réactif introduit soit H<sub>2</sub>O).

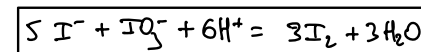


b) le glucose R(CHO) et l'ion iodate ont des domaines disjoints en milieu basique. Ils réagissent totalement ensemble.



$$n_{IO_3^- \text{ consommé}} = \frac{n_{R(CHO)}}{3}$$

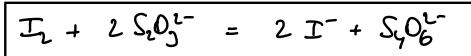
c) Il y a médianisation c-à-d reformation de I<sub>2</sub> par passage en milieu acide (réaction inverse de (a))



$$\frac{n_{I_2 \text{ reformé}}}{3} = n_{IO_3^- \text{ restant}} = n_{IO_3^- \text{ formé}} - n_{IO_3^- \text{ consommé}}$$

$$n_{I_2 \text{ reformé}} = n_{I_2 \text{ introduit}} - n_{R(CHO)}$$

[d] Titrage du diiode reformé par l'ion thiosulfate.



$$n_{I_2 \text{ reformé}} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}} \text{ à équiv}$$

(4) Bilans de matière successifs :

$$\frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}} = n_{I_2 \text{ introduit}} - n_{RCHO}$$

$$n_{glucose} = n_{RCHO} = C_1 V_1 - \frac{1}{2} C_2 V_2$$

$$C_0 = \frac{n_{glucose}}{V_0} = \frac{C_1 V_1 - \frac{1}{2} C_2 V_2}{V_0} = \frac{0,055 \times 15 - \frac{1}{2} \times 0,10 \times 9,5}{5}$$

$$C_0 = 0,070 \text{ mol.L}^{-1}$$

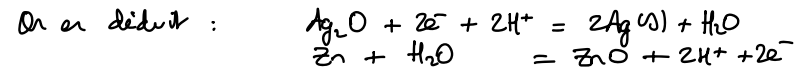
Rappel

Construire sur un diagramme E-pH que 2 domaines de stabilité sont disjointes sur un ajustement plus robuste que de calculer K°.

$\Delta_r G^\circ$  indique le sens favorable  
 $\Delta_r G$  dans lequel le système évolue.

## 5 - ETUDE THERMIQUE D'UNE PILE.

(1) L'équation de réaction montre que  $Ag_2O$  est réduit en Ag à la cathode, et que le zinc est oxydé en  $ZnO$  à l'anode.



Enfin, les électrons circulent à l'extérieur de la pile de la borne  $\ominus$  à la borne  $\oplus$ ,  
 pôle  $\ominus$  = zinc  
 pôle  $\oplus$  = argent (donc  $E_{Ag} > E_{Zn}$ ).

Un voltmètre est branché entre les électrodes  $\rightarrow i \approx 0$ .  
 donc, les potentiels d'électrode peuvent être obtenus par application de la relation de Nernst.

$$E_{Ag} = E_{Ag_2O/Ag}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{a_{Ag_2O} \cdot (a_{H^+})^2}{a_{Ag}^2} \right) = E_{Ag_2O/Ag}^\circ - \alpha(T) \text{ pH}$$

$$E_{Zn} = E_{ZnO/Zn}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{a_{ZnO} \cdot (a_{H^+})^2}{a_{Zn}} \right) = E_{ZnO/Zn}^\circ - \alpha(T) \text{ pH}$$

$$E_{i=0} = E_{Ag} - E_{Zn} = E_{Ag_2O/Ag}^\circ - E_{ZnO/Zn}^\circ \text{ indépendant du pH}$$

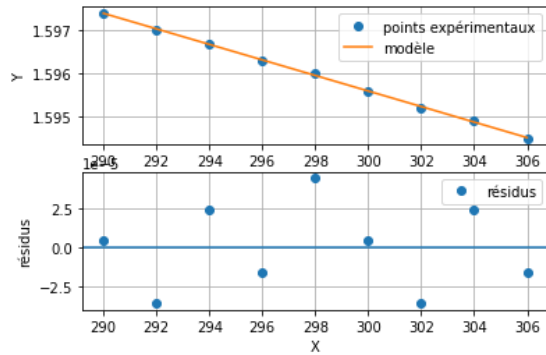
(2) (a)  $Ag_2O + 2e^- + 2H^+ = 2Ag(s) + H_2O$  (x1)  $\Delta_r G_a^\circ = -2F E_{Ag_2O/Ag}^\circ$   
 (b)  $Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e^-$  (x1)  $\Delta_r G_b^\circ = +2F E_{ZnO/Zn}^\circ$   
 (c)  $Ag_2O(s) + Zn(s) = 2Ag(s) + ZnO(s)$   $\Delta_r G_c^\circ$

$$\begin{aligned} (c) &= (a) + (b) \xrightarrow{\text{Hess}} \Delta_r G_c^\circ = \Delta_r G_a^\circ + \Delta_r G_b^\circ \\ & \quad (|v_e| = 2) \quad \Delta_r G_c^\circ = -2F (E_{Ag_2O/Ag}^\circ - E_{ZnO/Zn}^\circ) = -2F e. \end{aligned}$$

$$\text{or } \Delta_r G_c^\circ = \Delta_r H_c^\circ - T \cdot \Delta_r S_c^\circ$$

$$\Rightarrow e = - \frac{\Delta_r H_c^\circ}{2F} + \frac{\Delta_r S_c^\circ}{2F} T \quad \text{fonction affine de T.}$$

Tracé de  $e = f(T)$  : le nuage de points paraît assimilable à une droite  $\rightarrow$  on réalise une régression linéaire.



les résidus paraissent aléatoires et faibles validation du modèle

Coef directeur :  $a = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1} \Rightarrow \Delta_r S_c = + 2Fa$   
 Ordonnée à l'origine :  $b = 1,65 \text{ V} \Rightarrow \Delta_r H_c = - 2Fb$

$\Delta_r H_c = -319 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
(exothermique)

$\Delta_r S_c = 35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
(cohérent avec une réaction ne mettant en jeu qu des solides)

③ A partir des données tabulées,

loi de Hess  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = - \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, s) + \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}, s)$   
 $\Delta_r H^\circ = -317 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (cohérent)

$\Delta_f H^\circ(\text{Ag}, s)$  et  $\Delta_f H^\circ(\text{Zn}, s)$  nulles car  $\text{Ag}(s)$  et  $\text{Zn}(s)$  sont les espèces chimiques de référence pour les éléments argent et zinc.

Définition de  $\Delta_r S^\circ$

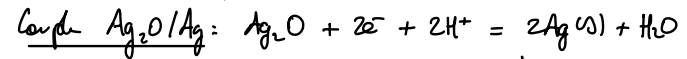
$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_m^\circ = - S_m^\circ(\text{Zn}, s) - S_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, s) + S_m^\circ(\text{ZnO}, s) + 2 S_m^\circ(\text{Ag}, s)$   
 $\Delta_r S^\circ = -34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

## 6- PILE BOUTON

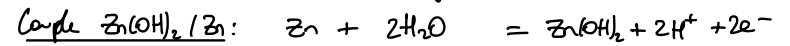
① Dans la représentation conventionnelle d'une pile, le pôle  $\ominus$  est à droite, le pôle négatif à gauche.

pôle  $\ominus$  : électrode de zinc  
 pôle  $\oplus$  : électrode d'argent

Validation par l'expression de la tension à vide:



$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{Ag}}^2}\right) = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^\circ - \alpha(T) \text{ pH}$

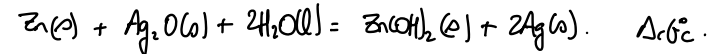
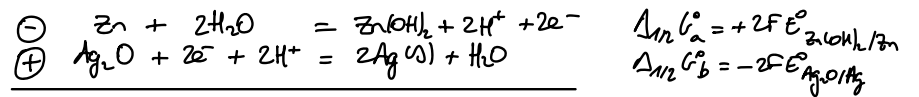


$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \cdot (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{Zn}}}\right) = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ - \alpha(T) \text{ pH}$

Tension à vide ( $i=0$ )

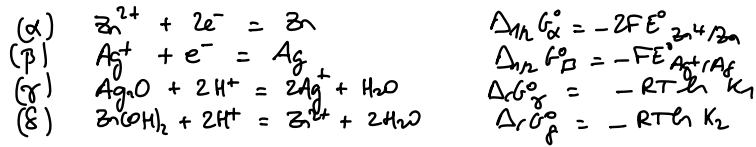
$\mu = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ$

② Le pôle  $\ominus$  produit des  $e^-$  qui circulent à l'extérieur de la pile vers le pôle  $\oplus$  où ils sont utilisés.



Problème :  $\left. \begin{matrix} E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}}^\circ \\ E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^\circ \end{matrix} \right\}$  non fournis

- $\rightarrow$  option 1 : les calculer
- $\rightarrow$  option 2 : chercher une autre combinaison d'équations.



(c) = -(α) + 2(β) + (γ) - (δ).

$\Delta_r G_c^\circ = -RT \ln K^\circ = 2F(E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - E^\circ_{Ag^+/Ag}) - RT \ln K_1 + RT \ln K_2.$

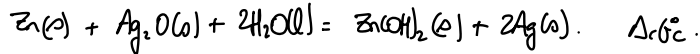
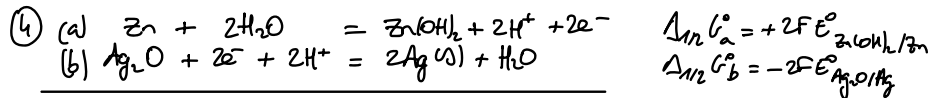
$\alpha(T) \log(K^\circ) = 2(E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) + \alpha(T) \log\left(\frac{K_1}{K_2}\right).$

$$K^\circ = \frac{K_1}{K_2} \times 10^{\frac{2}{\alpha(T)}(E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn})}$$

AN à 298K:  $K^\circ = 10^{11,1-12,6 + \frac{0,76+0,76}{0,02}} = 10^{50,5}$  extrêmement favorable.

③ D'après ①  $u = E^\circ_{Ag_2O/Ag} - E^\circ_{Zn(OH)_2/Zn} = e^\circ$

donc, comme toute expression ne dépendant que de grandeurs standard,  $u$  ne dépend ici que de la température.



(c) = (a) + (b)  $\Rightarrow \Delta_r G_c^\circ = 2F(E^\circ_{Zn(OH)_2/Zn} - E^\circ_{Ag_2O/Ag}) = -2Fe^\circ$

$\Delta_r H_c^\circ - T\Delta_r S_c^\circ = -2Fe^\circ$

$$e^\circ = -\frac{\Delta_r H_c^\circ}{2F} + \frac{\Delta_r S_c^\circ}{2F} T$$

Dans l'approximation d'Ellingham,  $e^\circ = f(T)$  et ne dépend du coefficient directeur

$\frac{de^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S_c^\circ}{2F} \Rightarrow \Delta_r S_c^\circ = 2F \frac{de^\circ}{dT} = -35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$e^\circ = -\frac{\Delta_r H_c^\circ}{2F} + \frac{de^\circ}{dT} T \Rightarrow \Delta_r H_c^\circ = -2F \left( e^\circ - T \frac{de^\circ}{dT} \right)$

L'accès à  $\Delta_r H_c^\circ$  nécessite de déterminer la valeur de  $e^\circ$ .  
 Or,  $\Delta_r G_c^\circ = -2Fe^\circ$  et  $\Delta_r S_c^\circ = -RT \ln K^\circ$

donc  $e^\circ = \frac{RT \ln K^\circ}{2F} = \frac{\alpha(T)}{2} \log K^\circ.$

à 25°C,  $e^\circ(298K) = \frac{0,06}{2} \times 50,5 = 1,52V.$

donc  $\Delta_r H_c^\circ = -2 \times 96500 \times (1,52 - 298 \times (-1,78 \cdot 10^{-4}))$

$\Delta_r H_c^\circ = -303 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r G_c^\circ(298K) = \Delta_r H_c^\circ - 298 \times \Delta_r S_c^\circ = -292 \text{ kJ.mol}^{-1}$

⑤ La durée de fonctionnement dépend de la capacité de la pile (= ses réserves) et de l'intensité débitée.

$i = \frac{dq}{dt} \rightarrow$  si  $i = \text{cte}$ ,  $i = \frac{Q}{\Delta t}$  avec  $Q$ : charge totale.

la capacité est ici exprimée en mA.h. et l'intensité en  $\mu A$ .

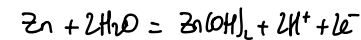
$\Delta t = \frac{Q}{i} = \frac{100 \cdot 10^3 \mu A \cdot h}{100 \mu A} = 10^3 \text{ h} \sim 4 \cdot 10^2 \text{ jours} \sim 1 \text{ an.}$

⑥ L'énergie "contenue" dans la pile est égale au travail électrique qu'elle peut céder à l'extérieur.

$W_d = e^\circ \cdot i \cdot \Delta t = 1,52V \times 100 \cdot 10^{-6} A \times (10^3 \times 3600) s$

$W_d = 5,5 \cdot 10^2 \text{ J}$

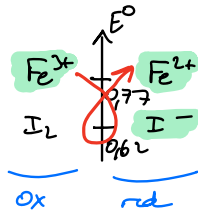
⑦ La capacité de la pile est directement conditionnée par la qt de matière de réactif limitant. La qt de matière d' $e^-$  débités est liée à celle de zinc consommée. ( $Q = n_e \cdot F$ )



$n_{Zn} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{100 \cdot 10^{-3} A \times 3600 s}{2 \times 96500 C \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,9 \text{ mmol} \rightarrow m_{Zn} = 0,12g$

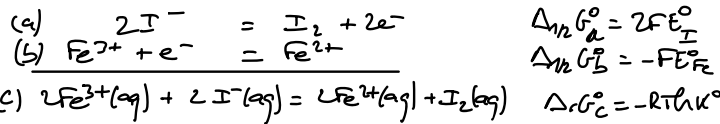
## 7. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION ...

① Prédiction de la réaction prépondérante avec 1 échelle de pot. standard.



● : espèce apportée

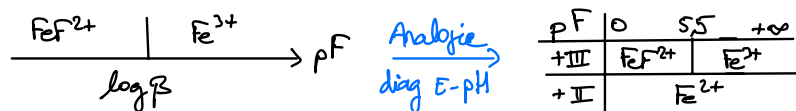
Réduction de l'ion  $Fe^{3+}$  par l'ion iodure favorable (y dirct  $\Rightarrow K^o > 1$ )



$$\begin{aligned} (c) &= (a) + 2(b) \quad \text{Hess} \Rightarrow \Delta_r G_c^o = \Delta_{1/2} G_a^o + 2\Delta_{1/2} G_b^o \\ &\Rightarrow \log(K^o) = \frac{2}{\alpha(T)} (E_{Fe}^o - E_I^o) \\ &\Rightarrow \log(K^o) = 5 \Rightarrow K^o = 10^5 \text{ favorable.} \end{aligned}$$

Rg en toute rigueur, on se montre pas ici que la réduction de l'ion  $Fe^{3+}$  est effective : on montre seulement qu'elle est favorable.  
Il faudrait plutôt utiliser les potentiels (et non les potentiels standard) mais les données de concentrations ne sont pas fournies par le couple  $I_2/I^-$ .  
Ceci dit, avec  $K^o \sim 10^5$ , il y a de grandes chances pour que  $Q_r < K^o \dots$

② Si  $Fe^{3+}$  peut être complexé par  $F^-$ , l'espèce prédominante change selon la valeur de pF.



Par conservation de la matière en  $Fe^{2+}$ , on a

$$C = 0,1 \text{ mol l}^{-1} = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \text{si } pF \ll 5,5, & C = [FeF^{2+}] \\ \text{si } pF \gg 5,5, & C = [Fe^{2+}] \end{cases}$$

Si  $pF > 5,5$ , le couple est par rendre compte de propriétés redox  $Fe(III)/Fe(II)$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \alpha(T) \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V}$$

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C$$

Si  $pF \ll 5,5$ ,  $Fe^{2+}$  devient l'espèce majoritaire par la  $NO(Fe) = +III$ . La concentration de l'ion  $Fe^{3+}$  dépend de la concentration de l'ion  $F^-$  dans le milieu.

Equilibre de complexation  $Fe^{3+}(aq) + F^-(aq) = FeF^{2+}(aq)$

$$\beta = \frac{[FeF^{2+}] C^o}{[Fe^{3+}][F^-]} \Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{[FeF^{2+}] C^o}{\beta [F^-]}$$

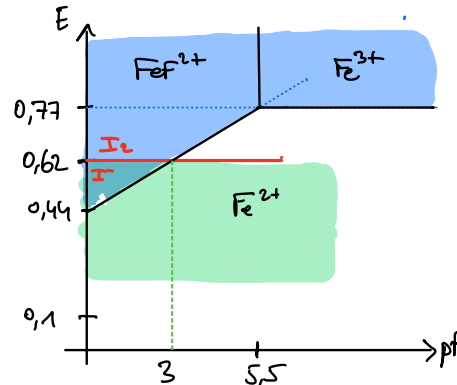
$$\Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{C \cdot C^o}{\beta [F^-]}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \alpha(T) \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \alpha(T) \log \frac{C \cdot C^o}{\beta [F^-]}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \alpha(T) \log \beta + \alpha(T) pF = 0,44 + 0,06 pF$$

Entre les 2 domaines, la courbe passe d'une asymptote à l'autre.

③ Le couple  $I_2/I^-$  n'est pas impacté par la concentration en ion fluorure. On suppose le terme logarithmique faible ( $E = E^o + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{[I_2]}{[I^-]^2} C^o \right) \ll E^o$ )

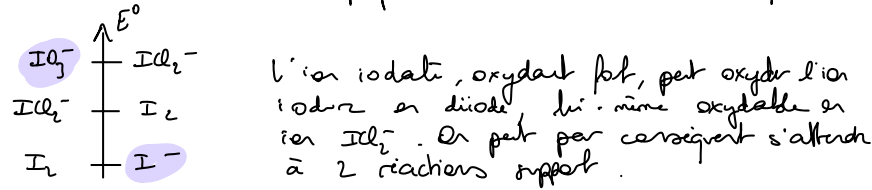


L'ion fer(III) et l'ion iodure  $I^-$  coexistent ensemble si leurs domaines de prédominance sont disjoints. donc uniquement si  $pF > \frac{0,62 - 0,44}{0,06} = 3$ .

Une forte concentration d'ion fluorure permet donc de protéger le fer(III) d'une réduction par l'ion iodure.

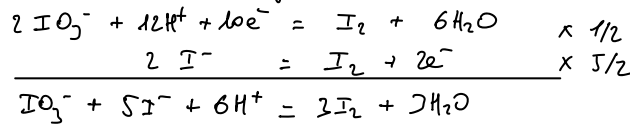
## 8 - TITRAGE DE L'ION IODURE PAR LA METHODE D'ANDREW

① Précision de la réaction prépondérante avec 1 échelle de pot. standard



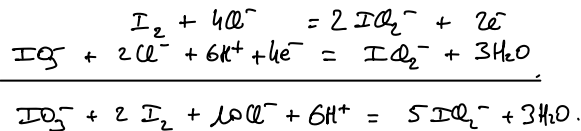
L'écart important entre  $E^\circ$  laim prisage de  $R^\circ$  t. favorables.  
( $K^\circ > 1$  puisque les "gamma" sont écrits dans le sens direct).

Oxydation de l'ion iodure (excs) par  $\text{IO}_3^-$  (en défaut) forme  $\text{I}_2$  et  $\text{IO}_2^-$ .  
Or  $\text{IO}_2^-$  réagit quantitativement avec  $\text{I}^-$  par conduire à  $\text{I}_2$ . Le bilan global est donc celui d'une oxydation de  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  par ajout de  $\text{IO}_3^-$ .



$$\log K_1^\circ = \frac{5}{\alpha(T)} (E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}) = 4,8 \Rightarrow K_1^\circ = 10^{4,8}$$

Oxydation du diiode produit



$$\log K_2^\circ = \frac{4}{\alpha(T)} (E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{IO}_2^-} - E^\circ_{\text{IO}_2^-/\text{I}_2}) = 10,7 \Rightarrow K_2^\circ = 10^{10,7}$$

Les deux réactions sont suffisamment favorables pour servir de support à un titrage.

② À la première équivalence,  $n_{\text{IO}_3^-} \text{ vers } 0 \rightarrow V_{\text{eq}_1} = \frac{1}{5} n_{\text{I}^-}$

$$C V_{\text{eq}_1} = \frac{1}{5} C_0 V_0 \Rightarrow V_{\text{eq}_1} = \frac{C_0 V_0}{5 C} = 8 \text{ mL}$$

À la seconde équivalence,  $n_{\text{IO}_3^-} \text{ vers } V_{\text{eq}_1} \rightarrow V_{\text{eq}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{I}_2}$

et  $n_{\text{I}_2} \text{ dosé} = n_{\text{I}_2} \text{ formé par 1}^\circ \text{ titrage} = \frac{3}{5} n_{\text{I}^-} \text{ dosé}$  (Réaction 1)  
 $\frac{n_{\text{I}^-}}{5} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3}$

$$\Rightarrow C(V_{\text{eq}_2} - V_{\text{eq}_1}) = \frac{3}{10} C_0 V_0$$

$$V_{\text{eq}_2} = V_{\text{eq}_1} + \frac{3 C_0 V_0}{10 C} = \frac{6 V_0}{5 C} \left(1 + \frac{3}{2}\right) = \frac{5 C_0 V_0}{2 C} = 20 \text{ mL}$$

$(V_{\text{eq}_2} = \frac{5}{2} V_{\text{eq}_1})$

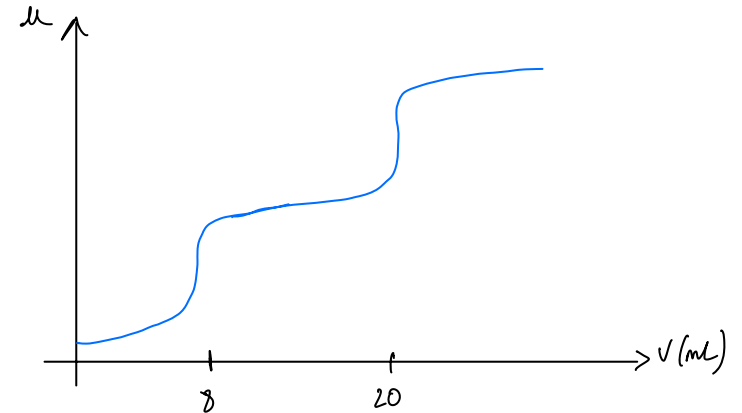
③ Electrode de référence electrode au calomel saturée en KCl.

Electrode indicatrice tous les couples en jeu sont de type solide/solide.  
On utilisera donc 1 electrode en métal inerte : platine

Allure de la courbe de suivi:

1) Le réactif introduit est 1 oxydant. le potentiel d'electrode va donc augmenter car tous les couples vont voir la concentration de l'oxydant augmenter au detriment de celle du réducteur (ex:  $\text{I}^-$  converti en  $\text{I}_2$ ).

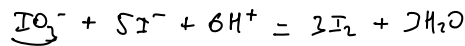
2) la potentiometrie génère des courbes avec soit un potentiel aux équivalences.





complément les outils de thermodynamique permettent d'exprimer le potentiel d'électrode le long de la courbe.

Entre 0 et  $V_{eq1}$ :  $I^-$  converti en  $I_2$ .



réactif limitant  $\xi_1 = CV$ . (Valeur max qd  $V = V_{eq1} \Rightarrow \xi_{1max} = CV_{eq1}$ ).

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{I^-} = 6V_0 - 5CV = 5C(V_{eq1} - V) \\ n_{I_2} = 3CV \end{cases}$$

en notant  $x = \frac{V}{V_{eq1}} \Rightarrow \begin{cases} n_{I^-} = 5CV_{eq1}(1-x) \\ n_{I_2} = 3CV_{eq1}x \end{cases}$

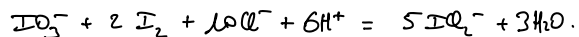
Le potentiel d'électrode peut alors être exprimé à partir de la relation de Nernst. Le couple  $I_2/I^-$  permet une expression aisée car les concentrations de  $I_2$  et  $I^-$  sont faciles à exprimer:

$$E = E^\circ_{I_2/I^-} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{[I_2] c^0}{[I^-]^2} \right) = E^\circ_{I_2/I^-} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{5CV_{eq1}(1-x) c^0 V_{tot}}{9C^2 V_{eq1}^2 x^2} \right)$$

pr  $x$  compris entre 0 et 1  $\left( E = E^\circ_{I_2/I^-} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{5(1-x)c^0}{9x^2 c} \right) \right)$

$V_{tot} = V_0 + V$   
 $ou V_0 = V_{eq1}$   
 $V_0 + V = V_{eq1}(1+x)$

Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$   $I_2$  converti en  $IO_3^-$



$$n_{IO_3^-} = CV - \xi_{1max} - \xi_2 \quad | \quad n_{IO_3^-} = 5\xi_2$$

$$n_{IO_3^-} = C(V - V_{eq1}) - \xi_2$$

$IO_3^-$  limitant tant que la 2ème équivalence n'est pas passée.

$$\begin{cases} \xi_2 = C(V - V_{eq1}) \\ \xi_2 = CV_{eq1}(x - 1) \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} \text{valeur maximale de } \xi_2 \text{ associée} \\ \text{à } V = V_{eq2} = 5/2 V_{eq1} \quad (x = 5/2) \\ \Rightarrow \xi_{2max} = 3/2 CV_{eq1} \end{array} \right\}$$

$$n_{I_2} = 3CV_{eq1} - 2\xi_2 = 3CV_{eq1} - 2CV_{eq1}(x-1) = CV_{eq1}(5-2x)$$

produit par les titrage

$$n_{IO_3^-} = 5\xi_2 = 5CV_{eq1}(x-1) \quad (\text{pr } x \text{ compris entre 1 et } 5/2).$$

Le potentiel peut cette fois être exprimé à l'aide du couple  $IO_3^-/I_2$  (le couple  $I_2/I^-$  n'est pas sûr car la qd de matière de  $I^-$  n'est pas connue précisément: cet ion a été totalement consommé par le 1er titrage).

$$E = E^\circ_{IO_3^-/I_2} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{[IO_3^-]^2 (c^0)^2}{[I_2] [OH^-]^4} \right)$$

$[OH^-]$  a été au vu du volume et de la concentration initiales.

$$= E^\circ_{IO_3^-/I_2} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{25C^2 V_{eq1}^2 (x-1)^2 (c^0)^2}{C V_{eq1} (5-2x) [OH^-]^4 V_{tot}} \right)$$

$$= E^\circ_{IO_3^-/I_2} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{25C V_{eq1} (x-1)^2 (c^0)^2}{(5-2x) [OH^-]^4 V_{eq1} (1+x)} \right)$$

$V_{tot} = V_0 + V$   
 $V_{tot} = V + V_{eq1} = V_{eq1}(1+x)$

pr  $x$  compris entre 1 et 5/2  $\left( E = E^\circ_{IO_3^-/I_2} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{25C(x-1)^2 (c^0)^2}{[OH^-]^4 (5-2x)(1+x)} \right) \right)$

Après  $V_{eq2}$   $IO_3^-$  s'accumule mais  $IO_3^-$  voit sa quantité ne plus varier

$$n_{IO_3^-} = C(V - V_{eq2}) = C(V - 5/2 V_{eq1}) = CV_{eq1}(x - 5/2) \quad \text{pr } x > 5/2$$

$$n_{IO_3^-} = 5\xi_{2max} = \frac{15}{2} CV_{eq1}$$

$$E = E^\circ_{IO_3^-/IO_3^-} + \frac{\alpha(T)}{4} \log \left( \frac{[IO_3^-] [OH^-]^2 [H^+]^6}{[I_2] (c^0)^8} \right)$$

$$E = E^\circ_{IO_3^-/IO_3^-} + \frac{\alpha(T)}{4} \log \left( \frac{x - 5/2}{15/2} \times \frac{[OH^-]^2 [H^+]^6}{(c^0)^8} \right)$$

pour  $x > 5/2$   $\left( E = E^\circ_{IO_3^-/IO_3^-} + \frac{\alpha(T)}{4} \log \left( \frac{2x - 5}{15} \times \frac{[OH^-]^2 [H^+]^6}{(c^0)^8} \right) \right)$

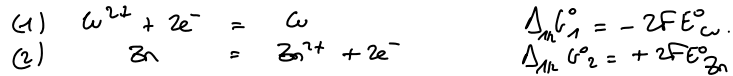
# 9 - PILE DANIELL

① Côté droit: Couple  $Cu^{2+}/Cu$   
 Demi eq:  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$   
 Potentiel d'électrode  $E_d = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{c^0}$

Côté gauche: Couple  $Zn^{2+}/Zn$   
 Demi eq:  $Zn^{2+}(aq) + 2e^- = Zn(s)$   
 Potentiel d'électrode  $E_g = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{c^0}$

AN  $\left. \begin{array}{l} [Cu^{2+}]_d = c^0 \\ [Zn^{2+}]_g = c^0 \end{array} \right\} \rightarrow E_d = 0,34V > E_g = -0,76V$

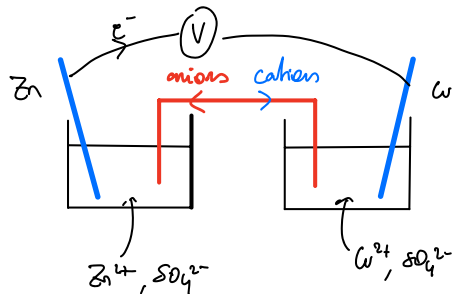
Droite = pôle  $\oplus$   $\Rightarrow$  consommation  $e^-$   
 Gauche = pôle  $\ominus$   $\Rightarrow$  production  $e^-$



(3)  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$  Réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

(3) = (1) + (2)  $\xrightarrow{\text{Hess}}$   $\Delta_r G^0 = \Delta_m G_1^0 + \Delta_m G_2^0$

$\Delta_r G^0 = 2F(E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0)$



En solution, les anions prennent la suite de  $e^-$  en termes de conduction et assure l'électroneutralité de la compartiment dont les électrons sont partis.

## ② @ Tableau d'avancement.

$\Delta$  les 2 compartiments pourraient avoir des volumes différents  $\Rightarrow$  ne pas travailler en conc.

	$Cu^{2+}$	+	$Zn$	=	$Zn^{2+}$	+	$Cu$
E.S	$60V$		$400$		$60V$		$400$
E.vek.	$60V - \zeta$		$400$		$60V + \zeta$		$400$

avec  $60V = n_0$ .

$u = E_d - E_g = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right)$

$u = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{60V - \zeta}{60V + \zeta} \right)$

cohérent car le fonctionnement de la pile tend à réduire la différence de potentiel initiale (u fonction décroissante de  $\zeta$ ).

b) Si les métaux sont en excès, alors l'arrêt de la pile correspond à l'égalité des potentiels, ce qui se traduit chimiquement par l'atteinte de l'équilibre chimique. (pas que les ions ne peuvent totalement disparaître.)

Egalité potentiels  $u = 0 \Rightarrow \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{2}{\alpha(T)} (E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0)$   
 $\frac{60V + \zeta}{60V - \zeta} = K^0 = 10^{\frac{2}{\alpha(T)} (E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0)}$   
 $= 10^{37} \gg 1$

revient à écrire  $K^0 = Q_r$

$\Rightarrow \zeta \approx 60V = 1 \text{ mol}$

### Rappel

Soit le système s'arrête parce que l'équilibre chimique est atteint:  $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^0$   
 Soit il s'arrête parce que l'une des phases condensées a été totalement consommée  $\Delta_r G_{final} \neq 0$  et  $Q_r \neq K^0$ .

donc  $[Zn^{2+}]_{finale} = 2 \cdot \text{mol} \cdot L^{-1}$  ( $= \frac{2 \cdot 60V}{V} = 2 \cdot 60$ )

Par  $[Cu^{2+}]_f$ , il faut dériver la relation de Nernst-Volta.

$[Cu^{2+}]_f = [Zn^{2+}]_f \times \frac{1}{K^0} \sim 4 \cdot 10^{-37} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

ce qui revient à dire qu'il n'y a plus d'ion  $Cu^{2+}$  (1 mol  $\Leftrightarrow 6 \cdot 10^{23}$  entités).

c) la qt d'électrons échangés est  $n_e = |e| \zeta$  avec  $|e| = 2$  dans la combinaison équilibrée  
 $Q = n_e \cdot F = |e| \cdot 60V \cdot F = 193 \text{ kC}$   $\zeta_f = 60V$

③ a)  $G$  est fonction de  $T, P, \xi$  par 1 système réifié d'une transformation modélisée par une unique réaction.

$$I_{ci}, T, P \text{ cte}, \quad dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \Delta_r G d\xi$$

$$\text{or } \begin{cases} dU = \delta Q + \delta W_d + \delta W_p \\ dS = T \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} \text{ car transp réversible } \delta S_c = 0. \end{cases}$$

$$\Rightarrow dU = T dS + \delta W_d - p dV = -d(PV - TS) \text{ car } T, P \text{ cte.}$$

$$\Rightarrow dG = \delta W_d. \Rightarrow W_d = \Delta G \Rightarrow \boxed{W_{\text{poussée}} = -\Delta G}$$

*W<sub>d</sub> représente le travail reçu algébriquement par le système chimique (W<sub>d</sub> < 0 par un générateur) donc W<sub>poussée</sub> > 0 (reçu par l'utilisateur extérieur)*

Il faut calculer  $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$ .

$$\Delta G = \Delta(n_{Cu} \mu_{Cu}) + \Delta(n_{Zn} \mu_{Zn}) + \Delta(n_{Cu^{2+}} \mu_{Cu^{2+}}) + \Delta(n_{Zn^{2+}} \mu_{Zn^{2+}})$$

⊕ pour les 2 métaux, le potentiel chimique est constant car leur activité ne change pas ( $a_{Zn} = a_{Cu} = 1$ ).

$$\Delta(n_{Cu} \mu_{Cu}) = (n_{Cu, f} - n_{Cu, i}) \mu_{Cu}^0 = \xi \cdot \mu_{Cu}^0.$$

$$\Delta(n_{Zn} \mu_{Zn}) = -\xi \mu_{Zn}^0.$$

⊕ pour les solutés, les potentiels chimiques varient puisque leurs concentrations varient ( $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$ ).

$$\begin{aligned} \Delta(n_{Cu^{2+}} \mu_{Cu^{2+}}) &= n_{Cu^{2+}, f} \mu_{Cu^{2+}, f} - n_{Cu^{2+}, i} \mu_{Cu^{2+}, i} \\ &= (n_0 - \xi) \left( \mu_{Cu^{2+}}^0 + RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_f}{c^0} \right) \\ &\quad - n_0 \left( \mu_{Cu^{2+}}^0 + RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_i}{c^0} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta(n_{Cu^{2+}} \mu_{Cu^{2+}}) &= -\xi \left( \mu_{Cu^{2+}}^0 + RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_i} \right) \\ &\quad + n_0 RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_i} \end{aligned}$$

$$\Delta(n_{Cu^{2+}} \mu_{Cu^{2+}}) = -\xi \left( \mu_{Cu^{2+}}^0 + RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_i} \right) + n_0 RT \ln \frac{[Cu^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_i}$$

Par analogie par le zinc.

$$\Delta(n_{Zn^{2+}} \mu_{Zn^{2+}}) = +\xi \left( \mu_{Zn^{2+}}^0 + RT \ln \frac{[Zn^{2+}]_f}{[Zn^{2+}]_i} \right) + n_0 RT \ln \frac{[Zn^{2+}]_f}{[Zn^{2+}]_i}$$

$$\begin{aligned} \text{Zn} \quad \Delta G &= \xi \left( \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln Q \right) + n_0 RT \ln \left( \frac{[Cu^{2+}]_f [Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i [Zn^{2+}]_f} \right) \\ &= \xi (\Delta_r G^0 + RT \ln Q) + n_0 RT \ln \left( \frac{1}{2} \times \frac{2}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G = 0,5 \times \left( 2F(E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0) + RT \ln \left( \frac{2/2}{1/2} \right) \right) + n_0 RT \ln \left( \frac{3}{4} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0,5 \times \left( 2 \times 96,5 \cdot 10^3 \times (-0,76 - 0,34) + 8,31 \times 298 \times \ln(3) \right) \\ &\quad + 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln(3/4). \end{aligned}$$

$$\Delta G = -106 \text{ kJ} \Rightarrow W_{\text{poussée}} = 106 \text{ kJ}$$

$$W_d = -106 \text{ kJ}$$

Autre méthode  $dG = \Delta_r G d\xi. \Rightarrow \Delta G = \int_{\xi=0}^{\xi} \Delta_r G \cdot d\xi$

or comme l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile est obtenue par combinaison linéaire de demi-équations. (3) = (1) + (2)

$$\Delta_r G = \Delta_{1/2} G_1 + \Delta_{1/2} G_2 = 2F(E_{Zn} - E_{Cu}).$$

$$\Delta_r G = 2F \left( E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)$$

$$\Delta_r G = 2F \left( E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{1+\xi}{1-\xi} \right) \right).$$

$$\text{donc } \Delta G = \int_0^{\xi} 2F(E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0) d\xi + RT \int_0^{\xi} \ln \left( \frac{1+\xi}{1-\xi} \right) d\xi.$$

$$\Delta G = 2F \xi (E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0) + \xi RT \ln \left( \frac{1+\xi}{1-\xi} \right) + RT \ln(1-\xi)(1+\xi)$$

AN identique

(b) Variation d'enthalpie  $\Delta H = \sum \Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H_{Zn^{2+}}^\circ - \Delta_f H_{Cu^{2+}}^\circ$$

*(Cu(s) et Zn(s) sont les espèces de référence des éléments Cu et Zn.)*

$$\Delta_r H^\circ = -219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta H = -109 \text{ kJ}}$$

(c) à T constante,  $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{(-109 + 106) \cdot 10^3}{298} = \underline{-10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$

(d) Transfert thermique échangé avec l'extérieur.

à T, P de,  $\Delta H = Q + W_{el}$

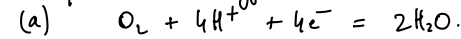
$$Q = \Delta H - W_{el} = -109 + 106$$

$$\underline{Q = -3 \text{ kJ}} \quad \text{exothermique.}$$

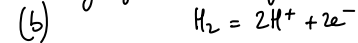
## 10. PILES A COMBUSTIBLES.

(1) (a) Le dioxygène, oxydant par chr, sert à oxyder le dihydrogène (combustible)

Par conséquent, le dioxygène se réduit à la cathode (droite)



et le dihydrogène se oxyde à l'anode (gauche).



$E_{eq}^{\circ}$  de R° de fonctionnement (\*) = (a) + 2(b).  $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$

Cette pile produit de l'eau ce qui la rend intéressant sur le plan écologique. Elle réalise la combustion de  $H_2$ , d'où son nom.

Les électrodes devraient être constituées d'un métal noble car les couples en jeu ( $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$ ) ne font pas intervenir de métal.  $\rightarrow$  platine

Conduction électrique interne par voie ionique : les protons sont consommés à droite et produits à gauche. La conservation de l'électroneutralité oblige à un transfert à travers le membrane de gauche à droite.

(b)  $\mu_{i=0} = E_{cathode} - E_{anode}$

$$= E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2}$$

$$= E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{\alpha(T)}{4} \log\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \frac{[H^+]^4}{(C^\circ)^4}\right) - \left(E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2 P^\circ}{(C^\circ)^2 P_{H_2}}\right)\right)$$

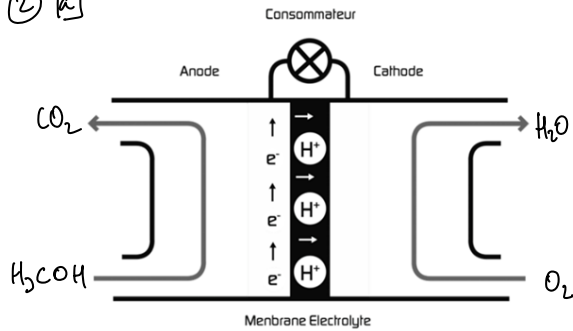
$$= E^\circ_{O_2/H_2O} - E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{\alpha(T) \cdot pH + \alpha(T) \cdot pH}{= 0}$$

$$\mu_{i=0} = 1,23 \text{ V}$$

indépendante du pH.

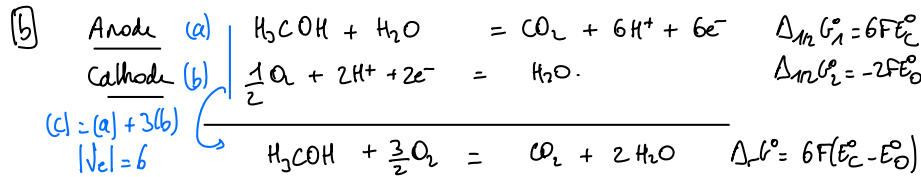
Les piles doivent être disposées en série pour atteindre des forces électromotrices plus élevées.

2 a



ANODE : oxydation du combustible

CATHODE : réduction du dioxygène.



c) Tension à vide  $U_{i=0} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$   
 $U_{i=0} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{OH}}$   
 Donc pr la fem standard,  $U_{i=0} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{OH}}^\circ = 1,21 \text{ V}$

⇒ il faut associer 10 cellules en série.

d) Constante d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{6}{\alpha(T)}} (E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{OH}}^\circ)$  (déro ...)  
 $K^\circ = 10^{11}$  extrêmement favorable.

e) Charge électrique débitée  $Q = I \cdot \Delta t$   
 or  $Q = n_{e^-} \cdot F$  ( $n_{e^-}$  : qt de matière d'électrons débités)  
 or  $\frac{n_{e^-}}{6} = n_{\text{CH}_2\text{OH}}$  (stoechiométrie de la réaction).

⇒  $n_{\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{I \Delta t}{6F} \Rightarrow V_{\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{I \Delta t}{6F} M_{\text{CH}_2\text{OH}} \times \frac{1}{d \cdot \rho_{\text{eau}}}$   
 ⇒  $V_{\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{0,05 \times 2 \times 3600}{6 \times 96500} \times 34 \times \frac{1}{0,79 \times 10^3}$   
 ⇒  $V_{\text{CH}_2\text{OH}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ L} = 0,027 \text{ mL}$

3 a) Pile DMFC

$\text{rdt} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-6F(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{OH}}^\circ)}{(2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{OH}, \text{l}))} = 0,97$   
 $\Delta_r H^\circ = -727 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pile à H<sub>2</sub>  
 $\text{rdt} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-4F(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ)}{2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})} = 0,83$  | Avantage à la pile à H<sub>2</sub> car  $\Delta_r H^\circ = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) D'après le document, il faut 20x0,9 = 18L par produit 20kwh.

Par un calcul théorique, l'énergie produite s'identifie à  $\Delta H = Q + W_{\text{el}}$ .  
 (libération d'un transfert thermique et d'un travail électrique).

$\eta = \frac{W_{\text{el}}}{|\Delta H|} = \eta \cdot \Delta H^\circ \Rightarrow \eta = \frac{\Delta H}{\Delta H^\circ}$

Pile DMFC :  $\eta = \frac{20 \times 10^3 \times 3600}{727 \cdot 10^3} = 99 \text{ mol} \rightsquigarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\sum n_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{eau}}} = 4,3 \text{ L}$

(différence avec le document constructeur qui prend sans doute en compte un fonctionnement non optimal).

Pile H<sub>2</sub> :  $\eta = \frac{20 \times 10^3 \times 3600}{572 \cdot 10^3} = 126 \text{ mol} \rightsquigarrow V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{P_{\text{H}_2}} = 4 \text{ L}$

$n_{\text{H}_2} = 2 \eta$   
 d'ap. eq. de R<sup>o</sup>

Avantage au méthanol par sa compacité.

c) 20kwh nécessite 99mol de méthanol, soit 3,4 kg  
 ou 126 x 2 = 252 mol de H<sub>2</sub>, soit 0,5 kg.

Energie thermique récupérable : 6kwh par kg de méthanol  
 40 kwh per kg de dihydrogène.

(d)

Pile H<sub>2</sub>

Ne produit qu de l'eau

Nécessite de produire H<sub>2</sub>

Energie massive supérieure  
(carc abaissement moins les  
véhicules)

Pile DMFC

Produit du dioxyde de carbone.

Nécessite de produire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Excellente compacité du  
carburant.

Toxicité élevée le méthanol.