
Sujets redox 2023

CCINP , PC , 2023

II.3 – Electrolyse permettant d'obtenir l'or métallique

L'étape suivante consiste à réduire le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$ du filtrat aqueux précédemment obtenu par électrolyse afin de former l'or métallique brut. Elle est réalisée à $\text{pH} = 14$ en appliquant une tension de 1,7 V avec une intensité de courant correspondante de 20 mA. La cathode est en laine d'acier (filaments fins d'acier) tandis que l'anode est en plomb.

1.Représenter un schéma légendé du dispositif permettant de réaliser l'électrolyse, en précisant le sens de circulation des électrons et les polarités des électrodes.

2.Ecrire toutes les réactions pouvant se produire à chaque

3.A l'aide d'un tracé des courbes courant-potentiel, préciser la réaction électrochimique se déroulant à chaque électrode et justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse. On prendra en compte le fait que les potentiels standards sont donnés à $\text{pH} = 0$.

4.Préciser l'intérêt de l'utilisation, à la cathode, de laine d'acier comparativement à une plaque d'acier. Justifier le choix du plomb à l'anode plutôt que l'acier pour cette électrolyse.

5.Estimer la durée de l'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt de 1,0 g d'or en estimant le rendement de cette électrolyse à 90%.

Potentiels standard à $\text{pH} = 0$ (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})/\text{Au}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
E° (V)	0,00	- 0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ sur plomb	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ sur acier
η (V)	+ 0,6	+ 1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ sur plomb	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ sur acier
η (V)	- 0,9	- 0,4

Mines Ponts , PC
Fonctionnement d'une batterie à flux rédox à base de vanadium

Deux compartiments, reliés électriquement par une membrane semi-perméable, sont considérés, contenant d'un côté $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, et de l'autre $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Les électrodes sont dans les deux cas en carbone et les courbes intensité potentiel (i - E) ont été enregistrées dans chacun des compartiments au cours d'une charge de la batterie (Figure 4).

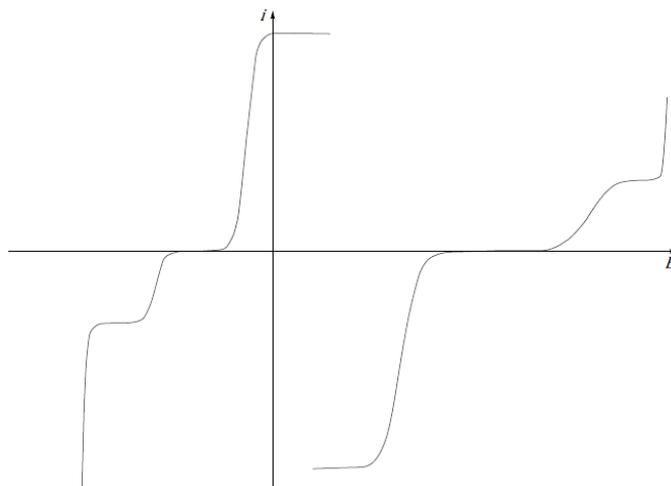


Figure 4. Courbes ($i-E$) acquises dans chacun des deux compartiments au cours d'une charge de la batterie.

Q11- Schématiser et annoter le montage expérimental permettant d'obtenir de telles courbes.

Q12- Recopier les courbes de la Figure 4 en indiquant les différentes réactions d'oxydo-réductions qui peuvent se dérouler. Justifier la présence ou l'absence de paliers. Identifier l'anode et la cathode en mode pile.

Q13- D'après les graphes (Figure 4), que peut-on dire sur la cinétique des couples du vanadium ?

Q14- Dans le cas où la batterie fonctionne en mode charge, faire apparaître un exemple de tension et de courant aux bornes du montage. Préciser les évolutions qualitatives des courbes ($i-E$) avec le temps (des schémas pourront utilement étayer le propos).

Une des analyses usuelles pour suivre l'évolution du fonctionnement d'une batterie est la chronopotentiométrie, où le système est soumis à des cycles de charges/décharges. Durant chaque cycle, le courant est maintenu constant (il sera dans notre cas le même, en valeur absolue, entre charges et décharges). S'il est suffisamment faible, le comportement des couples rédox suit à chaque instant la relation de Nernst. Si les pertes sont négligeables, la Figure 5 donne un exemple pour une charge et une décharge.

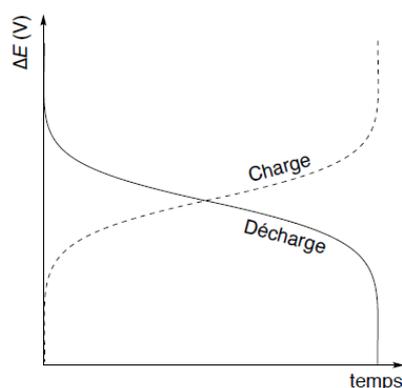


Figure 5. Courbes chronopotentiométriques pour une charge et une décharge.

Q15- En assimilant les réactions d'oxydo-réductions dans les deux compartiments à de simples transferts monoélectroniques (donc à des réactions élémentaires), exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction du courant appliqué, du temps écoulé et du volume du compartiment. On précisera si l'on est dans le cadre d'une charge ou d'une décharge. Les concentrations initiales en réactifs seront notées C_0 (les produits sont supposés absents à l'état initial).

Q16- En déduire une relation entre la tension appliquée, les potentiels standard, le courant appliqué, le temps écoulé et C_0 . Confirmer les tendances de la Figure 5.

Utilisation des batteries Li-ion

Ce sujet aborde quelques éléments liés à l'utilisation des batteries lithium-ion. À partir d'une première étude chimique et thermodynamique sur un accumulateur en fonctionnement, on s'intéresse à la diffusion thermique dans une batterie composée d'un ensemble d'accumulateurs. Enfin, une dernière partie aborde l'utilisation de panneaux solaires comme source d'énergie. Les trois parties sont largement indépendantes.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

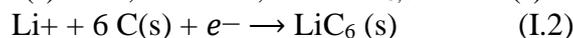
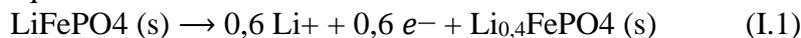
Un formulaire et certaines valeurs numériques sont regroupés en fin d'énoncé.

I Étude d'un accumulateur Li-ion

Figure 1 Accumulateur Li-ion de type 18650

I.A – Accumulateur lithium fer phosphate

Les batteries Li-ion LiFePO₄/C ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb. Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate (LiFePO₄) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode LiFePO₄ ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li⁺ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :



Q 1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.

Q 2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.

Q 3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 mA·h.

Q 4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45,5$ g. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

I.B – Courbe galvanostatique

Des courbes densité de courant-potentiel, comme celle simplifiée proposée en figure 2, permettent de mieux connaître les limites de l'électrode employée. Le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) dont le domaine d'inertie électrochimique est compris entre les potentiels $EEPC,1 = -3,0$ V et $EEPC,2 = 2,1$ V. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potentiel utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple Li⁺/Li(s).

Q 5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potentiel.

Q 6. Attribuer à la portion (a) de la courbe la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire en s'appuyant notamment sur les données numériques.

La diminution de courant sur la portion (b) est attribuée à un phénomène de passivation à la surface de l'électrode accompagné d'une transition de phase.

Q 7. Proposer une explication de l'augmentation brutale de la densité de courant sur la portion (c) de la courbe.

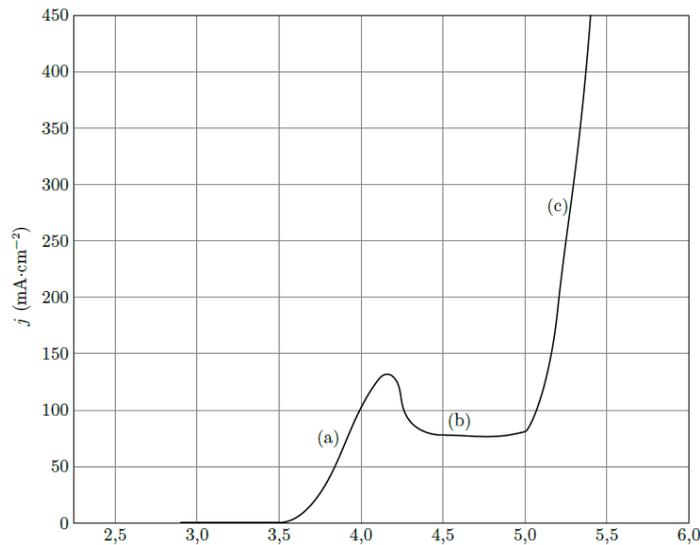


Figure 2 Courbe densité de courant-potential simplifiée d'une électrode de $\text{LiFePO}_4(\text{s})$, le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li^+ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Q 8. Tracer l'allure de la branche de réduction du couple $\text{Li}^+/\text{LiC}_6(\text{s})$ pour une électrode en graphite plongeant dans de l'EPC avec une concentration en ions Li^+ de $C_0 = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

I.C – Échauffement d'un accumulateur

I.C.1) Thermodynamique physique

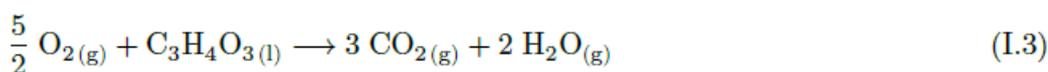
Depuis l'utilisation de ces batteries Li-ion, plusieurs cas d'explosion ont été recensés que ce soit pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les véhicules. Des courts-circuits au sein de l'accumulateur ont souvent été incriminés. En 2011, des chercheurs Taïwanais ont montré que lorsque la température dépasse 100°C , les accumulateurs Li-ion peuvent exploser et induire localement une élévation de température de 900°C .

Q 9. Estimer le temps de décharge d'une batterie Li-ion mise en court-circuit dont la résistance interne est $r = 7,7 \text{ m}\Omega$, la tension à vide $U = 3,7 \text{ V}$ et la capacité spécifique $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Q 10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

I.C.2) Influence de l'électrolyte

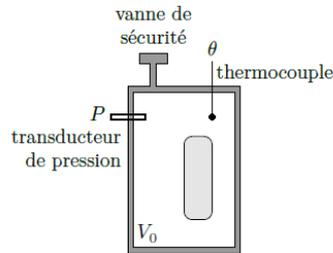
Ces chercheurs ont constaté que l'explosion d'une batterie Li-ion peut survenir même pour un accumulateur déchargé. Parmi les réactions intervenant dans les explosions de batteries Li-ion, la combustion de l'acide pyruvique ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{l})$), utilisé comme électrolyte, joue un rôle important dans l'élévation de température. Sa réaction de combustion est modélisée par l'équation



Q 11. Justifier que l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_2(\text{g})$ est nulle.

Q 12. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K . Commenter son signe.

Afin d'évaluer les risques lors d'une surchauffe d'une batterie Li-ion, un accumulateur de type 18650 initialement à la température $T_i = 298 \text{ K}$ sous une pression $P_i = 1,0 \text{ bar}$ est placé dans un calorimètre en acier fermé hermétiquement de volume $V_0 = 150 \text{ mL}$ (figure 3). Le système est équipé d'une mesure en temps réel de la température et de la pression malgré l'explosion. Cette batterie est chauffée progressivement jusqu'à $\theta_0 = 129^\circ\text{C}$, température à partir de laquelle l'explosion de la batterie commence. Dans toute l'étude, on suppose que la capacité thermique du calorimètre est négligeable et que le volume occupé par la batterie est négligeable devant l'espace libre disponible. En outre, on considère les gaz comme parfaits



Q 13. Déterminer, compte tenu de l'évolution de la température observée (figure 4), si le calorimètre est parfaitement calorifugé.

Q 14. En estimant le temps caractéristique de retour à la température ambiante, justifier que la transformation du contenu du calorimètre liée à l'explosion peut être assimilée à une transformation adiabatique.

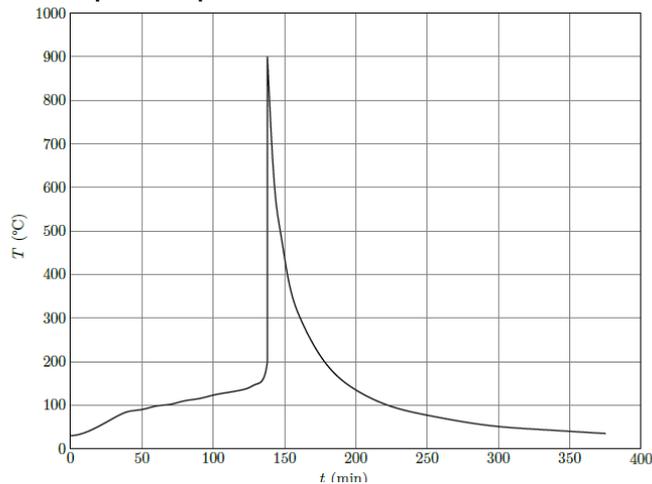


Figure 4 Profil de température d'une batterie chauffée dans un calorimètre, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

On suppose notamment que

- la contribution des gaz enfermés dans l'enceinte est négligeable en termes de bilan thermique ;
- l'énergie libérée lors de l'explosion correspond en bonne approximation à l'échange thermique isotherme à pression constante associé à la réaction (I.3) ;
- le dioxygène nécessaire à la réaction (I.3) est fourni en quantité juste suffisante par une décomposition interne de l'accumulateur.

Q 15. En utilisant la figure 4, estimer la quantité de matière d'acide pyruvique mise en jeu lors de l'explosion.

Q 16. Déterminer la quantité de matière d'acide pyruvique $n_{C_3H_4O_3,lim}$ conduisant à la pression $p_{lim} = 75\text{bar}$ dans le calorimètre.

Q 17. Sachant que le calorimètre utilisé peut résister à une pression de 75 bar, conclure quant à l'intérêt d'un des éléments constitutifs du calorimètre schématisé sur la figure 3.

I.D – Emballément thermique

On suppose que la réaction de combustion de l'électrolyte (I.3) suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide pyruvique $C_3H_4O_3$. On considère que les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques dans un volume V constant. On note $\alpha_{diss}(t)$ le taux d'avancement de la réaction comme rapport de la quantité de matière en acide pyruvique consommé par la quantité de matière initiale, notée n_0 .

Q 18. Exprimer la loi de vitesse donnant la vitesse de disparition de l'acide pyruvique en fonction de $\alpha_{diss}(t)$, n_0 , V et la constante de vitesse k .

Q 19. Rappeler la loi d'Arrhénius. Préciser l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Q 20. On considère une batterie de capacité thermique C , siège de la réaction (I.3) de combustion de l'électrolyte.

On décompose la transformation adiabatique entre t et $t+dt$ en une transformation chimique à température et pression constantes puis un échauffement isobare de la batterie. Exprimer la variation d'enthalpie lors de ces deux transformations infinitésimales. Montrer que l'évolution de température vérifie

$$\frac{dT}{dt} = \beta(1 - \alpha_{\text{diss}}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où β est une constante positive à exprimer en fonction des constantes et données du problème.

Q 21. Au regard de l'équation différentielle ci-dessus, justifier le terme d'*emballement thermique* lorsque l'avancement de la réaction est faible ($\alpha_{\text{diss}} \ll 1$).

Le dispositif expérimental décrit figure 3 permet de relever la température en fonction du temps notamment pour $\alpha_{\text{diss}}(t) \ll 1$. La figure 5 donne une représentation de $\ln dT/dt$ en fonction de $1/T$.

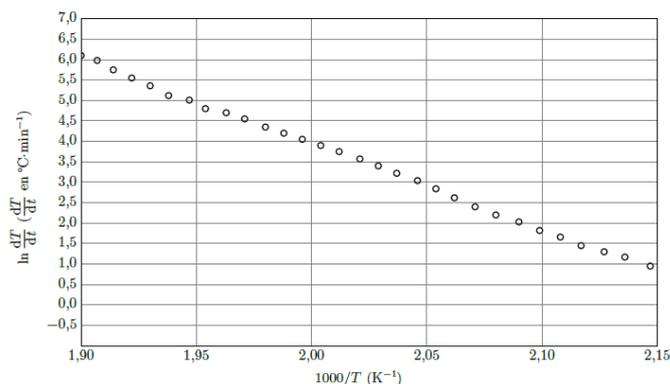


Figure 5 Tracé de $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1000/T$ pour une batterie Li-ion déchargée pendant son explosion, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

Q 22. En supposant que le modèle isobare reste valide, calculer l'énergie d'activation à l'aide de la courbe de la figure 5.

Grandeurs générales

— Masses molaires

	Li	Fe	P	C	O	H
M (g·mol ⁻¹)	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

— Potentiels standards

	Li ⁺ /Li _(s)	Li ⁺ /LiFePO _{4(s)}	Li ⁺ /LiC _{6(s)}
E° (V)	-3,0	0,6	-2,9

— Enthalpies standard de formation à 298 K

	C ₃ H ₄ O _{3(l)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-1165,30	-393,5	-241,8

— Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4$ C·mol⁻¹

— Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31$ J·K⁻¹·mol⁻¹

— Dans les conditions usuelles de température et de pression, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059$ V

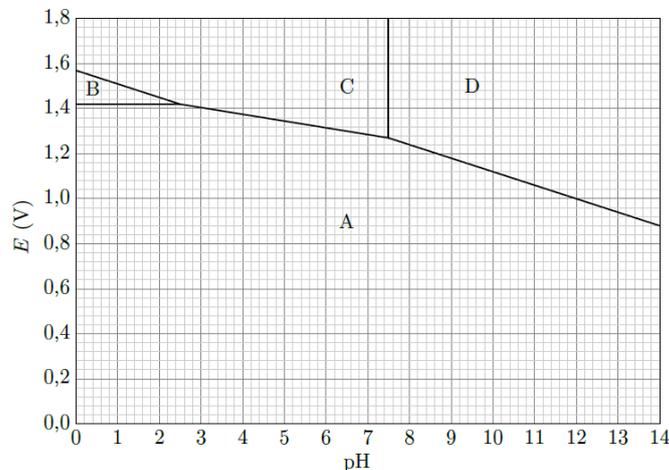
Centrale MP

Le chlorate de potassium, de formule KClO₃, est une substance blanche cristalline, utilisée comme agent oxydant, comme désinfectant ou comme explosif. La méthode d'obtention utilisée commence par l'électrolyse d'une solution de saumure (chlorure de sodium concentré), afin de préparer dans un premier temps du chlorate de sodium NaClO₃.

Q 45. D'après les potentiels standard des couples en présence, écrire les réactions prévisibles à l'anode et à la cathode.

Q 46. En réalité, on observe l'oxydation des ions chlorure à l'anode. Expliquer cette observation en appuyant votre réponse sur des courbes intensité-potential schématisées.

La figure 10 donne le diagramme potentiel-pH du chlore. Par convention, une frontière entre les domaines de deux espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations de ces deux espèces, tandis que la pression partielle d'une espèce gazeuse est prise égale à 1 bar sur une frontière. On note c_0 la concentration de tracé. Les espèces considérées sont $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$



Q 47. Identifier, en justifiant les réponses, les espèces correspondant aux domaines A, B, C et D.

Q 48. On donne $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Quelle est la valeur de la concentration de tracé c_0 utilisée pour ce diagramme ?

Q 49. Qu'arrive-t-il à l'espèce B quand on la met en solution pour $\text{pH} > 2,5$? Écrire la réaction correspondante pour $2,5 < \text{pH} < 7,5$ et pour $\text{pH} > 7,5$. Comment s'appelle cette réaction ?

Les ions chlorate ClO_3^- interviennent dans les couples $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$ et $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$. La figure 11 présente le diagramme potentiel-pH de ces couples superposé à celui du chlore.

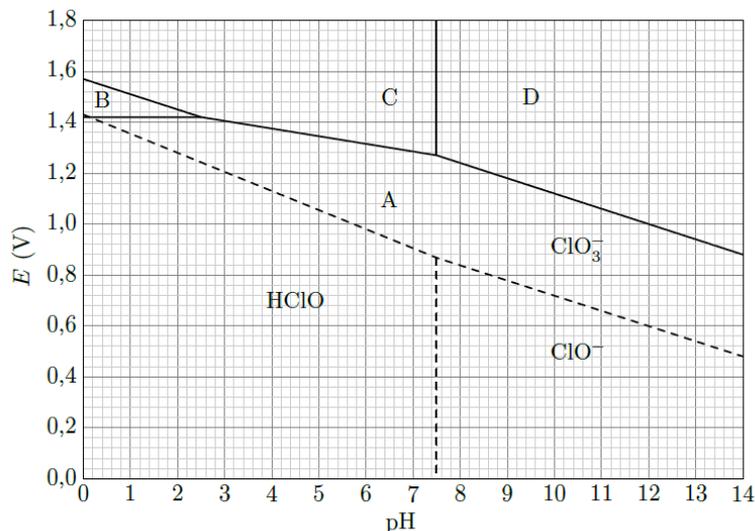
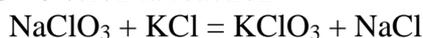


Figure 11

Q 50. Montrer que les ions ClO^- ne sont pas stables et se décomposent selon une réaction dont on écrira l'équation bilan et dont on calculera la constante d'équilibre.

Après évaporation et filtration, on obtient NaClO_3 cristallisé, que l'on fait réagir avec du chlorure de potassium, sous une température de 75°C selon la réaction



puis on refroidit à 10°C pour forcer la précipitation de KClO_3 .

On considère l'équilibre de précipitation $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq}) = \text{KClO}_3(\text{s})$.

Q 51. À partir des données thermodynamiques, justifier qu'un refroidissement favorise la précipitation de KClO_3 .

Q 52. Calculer la solubilité en gramme par litre de KClO_3 dans l'eau pure à $75\text{ }^\circ\text{C}$ et à $10\text{ }^\circ\text{C}$.

Élément	K	Cl	O
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	39,1	35,5	16

Couple	Na^+/Na	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Cl_2/Cl^-	ClO^-/Cl^-	$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$
E° potentiel redox standard à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (V)	-2,71	0,00	1,23	1,36	1,73	1,32

Composé	$\text{KClO}_3(\text{s})$	$\text{K}^+(\text{aq})$	$\text{ClO}_3^-(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-397,7	-252,4	-104,0
S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	143,1	102,5	162,3

CCINP, PSI

Apport en glucose, besoin énergétique du cycliste Les boissons dites isotoniques ont une composition particulière destinée à compléter les besoins des sportifs durant l'effort. Elles sont riches en sodium pour compenser les pertes par sudation et en glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$). Contrairement au saccharose et au fructose, ce sucre est immédiatement utilisable par l'organisme et permet aux muscles de fonctionner.

Combustion et consommation du glucose

Q4. Écrire la réaction de combustion d'une mole de glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ avec le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ qui libère du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ et de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Puis, déterminer la bonne valeur numérique de son enthalpie standard de réaction $\square_r H^\circ$ parmi celles proposées : \square 2 802 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; \square 594,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 594,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 2 802 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q5. Un cycliste développe lors d'une sortie d'une durée d'environ $\square t = 4$ heures une puissance moyenne $P_{\text{méca}} = 180$ W.

En considérant que son rendement musculaire \square vaut 25 %, exprimer en fonction de $\square_r H^\circ$, $P_{\text{méca}}$, $\square t$, \square et de la masse molaire du glucose M_{gluc} , la masse de glucose m_{gluc} qu'il doit consommer pour ne pas puiser dans ses réserves. Puis, déterminer la bonne valeur numérique parmi celles proposées : 40 g ; 120 g ; 670 g.

Dosage du glucose contenu dans une boisson isotonique La figure 2 correspond au diagramme E-pH de l'iode, tracé avec une concentration de chacune des espèces iodées de $10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur les frontières. Les espèces prises en compte sont I_2 , IO_3^- et I^- .

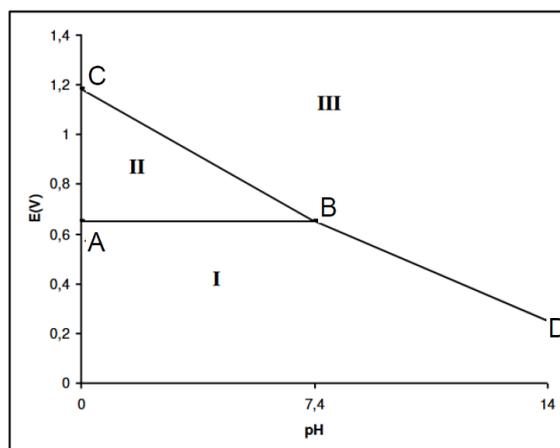


Figure 2 - Diagramme E-pH de l'iode

Q6. Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans chacune de ces espèces, puis associer un domaine à chacune de ces espèces.

Q7. En prenant à $T = 298 \text{ K}$, $\text{RTF ln}(x) = 0,06\log(x)$ en V, déterminer la pente du segment BD.

Le dosage du glucose dans une boisson isotonique est un dosage indirect. Le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ s'oxyde d'abord en ion gluconate $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ avec un excès d'ions iodate IO_3^- provenant d'un excès de diiode. Le surplus est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de potassium ($2\text{K}^+; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en utilisant l'empois d'amidon comme indicateur coloré.

Rappels $\text{I}_2(\text{aq})$ est de couleur jaune brunâtre et forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue intense. Les solutions de I^- et de IO_3^- sont incolores.

Mode opératoire Opération 1 : on verse un volume V_1 de solution de diiode de concentration connue C_1 dans un erlenmeyer.

Opération 2 : on ajoute quelques pastilles de soude, jusqu'à décoloration.

Opération 3 : on dilue la boisson isotonique exactement d'un facteur 10 en utilisant une fiole jaugée

On verse un volume V_2 de cette solution diluée dans l'erlenmeyer précédent. On laisse agir 20 minutes.

Opération 4 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution reprend alors une couleur jaune brunâtre.

Opération 5 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Opération 6 : on dose alors le contenu de l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de potassium ($2\text{K}^+; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue C_3 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par la décoloration de la solution.

Q8. Écrire la réaction chimique qui s'est produite lors de l'opération 2. Comment nomme-t-on ce type de réaction chimique ?

Q9. Pourquoi faut-il attendre 20 minutes lors de l'opération 3 ? Écrire la réaction chimique qui s'est produite lors de l'opération 3.

Q10. Écrire la réaction chimique qui s'est produite lors de l'opération 4.

Q11. Écrire la réaction chimique qui s'est produite lors de l'opération 6. Justifier qualitativement que cette réaction est quasi-totale.

Q12. En déduire la concentration C_0 en glucose de la boisson isotonique en fonction de C_1 , C_3 , V_1 , V_2 et de V_{eq} .

Q13. Quelle inégalité doivent vérifier les grandeurs C_1 , V_1 , C_0 et V_2 pour que ce dosage soit valide ?

Données	
Enthalpies standards de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -1274 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potentiels standards à 298 K : $E^\circ_{\text{ESH}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{ESH}}(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,68 \text{ V}$
Masses molaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Formules trigonométriques : $\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$ $\cos(a-b) = \cos a \cos b + \sin a \sin b$ $\sin(a+b) = \sin a \cos b + \cos a \sin b$ $\sin(a-b) = \sin a \cos b - \cos a \sin b$

Banque PT**Partie D : étude thermodynamique d'une pile (environ 15 % du barème)**

On considère deux solutions aqueuses :

- Une solution A contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} de concentrations égales et ayant pour valeurs $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution B acidifiée contenant des ions $Cr_2O_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} de concentrations égales chacune à $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$, le pH de cette solution étant égal à 0 (le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon).

On prendra $\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$

$R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

$E_1^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

$E_2^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

On prendra $\log 0,06 = -1$

On constitue à l'aide de ces solutions une pile grâce à un pont salin. On néglige toutes surtensions aux électrodes ainsi que le potentiel de jonction du pont salin. Chaque compartiment a un volume de 1 litre.

On réalise le circuit présenté sur la figure 3. La pile est insérée dans un circuit contenant une résistance et un interrupteur.

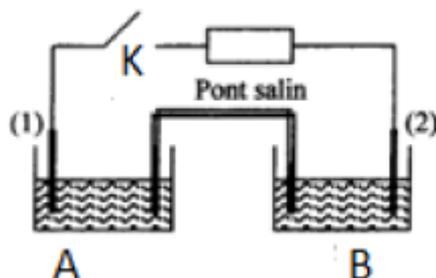


Figure 3

1. Quelle est la polarité de la pile ? Calculer sa force électromotrice.
2. On ferme l'interrupteur K. Donner l'équation de la réaction qui a lieu. Préciser l'anode et la cathode.
3. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction des potentiels standard. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction d'oxydoréduction.
4. Déterminer la concentration des différentes espèces présentes en quantité notable dans les solutions lorsque la pile est « usée ».

Partie E : étude d'une solution contenant du laiton dissous (environ 10 % du barème)

Les laitons sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant de 5 à 45 % en masse de zinc. En modifiant la teneur en zinc, on peut moduler les propriétés physiques des laitons (températures de changement d'état, conductivités thermiques et électriques, dureté...).

On se propose dans cette partie de déterminer le pourcentage massique en zinc d'un laiton.

On dispose de 5 mL d'une solution aqueuse dans laquelle ont été préalablement dissous 24 mg d'un laiton. Cette solution est étiquetée « laiton dissous ». Les ions cuivre Cu^{2+} forment un complexe coloré avec l'eau, de formule $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Le complexe $Zn(H_2O)_6^{2+}$ avec les ions Zn^{2+} est quant à lui incolore.

Donnée : $M_{Cu} = 64 \text{ g.mol}^{-1}$

On trace le spectre d'absorption des ions cuivre. On obtient le graphe de la figure 4 :

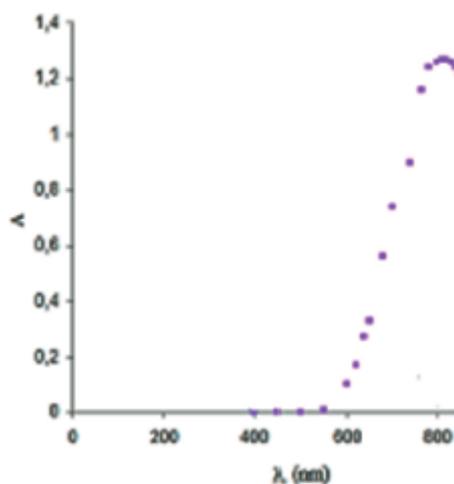


Figure 4

5. On décide de travailler à une longueur d'onde de 808 nm. Justifier ce choix.

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue, on réalise une série de mesures d'absorbance à différentes concentrations. On obtient le tableau de mesures suivant :

Tableau 3 :

$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
A	0,122	0,242	0,375	0,488	0,616	0,728	0,851	0,974	1,089	1,203

On trace alors le graphe $A = f(c)$ dont l'allure est donnée sur la figure 5.

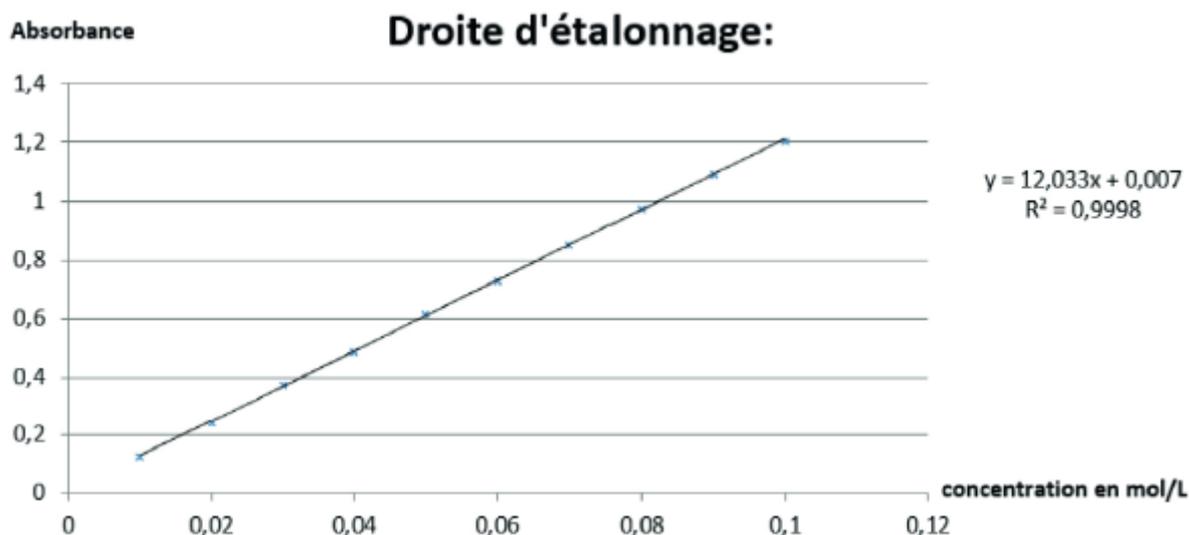


Figure 5

- Justifier l'allure de ce graphe à l'aide d'une loi que l'on précisera.
- Quelle grandeur caractéristique de l'ion cuivre peut-on déterminer à l'aide de ce graphe ? La calculer sachant que l'épaisseur de la cuve est de 1 cm.

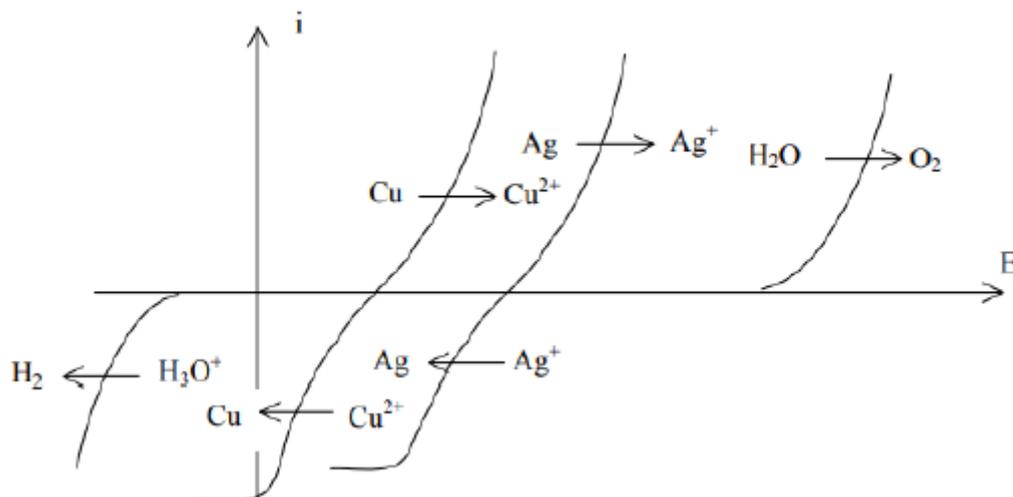
8. L'absorbance mesurée pour la solution de laiton est de 0,62. En déduire la concentration approximative de la solution en ions cuivre.
9. Quels sont les pourcentages massiques de cuivre et de zinc de ce laiton ? Conclure.

Partie F : étude électrochimique d'une réaction d'oxydoréduction (environ 15 % du barème)

Les courbes intensité-potentiel des couples Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag et de certains couples de l'eau sont représentées sur le diagramme ci-dessous. On donne les potentiels standard des couples métalliques :

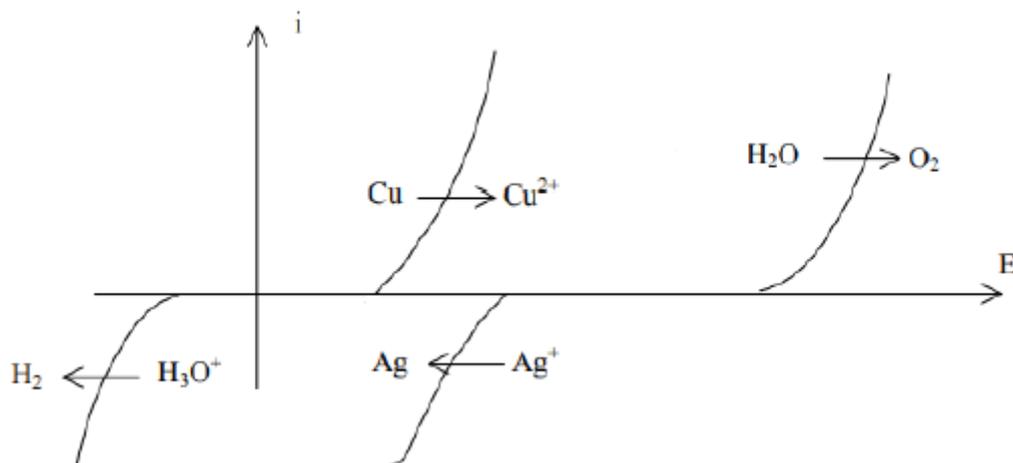
$$E_3^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$E_4^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$



10. Préciser la nature lent ou rapide des systèmes portés sur le graphe. Préciser également si le graphe ne permet pas de conclure.
11. Sur certaines courbes on observe un palier. A quoi correspond ce phénomène ?
12. Pourquoi les autres courbes ne présentent-elles pas ce palier ?

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$). Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.



13. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu.
14. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.
15. A l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente. Positionner, sur le graphique, le potentiel mixte associé à la réaction.