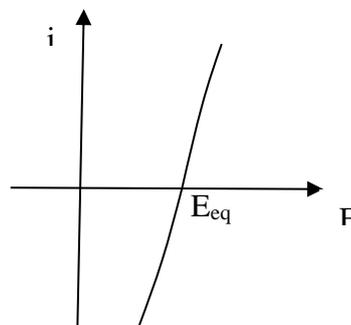


Cinétique des réactions électrochimiques – courbes $i(E)$

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

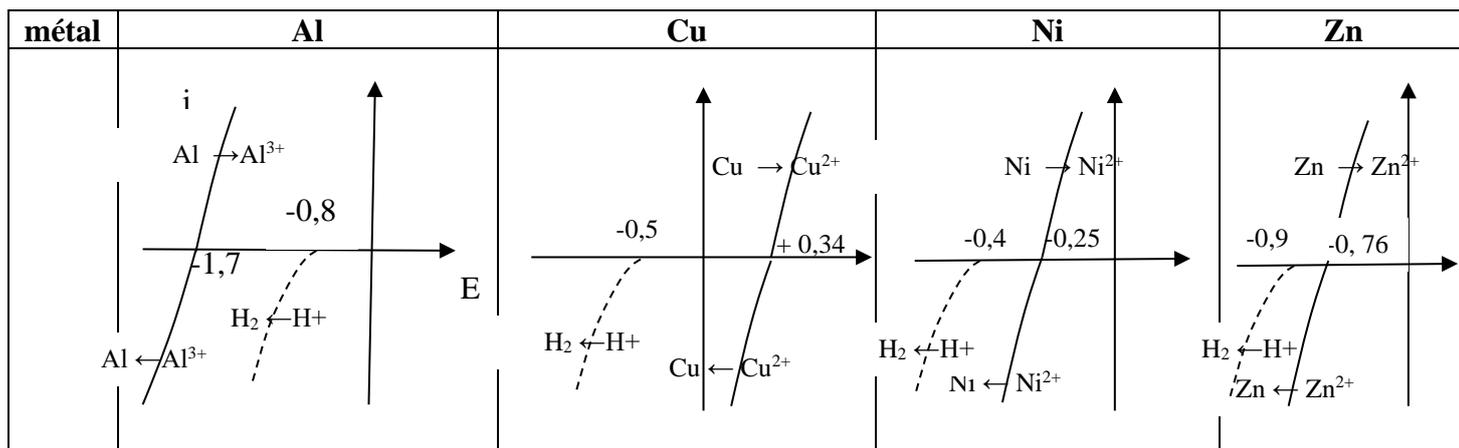
Exercice 1 :

III1. Un système est rapide si lorsqu'on impose à l'électrode un potentiel différent du potentiel d'équilibre, on observe une forte variation de l'intensité du courant qui traverse cette électrode. L'allure de la courbe pour de tels systèmes est la suivante :



Les systèmes du type M^{n+} / M sur M sont rapides mais le système H^+ / H_2 sur M est lent puisqu'on donne des surtensions !! .

En l'absence d'informations précises, on assimile E_{eq} à E° et pour le couple H^+ / H_2 , $E_{c\text{ seuil}} = E^\circ + \eta$
D'où les représentations :



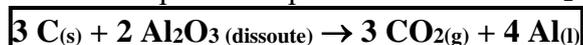
III2. L'électrodéposition d'un métal suppose de réduire (à la cathode) les ions métalliques M^{n+} , il faut donc imposer à la cathode un potentiel $E_c < E_{Eq}$.

Compte tenu de la position relative des branches cathodiques de Al^{3+} / Al et de H^+ / H_2 sur Al, la réduction des ions Al^{3+} sera fortement concurrencée par celle de H^+ ; un dépôt efficace d'aluminium n'est pas envisageable.

Pour les autres métaux c'est effectivement possible car la réduction des ions H^+ est bien plus lente.

III3. Le mélange alumine cryolithe est liquide : AlF_3 / NaF est liquide et l'alumine est dissoute Al_2O_3 . La cryolithe permet d'abaisser la température de fusion.

III4. La réaction d'électrolyse est obtenue à partir des produits obtenus CO_2 et Al



III5. Electrolyser une solution consiste à imposer une ddp entre deux électrodes y plongeant de façon à provoquer des réactions électrochimiques à leur surface.

A l'anode, oxydation du carbone en CO_2 selon $C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e$

Electrode positive de la cellule d'électrolyse

A la cathode , réduction de l'alumine selon : $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 e \rightarrow 2 \text{Al} + 3\text{O}^{2-}$

Electrode négative de la cellule d'électrolyse

► Lorsque l'électrolyse se produit , l'anode en carbone est consommée.

III6. Le rendement faradique s'exprime selon

$$\rho = \frac{\text{masse d'Al obtenue}}{\text{masse maximale de Al que l'on peut obtenir}}$$

Pour la masse maximale que l'on peut obtenir , d'après la demi équation électronique à la cathode

$$n(\text{Al}) = n(e) / 3 = q / 3F = i\Delta t / 3F$$

Soit $n(\text{Al}) = 350 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 3600 / 3 / 96500 = 104,5 \cdot 10^3$ mole

et $m(\text{Al}) = 2,8 \cdot 10^6$ g ou **2,8 tonnes**

On en obtient 2,7 tonnes d'où **rendement = 96,4 %**

L'énergie électrique dépensée s'exprime selon $E = U i\Delta t = 4 \cdot 350 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 3600 = 1,21 \cdot 10^{11}$ J soit encore

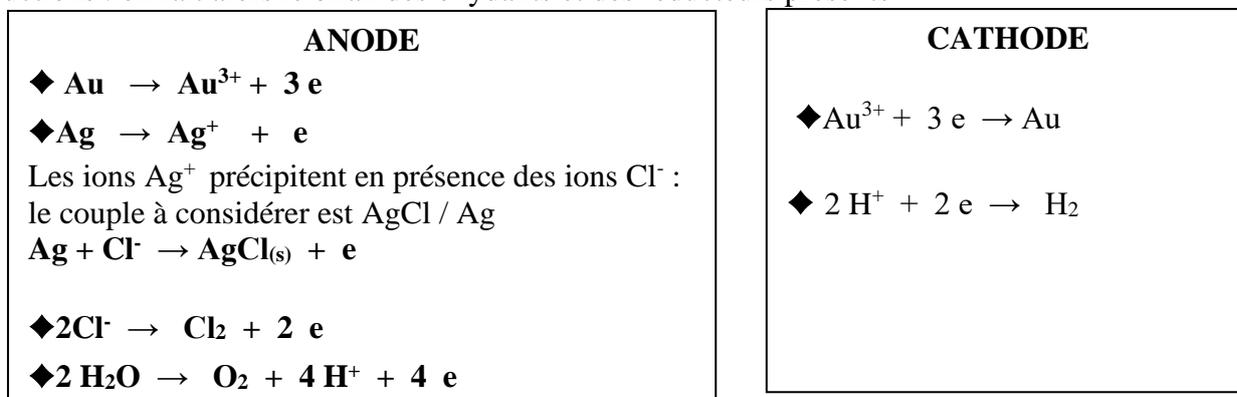
$$\mathbf{33,6 \cdot 10^3 \text{ kWh}}$$

III8. L'énergie dépensée pour une tonne d'aluminium est

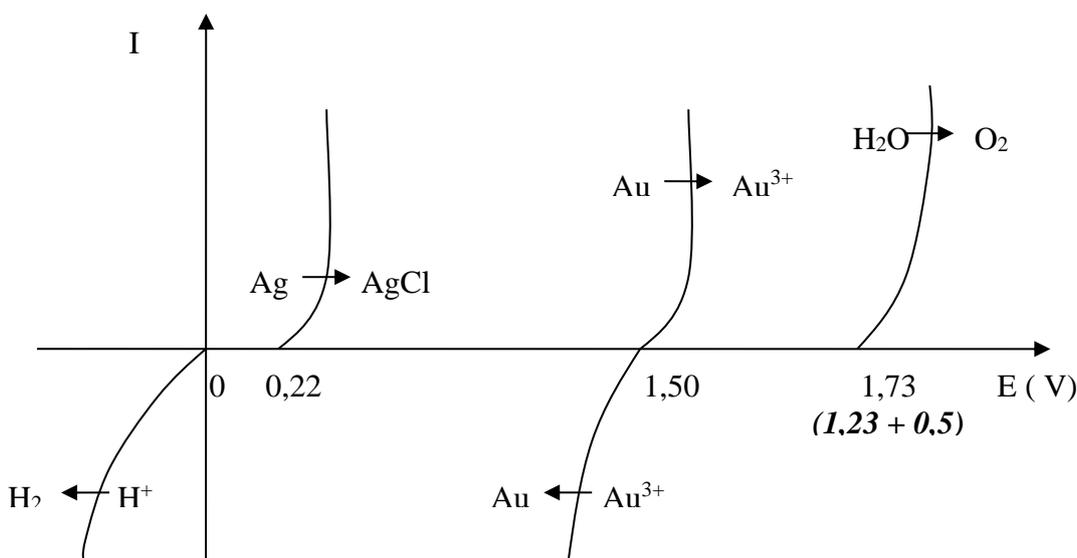
$$\mathbf{33600 / 2,7 = 12444 \text{ kWh}}$$

D'où une économie de $(12444 - 650) / 12444 = 0,94$ ou **94 % !!!**

Exercice 2 : A l'anode ne peuvent se produire que des oxydations ; à la cathode ne peuvent se produire que des réductions . on fait alors le bilan des oxydants et des réducteurs présents



Pour tracer l'allure des courbes intensité potentiel , on utilise les potentiels standard pour les couples rapides



2- On considère qu'à l'anode l'oxydation de l'or se produit effectivement (l'oxydation de l'argent se produit alors également) .

Par ailleurs la ddp imposée s'exprime selon $U = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}}$

Si cette ddp est de 0,5 V , on ne pourra pas avoir à la cathode un potentiel tel que $V_{\text{cathode}} < 0,0 \text{ V}$ et donc la réduction de H^+ en H_2 n'est pas possible . Seule la réduction des ions Au^{3+} est à envisager .

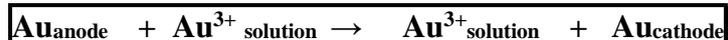
A l'anode : oxydation de Au en Au^{3+} et oxydation de Ag en AgCl :



A la cathode : réduction des ions Au^{3+} en Au : $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$

Dans ces conditions il est difficile de proposer une équation bilan pour la réaction de fonctionnement .

Lorsque la totalité des impuretés d'argent auront été oxydées , on aura le bilan



Les ions Au^{3+} consommés à la cathode sont régénérés à l'anode : la concentration en ions Au^{3+} ne varie pas .

L'or pur vient se déposer à la cathode .

Procédé à anode soluble : l'or constituant l'anode passe en solution .

Intérêt de la méthode : le dépôt d'or pur à la cathode est observé pour une tension imposée très faible puisque

$U_{\text{min imposée}} \approx E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} + rI$ (couples supposés rapides) et $E_{\text{anode}} \approx E_{\text{cathode}} = E(\text{Au}^{3+} / \text{Au})$ Soit

$U_{\text{min imposée}} \approx rI$

$$3 E_{\text{elec}} = U I \Delta t \quad n = 3 n_{\text{Au}} \quad n = 3 m / M_{\text{Au}}$$

Enfin le nombre d'électrons peut être relié à l'intensité du courant qui traverse la cellule : en tenant compte du rendement faradique $\rho_F I \Delta t = n F$

Enfinement
$$E_{\text{elec}} = 3U \frac{mF}{M_{\text{Au}} \rho_F} \quad \underline{E_{\text{elec}} = 9,7 \cdot 10^5 \text{ Joules}}$$

Exercice 3 : CCP , PC , Chimie 2 , 2010

III- Lors de sa dissolution le sel de nickel se dissocie totalement en ions Ni^{2+} et en ions sulfate SO_4^{2-} .

Les seuls ions présentant des propriétés acido-basiques susceptibles de modifier le pH sont les ions sulfate pour lesquels on peut écrire la réaction de solvolysse basique :



La conservation de l'élément soufre s'écrit $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = C_0$

L'électroneutralité de la solution s'écrit $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ni}^{2+}] = [\text{HO}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$

Et enfin $[\text{Ni}^{2+}] = C_0$

On en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2C_0 = [\text{HO}^-] + 2(C_0 - [\text{HSO}_4^-]) + [\text{HSO}_4^-]$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] - [\text{HSO}_4^-]$

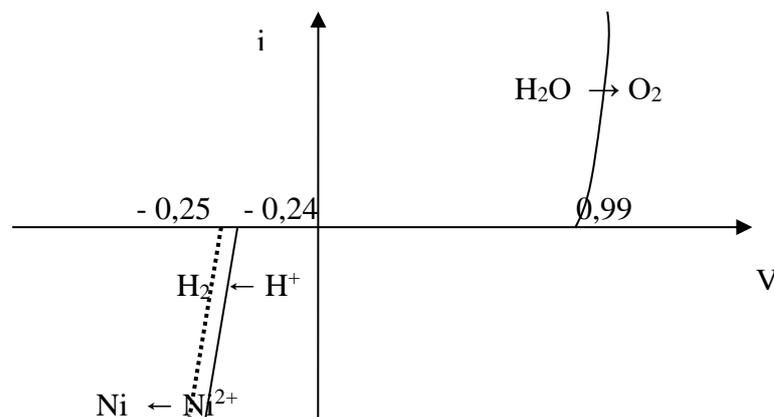
Remarque : on retrouve la relation de bilan en HO^- (à comparer au bilan protonique pour les solutions d'acides , cf cours) : $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-]$, ce qui n'est pas autre chose que

$[\text{HO}^-] = [\text{HO}^-]_{\text{apportés par eau}} + [\text{HO}^-]_{\text{apportés par SO}_4}$

Valeurs des potentiels standard apparents :

| Couple redox | $E^{\circ*}$ |
|---------------------------------------|--|
| $Ni^{2+} + 2 e \rightarrow Ni$ | $E^{\circ*} = E^{\circ} = -0,25 \text{ V}$ |
| $2H^+ + 2 e \rightarrow H_2$ | $E^{\circ*} = E^{\circ} - 0,06 \text{ pH} = -0,24 \text{ V}$ |
| $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4 e$ | $E^{\circ*} = E^{\circ} - 0,06 \text{ pH} = +0,99 \text{ V}$ |

III6- En utilisant les approximations indiquées dans l'énoncé on obtient pour les parties utiles des courbes intensité – potentiel l'allure suivante :

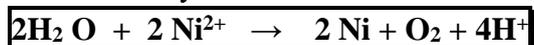


III7- L'électrode siège de deux réactions concurrentes est l'électrode en fer .

Si on veut effectivement un dépôt de nickel , on a



La réaction bilan associée à la cellule d'électrolyse est donc



III8 – On ne sait mesurer que des différences de potentiel ... Pour pouvoir déterminer le potentiel de l'électrode de fer , on l'associe par conséquent à une électrode de référence (par exemple ESH ou ECS plus pratique

Par définition le surpotentiel vérifie $\eta_{Ni} = V - E_{eq}(Ni^{2+} / Ni)$,

soit ici $\eta_{Ni} = V - E^{\circ}(Ni^{2+} / Ni)$

$$\eta_{Ni} = -0,65 - (-0,25) = -0,4 \text{ V}$$

Si dans ces conditions on n'observe que la réduction des Ni^{2+} , on peut supposer que la surtension associée au système H^+ / H_2 sur électrode de fer est supérieure à 0,4 V en valeur absolue

II9. Ainsi définie , la vitesse de dépôt du nickel s'exprime en ms^{-1}

En supposant que la couche de nickel se dépose de façon uniforme , elle a pour volume $V = S * e$

$$D'où $V_{Ni} = \frac{de}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$$$

Or le volume de nickel déposé s'exprime en fonction du nombre de moles de nickel selon

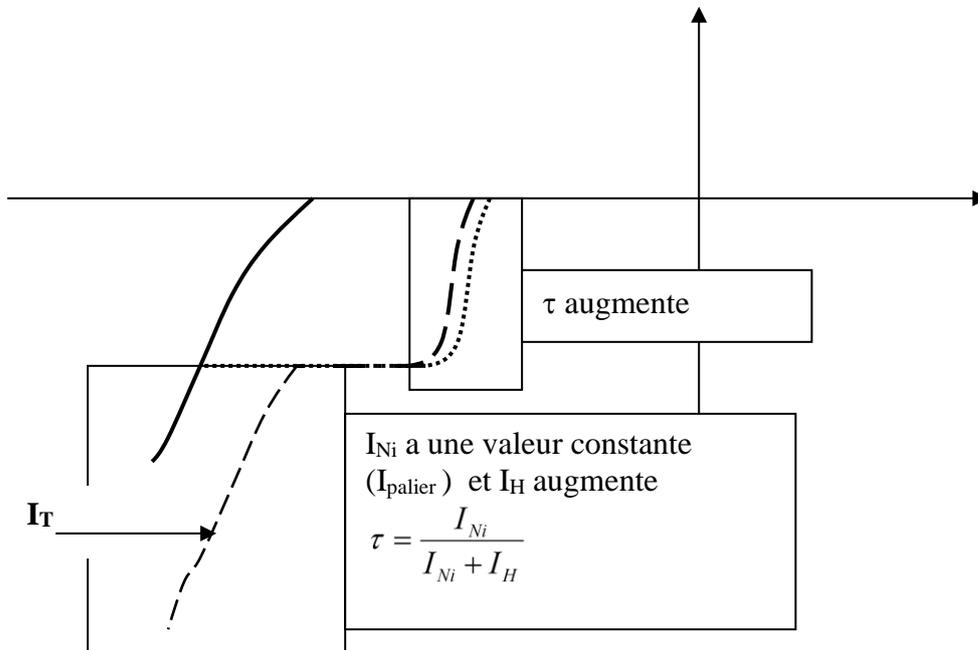
$$V = m / \rho (Ni) = n_{Ni} M(Ni) / \rho (Ni)$$

Et enfin le nombre de moles de nickel se déduit du nombre de moles d'électrons , qui lui même est lié à l'intensité du courant :

$$n(Ni) = \frac{1}{2} n(electrons) = \frac{1}{2} \frac{Q}{F} = \frac{1}{2} \frac{I \Delta t}{F} \text{ où } \Delta t \text{ est la durée de l'électrolyse}$$

$$\text{Finalement } V_{Ni} = \frac{M(Ni)I}{2S\rho(Ni)F} = \frac{M(Ni)}{2S\rho(Ni)F} \tau I_t$$

II10. Dans un premier temps , la réaction de réduction des ions Ni^{2+} est seule à se produire à cause d'une surtension élevée pour le couple $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$
 Ensuite pour des valeurs très élevées de l'intensité on observera un palier de diffusion pour les ions Ni^{2+} , ce qui conduira à une vitesse de dépôt de nickel indépendante de l'intensité alors que la réduction des ions H^+ se produira à une vitesse d'autant plus élevée que l'intensité I_t sera élevée , d'où une valeur de plus en plus faible pour τ

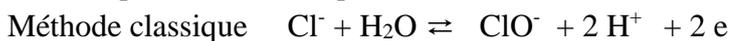


Exercice 4 :

1. Dans la solution l'élément chlore se trouve sous la forme Cl^- : la transformation en ions hypochlorite ClO^- est une **OXYDATION**.

D'autre part en se référant au digramme E-pH , pour $\text{pH} = 8,0$, la transformation envisagée est directe .

Demi -équation électronique :



Nature de l'électrode siège de cette oxydation : **ANODE**

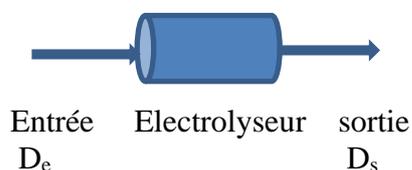
2. A l'autre électrode on observe une REDUCTION

Bilan des oxydants (susceptibles de se réduire ..) dans la solution électrolytique : Na^+ , H_2O

Indication : la solution finale contient toujours des ions Na^+ : ils ne sont pas électroactifs , par conséquent la réduction observée est celle de l'eau



3. Le processus industriel peut être modélisé selon :



Le taux de conversion des ions chlorure est défini par :

$$\tau = \frac{\text{quantité de Cl}^- \text{ transformé}}{\text{quantité de Cl}^- \text{ introduite}} = \frac{\text{quantité de ClO}^- \text{ formé}}{\text{quantité de Cl}^- \text{ introduite}} \quad \text{soit} \quad \tau = \frac{D_s(\text{ClO}^-)}{D_e(\text{Cl}^-)}$$

Les quantités de matière sont exprimées en mole : on considère les débits molaires

$$\text{A l'entrée} : D_e(\text{Cl}^-) = \frac{C_m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} D_e$$

$$\text{A la sortie} : D_s(\text{ClO}^-) = \frac{D_{ms}(\text{NaClO})}{M(\text{NaClO})}$$

$$\text{A.N. } M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ gmol}^{-1} \quad M(\text{NaClO}) = 74,5 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\tau = 0,36\%$$

4. Tension minimale à imposer :

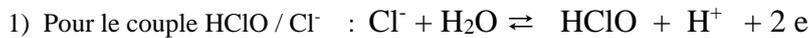
$$\text{En se limitant à l'aspect thermodynamique} : U_{\min} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = E(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) - E(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)$$

A l'anode :

$$E(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]C^{02}} \right) = E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) - 0,06\text{pH} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

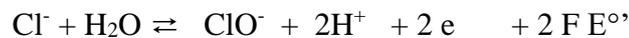
$$\text{En tenant compte de l'indication} : \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{n(\text{ClO}^- \text{ ,sortie})}{n(\text{Cl}^- \text{ restant})} = \frac{n(\text{ClO}^- \text{ ,sortie})}{n(\text{Cl}^- \text{ introduit}) - n(\text{ClO}^- \text{ ,sortie})} = \frac{\tau}{1-\tau}$$

$E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-)$ n'est pas fourni : il faut le déterminer en utilisant le diagramme E-pH



$$\text{Equation de la frontière} ([\text{Cl}^-] = C^\circ = [\text{HClO}]) \quad E = E^\circ - 0,03 \text{ pH}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine de la droite frontière} : \text{on lit } 1,5 \text{ V} : E^\circ = 1,5 \text{ V}$$



$$2 F E^{\circ\circ} = +2 F E^\circ - RT \text{ Ln } K_a$$

$$\text{Soit à } 25^\circ\text{C} : \quad E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = E^\circ + 0,03 \text{ p}K_a = 1,72 \text{ V}$$

2) On peut aussi utiliser le caractère amphotère redox de Cl_2 pour déterminer $E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}^-)$



$$\text{Soit} \quad E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}^-) = 0,5 (E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) + E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}_2)) = 0,5 (1,36 + 1,63) = 1,495 \text{ V} \approx 1,5 \text{ V}$$

$$\text{Conclusion} \quad E_{\text{anode}} = E(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 1,72 - 0,06 * 8 + 0,03 \log \left(\frac{\tau}{1-\tau} \right)$$

A la cathode :

$$E(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) - 0,06\text{pH} \quad (P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar})$$

$$E_{\text{cathode}} = -0,06 * 8 = -0,48 \text{ V}$$

$$\text{Conclusion} \quad U_{\min} = 1,72 - (-0,48) = 2,2 \text{ V}$$

Cette valeur est nettement inférieure à la tension réellement imposée .

Interprétation : la tension réelle doit prendre en compte les surtensions et la résistance interne de la cellule

5. On note η_{far} le rendement faradique, il est défini par la relation :

$$\eta_{far} = \frac{\text{quantité de ClO}^- \text{ produite}}{\text{quantité max de ClO}^- \text{ qui pourrait être produite}} = \frac{I_{ClO}}{I}$$

Ce rendement représente la fraction de courant qui sert à produire effectivement les ions hypochlorite

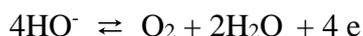
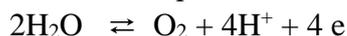
n (électrons total) = $Q / F = I \Delta t / F = jS \Delta t / F$; pour $\Delta t = 1$ heure = 3600s , n (électrons) = 14,8 mol

$n(\text{ClO}^-)$ correspondant : $n_{max}(\text{ClO}^-) = 0,5 n$ (électrons total) = **7,38 mol**

en réalité pendant une heure on en forme 503/74,5 = 6,75

$$\boxed{\text{Rendement faradique} = 6,75 / 7,38 = 0,91 \text{ ou } 91 \%}$$

6. Réactions parasites à l'anode : oxydation de l'eau et de HO^- en O_2



$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-)$: l'oxydation de l'eau devrait sélectivement se produire .

L'oxydation des ions chlorure ne peut s'expliquer que par une surtension importante pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

Réactions possibles à la cathode : réduction de Na^+ $\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$

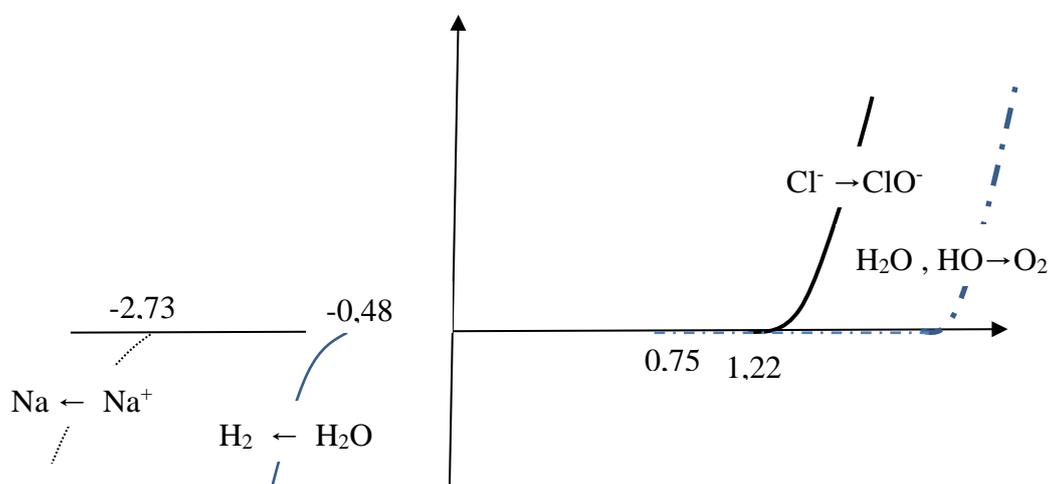
$E^\circ(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2,71 \text{ V} < E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)$: H_2O est un oxydant plus fort que Na^+ donc H_2O est réduite en priorité ...prévisions thermodynamiques .

7. Aucune valeur de surpotentiel n'est fournie : on ne peut donner que l'allure des courbes

Pour le potentiels d'équilibre $E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,75 \text{ V}$ ($\text{PO}_2 = 1 \text{ bar}$)

$$E(\text{Na}^+ / \text{Na}) = E^\circ + 0,06 \log([\text{Na}^+]/\text{C}^\circ) \text{ et } [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{entrant}} = 30 / 58,5 = 0,51 \text{ molL}^{-1}$$

$$E(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2,73 \text{ V}$$



Exercice 5 (extrait Centrale PC 2019)

Q14. La transformation de Asc en AscH₂ (ou vice versa) suppose un transfert d'électrons



Q15. L'acide ascorbique est le réducteur du couple redox : il peut réagir sur les oxydants et ainsi les neutraliser.

Q16. Cf cours : **montage à 3 électrodes**

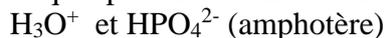
Electrode de travail / électrode de référence / Electrode auxiliaire ou contre électrode

Potentiostat : générateur de potentiel variable

Ampèremètre et Voltmètre

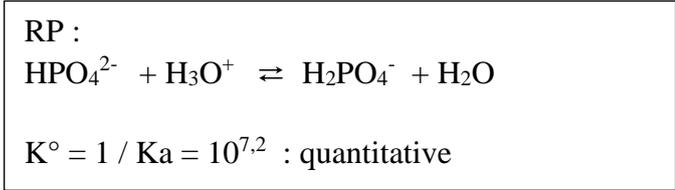
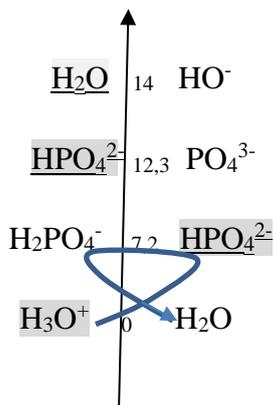
Q17. On adopte la méthode classique

1) Bilan des espèces à caractère acido-basique présentes dans la solution électrolytique :



2) Recherche de la réaction prépondérante : réaction associée à la constante d'équilibre la plus grande .
(pour une réaction acide base : $K^\circ = K_{a1}/K_{a2} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$).

La constante d'équilibre la plus grande correspond à l'écart le plus grand entre pKa : la réaction prépondérante est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte)



La composition dépend du réactif limitant

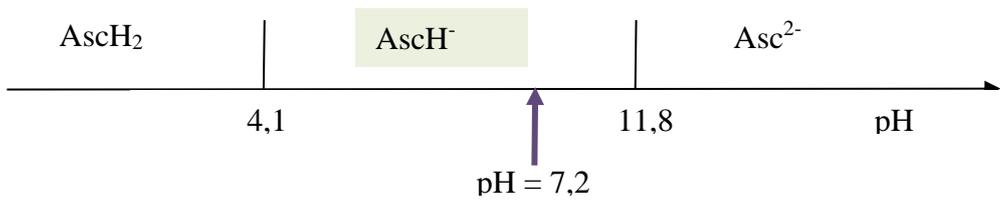
$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 * 50 = 2,5 \text{ mmole}$
 $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \text{ mmole}$

$\Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ est le réactif limitant.

Après la réaction prépondérante , on obtient un mélange équimolaire de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . A partir de ce mélange , il n'y pas d'évolution possible .

En conclusion ; l'électrolyte est un mélange équimolaire de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} : $\text{pH} = \text{pKa} = 7,2$

Pour les espèces de l'acide ascorbique , on a le diagramme de prédominance :



Q18 . analyse de la courbe intensité -potentiel

| | | |
|-----------|---------------------------------|---|
| Domaine a | $I < 0$ Réduction | $2\text{H}^+ + 2 e \rightarrow \text{H}_2$ Ou $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$ |
| Domaine b | $I > 0$ Oxydation | $\text{AscH}^- \rightarrow \text{Asc} + e$ |
| Domaine c | Palier de diffusion | Oxydation de AscH^- Transport de matière limitant |
| Domaine d | $I > 0$ et à nouveau croissante | $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$ |

Q19. Par définition la surtension est définie par $\eta = E - E_{eq}$

Pour le couple H^+ / H_2 $E_{eq} = -0,06 \text{ pH} = -0,06 * 7,2 = -0,432 \text{ V}$

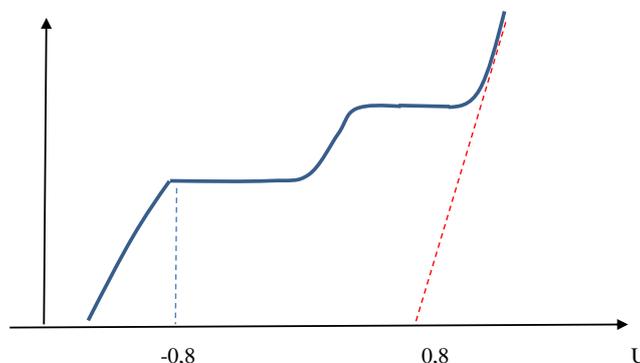
$E (i \neq 0)$ lu sur la courbe = $-0,8 + 0,20$

$$\eta_{seuil} (H^+ / H_2) = -168 \text{ mV}$$

Pour le couple O_2 / H_2O $E_{eq} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 * 7,2 = 0,798 \text{ V}$

$E (i \neq 0)$ lu sur la courbe = $+0,8 + 0,20$

$$\eta_{seuil} (H^+ / H_2) = 202 \text{ mV}$$



I.B.2) Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

Exemple de question ouverte

Q20. Les courbes de la figure 4 montrent une évolution en fonction de la quantité d'acide ascorbique introduite.

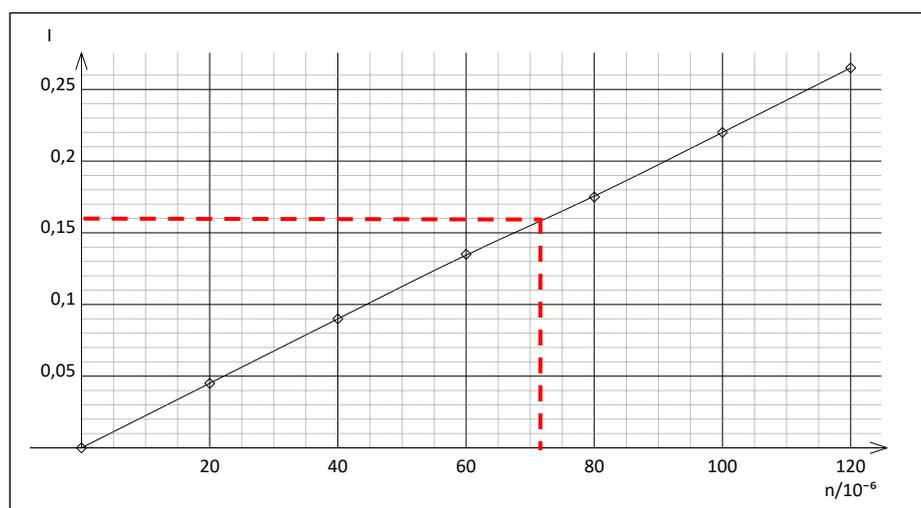
Plus précisément, c'est au niveau du palier de diffusion que l'on retrouve l'information sur la quantité de matière.

I_{lim} est proportionnelle à $C(AscH_2)$: $I_{lim} = k C(AscH_2)$

La quantité de matière de $AscH_2$ contenue dans 1 mL s'exprime selon $n = 1 * 20 \cdot 10^{-3} * 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-5}$

Le faisceau de courbes fournies figure 4 va permettre de tracer une courbe d'étalonnage : on lit sur chaque courbe la valeur de I_{lim} et on trace la courbe I_{lim} en fonction de la quantité en mole de $AscH_2$:

| n | I (mA) |
|-----------------------|--------|
| 0,000 | 0,000 |
| $2,000 \cdot 10^{-5}$ | 0,0450 |
| $4,000 \cdot 10^{-5}$ | 0,0900 |
| $6,000 \cdot 10^{-5}$ | 0,1350 |
| $8,000 \cdot 10^{-5}$ | 0,1750 |
| 0,0001 | 0,2200 |
| 0,00012 | 0,2650 |



Il suffira ensuite de reporter la valeur de I_{lim} de la courbe 5 sur cette droite pour déterminer la quantité présente dans le comprimé.

On trouve $n(AscH_2) \approx 7,110^{-5} \text{ mol}$ dans 40 mg

Dans un comprimé : $7,1 \cdot 10^{-5} * 1,825 / 40 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Et enfin masse contenue dans un comprimé : $m = 3,2 \cdot 10^{-3} M = 3,2 \cdot 10^{-3} * 176$

$$m = 570 \text{ g}$$

Valeur compatible avec celle de l'étiquette, on peut parler de la précision des mesures ...