

Préparation aux oraux MP

TD1' – Cinétique chimique & Electrochimie

1 ✎ ➤ Exercice « académique » **CCINP** : Cinétique de la dismutation de l'ion hypochlorite

En milieu basique, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale :



On suppose que la vitesse de réaction est du type $v = k \cdot [\text{ClO}^-]^q$.

$10^{-3} \cdot t$ (s)	1	3	10	20	40	100
$10^3 \cdot [\text{ClO}^-]$ (mol/L)	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

- 1) Montrer que la réaction est d'ordre $q = 2$.
- 2) Déterminer k .
- 3) Au bout de combien de temps 90% des ions hypochlorite auront-ils disparu ?

Rq : calculatrice graphique autorisée

2 ✎ ➤ Exercice « académique » **CCINP** : Décomposition de l'éthanal

On place n_0 moles d'éthanal CH_3CHO seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 . Il se décompose en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux.

- 1 - Nommer les espèces et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Construire le tableau d'avancement à l'instant t en fonction de l'avancement $\xi(t)$.
- 3 - Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

- 4 - Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
- 5 - Calculer le temps de demi-réaction.
- 6 - Même question pour un volume $2V$.

3 CCS1 : Cinétique d'oxydation des ions iodure

On étudie l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse.

- 1) Donner l'équation bilan de cette réaction.
- 2) On étudie la cinétique de cette réaction en mesurant l'absorbance. Cette méthode est-elle une méthode physique ou chimique ?

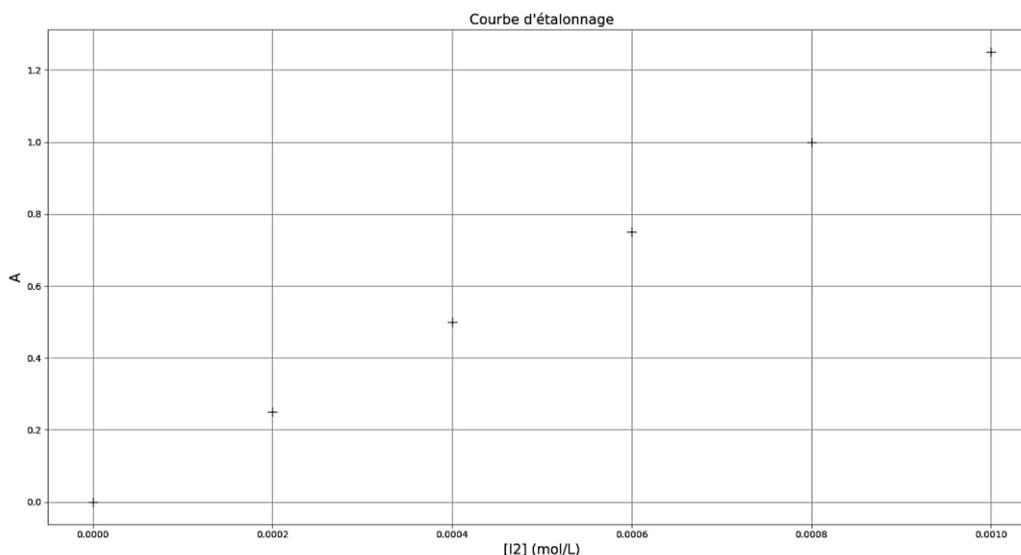
On suppose que la réaction suit une loi de vitesse. On note k la constante de vitesse de la réaction, p l'ordre partiel par rapport aux ions iodures et q l'ordre partiel par rapport aux ions peroxodisulfate.

- 3) Ecrire la loi de vitesse de cette réaction. Quelle hypothèse doit-on faire pour déterminer q ? Comment s'appelle cette méthode ?

A la date $t = 0$, on mélange $30,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à $6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4) L'hypothèse proposée à la question 2 est-elle vérifiée ? Déterminer l'expression de k_{app} constante de vitesse apparente.

Avant de réaliser l'étude cinétique, on prépare une échelle de teinte de solutions de diiode et on mesure l'absorbance dans une cuve de largeur $L = 1 \text{ cm}$ à la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$ (longueur d'onde correspondant au maximum du spectre d'absorption de la solution). On obtient la courbe d'étalonnage suivante :



On réalise ensuite le suivi cinétique de la réaction, en mesurant toutes les 4 min l'absorbance du mélange réactionnel décrit dans la question 4. On obtient le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0,00	4,00	8,00	12,00	16,00
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178
$[S_2O_8^{2-}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$					

- 5) Exprimer $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction de $[I_2]$ puis compléter le tableau précédent.
- 6) Montrer que $q = 1$. En déduire k_{app} .

Données : couples redox



4 Exercice « académique » CCINP : Etamage

Une canette ou une boîte de conserve est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain permettant de la protéger contre la corrosion. La proportion de carbone dans l'acier étant minoritaire, on assimilera ses propriétés d'oxydoréduction à celles du fer métallique.

On étudie l'étamage par électrolyse d'un échantillon de fer de 240 cm^2 . L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions Sn^{2+} à $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et divers additifs inertes du point de vue de l'électrolyse permettant de maintenir son pH à une valeur voisine de 0. La pièce de fer étamée constitue l'une des électrodes de la cellule d'électrolyse, l'autre étant constituée d'étain $\text{Sn}_{(s)}$. L'électrolyse est réalisée sous une tension $U = 3,0\text{ V}$ et un courant $I = 1,0\text{ A}$.

Données :

- ▷ Masse molaire $M_{\text{Sn}} = 118\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ La surtension cathodique du couple H^+/H_2 $\eta_c = -0,40\text{ V}$ est la même sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ Potentiels standard à 25°C :

Couple	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	-0,44	-0,14	0,00	1,23

- 1 - Identifier l'anode et la cathode. Schématiser le dispositif utilisé, en précisant le sens du courant et la polarité du générateur.
- 2 - Représenter les courbes intensité-potentiel pertinentes.
- 3 - À partir des courbes tracées, identifier les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Un léger dégagement gazeux est observé au niveau de la pièce de fer : proposer une explication.
- 4 - Déterminer la masse m maximale d'étain déposée sur le fer pour une durée d'électrolyse $\Delta t = 5\text{ min}$.
- 5 - Calculer l'énergie consommée pendant cette même durée.

5 CCS1 : Electrolyse d'une solution de sulfate de nickel

On plonge une plaque de fer dans une solution de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) et une plaque de nickel dans une solution de sulfate de fer ($\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$).

- 1) On observe une fine couche de nickel qui se dépose sur la plaque de fer et rien sur la plaque de nickel. Pourquoi ?
- 2) On observe que la couche de nickel ne dépasse pas quelques nanomètres. Pourquoi ?
On effectue une électrolyse d'une solution de sulfate de nickel, pour produire du nickel. Pour cela, on place un disque de fer (cathode) de diamètre D et d'épaisseur e dans la solution de sulfate de nickel. L'anode est inerte. Cette méthode utilisée industriellement est appelée nickelage.
- 3) Calculer l'épaisseur de la couche de nickel ainsi produite.
- 4) Calculer la masse de nickel qu'on aurait obtenue si le rendement avait été maximal. En déduire le rendement de cette expérience. Pourquoi ce rendement n'est pas maximal ?

Données générales :

Masse molaire du nickel: $M = 58,7\text{ g/mol}$
Masse volumique du nickel: $\rho = 8,9 \cdot 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Potentiels standard :
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{ V}$
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45\text{ V}$
 $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26\text{ V}$
 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$

Données de l'expérience:
 $e = 0,5\text{ mm}$
 $D = 10\text{ cm}$
 $m_{\text{initiale}} = 30,866\text{ g}$
 $m_{\text{finale}} = 32,051\text{ g}$
 $I = 2,4\text{ A}$
 $\Delta t = 65\text{ mins}$

6 CCS2 : Autour du Cobalt

Le but de cet exercice est d'utiliser une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_{2(s)}$.

On considère un premier bécher contenant 100 cm^3 de solution de chlorure de cobalt ($Co^{2+}, 2Cl^-$) de concentration $0,10\text{ mol. L}^{-1}$ dans lequel on place une électrode de cobalt.

On considère ensuite un second bécher contenant 100 cm^3 de solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) de concentration $0,10\text{ mol. L}^{-1}$ dans lequel on place une électrode d'argent.

On relie les deux béchers avec un pont salin contenant des ions nitrate et ammonium (NH_4^+, NO_3^-). On mesure à température ambiante la force électromotrice de la pile qui est égale à $e = 1,05\text{ V}$.

- 1) Représenter la pile.
- 2) A quoi sert un pont salin ? Pourquoi n'utilise-t-on pas un pont salin contenant du bromure de potassium ?
- 3) L'électrode positive est celle d'argent, écrire l'équation de fonctionnement de la pile.
- 4) a) Ecrire l'expression littérale de la force électromotrice de la pile.
b) En déduire le potentiel standard du couple $Co^{2+}/Co_{(s)}$.
- 5) Calculer la constante d'équilibre de l'équation de fonctionnement de la pile.
- 6) Déterminer la composition des espèces dans les différents béchers à l'équilibre. On considère les espèces $Ag_{(s)}$ et $Co_{(s)}$ en large excès grâce à la présence des électrodes.

On reprend le montage initial et on ajoute dans le bécher 1 une pastille de soude, de ce fait on remarque que $Co(OH)_{2(s)}$ précipite. On mesure une nouvelle force électromotrice $e' = 1,18\text{ V}$ et le pH dans le bécher 1 est égal à 9,3.

- 7) Quelle est la concentration des ions Co^{2+} dans le bécher ?
- 8) Déterminer le produit de solubilité de $Co(OH)_{2(s)}$.

Données :

$$E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80\text{ V} \text{ et } K_s(AgBr) = 12,3 .$$

Rapports

Cinétique chimique et Electrochimie

CCINP 2023/2024

Les questions posées sont systématiquement les mêmes d'un exercice à l'autre, ce qui permet d'enregistrer facilement des points, typiquement en oxydo-réduction :

- étude d'une **électrolyse**, d'une **pile**, avec écriture des **réactions anodique et cathodique possibles** ;
- **identification de la réaction** par une **étude cinétique sur courbes intensité-potentiel**.

Voici les principaux défauts qui ont été relevés :

Les **espèces réagissant** dans une réaction de **pile** ou d'**électrolyse** ne peuvent être bien sûr que des **espèces effectivement introduites** dans le milieu réactionnel. Les **demi-équations redox à la cathode et l'anode** doivent être **écrites dans le sens effectif** de la réaction.

En oxydo-réduction :

- étude d'une **électrolyse**, d'une **pile**, avec écriture des **réactions anodique et cathodique possibles**,
- **identification de la réaction par une étude cinétique sur courbes intensité-potentiel**.

En oxydo-réduction, les candidats peinent à **trouver** parmi deux couples **l'oxydant ou le réducteur le plus fort**.

– Les **couples de l'eau** posent également des problèmes.

Les **espèces réagissant** dans une réaction de pile ou d'électrolyse ne peuvent être bien sûr que des **espèces effectivement introduites** dans le milieu réactionnel. Les **demi-équations redox à la cathode et l'anode** doivent être **écrites dans le sens effectif** de la réaction.

Le programme de première année est souvent moins bien appliqué, en particulier :

La **cinétique**, où les candidats peinent à **former une équation différentielle**, souvent par méconnaissance de la **loi de vitesse**.

CCS 2022/2024

Alors qu'ils semblent en mesure de traiter des problèmes plus complexes, certains candidats sont inexplicablement gênés par des **questions simples, comme l'emploi des courbes intensité-potentiel**.

Par ailleurs certains candidats essaient d'**équibler les équations redox** avec une absence totale de méthode alors qu'il existe un **algorithme systématique, rapide et infaillible**.

En électrochimie, l'application de la « règle du gamma » doit suivre immédiatement le recensement des réactifs potentiels.

CCMP 2024

Le jury a noté un manque de rigueur dans les **bilans de matière en électrochimie** (rôle des coefficients stœchiométriques, passage des grandeurs électriques aux quantités de matière, confusions entre nombre de particules et quantité de matière en mol), et les **courbes i-E sont mal connues**.

On note des **confusions** entre aspects **thermodynamiques** et aspects **cinétiques**.

La notion de **vitesse de réaction**, et la détermination d'une **concentration en fonction du temps** n'est pas toujours bien maîtrisée.

X 2024

Cinétique : Il est regrettable que certains candidats soient encore en difficulté **intégrer des fonctions** aussi simples que $1/x$ ou $1/x^2$ en cinétique.

Les candidats doivent connaître les principes de fonctionnement d'un certain nombre d'appareils et de montages. A ce titre il est par exemple étonnant qu'une loi si triviale que la **loi de Beer-Lambert** pose des problèmes s'il y a plus d'une espèce en solution.

La maîtrise de la cinétique formelle reste incertaine. Certains se sont trouvés bloqués par l'expression même de la vitesse. La justification moléculaire d'un ordre 1 pour chacun de deux composants réagissant

ensemble par un acte élémentaire n'est en général pas connue. Il a aussi été noté chez beaucoup une difficulté persistante à **prendre en compte l'ensemble des chemins d'apparition et de disparition d'une espèce afin d'arriver à la loi de vitesse**, i.e. à l'équation différentielle qui permettra ensuite d'aboutir aux variations de concentrations au cours du temps.

La notion de **catalyseur** reste floue avec des réponses du type « il ne participe pas à la réaction », le candidat peine parfois à justifier son utilisation.

Electrochimie : Comme chaque année, beaucoup de temps a été perdu pour **équilibrer une équation chimique notamment les équilibres d'oxydo-réduction**. Il est nécessaire que les candidats soient plus efficaces sur ce type de question.

L'analyse de courbes intensité-potentiel pose souvent des problèmes fondamentaux. Beaucoup de candidats semblent déroutés face au fait qu'une courbe puisse ne présenter que la vague d'oxydation d'une espèce en solution, sans présenter la vague de réduction correspondante. Il est bon de rappeler que, pour observer une vague d'oxydation ou de réduction sur une courbe intensité-potentiel, **l'espèce subissant la réaction d'oxydo-réduction correspondante doit être présente en solution**. Nous retrouvons encore ici le manque d'analyse préalable de ce qui se trouve dans le bécher. Les **liens qualitatifs et/ou quantitatifs** entre **l'intensité du courant limite de diffusion** avec la **concentration du réactif en solution**, le **nombre d'électrons échangés à l'électrode** et la **surface immergée de l'électrode** à partir des **courbes intensité-potentiel** ne sont pas bien connus. L'allure des **courbes i-E** traduisant le **fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur** est toujours confuse. Les **schémas des montages** sont également assez approximatifs. On rappelle qu'une **électrode platine n'est pas une électrode de référence**.