

TUTORAT UE BCM 2012-2013 – Chimie physique

CORRECTION Colle – Semaine du 18/03/2013

Equilibres redox Dr J. NURIT

QCM n°1 : D,E

- A. Faux. La représentation graphique est une droite de pente $-k$ et dont l'ordonnée à l'origine vaut $\ln [A]_0$
- B. Faux. $K = \ln(2) / t_{1/2} = 5,77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.
- C. Faux. $K = 9,62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- D. Vrai**
- E. Vrai.**

QCM n°2: C,D

- A. Faux. D'après les unités, on en déduit que c'est un ordre 0
- B. Faux : C'est un ordre 0, donc le temps de demi-réaction est dépendant de la concentration initiale en réactif.
- C. Vrai.**
- D. Vrai.**
- E. Faux : A t_{90} on a 10 % des réactifs qui ont réagis

QCM n°3 : F

	2 SO_3	\rightleftharpoons	2 SO_2	+	O_2
A t= 0	3		0		0
Si X mol on réagit					
A l'éq	3 - X		X		X/2
A l'éq	3 - 2 ξ		2 ξ		ξ
A l'éq	3 - 3 α		3 α		3 α / 2

QCM n°4 : B

- A. Faux. Les nombres stœchiométriques des produits sont positifs et ceux des réactifs sont négatifs
- B. Vrai.**
- C. Faux : la loi d'action des masses correspond au rapport $a_{\text{pdt}}^\beta / a_{\text{react}}^\alpha$
- D. Faux : on ne considère que les activités de la phase gazeuse
- E. Faux : k varie en fonction de la température du milieu

QCM n°5 : A, D

- A. **Vrai.** $K_s = (2s)^2 \times s = 4s^3$ $s = \sqrt[3]{(8,5 \times 10^{-12})/4} = 1,29 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- B. Faux. $pK_s = -\log(K_s) = -\log(8,5 \times 10^{-12}) = 11,1$.
- C. Faux. L'effet d'ion commun diminue la solubilité.
- D. Vrai.**
- E. Faux. $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, d'où $K_s = (2s + 2\text{CO})^2 \times s$, car $[\text{Ag}_2\text{CO}_4] = 2[\text{Ag}^+] = 2\text{CO}$ (on néglige $2s$ devant CO), donc $s' = K_s / (2\text{CO})^2 = 0,02125 \text{ M}$

QCM n°6 : A, B, C, D

- A. **Vrai**
- B. **Vrai**
- C. **Vrai**
- D. **Vrai**
- E. Faux : $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et comme $[Ag^+] = [Cl^-] = s = 1,65 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $K_s = s^2 = 2,72 \times 10^{-10}$

QCM n°7 : B, C, D

- A. Faux. Elle peut s'exprimer en mol/l ou g/l
- B. **Vrai**
- C. **Vrai**
- D. **Vrai**
- E. Faux : il y a augmentation de la basicité du milieu

QCM n°8 : A, B, C, D, E.

- A. **Vrai**
- B. **Vrai**
- C. **Vrai**
- D. **Vrai**
- E. **Vrai**

QCM n°9 : B, C, E

- A. Faux. Il s'écrit en toute rigueur : $E_1 = E^\circ_1 + (0,06/n_1) \times \log (a_{Al^{3+}}/ a_{Al})$. Or $a_{Al} = 1$ et $a_{Al^{3+}} = [Al^{3+}]$ d'où :
 $E_1 = E^\circ_1 + (0,06/n_1) \times \log ([Al^{3+}])$ avec $n_1 = 3$ car $Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$.
 $E_1 = -1,746 \text{ V}$.
- B. **Vrai**. $\Delta E = E_+ - E_- = E_{\text{oxydant}} - E_{\text{réducteur}} = E_{\text{réduction}} - E_{\text{oxydation}}$ Donc ici, $\Delta E = E_2 - E_1$.
 $E_2 = E^\circ_2 + (0,06/n_2) \times \log ([Cu^{2+}])$ avec $n_2 = 2$ car pour le couple 2 : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$.
 $E_2 = 0,28 \text{ V}$. Donc $\Delta E = (0,28 - (-1,746)) = 2,026 \text{ V}$.
- C. **Vrai**. Les deux demi équation sont :
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ (**x 3**)
 $Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$ (**x 2**)
Donc : $3 Cu^{2+} + 2 Al \rightleftharpoons 3 Cu + 2 Al^{3+}$ (le nombre d'électron échangé est égal à 6).
 $\Delta E = \Delta E^\circ - (0,06/n_{\text{tot}}) \times \log M$ or à l'équilibre on a : $\Delta E = 0$ donc $\Delta E^\circ = (0,06/n_{\text{tot}}) \times \log K$.
Donc : $K = 10^{(n_{\text{tot}} \times \Delta E^\circ) / 0,06} = 10^{202,6}$ (avec $\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 2,046 \text{ V}$ et $n_{\text{tot}} = 6$).
- D. Faux. $\Delta G = -n_{\text{tot}} \times F \times \Delta E = -1\,173\,054 \text{ J}$ donc -1173 kJ .
- E. **Vrai**.

QCM n°10 : B, C

- A. Faux. DO de I^- est -I. C'est IO_4^- qui est l'espèce la plus oxydée, son DO vaut +VII.
- B. **Vrai**. $-nFE^\circ = -n_1FE^\circ_1 - n_2FE^\circ_2$ donc $E^\circ = (n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2)/n$ avec ici E° : potentiel standard du couple IO^- / I^- ; E°_1 : potentiel standard du couple IO^- / I_2 et E°_2 : potentiel standard du couple I_2 / I^- d'où $0,995 = (1 \times E^\circ_1 + 1 \times 0,54)/2$ et on trouve $E^\circ_1 = 1,45 \text{ V}$.
- C. **Vrai**. Par la même méthode, en utilisant $E^\circ(IO_3^- / I_2)$ et $E^\circ(IO^- / I_2)$ qu'on vient de déterminer, on trouve que $E^\circ(IO_3^- / IO^-) = 1,14 \text{ V}$ et on en déduit $E^\circ(IO_4^- / IO_3^-) = 1,69 \text{ V}$ toujours avec la même formule.
- D. Faux. Réduction : $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ ΔG°_1
Oxydation : $I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2IO^- + 4H^+ + 2e^-$ $-\Delta G^\circ_2$
La réaction de dismutation serait donc la suivante : $2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2I^- + 2IO^- + 4H^+$ ΔG°
 $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$
 $\Delta G^\circ = -n_1FE^\circ_1 + n_2FE^\circ_2$
 $\Delta G^\circ = (-2 \times 96500 \times 0,54) + (2 \times 96500 \times 1,45) = +175,6 \text{ kJ} > 0$
Donc la réaction est thermodynamiquement impossible.
- E. Faux. $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ avec $E^\circ(IO_3^- / IO^-) = 1,14 \text{ V}$ (cf. item C).
 $\Delta G^\circ = -4 \times 96500 \times 1,14 = -440 \text{ kJ}$.