



BLAISE PASCAL  
PT 2024-2025

DM 6 – à rendre lundi 4 novembre

Correction

# Chimie PT 2023

## Autour des métaux de transition

Flasher ou cliquer  
pour accéder au rapport officiel  
sur le site de la banque PT.



### A - Étude cristallographique d'un composé du chrome

- 1 **Cours** Voir figure 1. Les sites octaédriques sont situés **au centre de la maille** et **au milieu de chaque arête** du cube. Les sites tétraédriques sont situés **au centre de chaque cube huitième** de la maille.

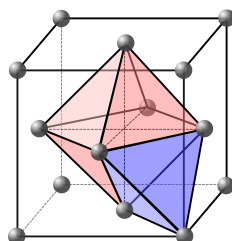


Figure 1 – Maille CFC et sites. Le site octaédrique central est représenté en rouge, un site tétraédrique en bleu.

- 2 **Cours** Les ions  $O^{2-}$  forment une maille CFC, donc dans une maille

$$N_{O^{2-}} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4.$$

- 3 **Cours** La maille comptant évidemment huit cubes huitièmes,

$$N_t = 8 \quad \text{d'où} \quad N_{Fe^{2+}} = 1.$$

Pour les sites octaédriques, on compte dans une maille

$$N_o = \underbrace{1}_{\text{centre}} + \underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} = 4 \quad \text{d'où} \quad N_{Cr^{3+}} = 2.$$

- 4 La formule de la chromite est donc  $FeCr_2O_4$ . Le cristal devant être électriquement neutre,

$$2 + 2t - 4 \times 2 = 0 \quad \text{d'où} \quad t = 3$$

On en déduit que l'ion chrome présent dans le cristal est  $Cr^{3+}$ .

- 5 **Cours** Raisonnons le long de l'arête d'une maille, sur laquelle coexistent deux « demi-ions »  $O^{2-}$  et un site octaédrique complet :

$$a = 2r(O^{2-}) + 2r_{o,\max} \quad \text{d'où} \quad r_{o,\max} = \frac{a}{2} - r(O^{2-}) = 70 \text{ pm}.$$

Raisonnons maintenant le long de la grande diagonale d'un cube huitième. On y compte deux « demi-ions »  $O^{2-}$  et un site tétraédrique complet, d'où

$$\frac{a}{2}\sqrt{3} = 2r(O^{2-}) + 2r_{t,\max} \quad \text{d'où} \quad r_{t,\max} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(O^{2-}) = 42 \text{ pm}$$

On a  $\sqrt{3} \simeq 1,732 \dots$  mais je trouve que l'énoncé aurait dû le rappeler.

Attention, l'énoncé indique que les ions  $O^{2-}$  ne sont pas en contact, il n'est donc pas possible de simplifier ces expressions davantage en reliant  $a$  et  $r(O^{2-})$ .

**6** **Difficile** La valeur trouvée est **cohérente concernant les ions chrome**, puisque  $r_{o,\max} > r(\text{Cr}^{3+})$ . Il y a en revanche une incohérence pour les ions fer, dont le rayon ionique est nettement supérieur à l'espace disponible dans un site tétraédrique. Il faut donc probablement **remettre en cause le modèle** de cristal ionique : en réalité, les liaisons impliquant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont pas complètement ioniques, mais partiellement ioniques et partiellement covalentes, si bien que les rayons « réels » dans le cristal sont plus faibles que les valeurs des rayons ioniques donnés.

*Il me semble difficile d'exiger des candidats de PT de savoir exactement quel aspect du modèle est douteux. Néanmoins ce genre de contradictions est relativement fréquent dans l'étude des cristaux ioniques et savoir que les problèmes viennent d'un modèle mal adapté à une réalité du cristal plus complexe n'est pas inutile.*

**7** **Classique** Notons  $m$  la masse individuelle d'un atome, liée à la masse molaire par  $m = M/\mathcal{N}_A$ . Ainsi,

$$\rho = \frac{m_{\text{Fe}} + 2m_{\text{Cr}} + 4m_{\text{O}}}{a^3} \quad \text{d'où} \quad \rho = \frac{M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Cr}} + 4M_{\text{O}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

## B - Étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome

L'énoncé ne le demande pas explicitement, mais un tableau d'avancement ne sera pas inutile pour la suite.

	3 A	+	2 $\text{HCrO}_4^-$	+	8 $\text{H}^+$	=	2 $\text{Cr}^{3+}$	+	3 B	+	8 $\text{H}_2\text{O}$
initial	a		b		$[\text{H}^+]_0$		0		0		solvant
en cours	a - 3x		b - 2x		$[\text{H}^+]_0 - 8x$		2x		3x		solvant

**8** **Cours** Par définition,

$$v = k [A]^\alpha [\text{HCrO}_4^-]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$$

**9** **Classique** Les valeurs choisies sont telles que les concentrations initiales en A et  $\text{H}^+$  sont très supérieures à celle en  $[\text{HCrO}_4^-]$ . On peut donc approximer tout au long de l'expérience

$$[A](t) \simeq [A]_0 = a \quad \text{et} \quad [\text{H}^+](t) \simeq [\text{H}^+]_{0,1}$$

et ainsi

$$v = k_1 [\text{HCrO}_4^-]^\beta \quad \text{avec} \quad k_1 = k a^\alpha [\text{H}^+]_{0,1}^\gamma \simeq \text{cte.}$$

On réalise ainsi une dégénérescence de l'ordre par rapport à A et  $\text{H}^+$ .

**10** **Cours** Un bilan de matière montre que la vitesse est liée à  $[\text{HCrO}_4^-]$  par

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt}$$

Supposons la réaction d'ordre 1 par rapport à  $[\text{HCrO}_4^-]$ . Dans cette hypothèse,

$$v \underset{\text{BM}}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} \underset{\text{LV}}{=} k_1 [\text{HCrO}_4^-],$$

et on a alors

$$\int_b^{[\text{HCrO}_4^-](t)} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]} = -2k_1 \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{[\text{HCrO}_4^-](t)}{b} = -2k_1 t.$$

Ainsi, si l'hypothèse est valable, la courbe représentant  $\ln[\text{HCrO}_4^-]$  en fonction de  $t$  est une droite : la figure 1 montre que c'est bien le cas, ce qui permet de **valider l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à  $\text{HCrO}_4^-$** .

*Vous aurez reconnu le traditionnel raisonnement par analyse-synthèse si souvent utile en physique : on formule une hypothèse, on cherche des conditions nécessaires pour que cette hypothèse soit valable, et on valide si ces conditions sont remplies.*

La pente de la droite est égale à  $-2k_1$ , d'où

$$k_1 = \frac{-0,0238}{-2} \quad \text{soit} \quad \boxed{k_1 = 0,012 \text{ min}^{-1}}.$$

*Ne pas oublier que la constante de vitesse est dimensionnée ! Cependant, l'unité varie en fonction de l'ordre de la réaction et doit être déterminée au cas par cas.*

**11** **Classique** On a de nouveau  $[\text{H}^+]_{0,2} \gg a', b'$ , ce qui permet de supposer à nouveau une dégénérescence de l'ordre par rapport à  $[\text{H}^+]$ . Ainsi, sachant que  $\beta = 1$ ,

$$\boxed{v \simeq k'_1 [A]^\alpha [\text{HCrO}_4^-] \quad \text{avec} \quad k'_1 = k [\text{H}^+]_{0,2}^\gamma.}$$

**12** Les conditions initiales  $a' = 3b'/2$  sont choisies telles que les réactifs  $A$  et  $\text{HCrO}_4^-$  soient en proportions stœchiométriques. En effet,

$$[A](t) = a' - 3x = \frac{3}{2}b' - \frac{3}{2} \times 2x = \frac{3}{2}(b' - 2x) = \frac{3}{2}[\text{H}_2\text{CrO}_4](t).$$

Par conséquent,

$$v = k'_1 \times \left(\frac{3}{2}\right)^\alpha [\text{HCrO}_4^-]^\alpha \times [\text{HCrO}_4^-]$$

ce qui s'écrit bien

$$\boxed{v = k_2 [\text{HCrO}_4^-]^{\alpha+1} \quad \text{avec} \quad k_2 = \left(\frac{3}{2}\right)^\alpha k [\text{H}^+]_{0,2}^\gamma.}$$

**13** Supposons  $\alpha = 1$ . Dans cette hypothèse,

$$v \underset{\text{BM}}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} \underset{\text{LV}}{=} k_2 [\text{HCrO}_4^-]^2,$$

et on a alors

$$\int_{b'}^{[\text{HCrO}_4^-](t)} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = -2k_2 \int_0^t dt \quad \text{soit} \quad -\frac{1}{[\text{HCrO}_4^-]} + \frac{1}{b'} = -2k_2 t,$$

et d'après le bilan de matière

$$[\text{HCrO}_4^-](t) = b' - 2x = b' - [\text{Cr}^{3+}]$$

on obtient finalement

$$\boxed{\frac{1}{b' - [\text{Cr}^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t.}$$

Ainsi, si l'hypothèse d'ordre est valable, alors la courbe représentant  $1/(b' - [\text{Cr}^{3+}])$  en fonction de  $t$  est une droite : la figure 1 montre que c'est bien le cas, ce qui permet de **valider l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à  $A$** .

La pente de la droite est égale à  $2k_2$ , d'où

$$\boxed{k_2 = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}.$$

**14** Cherchons une combinaison de  $k_1$  et  $k_2$  dont la seule inconnue serait  $\gamma$ , c'est-à-dire qui élimine toute dépendance en  $k$  : c'est le cas du rapport. Puisque  $\alpha = 1$ ,

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\frac{3}{2} k [H^+]_{0,2}^\gamma}{\frac{1}{2} k a [H^+]_{0,1}^\gamma} \quad \text{donc} \quad \left( \frac{[H^+]_{0,2}}{[H^+]_{0,1}} \right)^\gamma = \frac{2k_2 a}{3k_1}$$

ce qui conduit finalement à

$$\gamma = \frac{\ln \frac{2k_2 a}{3k_1}}{\ln \frac{[H^+]_{0,2}}{[H^+]_{0,1}}}$$

Sachant désormais que  $\gamma = 2$ , on peut reprendre l'une ou l'autre des constantes de vitesse apparentes pour en déduire la valeur de  $k$ ,

$$k = \frac{k_1}{a [H^+]_{0,1}^2} \quad \text{ou bien} \quad k = \frac{2k_2}{3 [H^+]_{0,2}^2}$$

L'équation aux dimensions associée à la première expression conduit à

$$[k] = \frac{\text{min}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} \quad \text{soit} \quad [k] = \text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

## C - Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

**15** **Cours** D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{Cr}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

et

$$\Delta_r S^\circ = 3 S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 S_m^\circ(\text{Cr}) - S_m^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3 S_m^\circ(\text{H}_2) = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**16** **Classique** D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

donc augmenter la température augmente  $K^\circ$  : **travailler à haute température est favorable**. Cela est cohérent avec le principe de modération, puisque la réaction est endothermique. Par ailleurs, la réaction préserve la quantité de matière totale de gaz, la pression n'a donc pas d'influence sur l'équilibre.

*Pas évident de savoir ce qu'attend l'énoncé. Il aurait été préférable de formuler la question de manière plus explicite, en indiquant clairement les paramètres à analyser.*

**17** **Cours** Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$$

Ainsi, puisque  $\Delta_r G^\circ > 0$  alors  $K^\circ < 1$  : la réaction **n'est pas favorisée** thermodynamiquement.

*Attention à ne pas confondre  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r G^\circ$ . Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement favorable, il suffit de savoir si  $K^\circ$  est grand ou petit. Il n'est pas question ici de sens d'évolution du système, étudié via le signe de  $\Delta_r G$ . Ne pas confondre non plus la définition de  $K^\circ$  avec la loi d'action des masses.*

**18** Les valeurs proposées sont cohérentes puisqu'à cette température,

$$RT \simeq 10,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{donc} \quad \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \gg 1 \quad \text{donc} \quad K^\circ \ll 1.$$

*Pas facile de savoir quelle est la réponse attendue ... à part « oui » ?*

19 **Cours** Par définition,

$$Q_r = \frac{1^2 \times \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}\right)^3}{1 \times \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3} \quad \text{soit} \quad \boxed{Q_r = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^3}$$

20 **Classique** Posons  $n_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol et  $n_2 = 0,10$  mol. Le tableau d'avancement s'écrit :

	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	+	$3 \text{H}_2$	=	$2 \text{Cr}$	+	$3 \text{H}_2\text{O}$
initial	$n_1$		$n_2$		0		0
final	$n_1 - \xi_F$		$n_2 - 3\xi_F$		$2\xi_F$		$3\xi_F$

*L'énoncé ne donne pas de notation pour les quantités de matière initiales, néanmoins je pense indispensable que le candidat les définisse lui-même. Un raisonnement mélangeant grandeurs littérales et numériques est, de mon point de vue, à bannir.*

21 **Classique** Pour le gaz  $i$ , on a

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} P$$

d'où on déduit directement

$$Q = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}}\right)^3$$

*Bien que ce ne soit pas le cas en général, il est ici tout aussi efficace d'utiliser l'équation d'état des gaz parfaits appliquée à un seul gaz du mélange pour relier les pressions partielles aux quantités de matière, puisque toutes les autres grandeurs se simplifient.*

D'après la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint

$$Q_{r,\text{éq}} = \left(\frac{3\xi_{\text{éq}}}{n_2 - 3\xi_{\text{éq}}}\right)^3 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K^\circ$$

Puisque  $K^\circ \ll 1$ , on peut supposer la transformation peu déplacée et approximer  $\xi_{\text{éq}} \ll n_2$ , ce qui conduit à

$$\frac{3\xi_{\text{éq}}}{n_2} = (K^\circ)^{1/3}$$

et ainsi

$$\boxed{\xi_{\text{éq}} = \frac{n_2}{3} (K^\circ)^{1/3} \simeq 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}}$$

La quantité de matière de chrome formée vaut donc

$$\boxed{n_{\text{Cr},\text{éq}} = 2\xi_{\text{éq}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}}$$

*Une autre façon de justifier l'approximation  $\xi_{\text{éq}} \ll n_2$  est de s'intéresser aux conditions initiales : on a nécessairement  $\xi_{\text{éq}} < n_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \ll n_2 = 0,1 \text{ mol}$ .*

## D - Étude thermodynamique d'une pile

Notons une incohérence dans les notations de la figure et de l'énoncé : il vaudrait mieux noter  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^\circ$  plutôt que  $E_2^\circ$ , et réciproquement pour le couple du chrome.

**22** **Cours** Calculons le potentiel de Nernst de la demi-pile A contenant les ions fer. La demi-équation s'écrit



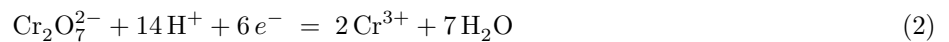
d'où on déduit

$$E_{N,A} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log 1$$

et ainsi

$$E_{N,A} = 0,77 \text{ V}.$$

Procédons de même pour la demi-pile B contenant les ions chrome. La demi-équation s'écrit



d'où on déduit

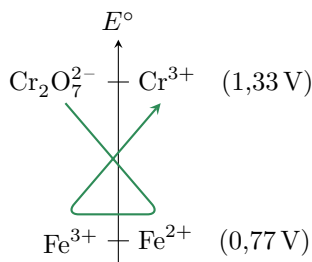
$$E_{N,B} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times 1^7}$$

Le pH étant nul, on a donc  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c_0$ , ce qui permet de simplifier le calcul numérique :

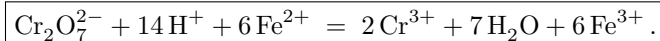
$$E_{N,B} = 1,33 + 0,01 \log \frac{0,06}{0,06^2} \quad \text{d'où} \quad E_{N,B} = 1,34 \text{ V}.$$

C'est donc la demi-pile B qui constitue le pôle  $\oplus$  et la demi-pile A le pôle  $\ominus$ , et la force électromotrice vaut

$$e = E_{N,B} - E_{N,A} = 0,57 \text{ V}.$$



**23** **Cours** La réaction qui a lieu dans une pile est toujours spontanée, c'est donc  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  comme le montre la règle du gamma ci-contre. La combinaison linéaire à considérer est  $(2) - 6 \times (1)$ , d'où



L'anode est le lieu de l'oxydation, donc la demi-pile A au fer, et la cathode le lieu de la réduction, donc la demi-pile B au chrome.

**24** **Classique** Les enthalpies libres associées aux deux demi-équations redox valent respectivement

$$\Delta_{1/2}G_1^\circ = -6\mathcal{F}E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) \quad \text{et} \quad \Delta_{1/2}G_2^\circ = -\mathcal{F}E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

On en déduit l'enthalpie libre standard de la réaction en reprenant les coefficients de la combinaison linéaire,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2}G_1^\circ - 6 \times \Delta_{1/2}G_2^\circ$$

soit

$$\Delta_r G^\circ = -6\mathcal{F} \left( E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \right).$$

Sachant que  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$  et  $\log x = \ln x / \ln 10$ ,

$$\log K^\circ = -\frac{1}{RT \ln 10} \Delta_r G^\circ = +\frac{\mathcal{F}}{RT \ln 10} \times 6 \left( E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \right)$$

d'où on déduit finalement

$$\log K^\circ = \frac{E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,01} = 56 \quad \text{donc} \quad K^\circ = 10^{56}.$$

**25** La pile est utilisée lorsque la réaction est terminée. Compte tenu de la valeur de  $K^\circ$ , on peut la supposer quasi-totale. Toutes les espèces sont introduites initialement en même quantité  $n = CV = 0,06 \text{ mol}$ . Le tableau d'avancement s'écrit donc :

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$14 \text{H}^+$	+	$6 \text{Fe}^{2+}$	=	$2 \text{Cr}^{3+}$	+	$7 \text{H}_2\text{O}$	+	$6 \text{Fe}^{3+}$
initial	$n$		tampon		$n$		$n$		solvant		$n$
final	$n - \xi_F$		tampon		$n - 6\xi_F$		$n + 2\xi_F$		solvant		$n + 6\xi_F$
	= 0,05 mol				$\simeq 0$		= 0,08 mol				= 0,12 mol

Les concentrations s'en déduisent directement, puisque le volume  $V$  de chaque compartiment est égal à 1 L.

## E - Étude d'une solution contenant du laiton dissous

**26** La longueur d'onde choisie de 808 nm correspondant au maximum d'absorption des ions cuivre, ce qui permet de minimiser l'incertitude relative  $u(A)/A$  sur la mesure d'absorbance.

*En effet, l'incertitude  $u(A)$  est intrinsèque à l'appareil et peut être en première approximation supposée indépendante de la valeur de  $A$ . C'est donc en maximisant la valeur de  $A$  qu'on minimise l'erreur relative.*

**27** **Cours** Sachant que seuls le complexe à base d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  est coloré, la loi de Beer-Lambert s'écrit

$$A = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'extinction molaire du complexe coloré à la longueur d'onde de travail,  $\ell$  la longueur de la cuve de mesure, et  $c = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  la concentration du complexe cuivré. D'après cette relation, l'absorbance  $A$  doit être proportionnelle à la concentration  $c$ , ce qui se retrouve bien sur la figure 5, où les mesures sont bien décrites par une droite d'ordonnée à l'origine quasi-nulle.

*Le spectre d'absorption de la figure 4, tracé à  $\ell$  et  $c$  constants, contient l'information sur la dépendance en longueur d'onde du coefficient d'extinction  $\varepsilon$ .*

**28** D'après la loi de Beer-Lambert, la pente de la droite s'identifie à  $\varepsilon(\lambda)\ell$ . Sachant que  $\ell = 1$  cm, on en déduit

$$\varepsilon(808 \text{ nm}) = \frac{12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ cm}} = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

*On pourrait bien sûr simplifier le rapport des L et des cm, mais l'usage est d'exprimer  $\varepsilon$  en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce que je conserve ici.*

**29** Par lecture de la courbe d'étalonnage, on estime

$$c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**30** La masse de cuivre présente dans les 5 mL de solution vaut

$$m_{\text{Cu}} = c V M = 16 \text{ mg},$$

d'où on déduit les fractions massiques,

$$x_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m} = 67 \% \quad \text{et} \quad x_{\text{Zn}} = 1 - x_{\text{Cu}} = 33 \%.$$

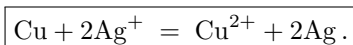
## F - Étude électrochimique d'une réaction d'oxydoréduction

**31** **Cours** Un système (couple redox + électrode) est rapide si sa courbe intensité-potentiel décolle l'axe des potentiels dès que le potentiel s'écarte du potentiel de Nernst. Quand les deux courbes en réduction et oxydation sont représentées, cela se traduit par un point d'intersection bien défini avec l'axe des abscisses. Ainsi, **les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  sont rapides**. En revanche, sans donnée thermodynamique pour les couples de l'eau (les potentiels standard sont à connaître, mais il manque le pH), le diagramme représenté **ne permet pas de conclure**.

**32** **Cours** Il s'agit de **paliers de diffusion**, qui se rencontrent lorsque l'espèce consommée est un soluté. Physiquement, la cinétique est alors limitée par le transfert de matière, c'est-à-dire schématiquement par le temps que met le soluté à atteindre l'électrode alors qu'il est consommé dès qu'il l'atteint.

**33** **Cours** Les autres courbes ne présentent pas de palier, ou bien car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée (courbes  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ ), ou bien car c'est le solvant qui réagit (courbes de l'eau).

**34** **Classique** Le seul processus électrochimique pouvant avoir lieu avec un courant non-nul est la réaction entre  $\text{Cu}$  et  $\text{Ag}^+$ , dont l'équation bilan s'écrit



**35** **Classique** En raisonnant comme à la question 24 avec les enthalpies libres associées aux demi-équation redox, sachant que deux électrons sont échangés dans la réaction, on montre que

$$\log K^\circ = \frac{2(E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))}{0,06} = 15,3 \quad \text{d'où} \quad K^\circ = 10^{15,3},$$

ce qui permet de considérer la réaction comme quasi-totale.

**36** **Classique** Sachant qu'il existe un potentiel mixte, voir figure 2, la réaction peut être considérée comme étant rapide.

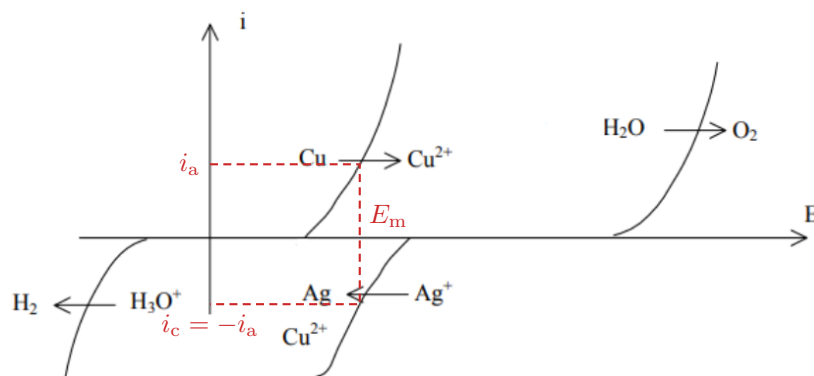


Figure 2 – Construction du potentiel mixte.