

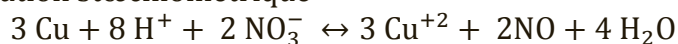
**Examen II ( durée 1h 30min)**

**Exercice 1 :**

I) On considère la pile symbolisée par:  $\text{Cu} / \text{Cu}^{+2} (0,1\text{M}) // \text{Fe}^{+2} (0,1 \text{ M}) / \text{Fe}$

- 1) Calculer le potentiel de chaque électrode.
- 2) Indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydoréduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes. Calculer la fem de la pile en question.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.
- 4) Calculer, à l'équilibre, le potentiel de chacune des électrodes et la concentration des ions  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$ .

II) Quelles sont les valeurs de  $\Delta_r G_m^\circ$  de  $K$  pour la réaction caractérisée par l'équation stœchiométrique



Données :  $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ = 0,96 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^\circ = -0,44\text{V}$ .

**Exercice 2 :**

On considère les espèces suivantes du cobalt :  $\text{Co}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

On se propose de tracer le diagramme potentiel-pH du cobalt pour une concentration totale (somme de toutes les concentrations) en espèces dissoutes :  $C_t = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

Données :  $\text{pKs}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 15$  ;  $\text{pKs}(\text{Co}(\text{OH})_3) = 40,9$  ;

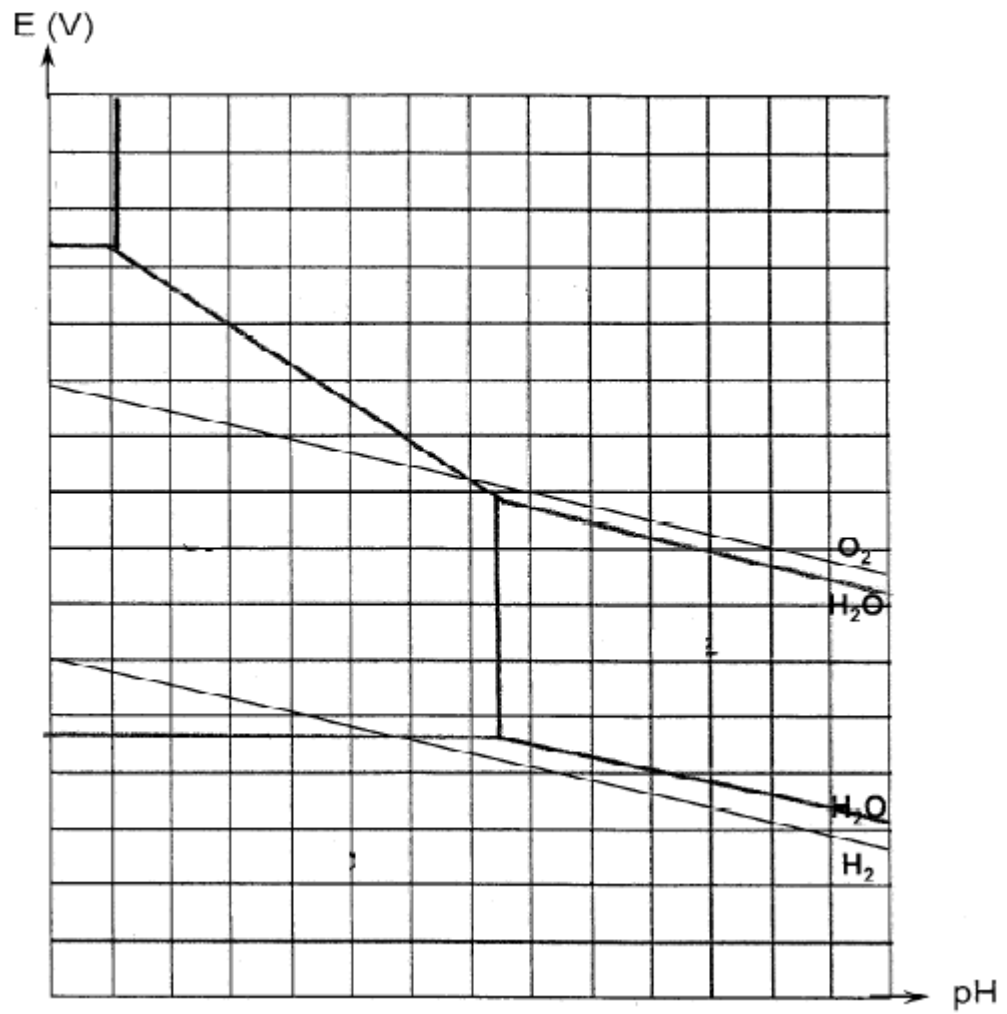
$E^\circ(\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}) = 1,84\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Co}^{+2}/\text{Co}) = -0,26\text{V}$  (potentiels repérés par rapport à ENH)

- 1) Déterminer le pH de début de précipitation de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .
- 2) Déterminer le pH de début de précipitation de  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .
- 3) Etablir la liste des couples à étudier en précisant la zone de pH correspondante.
- 4) Etablir les expressions E-pH pour les couples faisant intervenir le cobalt aux degrés d'oxydation 0 et +II en tenant compte les valeurs du pH trouvés à la question précédente.
- 5) Etablir les expressions E-pH pour les couples faisant intervenir le cobalt aux degrés d'oxydation +II et +III en tenant compte les valeurs du pH trouvés à la question précédente.
- 6) Tracer le diagramme E-pH du cobalt sur la figure (tourner la page) en précisant les espèces dans chaque zone du diagramme (mettre les valeurs du pH et du potentiel sur la figure).

**Exercice 3 :**

Combien de moles de NaF faut-il introduire dans 25 ml d'une solution  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  pour complexer 80% des ions  $\text{Fe}^{+2}$  sous forme de  $\text{FeF}^+$  ?

$\text{pKc}(\text{FeF}^+/\text{F}^-) = 5,2$



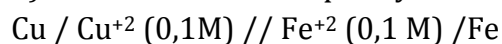
**Figure 1:** Diagramme potentiel- pH du cobalt

**Corrigé type de l'examen II**

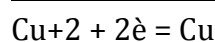
**Exercice 1 (6 pts) :**

**Q**

1) On considère la pile symbolisée par:

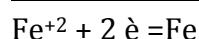


Electrode de cuivre :



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{+2}] = 0,34 + 0,03 \log[\text{Cu}^{+2}] = 0,31 \text{ V } \text{0,25 pts}$$

Electrode de Fer :



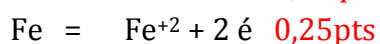
$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{+2}] = -0,44 - 0,03 = -0,47\text{V } \text{0,25 pts}$$

2) on constate que  $E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} > E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}$

✓ L'électrode de cuivre est la cathode et celle de fer est l'anode.

**0,25 pts                      0,25pts**

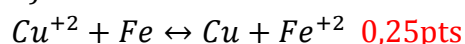
✓ Oxydation de fer et réduction de cuivre



3) calcul de la fem

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Fe}} = 0,31 + 0,47 = 0,78 \text{ V } \text{0,25pts}$$

4) la réaction de fonctionnement de la pile :



$$\Delta G_G = \Delta G_1 - \Delta G_2 = -2F(E_{\text{Cu}} - E_{\text{Fe}})$$

A l'équilibre on a :

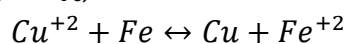
$$\Delta G_G = \Delta G_G^{\circ} + RT \ln K = 0 \leftrightarrow RT \ln K = -\Delta G_G^{\circ} = 2F(E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}) = 2F\Delta E^{\circ} \leftrightarrow$$

$$\frac{0,06}{2} \log K = \Delta E^{\circ} \leftrightarrow K = 10^{26} \text{ 0,5pts}$$

$$5) E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 \log[\text{Cu}^{+2}]$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0,03 \log[\text{Fe}^{+2}]$$

Pour calculer  $E_{\text{Cu}}$  et  $E_{\text{Fe}}$ , il faut déterminer les concentrations :



Initialement            0,1                            0,1

A l'équilibre            0,1-x                            0,1+x

La constante d'équilibre est très élevée ce qui permet d'écrire à l'équilibre :

$$[\text{Cu}^{+2}] = 0,1 - x = \varepsilon ; \quad x = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = 0,1 + x = 0,2 \text{ M } \text{0,5pts}$$

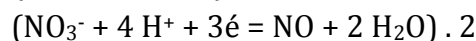
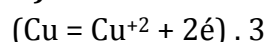
$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{K} = 2 \cdot 10^{-27} \text{ M} \leftrightarrow [\text{Fe}^{+2}] = 0,2 \text{ M} \text{ et } [\text{Cu}^{+2}] = 2 \cdot 10^{-27} \text{ M } \text{0,5pts}$$

Calcul, à l'équilibre, du potentiel des électrodes :

A l'équilibre électrochimique,  $\Delta E$  (fem)=0V, d'où :

$$E_{Cu} = E_{Fe} = -0,44 + 0,03 \log[Fe^{+2}] = -0,46 V. \text{ 0,5pts}$$

**II)**



$$\Delta E = 0,96 - 0,34 = 0,62V \quad \text{0,5pts}$$

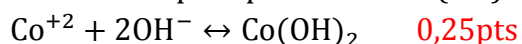
6 electrons sont échangés, n=6 **0,5pts**

$$\Delta_r G_m^\circ = -(0,62 \times 6 \times 96500) = -358980 \frac{J}{mol} = -3,6 \cdot 10^5 \frac{J}{mol}. \text{ 0,5pts}$$

$$\ln K = -\left(\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) = 1,45 \cdot 10^2 \leftrightarrow K = 1,3 \cdot 10^{63} \text{ 0,5pts}$$

**Exercice 2 ( 10 pts) :**

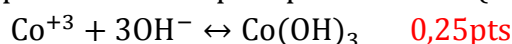
1) pH de début de précipitation de  $Co(OH)_2$



$$K_s = [Co^{+2}][OH^-]^2 \leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{[Co^{+2}]Ke^2}{K_s}}$$

$$pH=7,5 \text{ 0,5pts}$$

2) pH de début de précipitation de  $Co(OH)_3$  :



$$[H_3O^+] = \left(\frac{[Co^{+3}]Ke^3}{K_s}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$pH=1,03 \text{ 0,5pts}$$

3) 0/+II : pH ≤ 7,5  $Co/Co^{+2}$  **0,5pts**

pH ≥ 7,5  $Co/Co(OH)_2$  **0,5pts**

+II/+III : pH ≤ 1,03  $Co^{+2}/Co^{+3}$  **0,5pts**

1,03 ≤ pH ≤ 7,5  $Co^{+3}/Co(OH)_3$  **0,5pts**

pH ≥ 7,5  $Co(OH)_2/Co(OH)_3$  **0,5pts**

4)

➤ pH ≤ 7,5  $Co = Co^{+2} + 2é$  **0,25pts**

$$E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log[Co^{+2}] = -0,26 + 0,03 \log 10^{-2} = -0,32V \text{ 0,5pts}$$

➤ pH ≥ 7,5  $Co + H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+ + 2é$  **0,25pts**

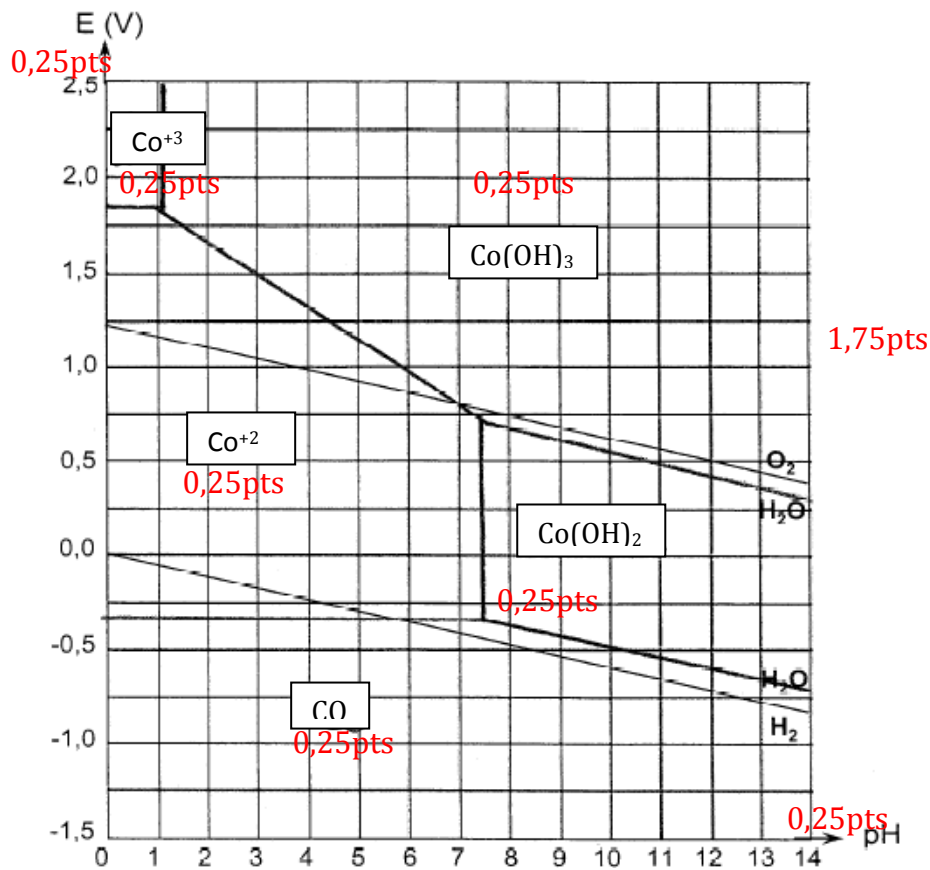
$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^2 = E_2^\circ + 0,06pH; \text{ à } pH = 7,5 \leftrightarrow E_1 = E_2 \leftrightarrow -0,32 = E_2^\circ -$$

$$0,06 \times pH \leftrightarrow E_2^\circ = +0,13V \leftrightarrow E_2 = 0,13 - 0,06pH \text{ 0,5pts}$$

5) pH < 1,03  $Co^{+2} = Co^{+3} + é$  **0,25pts**

$$E_3 = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{[Co^{+3}]}{[Co^{+2}]}; [Co^{+3}] = [Co^{+2}] = 5 \times 10^{-3} M; E_3 = E_3^\circ = 1,84V \text{ 0,5pts}$$

- $1,03 < \text{pH} < 7,5$   
 $\text{Co}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} + 3\text{H}^+$  **0,25pts**  
 $E_4 = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Co}^{+2}]}$  ;  $[\text{Co}^{+2}] = 10^{-2} \text{M}$  ;  $E_4 = E_4^\circ - 0,12 - 0,18\text{pH}$  ;  
à  $\text{pH} = 1,03$  ;  $E_4 = E_3 \leftrightarrow 1,84 = E_4^\circ - 0,12 - 0,18 \times 1,03 \leftrightarrow E_4^\circ = 2,14 \text{V}$   
 $E_4 = 2,02 - 0,18\text{pH}$  **0,5 pts**
- $\text{pH} > 7,5$   
 $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} + \text{H}^+$  **0,25pts**  
 $E_5 = E_5^\circ + 0,06 \log [\text{H}^+] = E_5^\circ - 0,06\text{pH}$  **0,5pts**
- $\text{pH} = 7,5$  ;  $E_4 = E_5 \leftrightarrow 2,02 - 0,18 \times 7,5 = E_5^\circ - 0,06 \times 7,5 \leftrightarrow$   
 $E_5^\circ = 1,12 \text{V} \leftrightarrow E_5 = 1,12 - 0,06\text{pH}$  **0,5pts**



**Figure 1 :** Diagramme potentiel- pH du cobalt

**Exercice3 (4pts) :**

[Fe+2] : la concentration en Fe+2 total (libre+ complexé) à l'équilibre=0,02M.

**0,5pts**

[F-] : la concentration en F- total (libre+ complexé) à l'équilibre.

[Fe+2]L : la concentration en Fe+2 libre à l'équilibre= 0,02- 0,2=0,004M **0,5pts**

[F-]L : la concentration en F- libre à l'équilibre ;

$[FeF^+]$  : la concentration en  $Fe^{+2}$  complexé = la concentration en  $F^-$  complexé =  
 $0,02 \cdot 0,8 = 0,016$ . **0,5pts**

Il vient :

$$[Fe^{+2}]_T = [Fe^{+2}]_L + [FeF^+]$$

$$[F^-]_T = [F^-]_L + [FeF^+]$$

$$K_c = 10^{-5,2} = \frac{[Fe^{+2}]_L [F^-]_L}{[FeF^+]} \quad \mathbf{0,5pts}$$

$$[F^-]_L = 10^{-5,2} \times \frac{0,016}{0,004} = 4 \times 10^{-8,2} \quad \mathbf{0,5pts}$$

Donc :

$$[F^-]_T = [F^-]_L + [FeF^+] = 4 \cdot 10^{-8,2} + 0,016 = 0,016 \quad \mathbf{0,5pts}$$

Il faut donc introduire dans les 20 ml un nombre de mole de NaF égal à  
 $0,016 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4}$  mole **1pts**.