

Correction du devoir surveillé n° 6

I Proxima du Centaure

II.A Première observation de l'étoile

- Q 13. Soit $d_{TS} \approx 1,5 \times 10^{11}$ m la distance Terre-Soleil et $D_E = 3,9 \times 10^{16}$ m la distance Soleil-Proxima Centauri, comme $d_{TS} \ll D_E$, on peut assimiler la distance Terre-Proxima Centauri à la distance Soleil-Proxima Centauri.
- Q 14. $f'_1 \ll D_E$, l'étoile Proxima Centauri est considérée à l'infini, l'image intermédiaire se forme dans le plan focal image de la lentille L_1 .
- Q 15. L'étoile Proxima Centauri est vue sous un angle $\alpha \approx \frac{2R_E}{D_E}$ (approximation des petits angles). D'après la figure obtenue à la question 14 :

$$A_1B_1 = f'_1\alpha \Rightarrow A_1B_1 = \frac{2R_E f'_1}{D_E}$$

- Q 16. Schéma synoptique : $A_1 \xrightarrow{L_2} A_2$; en appliquant la formule de grandissement et de conjugaison, il vient : $\frac{1}{O_2A_2} - \frac{1}{O_2A_1} = \frac{1}{f'_2}$ et $\gamma = \frac{O_2A_2}{O_2A_1}$.

En combinant les deux relations, on en déduit : $\overline{O_2A_1} = \frac{1-\gamma}{\gamma} f'_2 = 1,5$ cm. La lentille L_2 se trouve placée 1,5 cm avant l'image intermédiaire.

Enfin $\overline{O_1O_2} = \overline{O_1A_1} + \overline{A_1O_2} \Rightarrow \overline{O_1O_2} = f'_1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} f'_2 = 7,985$ m.

- Q 17. Pour le tracé de l'image finale, on considère deux rayons pour effectuer le tracé.
- le rayon incident passant par le centre optique (et dont le prolongement passe par B) n'est pas dévié;
 - le rayon parallèle à l'axe optique (et donc le prolongement passe par B) émerge avec son prolongement qui passe par F'_2 .
- L'intersection des deux rayons fournit le point B_2 et le point A_2 par projection sur l'axe.

- Q 18. Compte tenu du facteur de grandissement : $\overline{A_2B_2} = \frac{2\gamma R_E f'_1}{D_E}$. Application numérique : $A_2B_2 = \frac{2 \times 4 \times 9,81 \times 10^4 \times 8}{3,99 \times 10^{13}} \Rightarrow A_2B_2 = 0,16 \mu\text{m}$.

La taille de l'image sur la plaque est inférieure à la taille d'un cristal, l'image apparaît ponctuelle.

- Q 19. Soit L et ℓ les dimensions du capteur, a le côté d'un pixel et N le nombre de pixels : $Na^2 = L \times \ell \Rightarrow a = \sqrt{\frac{L \times \ell}{N}}$. Application numérique : $a = \sqrt{\frac{24 \times 10^{-3} \times 36 \times 10^{-3}}{10^8}} \Rightarrow a = 3 \mu\text{m}$

Là encore la taille de l'image est plus petite que la taille d'un pixel, l'image est ponctuelle.

- Q 20. Puissance de Proxima Centauri à la surface de la Terre :

$$P_0 = p_{PC} \times 4\pi \frac{D_E^2}{4} = p_S \times 4\pi \frac{d_{TS}^2}{4} \Rightarrow p_{PC} = p_S \times \frac{d_{TS}^2}{D_E^2}$$

Flux de photons :

$$\phi = p_S \times \frac{d_{TS}^2}{D_E^2} \times \frac{\pi D_1^2}{4} \times \frac{\lambda}{hc}$$

Nombre d'électrons :

$$N = QE \times \phi \times T$$

Application numérique :

$$N = 600 \times \left(\frac{1,5 \times 10^{11}}{3,99 \times 10^{16}} \right)^2 \times \frac{\pi \times (0,50)^2}{4} \times \frac{6,0 \times 10^{-7}}{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8} \times 0,30 \times 12 \times 60$$

$$N = 1,1 \times 10^{12}$$

Charge :

$$|Q| = Ne = 1,7 \times 10^{-7} \text{ C}$$

- Q 21. Angle de diffraction : $\theta_{dif} \approx \frac{\lambda}{D_1} = \frac{6 \times 10^{-7}}{5 \times 10^{-1}} \Rightarrow \theta_{dif} \approx 10^{-6} \text{ rad}$. Cet angle étant supérieur à l'angle α sous lequel est vue l'étoile, il est gênant pour la résolution.

II.B

- Q 22. Dans la limite des petits angles : $SE = \frac{2d_{TS}}{PE}$. Application numérique : $SE = \frac{2 \times 1,50 \times 10^8}{1545 \times 10^{-3} \times \frac{1}{3600} \times \frac{\pi}{180}}$

soit $SE = 4,00 \times 10^{13} \text{ km}$.

- Q 23. La distance entre le Soleil et la Terre varie au cours de l'année car la Terre parcourt une ellipse d'excentricité $e = 0,017$ et non un cercle.

- Q 24. La source étant à l'infini sur l'axe, la différence de marche est nulle au niveau des trous de Young. Par retour inverse de la lumière et application du théorème de Malus : $\delta_S(x) = (SM)_2 - (SM)_1 \Rightarrow \delta_S(x) = T_2 H$.

- Q 25. Dans la limite des petits angles : $\delta_S(x) \approx a\theta$ et $\theta \approx \frac{x}{f'_1}$, d'où $\delta_S(x) = \frac{ax}{f'_1}$.

$$\text{Ordre d'interférence : } p_S(M) = \frac{\delta_S(x)}{\lambda} = \frac{ax}{\lambda f'_1}$$

- Q 26. Un ordre d'interférence fixé est associé à un x fixé, la figure d'interférences correspond à des franges d'interférences avec une frange claire au centre $x = 0$.

$$\text{Q 27. } I(x) = I_0 \left[1 + \cos \left(\frac{2\pi ax}{\lambda f'_1} \right) \right]$$

$$\text{Q 28. Nouvelle différence de marche : } \delta'_S(x) = \frac{a\alpha}{2} + \frac{ax}{f'_1}$$

$$\text{Q 29. Ordre d'interférence : } p'_S(M) = \frac{a\alpha}{2\lambda} + \frac{ax}{\lambda f'_1}$$

- Q 30. Condition de brouillage :

$$\Delta p = \frac{a_{min}\alpha}{2\lambda} = \frac{1}{2} \Rightarrow a_{min} = \frac{\lambda}{\alpha}$$

- Q 31. Application numérique : $a_{min} = \frac{6,00 \times 10^{-7}}{1,02 \times 10^{-3} \times (1/3600) \times (\pi/180)} \Rightarrow a_{min} = 121 \text{ m}$, valeur très importante, mais réalisable avec le VLT (qui signifie Very Large Telescope...ce n'est pas pour rien...)

- Q 32. On peut appliquer le raisonnement en associant deux à deux les points de l'étoile comme indiqué sur le schéma suivant, pour chacun des couples il y a brouillage pour a_{min} , et donc brouillage pour la totalité des sources composant l'étoile.

II Biométrie de l'oeil par interférométrie à cohérence partielle

B.I Obtention d'interférences

B.I.1 Longueur de cohérence temporelle d'une source lumineuse

- B.I.1.a. Dans le modèle des trains d'onde on suppose que l'onde lumineuse émise est sous forme d'une succession de portion de sinusoides de fréquence bien déterminée, dont la phase varie aléatoirement périodiquement dans le temps (tous les τ_c , durée des trains d'onde). Le schéma demandé est donné ci-dessous (cf. figure 1).

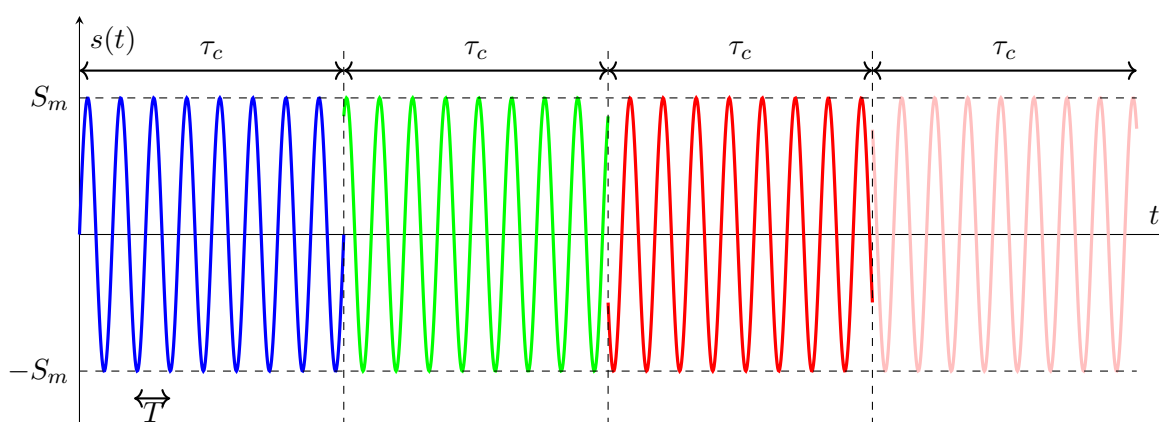


FIGURE 1 – Modèle des trains d'onde

- B.I.1.b. Pour un laser le temps de cohérence temporelle est de l'ordre de la nano seconde

B.I.1.c. D'après la relation $\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\tau_c c}$, il vient $\tau_c = \frac{\lambda^2}{c\Delta\lambda} = 4,5 \cdot 10^{-14}$ s.

B.I.1.d. De manière évidente $L_c = \tau_c c = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = 13 \mu\text{m}$.

B.I.1.e. Pour une source parfaitement monochromatique $\Delta\lambda = 0$, d'où $L_c = +\infty$.

B.I.2 Interférences de deux ondes

B.I.2.a. $\delta = \delta_{2/1} = n(d_2 - d_1)$.

B.I.2.b. Cf. cours pour établir $I(P) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda_0}\right)$.

B.I.2.c. $\Phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0}$.

B.II Interféromètre de Michelson réglé en lame d'air

B.II.1

- B.II.1.a. Cf. cours. n_a est l'indice de l'air dans lequel baigne le système et i est l'angle d'incidence des rayons lumineux sur les miroirs.
- B.II.1.b. Les franges sont des anneaux de plus en plus serrés au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la figure d'interférence.

B.II.1.c. On cherche à faire rentrer des anneaux au centre de la figure (pour diminuer la distance entre les deux miroirs). Au fur et à mesure de cette opération on observe de moins en moins d'anneaux qui en revanche sont de plus en plus grands, jusqu'à ne voir plus qu'une seule tache uniforme.

B.III Mesure de position

B.III.1

B.III.1.a. Comme la source est ponctuelle et placée au foyer principal objet de L_0 tous les rayons sortent de cette lentille parallèles à l'axe optique. Ils arrivent sous incidence normale sur les miroirs, puis sur la lentille L parallèlement à son axe optique, pour finalement converger vers son foyer principal image.

B.III.1.b. De manière évidente $\delta = 2n_a(x - x_1)$.

B.III.1.c. L'ordre d'interférence est simplement $p = \frac{\delta}{\lambda_0}$.

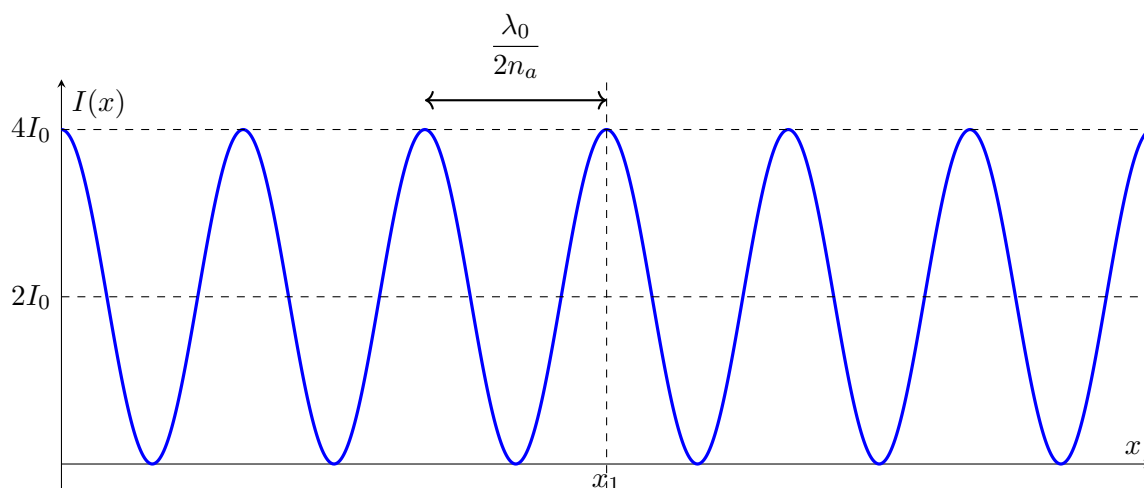
B.III.1.d. Si on a $p = 0$, alors $\delta = 0$ d'où $x_0 = x_1$! On pourrait donc déduire x_1 .

B.III.2 Cas où la source est parfaitement monochromatique

B.III.2.a. $I(0) = 2I_0 \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} 2n_1(x - x_1) \right) \right)$.

B.III.2.b. α Si pour $x = 0$ on a une intensité maximale, cela sera vrai aussi pour tous les x multiples de la période spatiale de $I(O)$, à savoir de $\frac{\lambda_0}{2n_a}$.

β L'allure demandée est celle habituelle d'un éclairement variant sinusoidalement entre 0 et $4I_0$ avec une période $\frac{\lambda_0}{2n_a}$, avec un maximum en $x = x_1$.



B.III.2.c. Il n'y a aucune différence d'intensité pour tous les ordres d'interférences entiers. On ne peut pas les distinguer entre-eux, et donc pas déterminer l'ordre 0 en particulier.

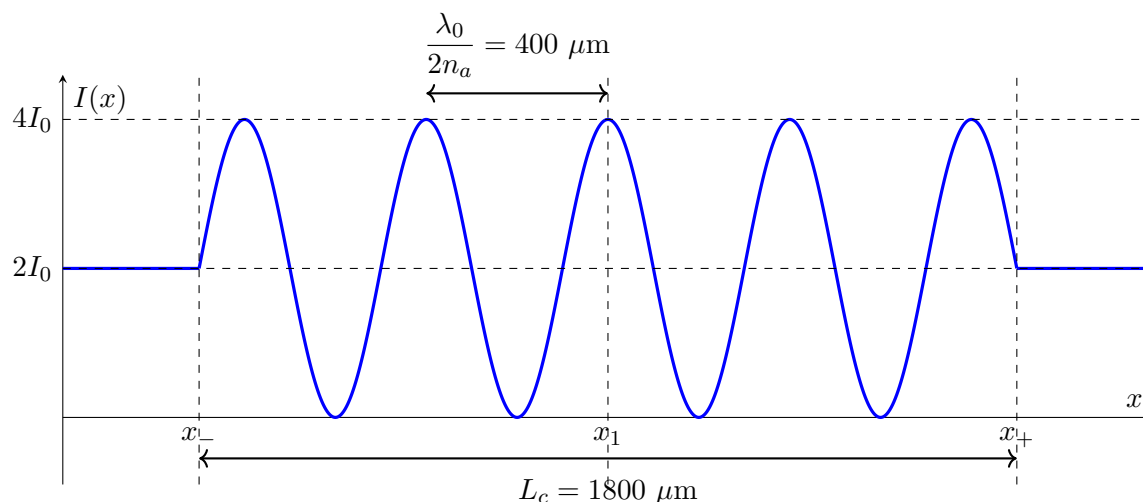
B.III.3 La source S est à faible cohérence temporelle

B.III.3.a. Comme vu précédemment il faut $x_0 = x_1$. Puisque l'ordre d'interférence y est nul, l'éclairement est maximal...

B.III.3.b. Pour qu'il y ait interférences il faut que $-L_c < \delta < L_c$, soit $-L_c < 2n_a(x - x_1) < L_c$ d'où $x_- = x_1 - \frac{L_c}{2n_a} < x < x_1 + \frac{L_c}{2n_a} = x_+$.

B.III.3.c. On détecte $N = 1 + E\left(\frac{x_+ - x_-}{\frac{\lambda_0}{2n_a}}\right) = 1 + E\left(\frac{2L_c}{\lambda_0}\right) = 5$ maxima.

B.III.3.d. L'allure demandée est donnée ci-après :



B.III.3.e. α Comme précédemment il est tout à fait possible d'avoir plusieurs maxima de lumière, ne correspondant pas nécessairement à $x_0 = x_1$! En revanche quand on trouve un maximum de lumière on est sûr qu'il est dans l'intervalle $[x_-; x_+]$. Notons x'_0 le déplacement correspondant. On a alors $x_1 - \frac{L_c}{2n_a} < x'_0 < x_1 + \frac{L_c}{2n_a}$, soit $x'_0 - \frac{L_c}{2n_a} < x_0 = x_1 < x'_0 + \frac{L_c}{2n_a}$. On obtient donc bien un encadrement de x_0 .

β Dans ce modèle x_0 est exactement au milieu du segment $[x_-; x_+]$. Ce milieu est donc forcément le meilleur estimateur de x_0 . Par ailleurs $\frac{x_+ - x_-}{2} = \frac{L_c}{2n_a}$ est la demi-largeur de cet intervalle et peut donner une estimation de l'incertitude sur x_0 . (On pourrait faire mieux si on regardait les maxima présents dans l'intervalle...). Mais surtout cet énoncé n'est pas vraiment cohérent avec l'approche actuelle sur les incertitudes... En supposant une loi de probabilité uniforme dans l'intervalle l'incertitude type serait la moitié de la largeur de l'intervalle divisée par $\sqrt{3}$...

B.IV Application à la biométrie de l'oeil

B.IV.1

B.IV.1.a. $\delta = 2(n_a x - n_c D_c)$.

B.IV.1.b. On aura un maximum de lumière pour un ordre d'interférence nul, car c'est là que l'enveloppe positive de l'éclairement est maximal, soit $x_B = \frac{n_c}{n_a} D_c$.

B.IV.1.c. Dès lors $D_c = \frac{n_a}{n_c} x_B$...

B.V Enregistrement

B.V.1

B.V.1.a. Entre P_1 et P_2 on a donc la cornée, entre P_2 et P_3 l'humeur aqueuse, entre P_3 et P_4 le cristallin, entre P_4 et P_5 l'humeur vitrée et entre P_5 et P_6 la rétine.

B.V.1.b. D'après les relations précédentes on peut écrire $D_v = \frac{n_a}{n_v} (x_5 - x_4)$ et $LT = \frac{n_a}{n_{ct}} (x_4 - x_3)$ en repérant par x_i les abscisses des interfaces correspondantes. On peut alors effectuer le rapport $\frac{LT}{D_v} = \frac{n_v}{n_{ct}} \frac{(x_4 - x_3)}{(x_5 - x_4)} = \frac{n_v}{n_{ct}} \frac{P_3 P_4}{P_4 P_5}$ puisqu'on nous dit que l'axe horizontal est proportionnel au déplacement du miroir.

L'application numérique donne $LT = \frac{1,344}{1,406} \times \frac{2,4}{9,3} 16,14 \text{ mm} = 3,95 \text{ mm}$, ce qui ne semble pas aberrant...

III Chimie MP*

III.1 Titrage des ions Sn(II) par le diiode

1. Cf. cours

Au niveau de l'électrode de travail ET ont lieu les réactions. La contre électrode CE sert à fermer le circuit. L'électrode de référence ER doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

Grâce au montage potentiométrique on impose $E = E_{ET} - E_{ER}$, que l'on mesure à l'aide du voltmètre. On mesure l'intensité I à l'aide de l'ampèremètre.

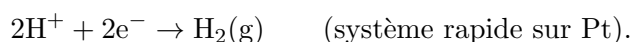
2. Cf. cours

- **Système rapide** : dès que le potentiel est différent du potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst, la réaction a lieu ($I \neq 0$).
- **Système lent** : cinétique lente. Il existe tout un domaine de potentiel contenant le potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst pour lequel la réaction n'a pas lieu. Il faut rajouter des surtensions anodique ou cathodique pour commencer à voir une réaction.

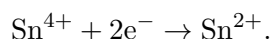
3. Il faut impérativement expliquer que la courbe présentée est la somme des courbes intensité potentiel pour les divers couples susceptibles d'intervenir (il faut que l'oxydant ou le réducteur soit effectivement présente, pour avoir la vague cathodique ou anodique correspondante)

On repère trois domaines cohérents avec les couples présents et leur caractère rapide/lent :

- (c) **Aux potentiels négatifs (à gauche de $E = 0$)**. Le courant devient nettement cathodique : réduction rapide des protons

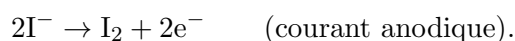


- (c) **Autour de $E \approx 0,15 \text{ V}$: influence du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$** . La solution ne contient que Sn^{4+} (pas de Sn^{2+} initialement), donc seule une *réduction* est possible :



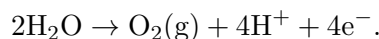
Comme le système est **lent** sur Pt, cette réduction n'apparaît pas exactement à $E^\circ = 0,15 \text{ V}$: elle est *décalée* vers des potentiels plus négatifs ($|\eta| \sim 0,1 \text{ V}$). Par ailleurs il y a présence d'un palier de saturation, ce qui est normal.

- (c) **Vers $E \approx 0,6 \text{ V}$: bascule due au couple rapide I_2/I^-** . Le couple I_2/I^- est rapide : dès qu'on franchit le voisinage de $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$, l'oxydation de l'iodure devient efficace :



Ceci explique la **remontée** de i et le changement de signe observé autour de $0,6 \text{ V}$. Il y a bien sûr les deux paliers de saturation de part et d'autre de la transition rapide.

- (c) Vers $E \gtrsim 1,2 \text{ V}$: **forte branche anodique**. À fort potentiel, l'oxydation de l'eau apparaît :



Le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ étant **lent** sur Pt, l'apparition se fait à potentiel plus élevé que $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ (surtension), ce qui correspond à la **montée brutale** du courant sur la droite de la courbe.

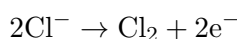
4. Ici Sn^{2+} absent : seule la réduction $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (lente, décalée) peut apparaître côté cathodique. On conserve :
- branche cathodique $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (rapide) à $E < 0$,
 - courant cathodique (début/plateau) dû à $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ *décalé* vers $E < 0,15 \text{ V}$,
 - branche anodique rapide $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ vers $E \gtrsim 0,62 \text{ V}$,
 - puis oxydation de l'eau à fort potentiel.

III.2 Préparation du dichlore : électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl (Q6 à Q12)

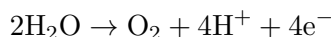
A Étude préliminaire

6. À l'anode (oxydations possibles).

- oxydation des chlorures :



- oxydation de l'eau :

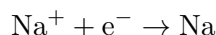


À la cathode (réductions possibles).

- réduction des protons (ou de l'eau) en dihydrogène :

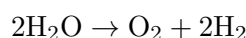


- réduction de Na^+ :



7. Sans surtension (donc en thermodynamique « idéale »), à l'anode on oxyderait préférentiellement l'eau (potentiel plus faible : $1,23 \text{ V} < 1,39 \text{ V}$), et à la cathode on réduirait H^+ (bien avant Na^+ , très négatif). La réaction qui a lieu est celle nécessitant la plus faible différence de potentiel.

Réaction globale attendue :



Pour cette réaction, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 - 0 = 1,23 \text{ V}$. Donc

$$\log_{10} K^0 = -\frac{4 \times 1,23}{0,06} \approx -82 \quad \Rightarrow \quad K \sim 10^{-83}.$$

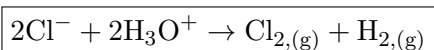
8. Les courbes densité de courant-potentiel montrent :

- à l'anode : la branche $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ apparaît avant $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$ dans la gamme utile ;
- à la cathode (Ni) : la réduction de l'eau en H_2 apparaît bien avant toute réduction de Na^+ .

Ainsi, pour les densités de courant considérées, la réaction effectivement réalisée est :



Bilan global :



9. On arrive facilement à (attention à bien préciser l'état physique des diverses espèces) :

- 1 : sortie $\text{Cl}_2(\text{g})$ (gaz anodique).
- 2 : **anode** (DSA : Ti recouvert d'oxydes).
- 3 : **cathode** (Ni).
- 4 : sortie $\text{H}_2(\text{g})$ (gaz cathodique).
- 8 : sortie de **soude**
- 6 : flux de Na^+ à travers la membrane (membrane cationique).
- 5 : ions Cl^- *retenus* côté anode.
- 7 : saumure diluée

Remarque : l'idée essentielle attendue est la **séparation** : Cl^- ne traverse pas, Na^+ traverse, ce qui évite le contact direct Cl_2/OH^- (sinon formation d'hypochlorite/chlorate).

10.

Pourquoi la densité de courant ? Parce que l'électrolyse dépend de la **surface électrochimique** : comparer des cellules ou changer d'échelle se fait naturellement via $j = I/S$, pas via I .

Tension appliquée (lecture graphique). À $j = 4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$, lecture sur les courbes :

- potentiel anodique (oxydation $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$) : $E_A \approx 1,6 \text{ V}$ (ordre de grandeur, lecture graphique),
- potentiel cathodique (réduction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) : $E_C \approx -1,3 \text{ V}$ (ordre de grandeur).

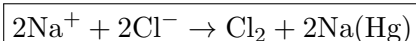
La tension minimale imposée (hors pertes ohmiques supplémentaires) est alors :

$$U \approx E_A - E_C \approx 1.6 - (-1.3) \approx \boxed{2,9 \text{ V}}.$$

11. D'après les courbes, côté cathode le mercure permet la réduction de Na^+ en $\text{Na}(\text{Hg})$ (amalgamme) dans la gamme utile, tandis que la réduction $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ est repoussée.



Bilan dans la cellule :



12. Principe : sur les courbes $j(E)$, on cherche la valeur de j telle que

$$U \approx E_A(j) - E_C(j) \simeq 4 \text{ V},$$

où $E_A(j)$ est lu sur la branche $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ et $E_C(j)$ sur la branche $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$.

Lecture graphique (ordre de grandeur) : l'écart de 4 V est atteint pour une densité de courant de l'ordre de

$$\boxed{j \approx 9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}}$$

C'est une estimation car on commence à provoquer aussi l'oxydation de l'eau en dioxygène à ce niveau d'intensité !

III Chimie redox MPI*

III.1 Propriétés redox du thiosulfate de sodium

Couples : I_2/I^- : $E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $E_2^\circ = 0,09 \text{ V}$.

1. Nombres d'oxydation moyens

Dans $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $2x + 3(-2) = -2 \Rightarrow x = +2$ et dans $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: $4x + 6(-2) = -2 \Rightarrow x = +2.5$.

Ces valeurs sont des *moyennes* (les S ne sont pas tous équivalents), ce qui permet de comprendre qu'elles ne sont pas nécessairement entières.

2. Demi-équations

Sans difficulté $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. Faisabilité thermodynamique

On trace une échelle de potentiel et on voit que la règle du gamma permet de justifier la réaction proposée.

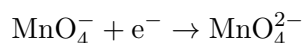
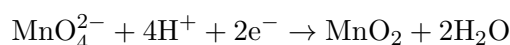
4. Réaction et constante

L'équation bilan est donc $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

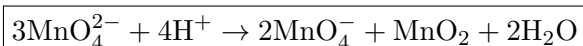
Par la technique habituelle traduisant le fait qu'à l'équilibre $E_1 = E_2$, il vient $K^0 \simeq 4,5 \cdot 10^{17}$.

III.2 Dismutation : MnO_4^{2-}

En appliquant la règle du gamma on voit qu'effectivement MnO_4^{2-} va réagir sur lui même et se dismuter.

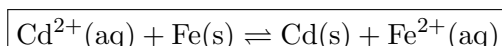


Dismutation :



Potentiel du couple global $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$. Il faut faire la bonne combinaison linéaire entre les équations pour obtenir :

$$E^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = \frac{2 \times 2.27 + 0.56}{3} \approx \boxed{1,70 \text{ V}}.$$

III.3 – Potentiel d'une solution à l'équilibre : $\text{CdCl}_2 + \text{Fe(s)}$ **1) Réaction et constante**

$$E_{\text{pile}}^\circ = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.40 - (-0.44) = 0,04 \text{ V}.$$

Avec $n = 2$,

$$\log_{10} K \approx \frac{2 \times 0.04}{0.05916} \approx 1.35 \Rightarrow \boxed{K \approx 2.3 \times 10^1}.$$

2) Composition et potentiel d'équilibre

Avec $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0$,

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{x}{C_0 - x} \Rightarrow x = \frac{KC_0}{1 + K}.$$

Numériquement :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0.05916}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] \approx -0.40 + \frac{0.05916}{2} \log(4.2 \times 10^{-4}) \approx \boxed{-0,50 \text{ V}}.$$

On retrouve la même valeur via le couple fer.

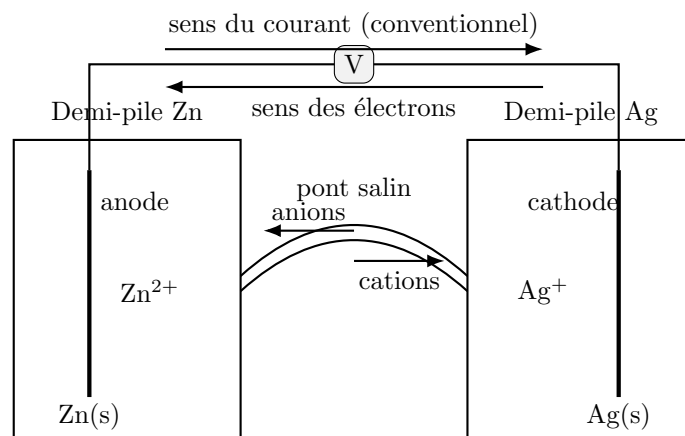


FIGURE 2 – Pile Zn/Ag : les électrons vont de Zn vers Ag ; anions vers l'anode, cations vers la cathode.

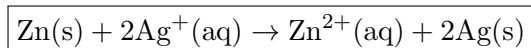
III.4 – Pile $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$

Schéma TikZ de la pile

1) Sens de fonctionnement



2) Réaction globale et constante



$$E_{\text{pile}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.80 - (-0.76) = 1,56 \text{ V}.$$

$$\log_{10} K = \frac{2 \times 1.56}{0.05916} \approx 52.8 \Rightarrow \boxed{K \sim 10^{53}}.$$

3) f.e.m à $t = 0$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{2} \log Q, \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

Avec $[\text{Zn}^{2+}]_0 = [\text{Ag}^+]_0 = 0.10$,

$$Q_0 = \frac{0.10}{(0.10)^2} = 10 \Rightarrow E_0 \approx 1.56 - \frac{0.05916}{2} \log(10) \approx \boxed{1,53 \text{ V}}.$$

4) Concentrations lorsque la pile ne débite plus

$[\text{Ag}^+]$ est quasiment totalement consommé (constante gigantesque). Dans 100 mL, $n_0(\text{Ag}^+) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol, donc $\xi_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{final}} \approx \frac{0.01 + 0.005}{0.10} = \boxed{0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}, \quad [\text{Ag}^+]_{\text{final}} \approx 0 \text{ (très petit)}.$$

5) Quantité d'électricité disponible

Chaque Ag^+ consomme 1 électron :

$$n(\text{e}^-)_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow Q_{\text{max}} = nF \approx 10^{-2} \times 96500 \approx \boxed{965 \text{ C}}.$$

6) Durée à $I = 100$ mA

$$t = \frac{Q}{I} \approx \frac{965}{0.100} \approx 9650 \text{ s} \approx \boxed{2,7 \text{ h}}.$$