

<p>ISTIA EI-2</p>	<p align="center">Génie des Procédés</p>	<p align="center">CC2 2H Page A4 Calculatrice autorisée</p>
------------------------------	---	---

Etat standard : 1 bar = 10⁵ Pa N_A = 6.022 10²³ mol⁻¹ 1 F = 96500 C

Exercice 1 : Un bijou peu coûteux

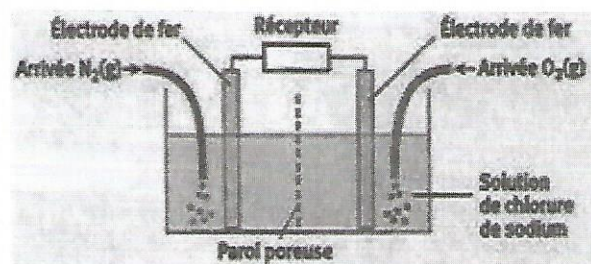
L'argenture est un procédé encore très utilisé qui consiste à déposer une fine couche d'argent sur un métal moins noble, par exemple du cuivre pour la fabrication de bagues bon marché. Le protocole consiste à réaliser une électrolyse en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_{3(aq)} afin de déposer sur la bague une couche d'argent sous forme solide. La bague en cuivre, préalablement décapée, est complètement immergée dans la solution et reliée par un fil conducteur à un générateur. Une électrode de graphite plongée dans la solution, permet la circulation d'un courant électrique. Le générateur délivre alors pendant une durée notée Δt un courant électrique d'intensité I constante. Au niveau de l'électrode de graphite, on observe un dégagement gazeux.

- 1) En vous servant des potentiels standard des couples en présence dans l'électrolyseur (NO₃⁻(aq) est inerte), écrire les deux demi-réactions mises en jeu ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse (pour 2 e- circulant)
- 2) Faire un schéma du montage de l'électrolyse, en indiquant les espèces en présence, les réactions qui se produisent aux électrodes, la polarité des électrodes, le sens de circulation du courant et des électrons.
- 3) Quelle est la f.e.m minimale à fournir pour que la réaction ait lieu ?
- 4) Faire un tableau d'avancement, indiquant les nombres de moles à t₀ = 0 et à l'instant t en fonction de l'avancement de la réaction ξ_t.
- 5) L'électrolyse est arrêtée au temps final t_f = 80 min
 - a) Déterminer la quantité d'électrons qui a été échangée pendant 80 mn.
 - b) Indiquer à t_f, l'avancement ξ_{t_f}, le nombre de moles et les quantités de réactifs ayant réagi et de produits formés (en g).
 - c) Calculer le travail électrique qui a été mis en jeu pendant 80 mn, si la f.e.m du générateur est égale à 0.6 V.

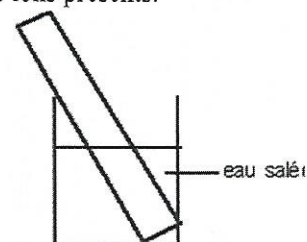
Données : Potentiels standards d'oxydo-réduction (Ag⁺/Ag(s)) E° = 0.8 V
 (O_{2(g)}/H₂O(l)) E° = 1.23 V
 [AgNO₃]^o = 4 10⁻³ mol.L⁻¹ V = 500 mL
 Intensité du courant : I = 24 mA.
 Masses molaires en g.mol⁻¹ : M(Ag) = 107,9 M(H) = 1 M(O) = 16

Exercice 2 : Pile d'Evans

La pile d'Evans est constituée de deux électrodes de fer plongeant dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl_(aq)). Une paroi poreuse permet de séparer deux compartiments. Elle est perméable aux ions Na⁺ et Cl⁻. L'un des compartiments est enrichi en O_{2(g)} tandis que l'autre est appauvri en O_{2(g)} par une arrivée de N_{2(g)} dans la solution (Figure). Le circuit électrique est fermé et la pile débite un courant constant tandis que l'électrode de fer du compartiment appauvri en O_{2(g)} est rongée.



- 1) En vous servant des potentiels standard des couples, écrire les deux demi-réactions mises en jeu ainsi que l'équation bilan de la pile.
- 2) Faire un schéma du montage en indiquant les espèces en présence, les réactions qui se produisent aux électrodes, la polarité des électrodes, le sens de circulation du courant et des électrons et le sens du mouvement des ions présents.
- 3) Quelle serait la f.e.m lue aux bornes d'un voltmètre ?
- 4) **Applications :** compte tenu du fonctionnement de cette pile :
 - a) Quelle est la partie de la coque d'un navire en acier qui est la plus sujette à la corrosion : la quille ou la ligne de flottaison – Justifier ?
 - b) Une lame métallique d'acier est partiellement immergée dans de l'eau de mer. Indiquer par une flèche en trait gras la partie de la lame qui sera la première attaquée par la corrosion. Indiquer : les pôles + et - de la pile et le mouvement des électrons sur la lame.



Données : Potentiels redox standards : E°(O_{2(g)}/H₂O(l)) = 1.23 V E°(Fe²⁺/Fe(s)) = -0.44 V

Exercice 3 :

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$ présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(g)}$ et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique H_2SO_4 et de l'acide nitrique HNO_3 . Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige... Très souvent, ces précipitations s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc. Le zinc $\text{Zn}(s)$ est un métal qui s'oxyde en milieu acide pour donner l'ion divalent Zn^{2+} .

Pour étudier la transformation correspondant à l'attaque acide du zinc, on réalise une expérience. À l'instant $t_0 = 0$ s, on verse rapidement 100,0 mL de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ sur de la poudre de $\text{Zn}(s)$ ($m^\circ = 0,654 \text{ g}$) dans un erlenmeyer.

La formation de dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$ crée une surpression dans l'erlenmeyer. Les mesures de pression effectuées à différentes dates t par un capteur permettent de déterminer la quantité $n_{(\text{H}_2)(g)}$ produit et ainsi d'en déduire l'évolution de l'avancement $x(t)$ de la réaction au cours du temps :

t (mn)	25	50	75	100	125	150	200
$n_{(\text{H}_2)(g)}$ (mol)	$3.29 \cdot 10^{-3}$	$6.05 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-3}$	$10.07 \cdot 10^{-3}$	$11.87 \cdot 10^{-3}$	$13.14 \cdot 10^{-3}$	$15.07 \cdot 10^{-3}$

- 1) Ecrire les deux demi-réactions mises en jeu et la réaction de corrosion du $\text{Zn}(s)$ en milieu acide.
- 2) Faire un tableau d'avancement de la réaction en indiquant les nombres de moles de réactifs et de produits à $t_0 = 0$ et à l'instant t en fonction de $x(t)$.
- 3) Exprimer la vitesse de réaction de deux façons différentes en explicitant les termes utilisés et en précisant son unité.
 - a) En fonction des concentrations des réactifs à t . On admettra que seuls les réactifs en solution aqueuse (concentration) sont à considérer.
 - b) En fonction de l'avancement $x(t)$.
- 4) Montrer que la réaction est d'ordre 1 par une méthode graphique (papier millimétré)
- 5) En déduire la valeur de la constante de vitesse k et son unité.
- 6)
 - a) Donner l'expression de la constante de vitesse selon Arrhénius en explicitant chaque terme.
 - b) D'autres expériences ont montré que la division et l'état de surface du $\text{Zn}(s)$ influaient sur la vitesse de la réaction. Ainsi, le $\text{Zn}(s)$ en poudre permet d'augmenter fortement la vitesse de réaction par rapport au $\text{Zn}(s)$ en grenailles. Indiquer, en justifiant, le terme de la loi d'Arrhénius qui prend en compte l'état plus ou moins divisé du réactif solide.

Données : $E^\circ(\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_2(g)) = 0 \text{ V}$
 $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g.mol}^{-1}$

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}(s)) = -0.76 \text{ V}$