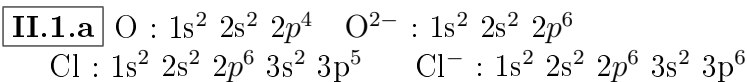
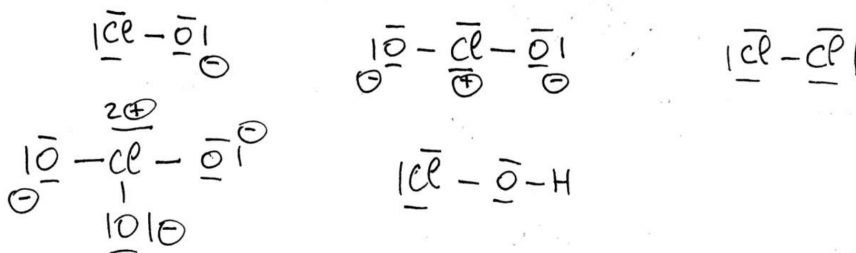


Devoir surveillé n° 10 : corrigé

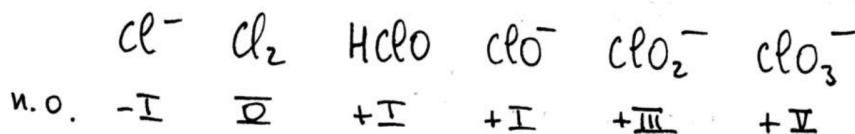
L'EAU DE JAVEL



II.1.b



II.1.c



II.2.a

$$\Delta_r S_1^0 = -18,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_1^0 = -RT \ln K_1^0 = -5,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le signe n'est pas prévisible car le nombre de moles de gaz n'évolue pas au cours de la réaction.

II.2.b

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r G_0 + T \Delta_r S_1^0 = -11,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique.

$$\text{On en déduit } \Delta_f H^0(HClO) = \frac{1}{2} (\Delta_f H^0(H_2O) + \Delta_f H^0(Cl_2O)) - \Delta_r H_1^0 = -74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II.2.c $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_1}{K_1^0} \rightarrow -\infty$ initialement car il n'y a pas d'eau ni de Cl_2O . L'évolution se fait donc dans le sens direct.

II.2.d On fait un tableau d'avancement et on trouve en posant $\alpha = \xi/n_0$

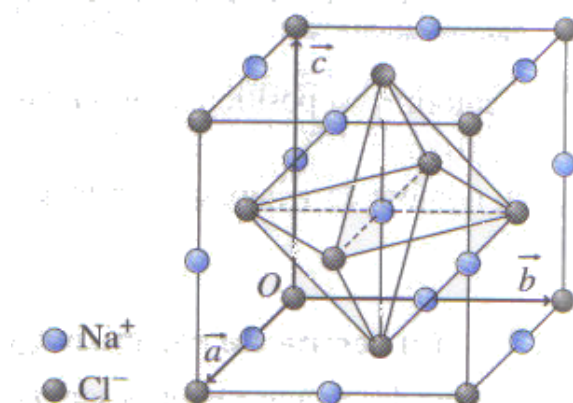
$$K_1^0 = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$$

d'où

$$\alpha = \frac{\sqrt{K_1^0}}{1 + 2\sqrt{K_1^0}} = 0,43$$

Il y a donc 43% de Cl_2O et de H_2O et 14% de $HClO$.

II.2.e D'après la loi de Le chatelier, la pression n'est pas facteur d'équilibre puisque le nombre de moles de gaz n'évolue pas au cours de la réaction.

II.3.a

II.3.b La coordinnence est le nombre de plus proches voisins. Elle vaut 6 pour les 2 ions.

II.3.c
$$\rho_{NaCl} = \frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{a^3 N_A}$$

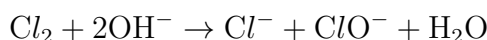
d'où

$$a = \left(\frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{\rho_{NaCl} N_A} \right)^{1/3} = 564 \text{ pm}$$

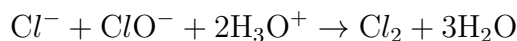
or la double somme des rayons ioniques vaut 572 pm ce qui correspond à environ 1 % près.

II.4.a A= Cl^- B= Cl_2 C= $HClO$ D= ClO^-

II.4.b Cl_2 se dismute en milieu basique pour donner les ions ClO^- et Cl^- :



II.4.c On tient compte de la réaction de formation de Cl_2 à partir de Cl^- et ClO^- en milieu acide :



2,6 g de Cl_2 correspondent à 2,6/71 moles de Cl_2 formées et donc autant de Cl^- et ClO^- . Le volume occupé par 100 g de solution est en L $V = 0,1/1,03$ ce qui fait une concentration

$$[ClO^-] = [Cl^-] = \frac{2,6}{71} \frac{1,03}{0,1} = 0,38 \text{ mol.L}^{-1}$$

pour la solution à 2,6%

De même

$$[ClO^-] = [Cl^-] = \frac{9,6}{71} \frac{1,15}{0,1} = 1,55 \text{ mol.L}^{-1}$$

pour la solution à 9,6%

II.4.d $\Delta_r H_2^0 < 0$. Il faut refroidir car la réaction est exothermique.

II.4.e Avec catalyseur : $2ClO^- = O_2 + 2Cl^-$ (3)

Sans catalyseur : $3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$ (3)

II.4.f On écrit l'égalité des potentiels de Nernst pour trouver $K_3^0 = 10^{\frac{4}{0,06}(1,73-1,23)} = 10^{33}$ et $K_4^0 = 10^{27}$

II.5.a
$$A = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_{t,\lambda}}$$

II.5.b On se place au maximum de l'absorption à $\lambda = 630 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde correspond au complémentaire de la couleur de la solution

II.5.c Il faut diluer 2,5 fois la solution mère. On en prend 10 mL et on rajoute 15 mL d'eau distillée.

II.5.d $A = \varepsilon_\lambda [E_{133}] \ell$ avec ℓ longueur de la cuve en m, $[E_{133}]$ la concentration en mol.L^{-1} et ε_λ est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en $\text{M.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Le tableau 4 montre que cette loi est vérifiée car A est proportionnel à c .

II.5.e On réalise le blanc (cuve + eau distillée) afin de connaître $I_{0,\lambda}$.

II.5.f En mesurant A en fonction de t , on a accès à $[E_{133}]$ en fonction de t .

II.6.a $c_2 \gg c_1$ donc $v = k[E_{133}]^\alpha [ClO^-]^\beta \approx k_{app}[E_{133}]^\alpha$. C'est la méthode de dégénérescence de l'ordre.

II.6.b $k_{app} = k[ClO^-]^\beta$

II.7.a $\alpha = 1$ par hypothèse.

$$-\frac{d[E_{133}]}{dt} = k_{app}[E_{133}] \quad \text{d'où} \quad [E_{133}] = [E_{133}]_0 e^{-k_{app}t}$$

Or,

$$\frac{A}{A_0} = \frac{[E_{133}]}{[E_{133}]_0} \quad \text{d'où} \quad \ln \frac{A}{A_0} = -k_{app}t$$

II.7.b Avec le tableau 5 une régression linéaire donne $k_{app} = 0,29 \text{min}^{-1}$.

II.8.a On a encore $c_2 \gg c_1$ mais $[ClO^-]$ est 2 fois plus faible et on observe une vitesse 2 fois plus faible donc k_{app} est 2 fois plus faible ce qui correspond à un ordre $\beta = 1$.

II.8.b On trouve alors $k = \frac{k_{app}}{[ClO^-]} = 567 \text{min}^{-1}.\text{L.mol}^{-1}$

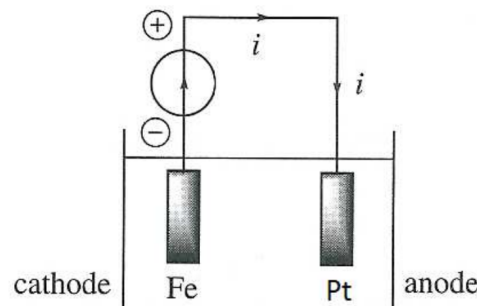
ELECTROLYSE DU NICKEL

32 A l'anode on peut observer $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

A la cathode on aura $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ (1)

ou bien $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (2)

33



34 Le potentiel de l'anode est $E_a = 1,23 - 0,06pH = 0,93V$

Celui de la cathode est $-0,30 V$ si (2) se réalise et $-0,23 V$ si (1) se réalise (ce qui est le cas).

La tension minimale à imposer est donc $0,93 - (-0,23) = 1,16 V$.

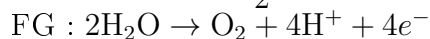
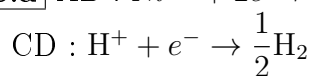
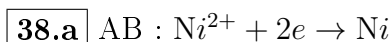
35.a E_r correspond à la chute ohmique due à la résistance interne de l'électrolyseur.

35.b Finalement, il faut imposer une tension de

$$U = 1,16 + 0,6 + 0,1 + 0,15 = 2,01V$$

$$\boxed{36} \quad m_{Ni} = \frac{ItM_{Ni}}{2(F)} = 1,97g$$

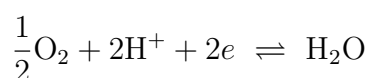
37 La différence est sans doute due à la réduction de l'eau à la cathode.



38.b Diminuer la tension améliorera le rendement (mais augmentera la durée de l'électrolyse) car limitera la réduction de l'eau.

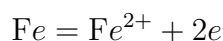
CORROSION DE LA STATUE DE LA LIBERTÉ

1. Le pôle + de la pile est la cathode ; on a

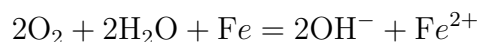


en réalité la solution 1 devient basique et il faut mieux écrire : $2O_2 + 2H_2O + 2e = 2OH^-$; le pôle- de la pile est

l'anode ; on a

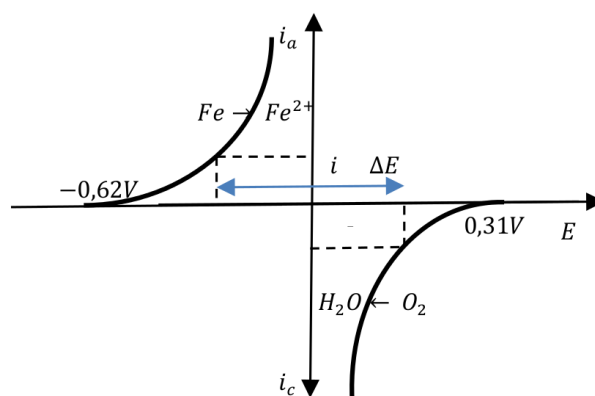


la réaction bilan est :



; Les potentiels d'électrode en début de réaction sont : $E_1(O_2(g)|H_2O(l)) = 0,81V$ et $E_2(Fe^{2+}|Fe(s)) = -0,62V$ soit une fem de 1,43 V

2. comme il y a une surtension on a $E_1(O_2(g)|H_2O(l)) - 0,5 = 0,31V$. On trace les courbes intensité potentiel :



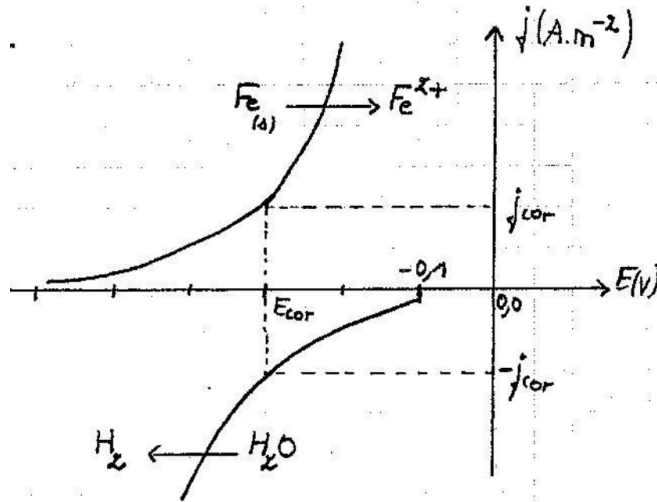
3. C'est la surtension qui explique la différence de fem avec ce que prévoit la thermodynamique. La tension aux bornes de la pile est en effet proche de 1 V.

CORROSION DU BÉTON

17

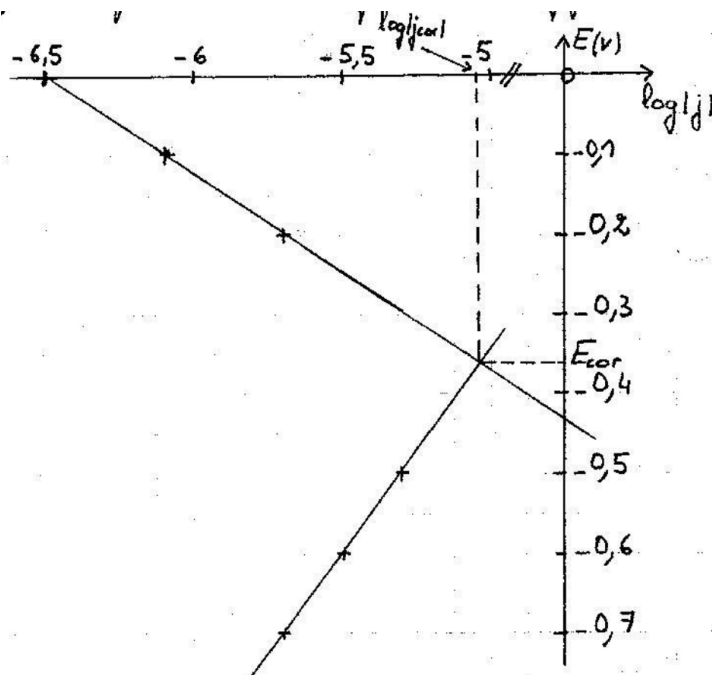
Espèce	Fe	Fe ²⁺	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺ et FeOOH
NO	0	2	8/3	3

- 18 Plus une espèce est oxydante, plus elle correspond à un E élevé. FeOOH est présent à haut pH
 A = Fe, B = Fe²⁺, C = Fe₃O₄, D = Fe³⁺, E = FeOOH
- 19 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$
- 20 Fe est oxydé en Fe₃O₄ qui protège le fer en surface : c'est la passivation.
- 21



Le potentiel de corrosion vaut environ -0,3 V

- 22 Il faut tracer E en fonction de log j et on obtient deux droites :



L'intersection donne le potentiel de corrosion

$$E = -0,36\text{V et } j = 10^{-5,05} \text{A.m}^{-2}$$