

# Préparation aux oraux MP

## TD1' – Cinétique chimique & Electrochimie

### Données pour l'ensemble des exercices :

Module numpy (alias np)

◆ `D=np.polyfit(x,y,1)` permet de déterminer la **pen**te et l'**ordonnée à l'origine** de la **droite** (polynôme de degré 1) passant au plus près des points de coordonnées (x,y). `D[0]` donne la pente et `D[1]` donne l'ordonnée à l'origine.

◆ Les lignes suivantes permettent d'obtenir N valeurs réparties selon la loi normale de moyenne m et d'écart-type s.

① <pre>for i in range(N):     r=np.random.normal(m,s)</pre>	② <pre>R=np.random.normal(m,s,N)</pre>
--	---

Ces lignes permettent d'obtenir N valeurs réparties de manière uniforme entre a et b.

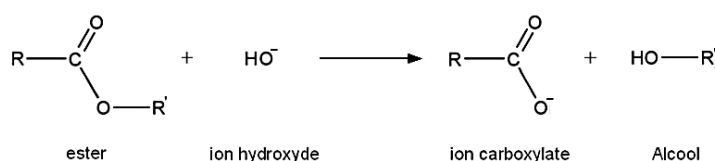
① <pre>for i in range(N):     r=np.random.uniform(a,b)</pre>	② <pre>R=np.random.uniform(a,b,N)</pre>
---	--

◆ `M=np.average(M_lst)` ou `M=np.mean(M_lst)` permettent de calculer la **moyenne** pour une série de mesures rassemblées dans la liste `M_lst`.

`S=np.std(M_lst,ddof=1)` permet de calculer l'**écart type** pour cette même série.

### 1 Exercice « académique » : Hydrolyse basique d'un ester

On s'intéresse à l'hydrolyse basique d'un ester *E*,



À l'instant initial, 1 mmol de *E* est introduite dans 100 mL d'une solution de soude de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

<i>t</i> (s)	0	10	20	30	40	50
$[\text{HO}^-]$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	6,5	4,9	3,9	3,2	2,8

- 1 - Montrer que l'expérience permet de déterminer l'ordre global de la réaction.
- 2 - Compléter le code python disponible sur Cahier de Prépa pour estimer l'ordre par la méthode différentielle.
- 3 - Compléter le code python pour confirmer cet ordre par la méthode intégrale.
- 4 - Déterminer la constante de vitesse.

### 2 Exercice « académique » : Pyrolyse de l'éthanal

La pyrolyse de l'éthanal dont le bilan s'écrit :  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$  est une réaction d'ordre 2. Sa constante de vitesse *k* a été mesurée entre 700K et 1000K :

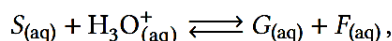
<i>T</i> (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
<i>k</i> ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

En admettant que la loi d'Arrhénius est vérifiée, déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur préexponentiel *A* correspondant.

**NB** : calculatrice graphique autorisée → savoir l'utiliser pour exploiter des données (régression linéaire).

### 3 Exercice « académique » : Réaction d'inversion du saccharose

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à  $\text{pH} = 5,0$  maintenu constant. La réaction d'inversion est décrite par l'équation



$S$  étant le saccharose,  $G$  le glucose et  $F$  le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,402	0,344	0,279	0,198	0,138	0,099

- 1 - Identifier la courbe à tracer à partir des données pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $S$ .
- 2 - Les données sont stockées dans deux tableaux numpy  $S$  et  $t$  du programme disponible sur Cahier de Prépa. Compléter le code Python permettant de tracer la courbe voulue.
- 3 - Écrire le code Python permettant d'estimer la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  et son incertitude-type  $u(k_{app})$  à partir des mesures.

La même réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à  $\text{pH} = 3,8$ . Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente  $k'_{app} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- 4 - En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- 5 - Déterminer enfin la valeur de la constante de vitesse  $k$  de cette réaction

### 4 Exercice « académique » : Décomposition de l'éthanal

On place de l'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$  seul dans une enceinte fermée de volume constant à  $300 \text{ K}$ . A l'instant initial, la pression dans l'enceinte est  $P_0$ . L'éthanal se décompose en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ . Tous les constituants sont gazeux. Afin de déterminer expérimentalement l'ordre de la réaction, on mesure le temps de demi-réaction en fonction de la pression initiale  $P_0$ .

- 1- Nommer les espèces et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Pour une pression  $P_0$  donnée, que vaut la pression dans l'enceinte lorsque le temps de demi-réaction est atteint ?

Le temps de demi-réaction est ainsi mesuré pour différentes valeurs de la pression initiale  $P_0$ , les résultats étant rassemblés dans le tableau suivant :

$P_0$ (bar)	1,00	1,40	2,00	2,50	3,00
$t_{1/2}$ (h)	1,00	0,84	0,71	0,63	0,58

- 3 - Trouver la relation qui lie  $P_0$  et  $t_{1/2}$  dans le cas d'une cinétique d'ordre 1. Qu'en concluez-vous ?
- 4 - Montrer que si la réaction admet un ordre  $\alpha \neq 1$ , la quantité  $t_{1/2} \times P_0^{(\alpha-1)}$  est la même pour toutes les expériences.
- 5 - Compléter le code python disponible sur Cahier de prépa pour traiter graphiquement les données expérimentales afin d'en déduire que la réaction admet effectivement un ordre et pour déterminer une valeur approchée de cet ordre.
- 6 - Quelle est l'unité de la constante de vitesse ?

## 5 CCS1 : Réaction des ions Fe(+III) sur les ions Sn(+II)

On cherche à étudier la cinétique d'une réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  à la température  $T = 25^\circ\text{C}$ . On pose  $\nu = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta$  la vitesse de réaction.

1. Dans un premier temps, on met les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en grande quantité. On constate que le temps de demi-réaction  $\tau$  est indépendant de la concentration initiale des ions  $\text{Sn}^{2+}$ . En déduire  $\beta$ .
2. On se place maintenant dans les conditions stœchiométriques. Cette fois, le temps de demi-réaction dépend de  $c_0$  la concentration initiale en ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - a) Exprimer  $\tau$  en fonction de  $k$ ,  $\alpha$  et  $c_0$
  - b) On remarque que  $\tau$  est divisé par 4 lorsque  $c_0$  est multiplié par 2. En déduire  $\alpha$ .
3. On donne  $k_2$  à la température  $T_2$ ,  $k_3$  à la température  $T_3$ . Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

## 6 Exercice « académique » CCINP : Production d'aluminium par électrolyse de l'alumine

L'aluminium peut être produit par électrolyse de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les deux électrodes sont en carbone, la tension d'électrolyse vaut  $U = 4,2\text{ V}$  et le courant est  $I = 350\,000\text{ A}$ . Du  $\text{CO}_2$  gazeux se forme à l'une des électrodes au cours de l'électrolyse. Le bain d'électrolyse est une solution non aqueuse dans laquelle se dissout l'alumine et qui ne joue aucun rôle dans les réactions.

*Données :* masses molaires  $M_{\text{O}} = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Al}} = 27,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1 - D'après la position de l'aluminium dans la classification périodique, quel est l'ion d'aluminium préférentiellement formé ?
- 2 - Déterminer le nombre d'oxydation de Al dans l'alumine. Déduire des nombres d'oxydation les ions issus de l'alumine lorsqu'elle se dissout dans le bain d'électrolyse.
- 3 - Faire un schéma de l'électrolyse. Quelles réactions ont lieu aux électrodes ? En déduire l'équation bilan.
- 4 - Dessiner l'allure du diagramme intensité-potentiel et placer  $I$  et  $U$ . Augmenter  $U$  permet-il de produire davantage d'aluminium ? de le produire plus rapidement ?
- 5 - Quelle est la masse d'aluminium produite pour une tonne d'alumine ? Combien de temps cela nécessite-t-il ?

## 7 CCS1 : Protection de l'aluminium

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium III (l'alumine) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse. Pour réaliser cette opération, on immerge la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable dans une solution concentrée d'acide sulfurique, puis on applique entre les deux électrodes une différence de potentiel suffisante pour maintenir un courant de  $1\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . On observe alors une épaisseur d'oxyde  $6,5\ \mu\text{m}$  au bout de 30 minutes.

On donne la masse molaire et la masse volumique de l'alumine :  $102\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $3,95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

On rappelle que  $1\text{ faraday} = 96\,500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1- Donner la formule chimique de l'alumine et l'équation bilan de l'oxydation.
- 2- Ecrire les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse et déterminer l'épaisseur d'oxyde que l'on peut théoriquement obtenir en 30 minutes. Discuter les éventuels écarts avec les résultats expérimentaux.
- 3- Calculer le volume molaire de l'alumine et commenter, sachant que le volume molaire de l'aluminium est de  $9,98\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 4- La couche d'alumine est poreuse. Quel avantage et quel inconvénient cela présente-t-il ?

## 8 CCS2 : Autour du Cobalt

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

On considère ensuite un second bécher contenant  $100 \text{ cm}^3$  de solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ) 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 ( $\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$ ). 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 ( $\text{K}^+, \text{Br}^-$ ) ?

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  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$ .

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  $\text{Ag}_{(s)}$  et  $\text{Co}_{(s)}$  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  $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$  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  $\text{Co}^{2+}$  dans le bécher ?

8) Déterminer le produit de solubilité de  $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ .

### Données :

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

## 9 Exercice « académique » CCINP : Production de manganèse par électrolyse

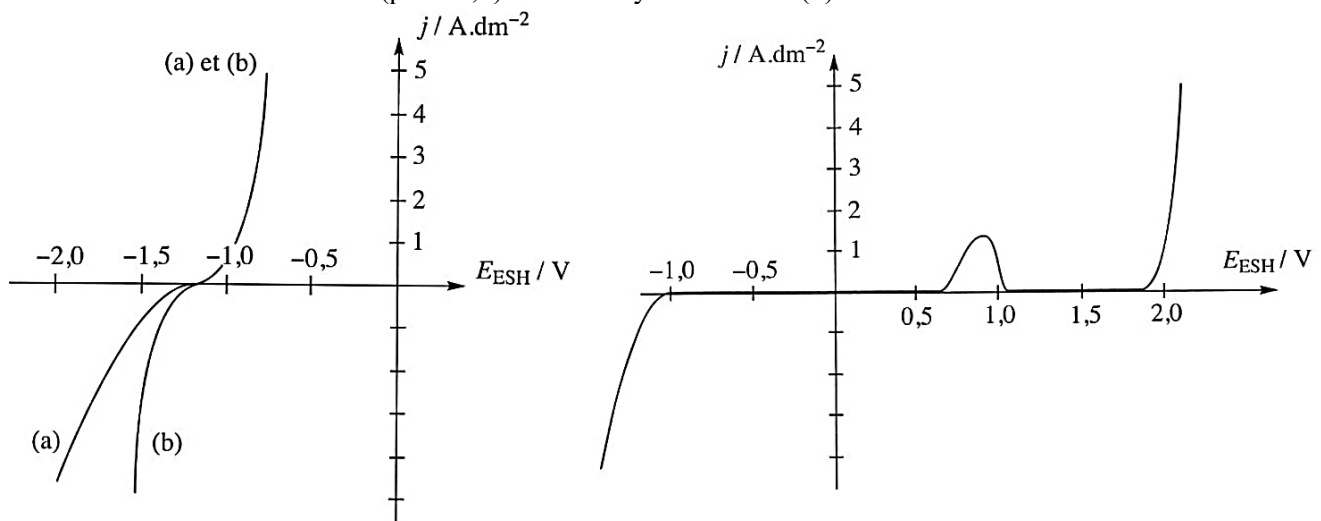
Données à 298 K :

Couple	Mn <sup>2+</sup> /Mn(s)	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (g)	PbO <sub>2</sub> (s)/Pb(s)	O <sub>2</sub> (g)/H <sub>2</sub> O(l)
E° (V)	-1,17	0,00	0,63	1,23

Masse molaire de Mn : 55 g.mol<sup>-1</sup> ; 1 faraday = 96 500 C.

L'électrolyseur possède la structure suivante. Les deux compartiments sont séparés par un diaphragme, l'anode est un alliage à base de plomb que l'on assimile à une électrode en plomb. Elle plonge dans une solution (appelée solution A) de sulfate de manganèse acidifié (pH = 1,0). La cathode est en acier ; le manganèse qui s'y dépose est enlevé par martelage ; on peut donc considérer que cette électrode est en manganèse. Elle plonge dans une solution (appelée solution B) de sulfate de manganèse ajustée à pH = 6,0 par une solution de sulfate d'ammonium. On considère que les ions sulfate et les ions ammonium sont, dans ces conditions, indifférents aux échanges électroniques. Les deux figures suivantes décrivent les courbes intensité-potentiel mesurées aux électrodes, avec en ordonnée  $j$ , la densité surfacique de courant et en abscisse  $E_{ESH}$ , le potentiel de l'électrode de travail dont la valeur est rapportée à l'électrode standard à hydrogène.

Pour la figure suivante, l'électrode est en manganèse. L'étude (a) a été faite pour un électrolyte constitué par la solution de sulfate d'ammonium (pH = 6,0). L'électrolyte de l'étude (b) est la solution B.



Industriellement, la densité de courant est de 3 A.dm<sup>-2</sup>. La chute ohmique de tension aux bornes des électrodes est de 800 mV

- 1- Commenter ces courbes et décrire le fonctionnement de l'électrolyseur.
- 2- Evaluer la tension à appliquer aux bornes de la cellule. Donner la valeur des surtensions anodique et cathodique (les ions Mn<sup>2+</sup> sont à la concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> dans la solution B, la pression en dioxygène est prise égale à 1 bar)
- 3- Tout courant qui traverse la cathode contribue-t-il à l'obtention de manganèse ? En fait, le rendement n'est que de 5/6.
- 4- La surface d'une électrode est de 2 m<sup>2</sup> et l'installation comporte 50 cellules identiques disposées en parallèles ; déterminer la production journalière de manganèse, exprimée en kg.
- 5- Quelle est l'énergie dépensée par kg de manganèse obtenu ?

## 10 Exercice « académique » CCINP : Corrosion différentielle et Statue de la Liberté

On réalise une pile de mesure constituée de la façon suivante : deux béchers identiques (1) et (2), reliés par un pont salin, contiennent chacun une même solution de chlorure de sodium à 3% en masse, de pH égal à 7 ; dans chaque bécher est plongée une lame de fer et les deux lames sont reliées par un voltmètre haute impédance ; dans le bécher (1), on fait barboter du dioxygène sous une pression de 1 bar.

On constate alors l'apparition d'une *fém* d'environ 1 V aux bornes de la pile, le pôle positif étant la lame de fer plongée dans le bécher (1) ; si l'on cesse de faire barboter le dioxygène, la *fém* diminue puis s'annule.

A1- Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation de fonctionnement, sens du courant dans le circuit électrique extérieur et transfert de charges en solution.

A2- Tracer schématiquement les courbes intensité-potential permettant de comprendre le fonctionnement, puis expliquer la valeur de la *fém* mesurée. Faire figurer le courant de court-circuit sur les courbes précédentes. On considèrera  $[Fe^{2+}] = 1.10^{-6} mol/L$ .

Dans un bécher contenant la solution à 3% en masse de chlorure de sodium, on introduit deux lames, une de fer et une de cuivre qui sont reliées par le voltmètre.

On constate l'existence d'une différence de potentiel d'environ 0,20 V, la lame de cuivre étant le pôle positif de la pile. Si on met la pile en court-circuit, le milieu devient basique au voisinage de la lame de cuivre.

B1- Comment peut-on mettre facilement en évidence le passage en milieu basique de la solution ?

B2- Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation de fonctionnement, sens du courant dans le circuit électrique extérieur et transfert de charges en solution.

B3- La Statue de la Liberté fut offerte par la France aux Etats-Unis pour célébrer l'amitié entre les deux pays et le centenaire de l'indépendance du pays en 1886. Le sculpteur Auguste Bartholdi, sélectionné pour suivre ce projet, choisit l'ingénieur Gustave Eiffel pour se charger de la structure interne d'une telle statue en cuivre (réalisation du pylône métallique massif qui soutient la statue, du squelette secondaire interne en fer qui permet à la « peau » en cuivre de la statue de tenir d'elle-même en position verticale).

Donner une interprétation de la corrosion de la charpente de la Statue de la Liberté, sachant que la pluie et les embruns peuvent pénétrer à l'intérieur. Comment limiter cette corrosion ?



- Données :
- Potentiels standard à 25 °C :  $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)} : -0,44 V$  ;  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)} : 1,23 V$  ;  $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)} : 0,34 V$
  - Surtension cathodique de  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  sur fer :  $-0,5 V$  environ
  - $(RT/\mathcal{F}) \cdot \ln(X) = 0,06 \cdot \log(X)$  à 25 °C.

## Rapports

### **CCINP, CCS & CCMP**

Cf TD1

### **X**

#### *Cinétique chimique*

La cinétique formelle n'est pas bien maîtrisée. L'expression même de la vitesse pose problème tout comme l'expression de la concentration en fonction du temps pour un ordre 0, 1 ou 2. Les techniques d'intégration par séparation des variables sont parfois mal maîtrisées. Le travail en phase gaz peut aussi être une source de soucis (notamment si l'expérience fait intervenir la densité). Enfin, le candidat peut peiner à expliquer clairement le rôle d'un catalyseur.

#### *Réactions d'oxydoréduction & Electrochimie*

L'analyse de courbes intensité-potentiel a posé encore plus de problèmes cette année, cela a été ainsi abordé de façon très hétérogène selon les candidats. Beaucoup de confusions ont été notées en premier lieu pour identifier les réactions se produisant au niveau des vagues anodiques et cathodiques. 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.

Les paramètres régissant l'intensité du courant limite de diffusion comme 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.