# Solutions aqueuses

## (Diagramme potentiel-pH)

## Pour réviser le cours

### EXERCICE 1 Diagramme E-pH de l'argent (⋆)

1. À la frontière relative au couple $Ag^+/Ag$ ($Ag^+ + e^- = Ag$), le potentiel de NERNST a pour équation :

$$\boxed{E_f = E^\ominus_{Ag^+/Ag} + \beta \log(c_{Ag^+})}$$

2. À la frontière relative au couple $Ag_2O/Ag$ ($Ag_2O + 2H^+ + 2e^- = Ag + H_2O$), le potentiel de NERNST a pour équation :

$$E_f = E^\ominus_{Ag_2O/Ag} - \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{1}\right) = E^\ominus_{Ag_2O/Ag} - \beta\ \text{pH}$$

La pente est donc $\boxed{-\beta \simeq -0,059\ \text{V par unité de pH}}$.

3. Avec la même concentration en ions $Ag^+$ en solution (donc à potentiel constant), une augmentation de pH est scusceptible de provoquer la formation de $Ag_2O$. L'équation bilan de la réaction est :

$$\boxed{2Ag^+_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \leftrightarrows Ag_2O_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)}}$$

4. L'argent métallique a un domaine d'existence commun avec l'eau : l'**argent est donc stable dans l'eau**.
L'air (en l'occurrence $O_2$) a un domaine de prédominance pour $E \geq E^\ominus_{O_2/H_2O} - \beta$ pH. Pour pH $\simeq 7,3$, on a par exemple $E \simeq 1,23 - 0,059 \times 7,3 \simeq 0,80$ V.
Comme Ag et $O_2$ ont des domaines disjoinct, il y aura une oxydation de l'argent en $Ag_2O$ en surface (réaction équilibrée).

### EXERCICE 2 Corrosion du zinc (⋆⋆)

1. Il est nécessaire de **détecter le phénomène de corrosion qui peut être un phénomène très lent**. De très faibles concentration (évacuées en partie par des eaux de pluie) peuvent être le signe d'installations déjà très endommagées.
2. On peut établir les équilibres suivants :
   - $Zn(OH)_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} \leftrightarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)}$.
   - $HZnO^-_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \leftrightarrows Zn(OH)_{2(aq)}$.
   - $ZnO^{2-}_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \leftrightarrows HZnO^-_{2(aq)}$.

   Par ordre de basicité croissant, on peut donc classer les espèces dans l'ordre suivant :

$$Zn^{2+}_{(aq)} \quad \text{et} \quad Zn(OH)_{2(aq)} \quad \text{et} \quad HZnO^-_{2(aq)} \quad \text{et} \quad ZnO^{2-}_{2(aq)}$$

3. On peut donc attribuer les domaines suivants :
   - **Domaine (1) :** $Zn_{(s)}$.
   - **Domaine (2) :** $Zn^{2+}_{(aq)}$.
   - **Domaine (3) :** $Zn(OH)_{2(s)}$.
   - **Domaine (4) :** $HZnO^-_{2(aq)}$.
   - **Domaine (5) :** $ZnO^{2-}_{2(aq)}$.

   Dans le cas des espèces solides ($Zn_{(s)}, Zn(OH)_{2(s)}$), il s'agit de domaines d'existence. Dans le cas des espèces aqueuses ($Zn^{2+}_{(aq)}, HZnO^-_{2(aq)}, ZnO^{2-}_{2(aq)}$), il s'agit de domaines de prédominance.
4. Les couples de l'eau sont :





   - $O_2/H_2O$ : $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$, de potentiel de NERNST $E_{O_2/H_2O} = E^\ominus_{O_2/H_2O} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2 p_{O_2}}{p^\ominus (c^\ominus)^2}\right)$, soit :

$$\boxed{E_{O_2/H_2O} \simeq 1,23 - \beta\ \text{pH}}$$

   - $H_2O/H_2$ ou $H^+/H_2$ : $2H^+ + 2e^- = H_2$, de potentiel de NERNST $E_{H_2O/H_2} = \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2 p^\ominus}{p_{H_2}(c^\ominus)^2}\right)$.

$$\boxed{E_{H_2O/H_2} \simeq -\beta\ \text{pH}}$$

5. Les domaines de prédominance de l'eau est disjoint de celui du zinc (que l'eau soit aérée ou non). L'eau **corrode donc le zinc**.
L'équation associée à la corrosion varie suivant le pH du milieu :
   - Pour pH $\leq 8,5$ : $Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq))} \leftrightarrows Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ (milieu acide).
   - Pour $8,5 \leq$ pH $\leq 10,6$ : $Zn_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows Zn(OH)_{2(s)} + H_{2(g)}$ (milieu neutre).
   - Pour $10,6 \leq$ pH $\leq 13,1$ : $Zn_{(s)} + H_2O_{(\ell)} + HO^-_{(aq)} \to HZnO^-_{2(aq)} + H_{2(g)}$ (milieu basique).
   - Pour pH $\geq 13,1$ : $Zn_{(s)} + 2HO^-_{(aq)} \to ZnO^{2-}_{2(aq)} + H_{2(g)}$ (milieu basique).
6. Le zinc est corrodé, comme le fer. La différence entre les deux métaux réside dans la couche d'oxyde formée : dans le cas du zinc, la couche d'oxyde est suffisamment imperméable pour empêcher la corrosion du métal en profondeur. Dans le cas du fer, la rouille est poreuse et le métal se corrode en profondeur.

## L'essentiel

### EXERCICE 3 Diagramme E-pH de l'étain (⋆)

1. Les domaines sont les suivants :
   - **Domaine (1) :** $Sn^{4+}$.
   - **Domaine (2) :** $SnO_2$.
   - **Domaine (3) :** $SnO^{2-}_3$.
   - **Domaine (4) :** $Sn^{2+}$.
   - **Domaine (5) :** Sn.
   - **Domaine (6) :** $HSnO^-_2$.
2. On peut lire sur le diagramme $\boxed{E^\ominus_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} \simeq 0,15\ \text{V}}$.
L'équilibre $4-2$ s'écrit :

$$Sn^{2+} + 2H_2O = SnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$

Le potentiel à la frontière est donc :

$$E_f = E^\ominus_{SnO_2/Sn^{2+}} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[H^+]^4}{[Sn^{2+}]}\right) = E^\ominus_{SnO_2/Sn^{2+}} - \frac{\beta}{2}\log([Sn^{2+}]) - 2\beta\ \text{pH}$$

La pente $A - B$ est donc de $\boxed{2\beta \simeq 0,118\text{V}\cdot\text{pH}^{-1}}$.
3. La limite de la frontière précédente est obtenue pour :

$$E_f = E^\ominus_{SnO_2/Sn^{2+}} - \frac{\beta}{2}\log([Sn^{2+}]) - 2\beta\ \text{pH} = E^\ominus_{Sn^{2+}/Sn} + \frac{\beta}{2}\log([Sn^{2+}])$$

soit :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{E^\ominus_{SnO_2/Sn^{2+}} - \beta\log([Sn^{2+}]) - E^\ominus_{Sn^{2+}/Sn}}{2\beta} \simeq 3,83}$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

avec $[Sn^{2+}] = c_0$ à la frontière.
En ce point (et au-delà), il y a dismutation des ions $Sn^{2+}$ :

$$\begin{array}{rcl} Sn^{2+} + 2e^- & = & Sn \\ Sn^{2+} + 2H_2O & = & SnO_2 + 4H^+ + 2e^- \\ \hline 2Sn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} & \leftrightarrows & Sn_{(s)} + SnO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} \end{array}$$

4. L'équilibre du couple $SnO_{2_{(s)}}/SnO^{2-}_{3_{(aq)}}$ s'écrit :

$$SnO_{2_{(s)}} + H_2O \leftrightarrows 2H^+ + SnO^{2-}_{3_{(aq)}}$$

Comme il n'y a pas d'échange d'électrons, il s'agit d'une réaction de nature **acide-base**.
La constante d'acidité est définie pour un proton $H^+$ échangé, soit :

$$K_a = [H^+]\sqrt{[SnO_3^{2-}]}$$

À la frontière $[SnO_3^{2-}] = c_0 \simeq 1,0 \times 10^{-3}$ mol · L$^{-1}$, soit :

$$\boxed{pK_a = \text{ pH} + \frac{1}{2}\text{ pC} \simeq 11 + \frac{1}{2}3 \simeq 12,5}$$

soit $\boxed{K_a = 10^{-pK_a} \simeq 3,16 \times 10^{-13}}$.

## EXERCICE 4 L'eau de Javel (⋆⋆)

1. Les domaines peuvent être attribués de la manière suivante :
   - **Domaine** $A$ **:** $HC\ell O$.
   - **Domaine** $B$ **:** $C\ell_2$.
   - **Domaine** $C$ **:** $C\ell O^-$.
   - **Domaine** $D$ **:** $C\ell^-$.
2. À l'aide de l'expression des potentiels de Nernst aux frontières, on peut établir :

$$E_{HC\ell O/C\ell_2} = E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[HC\ell O]^2[H^+]^2}{[C\ell_2]\,(C^\ominus)^3}\right) = E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{c_0}{C^\ominus}\right) - \beta\text{ pH}$$

d'où $\boxed{E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} = E_f - \frac{\beta}{2}\log(c_0) \simeq 1,63\text{ V}}$ avec $2[C\ell_2] = [HC\ell O] = \frac{c_0}{2}$.
De même, à la frontière $C\ell_2/C\ell^-$, on a :

$$E_{C\ell_2/C\ell^-} = E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[C\ell_2]C^\ominus}{[C\ell^-]^2}\right)$$

d'où $\boxed{E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} = E_f - \frac{\beta}{2}\log(c_0) \simeq 1,39\text{ V}}$ avec $2[C\ell_2] = [C\ell^-] = \frac{c_0}{2}$.
On a :

$$\begin{array}{rcll} 2HC\ell O + 2H^+ + 2e^- & = & C\ell_2 + 2H_2O & E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} \\ C\ell_2 + 2e^- & = & 2C\ell^- & E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-} \\ \hline HC\ell O + H^+ + 2e^- & \leftrightarrows & C\ell^- + H_2O & E^\ominus_{HC\ell O/C\ell^-} \end{array}$$

On a donc $\boxed{E^\ominus_{HC\ell O/C\ell^-} = \frac{E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} + E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-}}{2} \simeq 1,46\text{ V}}$.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/




3. L'équilibre acido-basique est le suivant :

$$HC\ell O_{(aq)} \leftrightarrows C\ell O^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}f$$

de constante d'équilibre $K_a = \frac{[H^+][C\ell O^-]}{[HC\ell O]}$. À la frontière, on a donc $[HC\ell O] = [C\ell O^-] = \frac{c_0}{2}$ :

$$\boxed{pH = pK_a \simeq 7,5}$$

4. L'équilibre $HC\ell O/C\ell^-$ a pour expression :

$$HC\ell O_{(aq)} + H^+_{(aq)} + 2e^- = C\ell^-_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$$

L'équation du potentiel à la frontière est donc :

$$E_f = E^\ominus_{HC\ell O/C\ell^-} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[H^+][HC\ell O]}{[C\ell^-]}\right) = E^\ominus_{HC\ell O/C\ell^-} - \frac{\beta}{2}\text{ pH}$$

La pente est donc $-\frac{\beta}{2}$.
5. L'équation de dismutation du dichlore est :

$$C\ell_{2_{(g)}} + H_2O_{(aq)} \leftrightarrows C\ell^-_{(aq)} + HC\ell O_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

Le potentiel de Nernst de cette réaction est $E_{C\ell_2/C\ell^-} - E_{HC\ell O/C\ell_2} = E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-} - E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} + \frac{\beta}{2}\log(Q_r)$.
À l'équilibre, le potentiel de la solution étant unique, on a $Q_r = K^\ominus$ et :

$$E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2} - E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-} = \frac{\beta}{2}\log(K^\ominus) \Rightarrow \boxed{pK^\ominus = 2\frac{E^\ominus_{C\ell_2/C\ell^-} - E^\ominus_{HC\ell O/C\ell_2}}{\beta} \simeq -4,74}$$

à pH $\simeq 0$, la réaction de dismutation du dichlore n'est pas favorisée.
6. Conformément à la question précédente, la réaction susceptible de se produire est :

$$C\ell^-_{(aq)} + HC\ell O_{(aq)} + H^+_{(aq)} \leftrightarrows C\ell_{2_{(g)}} + H_2O_{(aq)}$$

de constante d'équilibre $\frac{1}{K^\ominus} \simeq 10^{4,74} \gg 1$.
L'acidification d'une eau de javel conduit à la formation de dichlore gazeux (réaction quantitative), un gaz toxique...

## EXERCICE 5 Accumulateur au plomb (⋆⋆)

1. Il faut attribuer les zones aux différents éléments en fonction des nombre d'oxydation et de la nature acide/-basique des espèces.
   On a ainsi : (A) : $PbO_2$, (B) : $PbO_3^{2-}$, (C) : $Pb^{2+}$, (D) : $PbO$, (E) : $HPbO_2^-$, (F) : $Pb$.
   $0,25$ pt pour chaque espèce correctement placée ($1,5$ pt au total).
2. À la frontière $A/B$, on a l'équilibre :

$$PbO_{2_{(s)}} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows PbO^{2-}_{3_{(aq)}} + 2H^+_{(aq)}$$

de constante thermodynamique $K = K_4K_e^2$, soit $[PbO_3^{2-}] = C_0 \Rightarrow h = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_4K_e^2}{C_0}}$, d'où :

$$\boxed{pH = pK_e + \frac{1}{2}pK_4 + \frac{1}{2}\log(C_0) = 13,65}$$

$0,5$ pt pour l'équation correctement équilibrée et $0,5$ pt pour déterminer la valeur du pH à la frontière.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

3. Entre les espèces $A$ et $C$, on a la réaction suivante :

$$PbO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$$

La réaction entre les plomb de n.o. $+II$ et $+IV$ est :

$$Pb^{4+} + 2e^- \leftrightarrows Pb^{2+}$$

de potentiel de NERNST $E_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = E^\ominus_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{2+}]}\right)$.

D'après la réaction de constante $K_3 = [HO^-]^4[Pb^{4+}]$ (quatrième ligne), on peut écrire :

$$E_f = E^\ominus_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{K_3}{[Pb^{2+}][HO^-]^4}\right) = E^\ominus_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{K_3[H_3O^+]^4}{[Pb^{2+}]K_e{}^4}\right)$$

soit :

$$\boxed{E_f = E^\ominus_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} - 0,03pK_3 - 0,12\text{ pH} - 0,03\log(C_0) + 0,12pK_e \simeq 1,57 - 0,12\text{ pH}}$$

$0,25$ pt pour la réaction correctement équilibrée. $0,25$ pt pour l'expression du potentiel de NERNST correcte. $0,25$ pt pour l'expression de $E_f$ correcte et $0,25$ pt pour les valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente correctes.

4. Les frontières entre une espèce ionique et une espèce solide seraient affectées par une changement de valeur de $C_0$. Il s'agit des frontières $A \leftrightarrow B$, $A \leftrightarrow C$, $A \leftrightarrow E$, $D \leftrightarrow C$, $A \leftrightarrow E$, $D \leftrightarrow E$, $C \leftrightarrow F$ et $E \leftrightarrow F$.

$0,25$ pt pour préciser que les frontières affectées sont celles dont une espèce du couple est solide. $0,25$ pt pour l'identification de ces frontières (au moins $4$ si la première réponse est précisée - toutes sinon).

5. L'acide sulfurique $H_2SO_4$ a une première acidité forte, c'est-à-dire qu'il se dissocie totalement dans l'eau :

$$H_2SO_{4_{(aq)}} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow HSO_{4^-_{(aq)}} + H_3O^+_{(aq)}$$

Le texte présente « une solution d'acide sulfurique de concentration $c$ ». La réaction de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau est la suivante :

$$H_2SO_{4_{(aq)}} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow HSO_{4^-_{(aq)}} + H_3O^+_{(aq)}$$

La réaction étant totale, il y a, à l'état final une concentration $c$ en ions $H_3O^+$ et en ions $HSO_4^-$. L'ion $HSO_4^-$ est susceptible de former l'ion sulfate $SO_4^{2-}$ selon la réaction suivante :

$$HSO^-_{4_{(aq)}} + H_2O_{(aq)} \leftrightarrows SO^{2-}_{4_{(aq)}} + H_3O^+_{(aq)}$$

de constante $K_a = \frac{[SO_4^-][H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$. L'avancement de la réaction est donc $y$ vérifiant :

$$K_a = \frac{y(c+y)}{c-y} \Rightarrow -K_a c + (K_a + c)y + y^2 = 0$$

soit :

$$y = -\frac{K_a + c}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(K_a + c)^2 + 4K_a c} \simeq 0,0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$\boxed{[H_3O^+] = c + y \simeq 4,0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HSO_4^-] = c - y \simeq 3,9875\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [SO_4^{2-}] = y \simeq 0,0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/




$0,25$ pt pour justifier la première acidité forte par la dissociation totale dans l'eau (ou par un $pK_a$ négatif du couple acide/base). $0,25$ pt pour l'expression du $K_a$ du couple $HSO_4^-/SO_4^{2-}$ ou pour l'expression en fonction de $c$ et $y$. $0,25$ pt pour la valeur de l'avancement à l'équilibre correcte. $0,25$ pt pour la concentratrion $[H_3O^+]$, $0,25$ pt pour celle de $HSO_4^-$ et $0,25$ pt pour celle de $SO_4^{2-}$.

6. La réaction de dissolution du sulfate de plomb est la suivante :

$$Pb(SO_4)_{(s)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4_{(aq)}}$$

L'effet d'**ion commun** (l'ion sulfate est déjà présent en solution) fait que l'équilibre s'écrit :

$$s(s+y) = K_s \Rightarrow \boxed{s = -\frac{y}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{y^2 + 4K_s} \simeq 1,27\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

**La solubilité du plomb est donc très faible** devant les concentrations des autres espèces en solution : le sulfate de plomb est quasi insoluble dans l'eau.

La concentration en ions $Pb^{2+}$ est ainsi $\boxed{[Pb^{2+}] = s}$.

$0,25$ pt pour l'écriture de la réaction de dissolution. $0,25$ pt pour le calcul de $[Pb^{2+}]$ (ou $s$) à l'équilibre. $0,25$ pt pour préciser que la concentration est faible (pour justifier que le sulfate de plomb est quasi insoluble). $0,25$ pt pour le mot clé « ion commun » apparant.

7. Les couples mis en jeu sont :

- Demi-pile 1 : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows PbO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$
- Demi-pile 2 : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrows Pb_{(s)}$

$0,5$ pt pour **chaque** demi-réaction rédox correcte.

8. Si les deux électrodes sont recouvertes de sulfate de plomb, la pile ne peut fonctionner que par différences de concentrations de la solution électrolytique ce qui n'est pas le cas. On en déduit donc que l'état de la pile déchargée est celui des deux électrodes recouvertes de $Pb(SO_4)$. L'équation de la charge consiste donc à former du Pb sur une électrode et du $PbO_2$ sur l'autre, selon les réactions :

- Demi-pile 1 : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows PbO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} + 2e^-$ : **oxydation** $\rightarrow$ **anode** ($\oplus$).
- Demi-pile 2 : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrows Pb_{(s)}$ : **réduction** $\rightarrow$ **cathode** ($\ominus$).

On en déduit donc que lors de la période de décharge, les réactions sont les suivantes :

- Demi-pile 1 : $PbO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$ : **réduction** $\rightarrow$ **cathode** ($\oplus$).
- Demi-pile 2 : $Pb_{(s)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ : **oxydation** $\rightarrow$ **anode** ($\ominus$).

L'équation bilan de la décharge est ainsi :

$$\boxed{Pb_{(s)} + PbO_{2_{(s)}} + 4H^+_{(aq)} \leftrightarrows 2Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}}$$

$0,25$ pt pour l'identification de la réaction à l'anode, $0,25$ pt pour l'identification de la réaction à la cathode. $0,25$ pt pour la polarité correcte. $0,5$ pt pour l'équation bilan de la réaction.

9. La fem de l'accumulateur en décharge est :

$$\boxed{e = E_{PbO_2/Pb^{2+}} - E_{Pb^{2+}/Pb} = E^\ominus_{PbO_2/Pb^{2+}} - E^\ominus_{Pb^{2+}/Pb} \simeq 1,57 + 0,13 \simeq 1,70\text{ V}}$$

$0,5$ pt pour l'expression de la force électromotrice $e$ en fonction des potentiels de NERNST des deux couples. $0,25$ pt pour la valeur numérique.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

10 La quantité de matière d'oxyde de plomb est $n(PbO_2) = 0,71$ mol. Pour chaque entité d'oxyde de plomb formée, il y a 2 électrons échangés aux électrodes.
La charge totale est donc :

$$\boxed{Q = |2n\mathcal{N}_A e| = 1,37 \times 10^5 \text{ C}}$$

$0,5$ pt pour la valeur de la charge électrique délivrée par le générateur en fonctionnement.

## Pour aller plus loin

### EXERCICE 6 Le chrome (⋆⋆⋆)

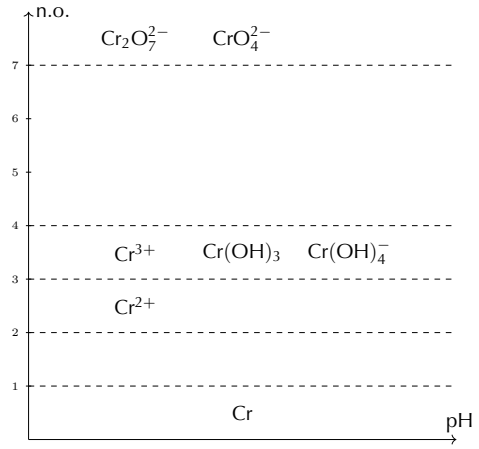
1 La règle de Klechkowsky précise que la configuration électronique du chrome est :

$$[Cr] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^4$$

Dans les faits, le demi-remplissage de la sous-couche $3d$ est stabilisant. La configuration électronique du chrome est donc :

$$\boxed{[Cr] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^5}$$

2 Il faut ranger les éléments par n.o. croissant et par nature acide/base. On obtient ainsi :




Le couple acide/base $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$ est équilibré de la manière suivante :

$$Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows 2CrO_{4(s)}^{2-} + 2H^+$$

On peut donc situer les espèces chimiques dans les différents domaines :

- **Domaine** (1) d'existence de Cr.
- **Domaine** (2) de prédominance de $Cr^{2+}$.
- **Domaine** (3) de prédominance de $Cr^{3+}$.
- **Domaine** (4) de prédominance de $Cr_2O_7^{2-}$.
- **Domaine** (5) d'existence de $CrO_4^{2-}$.
- **Domaine** (6) d'existence de $Cr(OH)_3$.
- **Domaine** (7) d'existence de $Cr(OH)_4^-$.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/




3 La valeur de $c_t$ peut être obtenue en lisant la valeur du potentiel de frontière entre $Cr^{2+}/Cr$. Le potentiel de Nernst associé est :

$$E_f = \underbrace{E^\ominus_{Cr^{2+}/Cr}}_{-0,91 \text{ V}} + \frac{\beta}{2}\log(c_t) \simeq -0,97 \text{ V}$$

Soit : $\boxed{c_t = 10^{\frac{2}{\beta}(0,91-0,97)} \simeq 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$. Seul $Cr^{2+}$ étant en solution.

4 La solubilité de $Cr(OH)_3$ peut être trouvée en étudiant l'équilibre de précipitation :

$$Cr(OH)_{3(s)} \leftrightarrows Cr^{3+}_{(aq)} + 3HO^-_{(aq)} \quad (1)$$

À l'apparition du premier grain de précipité, $K_s = [Cr^{3+}][HO^-]^3 = c_t \frac{K_e{}^3}{10^{-3\text{ pH}}} \simeq 7,94 \times 10^{-32}$, soit $\boxed{pKs \simeq 31,1}$. $Cr^{3+}$ étant la seule espèce contenant du chrome en solution.

5 La constante de formation de $Cr(OH)_4^-$ est la constante thermodynamique de la réaction :

$$Cr^{3+}_{(aq)} + 4HO^-_{(aq)} \leftrightarrows Cr(OH)^-_{4_{(aq)}} \quad (2)$$

À la frontière avec $Cr(OH)_{3(s)}$, l'équation utile est la suivante :

$$Cr(OH)_{3(s)} + HO^-_{(aq)} \leftrightarrows Cr(OH)^-_{4_{(s)}} \quad (3)$$

À la frontière, on a ainsi $K = \frac{c_t}{\frac{K_e}{h}} \simeq 7,94 \times 10^{-2}$. On remarque que la réaction (2) de formation du $Cr(OH)^-_{4_{(aq)}}$ est une combinaison linéaire des réactions (1) et (3) : (2) = (3) − (1). On a donc :

$$\boxed{\beta_4 = \frac{K}{K_s} \simeq 10^{30}}$$

6 On peut déterminer le $pK_a$ du couple (4)/(5) à l'aide de la formule de Henderson (⚠ à adapter) :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CrO_4^{2-}]}{\sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]}}\right)$$

À la frontière, $2[Cr_2O_7^{2-}] = [CrO_4^{2-}]$ et $2[Cr_2O_7^{2-}] + [CrO_4^{2-}] = c_t$, soit $[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{c_t}{4}$ et $[CrO_4^{2-}] = \frac{c_t}{2}$. On a donc :

$$pH = pK_a + \log(\sqrt{c_t}) \Rightarrow \boxed{pK_a \simeq 7,5}$$

7 On peut déterminer le potentiel standard du couple $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ à l'aide du potentiel à la frontière. La convention atomique impose $[Cr^{3+}] = [Cr^{2+}] = \frac{c_t}{2}$, d'où :

$$\boxed{E_f = E^\ominus_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0 \simeq -0,41 \text{ V}}$$

8 En observant le diagramme de l'eau, la zone thermodynamiquement stable en solution aqueuse est la zone blueue. Les espèces stables en solution aqueuse sont donc $Cr^{3+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ et $CrO_4^{2-}$.

9
- Sur une solution acide, le chrome sera corrodé en ion cromique $Cr^{3+}$.
- Sur une solution neutre, le chrome se passivera en formant une couche protectrice d'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$.
- Sur une solution basique, le chrome sera corrodé en hydroxyde de chrome $Cr(OH)_4^-$.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

10. Une solution de $Cr^{2+}$ en milieu basique voit l'apparition d'hydroxyde de chrome :

$$\begin{array}{rcl} Cr^{2+} + 2e^- & = & Cr \\ Cr^{2+} + 3HO^- & = & Cr(OH)_3 + e^- \\ Cr(OH)_{3(aq)} + HO^-_{(aq)} & \leftrightarrows & Cr(OH)_4^- \\ \hline 3Cr^{2+}_{(aq)} + 8HO^-_{(aq)} & \leftrightarrows & Cr_{(s)} + 2Cr(OH)_{4(aq)}^- \end{array}$$

L'ion chromeux $Cr^{2+}$ se dismute en $Cr(OH)_3$ et en Cr au-delà de pH $\simeq 7,5$.

11. Le chrome est trouvé dans la nature sous forme de $Cr_2O_3$ (chromite). Il faut broyer la roche et l'acidifier pour obtenir une solution aqueuse de $Cr^{3+}$. Il est ensuite possible de faire précipiter sélectivement le chrome avec de la soude (du fer est en quantité non négligeable dans la chromite). Les ions chromiques peuvent être récupérés par électrolyse.

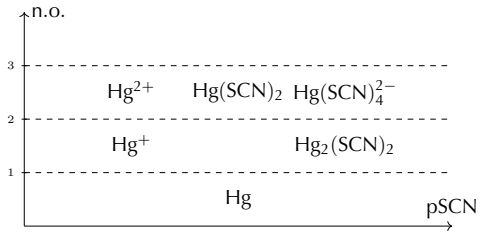
## EXERCICE 7 Le mercure (⋆⋆)

1. La configuration électronique du mercure est :

$$[Hg] = [Xe](6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}$$

2. L'ion thiocyanate est représenté : $\langle S{=}C{=}N^{\ominus} \rangle$
N est plus électronégatif que S. La géométrie de cette molécule est linéaire (de type $AX_2$).

3. Il faut classer les espèces du mercure par nombre d'oxydation et par pSCN croissant, soit :




On peut donc attribuer les domaines suivants

- Domaine A de prédominance de $Hg(SCN)_4^{2-}$.
- Domaine B de prédominance de $Hg(SCN)_2$.
- Domaine C de prédominance de $Hg^{2+}$.
- Domaine D de prédominance de $Hg_2^{2+}$.
- Domaine E d'existence de $Hg_2(SCN)_{2(s)}$.
- Domaine F d'existence de $Hg_{(\ell)}$.

4. À la frontière $D/E$, l'équilibre de précipitation est :

$$Hg_2(SCN)_{2(s)} \leftrightarrows Hg^{2+}_{2(aq)} + 2SCN^-_{(aq)}$$

À l'apparition du premier grain de précipité, on a donc :

$$K_s = [Hg^{2+}_{2(aq)}][SCN^-_{(aq)}]^2 \Rightarrow \boxed{pKs = 2pSCN + \ pC \simeq 2 \times 9,5 + 1 \simeq 20}$$

On en déduit que $\boxed{K_s \simeq 10^{-20}}$.

5. À la frontière $A/B$ (verticale), on a l'équilibre suivant :

$$\begin{array}{rcll} Hg^{2+} + 2SCN^- & = & [Hg(SCN)_2]_{(aq)} & \log(\beta_2) = 17,2 \quad (1) \\ Hg^{2+} + 4SCN^- & = & [Hg(SCN)_4]^{2-}_{(aq)} & \log(\beta_4) = 22,0 \quad (2) \\ \hline Hg(SCN)^{2-}_{4(aq)} & \leftrightarrows & Hg(SCN)_{2(aq)} + 2SCN^-_{(aq)} & K = ? \quad (3) \end{array}$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/




à la frontière, on a donc $K = [SCN^-]^2$. De plus, on remarque que $(3) = (1) - (2)$, soit $K = \frac{\beta_2}{\beta_4}$. On a donc :

$$-2pSCN = \log(\beta_2) - \log(\beta_4) \rightarrow \boxed{pSCN = \frac{\log(\beta_4) - \log(\beta_2)}{2} \simeq 2,4}$$

6. À la frontière $C/E$, l'équilibre est :

$$2Hg^{2+} + 2SCN^- + 2e^- = Hg_2(SCN)_2$$

Le potentiel de NERNST à la frontière est donc :

$$E_f = E^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg_2(SCN)_2} + \frac{\beta}{2}\log([Hg^{2+}]) - \beta pSCN$$

La pente vaut donc $\boxed{-\beta \simeq -0,059 \text{ V} \cdot \text{pSCN}^{-1}}$.

7. À la frontière $C/D$, l'équilibre s'écrit :

$$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$$

Le potentiel de NERNST à la frontière est :

$$E_f = E^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} + \frac{\beta}{2}\log(c_0) \Rightarrow \boxed{E^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} \simeq 0,93 \text{ V}}$$

À la frontière $D/F$, l'équilibre s'écrit :

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$$

Le potentiel de NERNST à la frontière est :

$$E_f = E^{\ominus}_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{\beta}{2}\log(c_0) \Rightarrow \boxed{E^{\ominus}_{Hg_2^{2+}/Hg} \simeq 0,81 \text{ V}}$$

8. Les frontières entre une espèce condensée et un ion sont susceptibles d'être modifiées par une variation de la concentration de tracé. Il s'agit des frontières $C/E$, $D/F$, $A/E$, $B/E$, $D/E$ et $A/F$.

9. Il n'y a pas d'ion thiocyanate dans le milieu, on travaille donc pour un pSCN élevé.
La réaction susceptible de se produire est une réaction de **médiamutation** :

$$\begin{array}{rcll} 2Hg^{2+} + 2e^- & = & Hg_2^{2+} & (1) \\ 2Hg & = & Hg_2^{2+} + 2e^- & (2) \\ \hline Hg^{2+}_{(aq)} + Hg_{(\ell)} & \leftrightarrows & Hg^{2+}_{2(aq)} & (3) = \frac{(1)+(2)}{2} \end{array}$$

de constante d'équilibre $K^{\ominus} = 10^{\frac{E^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} - E^{\ominus}_{Hg_2^{2+}/Hg}}{\beta}} \simeq 10^2$. La réaction est quasi-quantitative et consomme le réactif limitant.

On obtient donc à l'état final $\boxed{[Hg_2^{2+}] \simeq 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ et $\boxed{[Hg^{2+}] = \frac{[Hg_2^{2+}]^2}{K^{\ominus}} \simeq 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

## EXERCICE 8 Accumulateur NiCd (⋆⋆⋆)

1. L'équilibre acido-basique est :

$$Cd^{2+}_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \leftrightarrows Cd(OH)_{2(s)}$$

À la formation du premier grain de précipité, on a $K_s = [Cd^{2+}][HO^-]^2 = [Cd^{2+}]\frac{K_e^2}{h^2}$, soit :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_\text{e} - \frac{1}{2}\text{pKs} + \frac{1}{2}\ \text{pC} \simeq 8,00}$$

$0,5$ pt pour le critère de précipitation précisé. $0,5$ pt pour la valeur du pH.

2. Comme il existe deux espèces chimiques ayant un atome de chrome de nombre d'oxydation $+II$, le potentiel de la solution est :

- Pour $\text{pH} \leq 8$ : $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$

$$\boxed{E_1 = E^\ominus_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{\beta}{2}\log([\text{Cd}^{2+}]) \simeq -0,40 + 0,03 \times (-2) \simeq -0,46\ \text{V}}$$

$0,5$ pt pour l'expression du potentiel de Nernst.

- Pour $\text{pH} \geq 8$ : $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 2\text{HO}^-$

$$\boxed{E_1 = E^\ominus_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{h^2}{\text{K}_\text{e}{}^2}\right) \simeq -0,81 + \beta(\text{pK}_\text{e} - \text{pH})}$$

avec $E^\ominus_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}} + \beta\text{pK}_\text{e} - \beta\ \text{pH} = -0,46$ V à $\text{pH} = 8$, soit $\boxed{E^\ominus_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}} = -0,81\ \text{V}}$ par continuité du potentiel.

☞ Il faut écrire la demi-équation en milieu acide car le potentiel standard est tabulé pour $\text{pH} = 0$.

$0,5$ pt pour l'expression du potentiel de Nernst. $0,5$ pt pour La valeur à $\text{pH} \simeq 8$.

3. La condition de précipitation de l'hydroxyde de nickel est $\text{K}_\text{s} = [\text{Ni}^{2+}]\frac{\text{K}_\text{e}{}^2}{h^2}$ soit :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}\ \text{pC} + \text{pK}_\text{e} - \frac{1}{2}\text{pKs} \simeq 7,00}$$

$0,5$ pt pour la condition de précipitation. $0,5$ pt pour la valeur du pH.

4. Le niquel (II) peut être trouvé selon deux formes suivant le pH de la solution :

- Si $\text{pH} \leq 7,0$ : $\text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = 2\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
  Le potentiel de Nernst du couple est :

$$\boxed{E_2 = E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}} + \frac{\beta}{2}\log\left(\frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Ni}^{2+}]^2}\right) = E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}} + \beta\ \text{pC} - 3\beta\ \text{pH}}$$

- Si $\text{pH} \geq 7,0$ : $\text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2\text{e}^- = 2\text{Ni(OH)}_{2_{(\text{aq})}}$

$$\boxed{E_2 = E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}}/\text{Ni(OH)}_2} - \beta\ \text{pH}}$$

avec $E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}}/\text{Ni(OH)}_2} - \beta\ \text{pH} = 0,62$ V à $\text{pH} \simeq 7,0$, soit $\boxed{E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}}/\text{Ni(OH)}_2} \simeq 1,03\ \text{V}}$ par continuité du potentiel.

$0,5$ pt pour l'expression du potentiel de Nernst dans chacune des deux situations. $0,5$ pt pour la simplification en fonction du pH.

5. Les deux potentiels sont tracés sur le graphe de la *Figure* **??** :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

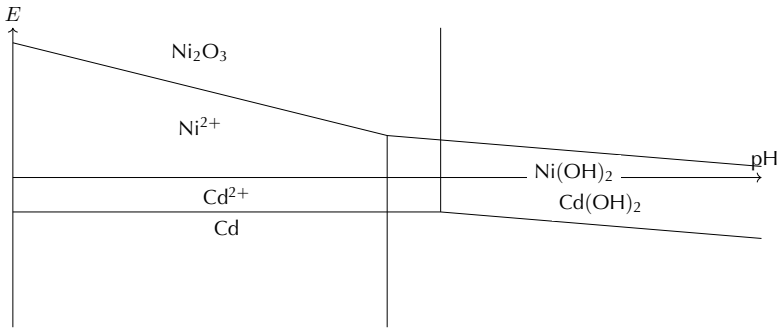




**Fig 1.** Diagramme E-pH

La borne positive de l'acumulateur est la borne de nickel car le potentiel de Nernst $E_2$ est toujours supérieur au potentiel $E_1$.

$0,5$ pt pour les axes légendés, tracé à la règle. $0,5$ pt pour le placement de chaque solide. $0,5$ pt pour la borne positive.

6. La solution de potasse concentrée est basique (présence d'ion hydroxyde concentré).
À l'anode se produit l'oxydation $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$.
L'équation bilan de fonctionnement de la pile est donc :

$$\text{Cd}_{(\text{s})} + \text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \leftrightarrows \text{Cd(OH)}_{2_{(\text{s})}} + 2\text{Ni(OH)}_{2_{(\text{s})}}$$

Pour trouver la constante d'équilibre il faut établir les combinaisons linéaires effectuées pour obtenir l'équation bilan.

$$\begin{array}{rcll}
\text{Cd}^{2+} + 2\text{HO}^- & = & \text{Cd(OH)}_2 & \frac{1}{\text{K}_{\text{s}1}} \quad (1) \\
\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- & = & \text{Cd} & 10^{\frac{2}{\beta}E^\ominus_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}} \quad (3) \\
\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} & = & 2\text{Ni(OH)}_2 & 10^{\frac{2}{\beta}E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni(OH)}_2}} \quad (4) \\
\hline
\text{Cd}_{(\text{s})} + \text{Ni}_2\text{O}_{3_{(\text{s})}} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} & \leftrightarrows & \text{Cd(OH)}_{2_{(\text{s})}} + 2\text{Ni(OH)}_{2_{(\text{ss})}} & K \quad (1)+(4)-(3)
\end{array}$$

d'où :

$$K = \frac{1}{\text{K}_{\text{s}1}} 10^{\frac{2}{\beta}\left(E^\ominus_{\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni(OH)}_2} - E^\ominus_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}\right)} \simeq 2,98 \times 10^{62}$$

Il n'y a pas besoin d'avoir de jonction électrolytique car les deux électrodes sont des électrodes de troisième espèce. Les ions de la solution électrolytique sont inertes et ne servent qu'au transport de charges électriques et les électrodes sont solides et non dissoutes.

$0,5$ pt pour préciser que la solution de potasse est basique. $0,5$ pt pour l'équation de fonctionnement de l'accumulateur. $0,5$ pt pour le calcul de la constance d'équilibre. $0,5$ pt pour la justification de l'absence de jonction électrolytique.

7. La fem à vide de la pile est :

$$e = E_2 - E_1 \simeq 1,03 - \beta\ \text{pH} - (-0,81 + \beta\text{pK}_\text{e} - \beta\ \text{pH}) \simeq 1,01\ \text{V}$$

Cette fem est indépendante du pH à condition que $\text{pH} \geq 8$.

$0,5$ pt pour l'expression de la force électromotrice. $0,5$ pt pour l'expression de $e$ et la conclusion sur l'indépendance du pH.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/