

Thèmes et cinétique réaction en sol. aqueuse

Corrigé

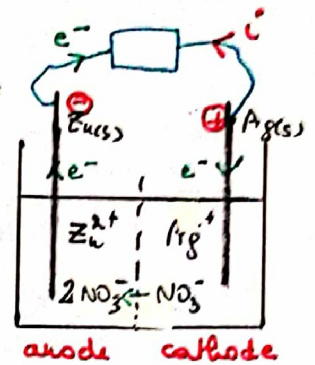
Exercice 1

1. Schéma ci-contre

Pour le sens du courant: en regardant les E° données plus bas, on voit que $E_{Ag^+/Ag} > E_{Zn^{2+}/Zn}$. On en déduit que l'anode est à gauche, la cathode à droite.

À l'anode: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ | Eq-bilan:

À la cathode: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$ | $Zn(s) + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag(s)$



$$2. \mathcal{E} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log c = 0,74V$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + 0,03 \log c = -0,79V$$

d'où $\mathcal{E} = 1,53V$

3. Lorsque la pile ne débite plus, le système est à l'équilibre: $K^\circ = Q_{eq} = \frac{[Zn^{2+}] \cdot c^\circ}{[Ag^+]^2}$

	$Zn(s)$	Ag^+	Zn^{2+}	$Ag(s)$
ED	—	0,1	0,1	—
EF	—	0,1-25v	0,1+5v	—

Δ : on peut faire ici un bilan en concentration car les 2 compartiments ont le même volume; si ce n'était pas le cas, il faudrait faire le T.A en moles

Calcul de K° : $\log K^\circ = \frac{2}{0,06} (E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) = 52 \quad K^\circ = 10^{52} \gg 1!$

On a donc: $10^{52} = \frac{(0,1+5v) \cdot c^\circ}{(0,1-25v)^2}$; c'est une eq du 2nd degré, mais avec $K^\circ \gg 1$, on peut faire une approx: réaction quasi-totale, $5v \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; soit $\mathcal{E} = 0,1-25v$

Alors $10^{52} = \frac{0,15 \cdot c^\circ}{\mathcal{E}^2} \Leftrightarrow \mathcal{E} = (0,15 \cdot c^\circ)^{1/2} \cdot 10^{-26} = 3,9 \cdot 10^{-27} \text{ mol.L}^{-1} !!$

On fait donc, avec un volume de 1L, $n_{Ag^+} < 1$ molécule... cela n'a pas de sens physique; on en déduit donc: $[Zn^{2+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ $[Ag^+] = 0$

charge totale débitée: $Q = n \cdot F \cdot \mathcal{E} = n \cdot F \cdot 5v \cdot V$ avec $n = 2$ $AN: Q = 9650 C$

Exercice 2

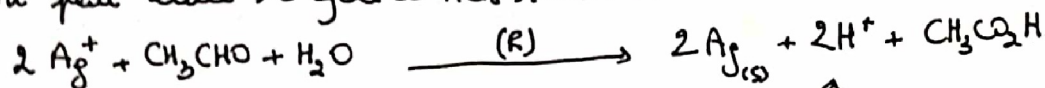
1. Demi-équations électrochimiques: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (α) E_1°
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$ (β) E_2°

On en déduit: $2\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag(s)} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+$ (R)

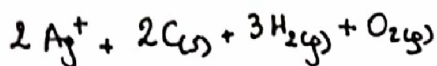
2. Représentation conventionnelle: $\text{Pt(s)} | \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H(aq)}, \text{CH}_3\text{CHO(aq)} || \text{Ag}^+, \text{NO}_3^- | \text{Ag(s)}$

Rp: on représente en général le couple à l'anode (où se trouve l'espèce qui va être oxydée) à gauche et le couple à la cathode à droite.

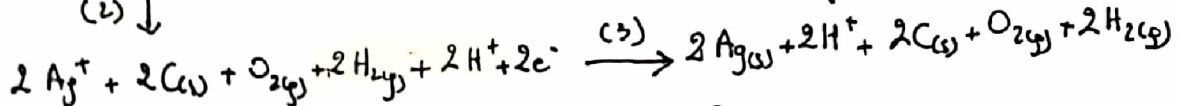
3. On peut écrire le cycle de Hess suivant:



(1) ↓



(2) ↓



(4) ↑

Donc par la loi de Hess, appliquée à $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

$$= (-\Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O})) + (2F E_3^\circ) + (-2F E_2^\circ) + (\Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}))$$

(A.N.: $\Delta_r G^\circ = -173,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Rp: $E_3^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ (3) = 2(β) (2) = -(γ) avec (γ): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{(g)}$

D'autre part: $\Delta_r G^\circ = -2F E^\circ = -2F(E_2^\circ - E_1^\circ)$

On en déduit: $E_1^\circ = E_3^\circ + \frac{1}{2F} (\Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}))$

A.N.: $E_1^\circ = -0,10 \text{ V}$

Exercice 3

1. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$ donc $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{c}{c^\circ}$

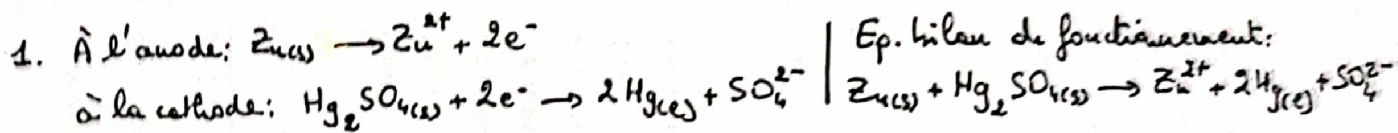
2. $E = E_{(2)} - E_{(1)} = (E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_{(2)}}{c^\circ}) - (E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_{(1)}}{c^\circ})$
 $= 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_{(2)}}{[\text{Ag}^+]_{(1)}}$

On: $[\text{Ag}^+]_{(2)} = c$

Dans (1): il y a formation de AgCl(s) : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ $K_s = \frac{1}{K_s}$
 $E' = \frac{c}{c - (c - E')}$

$[\text{Ag}^+]_{(1)} = E' = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s}{c - (c - E')} \approx \frac{K_s}{c}$ | On en déduit: $E = 0,06 \log \frac{c}{K_s}$
 soit $E = 0,06(pK_s - 2pc) \Rightarrow pK_s = 3,6$

Exercice 4



2. $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ(A_i)$ A.N.: $\Delta_r G^\circ = -266 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 298 K)

ou $\Delta_r G^\circ = -2F E^\circ$ on en déduit donc $E^\circ = +1,38 \text{ V}$ (à 298 K)

3. $\Delta_r S^\circ = 2F \frac{dE^\circ}{dT}$ par régression linéaire sur les données du tableau
 ou mesure: $\frac{dE^\circ}{dT} = -1,1 \cdot 10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$

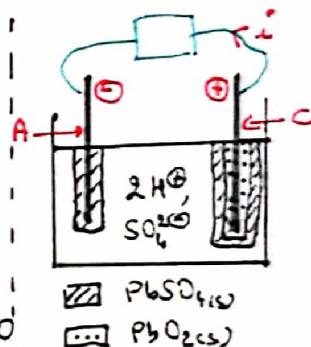
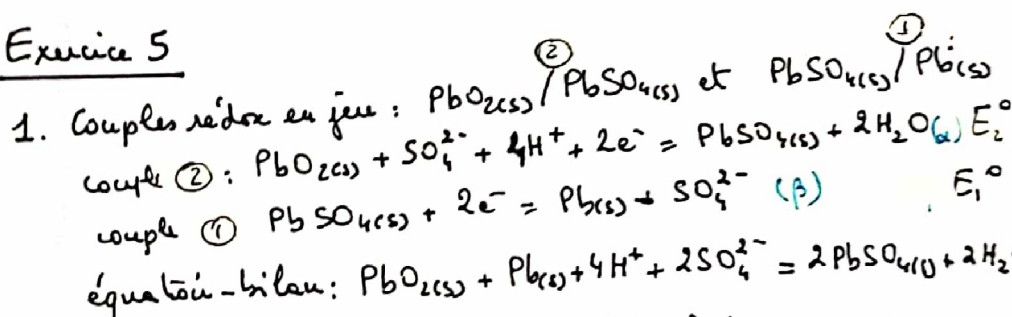
on en déduit $\Delta_r S^\circ = -212,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

• $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = 2F \left(T \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right)$ A.N.: $\Delta_r H^\circ = -337,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

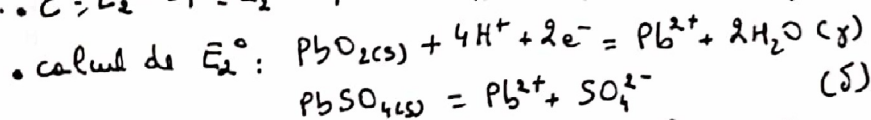
Rq: Pour l'A.N. de $\Delta_r H^\circ$ j'ai pris la valeur de E° à $30^\circ\text{C} = 303 \text{ K}$

- ne pas oublier de mettre T en K
- ne pas prendre la valeur trouvée à 298 K qui n'est pas très cohérente avec celles du tableau. En revanche on peut prendre n'importe quelle valeur du tableau.

Exercice 5



2. $E = E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ$ car $a_{H^+} = 1$ (pH 20) et $a_{SO_4^{2-}} = 1$

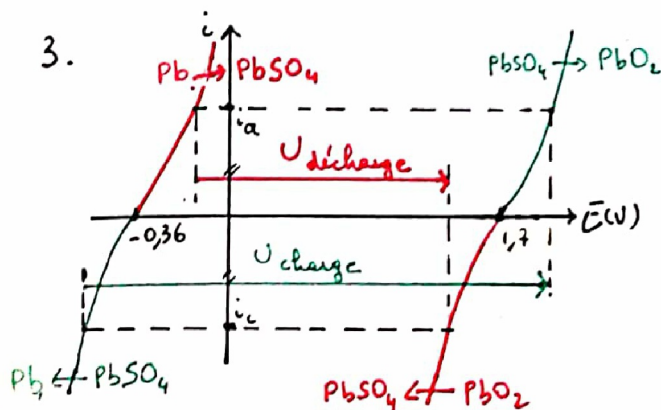


(α) = (γ) - (δ) d'où $\Delta_r G^\circ_\alpha = \Delta_r G^\circ_\gamma - \Delta_r G^\circ_\delta$

$\Leftrightarrow -2F E_2^\circ = -2F E^\circ(PbO_2 / Pb^{2+}) + RT \ln K_s$

$\Leftrightarrow E_2^\circ = E^\circ(PbO_2 / Pb^{2+}) + 0,03 \text{ p}K_s = 1,70 \text{ V}$

• calcul de E_1° : par un raisonnement analogue: $E_1^\circ = E^\circ(Pb^{2+} / Pb) - 0,03 \text{ p}K_s = -0,36 \text{ V}$
 ⇒ on en déduit: $E = 2,06 \text{ V}$



4. Sur les courbes $i-E$:

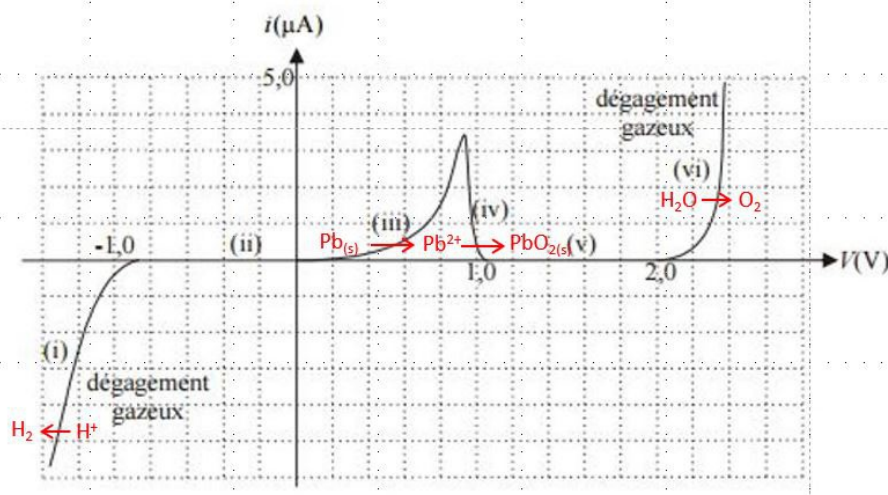
• en rouge, les branches mises en jeu à la décharge (cf spontanée) → on voit que $U_{\text{décharge}} < E$

• en vert, les branches mises en jeu à la charge (cf forcée) → on voit que $U_{\text{charge}} > E$

⇒ $U_{\text{charge}} > U_{\text{décharge}}$

Exercice 6

1.



- partie (i): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ partie (iii): $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ partie (vi): $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$
 partie (iv): $Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^-$

2. partie (ii): pas de réaction redox possible

partie (v): phénomène de **passivation**: on devrait continuer à avoir l'oxydation de Pb en Pb^{2+} , puis $PbO_{2(s)}$, mais $PbO_{2(s)}$ se dépose sur l'électrode de Pb et forme une couche isolante électriquement, empêchant le transfert d'e⁻.

3. Une anode en Pb sera donc "passivée", i.e. protégée par une couche de $PbO_{2(s)}$.
 On pourra donc y observer uniquement l'oxydation de H_2O en O_2 , avec une surtension importante ($\sim 0,8V$) et sera moins chère qu'une anode en Pt.

Exercice 7

1. Réaction spontanée: $Cu(s) + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag(s)$

$$\log K^0 = \frac{1}{0,03} (E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0) = 15,3$$

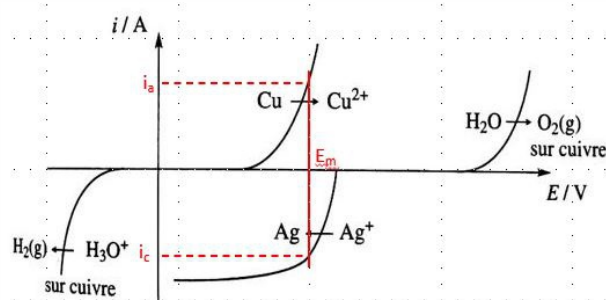
$$K^0 = 10^{15,3} \gg 1 \quad \text{Réaction totale}$$

3. À l'anode: à E_A : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
 mais aussi: $Pb(s) \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

À la cathode: à E_C : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

4. À l'anode (Cu impur), $Cu(s)$ et $Pb(s)$ sont oxydés. Mais à la cathode, seul Cu^{2+} est réduit à E_C : Pb^{2+} reste en solution.
 $\Rightarrow$ seul $Cu(s)$ se dépose à la cathode, on a ainsi du $Cu(s)$ très pur.

2. On cherche le potentiel mixte: $E_{\text{tel que}} E_A = E_C$ et $i_a = -i_c$:



On voit qu'on trouve un potentiel mixte avec $i (= i_a = -i_c)$ élevé $\Rightarrow$ la réaction est rapide