

PC* 2025 /2026

Bellevue

TD 13 : Cinétique des réactions électrochimiques / applications

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

Exercice 1 : L'aluminium de première fusion est produit industriellement par le procédé Hall Hérault inventé en 1886. Ce procédé consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, matériaux constituant les électrodes, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule AlF_3 , 3NaF ($T_{\text{fus}} = 1284 \text{ K}$) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de CO_2 est observé lors de cette réaction.

L'aluminium de deuxième fusion est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion.

d'après *Techniques de l'Ingénieur*, 1992, référence M2340

Sauf données contraires, on considérera les couples d'oxydo-réduction comme rapides sur les électrodes envisagées. On travaille à $\text{pH} = 0$, les données nécessaires à la résolution des questions sont situées en fin d'énoncé.

1. Rappeler la définition d'un système rapide sur une électrode donnée. Donner l'allure des courbes courant-potentiel $i = f(E/\text{ESH})$ pour les couples $(\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$ sur le métal $\text{M}(\text{s})$ pour les systèmes $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ ainsi que l'allure des courbes courant cathodique-potentiel du couple H^+/H_2 sur les quatre métaux précédents.

2. À partir des courbes $i = f(E/\text{ESH})$, expliquer pourquoi il n'est pas possible de réaliser l'électrodéposition d'aluminium métal $\text{Al}(\text{s})$ à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques correspondants, alors que cela est tout à fait faisable pour $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$ et même $\text{Zn}(\text{s})$.

3. Indiquer la composition physico-chimique du mélange alumine/cryolithe. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.

4. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants.

5. Rappeler la définition d'une électrolyse. En considérant que, dans le sel fondu, l'aluminium est sous forme d'ions, écrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant et en précisant leur polarité. Commenter alors la durée de vie des électrodes.

6. Indiquer où se retrouve l'aluminium produit et proposer une solution technique pour le récupérer en cours de procédé.

7. Calculer le rendement faradique de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.

8. Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.

Données : Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

Couple redox	Al^{3+}/Al	Cu^{2+}/Cu	Ni^{2+}/Ni	Zn^{2+}/Zn	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	0,00	1,23

Valeurs de surpotentiel cathodique η_c ($i = 0 \text{ A}$) pour le couple H^+/H_2 sur différentes électrodes :

Métal	$\text{Al}(\text{s})$	$\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{Zn}(\text{s})$
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

Exercice 2 : Après un traitement chimique, l'or peut être obtenu à un titre supérieur à 995/1000. Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble.

Cette méthode permet d'obtenir de l'or à 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant : H_2O , H^+ , Cl^- et Au^{3+} .

1- Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation de l'eau (surpotentiel = 0,5V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potentiel pour ces réactions.

2- Quelle est l'équation-bilan de l'électrolyse lorsqu'une différence de potentiel de 0,5 V est appliquée entre les deux électrodes ? Comment varie la concentration en ion Au^{3+} dans la solution ? Justifier le terme d'électrolyse à anode soluble.

3- Pour une densité de courant de 600 A.m^{-2} , on applique une différence de potentiel de 0,64 V. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de $\rho_f = 0,965$).

Potentils standard à 298 K:

$$M(\text{Au}) = 197 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}) = 0,22 \text{ V.} \quad E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

Exercice 3 : Procédé de dépôt électrochimique

Les procédés électrochimiques peuvent être mis en jeu pour la purification des métaux : c'est le cas notamment de la méthode dite d'anode soluble. L'électrochimie peut également être mise à profit pour lutter contre la corrosion : par exemple, un métal comme le fer peut être recouvert par un dépôt d'un métal plus noble comme le nickel. Ce procédé, appelé nickelage électrochimique, fait l'objet de cette partie du problème.

On se place à **T = 298 K et P = P° = 1 bar**.

On donne les potentiels standard des couples suivants à 298 K par rapport à l'ESH (Electrode Standard Hydrogène) :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni(s)}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
$E^\circ \text{ (V)}$	0	1,23	-0,25	-0,43	2,01

Les ions SO_4^{2-} ne sont pas électro-actifs pour la réduction dans les solutions aqueuses envisagées dans ce problème.

On rappelle que la première acidité de H_2SO_4 est forte dans l'eau, alors que sa deuxième acidité est décrite par la constante $K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2}$.

Enfin, on prendra $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ et pour constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

1- Un litre de solution de concentration $c_0 = [\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est obtenu en ajoutant à un litre d'eau pure et neutre 0,1 mol. de NiSO_4 sans variation de volume : ce sel est totalement soluble dans l'eau. Montrer que cette préparation ne conduit pas à une variation de pH. Pour cela, vous pourrez notamment vous appuyer sur des considérations d'électroneutralité et de conservation de la matière.

2- Les ions Ni^{2+} peuvent précipiter sous la forme de l'espèce neutre hydroxyde.

2a- Donner l'équation de précipitation de cet hydroxyde.

2b- Le produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel (II) est $K_s = 10^{-15}$. En déduire la valeur de la solubilité du nickel au pH de la solution préparée à la question III-1.

2c- Quel moyen peut être utilisé pour augmenter la solubilité de l'ion Ni^{2+} en solution aqueuse ?

3- La solution préparée à la question III-1 est acidifiée jusqu'à un pH = 4 par addition, supposée sans variation de volume, d'acide sulfurique pur. Quelle quantité d'acide faut-il ajouter pour réaliser cette opération ?

4- Un électrolyseur est utilisé pour réaliser un dépôt de nickel sur une lame de fer à partir de la solution d'ions Ni^{2+} préparée ci-dessus. Faire un schéma de principe de l'électrolyseur dans le cas d'une contre-électrode en Pt à la lame de fer. Indiquer sur ce schéma l'anode et la cathode en précisant la polarité.

5- Donner les demi-équations redox des réactions envisageables à chacune des électrodes.

Quels sont leurs potentiels standard apparents E^0 à pH = 4 ? On rappelle que le potentiel standard apparent est la valeur du potentiel de Nernst lorsque l'activité de tous les constituants autres que les ions H^+ est égale à 1.

6- Tracer l'allure des courbes de polarisation intensité – potentiel ($i = f(V_{ESH})$) pour chacune des réactions considérées à la question précédente en supposant tout d'abord les systèmes rapides. Pour chaque couple, on assimilera le potentiel d'équilibre et le potentiel standard apparent.

On se placera dans le cadre de cette hypothèse pour toute la suite. Des surtensions anodiques et cathodiques sont en réalité observées et elles n'excèdent pas en valeur absolue 0,5 V. Ainsi, lors de l'électrolyse, une des électrodes se trouve être le siège de deux réactions concurrentes.

7- Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes ? En déduire la réaction bilan associée à la formation du dépôt de nickel.

8- Le potentiel de l'électrode où se produit la réduction des ions Ni^{2+} est mesuré en cours d'électrolyse à $-0,65$ V. Décrire un montage permettant de mesurer ce potentiel d'électrode.

Quelle est la surtension η_{Ni} associée à la réduction des ions Ni^{2+} ? Que pouvez-vous en déduire de la surtension d'électrode associée à la réaction concurrente de celle de réduction des ions Ni^{2+} ?

La vitesse de dépôt du nickel, notée ϑ_{Ni} , supposée constante, est définie comme la variation d'épaisseur e du dépôt sur l'électrode de fer en fonction du temps. L'intensité du courant I utile à la formation de ce dépôt ne représente qu'une fraction τ du courant total d'électrolyse I_T : τ définit le rendement de dépôt du nickel.

9- Déterminer l'expression littérale de ϑ_{Ni} en fonction de I , de la masse molaire de nickel $M(Ni)$, de sa masse volumique $\rho(Ni)$, de la constante de Faraday F et de la surface S de l'électrode en fer.

10- L'augmentation progressive du courant total d'électrolyse I_T conduit aux observations suivantes :

- tout d'abord τ augmente avec le courant
- pour de fortes intensités I_T , on observe une chute du rendement de dépôt.

Commenter chacune de ces observations en vous appuyant sur une analyse des courbes de polarisation, limitées aux réactions se produisant sur la lame de fer.

Exercice 4 : Cette partie étudie le principe de l'électrolyse sur l'exemple de l'électrolyse de l'eau de mer pour obtenir une solution aqueuse diluée d'hypochlorite de sodium ($Na^+(aq)$, $ClO^-(aq)$). Ce procédé permet par exemple de traiter l'eau de mer avant son utilisation dans une usine de dessalement ou comme fluide réfrigérant dans une centrale de production d'électricité. L'action biocide des ions hypochlorite empêche alors le développement de microorganismes ou d'algues dans les installations.

Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse industrielle fonctionnant en régime permanent :

- aires identiques de la cathode et de l'anode : 120 dm^2
- pH = 8,0
- température : 20°C
- densité de courant : $3,3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
- tension aux bornes de la cellule : $3,7 \text{ V}$
- débit d'eau de mer entrant : $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- production d'hypochlorite de sodium : $503 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$
- teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer : $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- cathode et anode de titane platiné

1. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la formation des ions hypochlorite. À quelle électrode a-t-elle lieu ?
2. Quelle est la réaction électrochimique principale ayant lieu à l'autre électrode ?
3. Quel est le taux de conversion des ions chlorure en ions hypochlorite à la sortie de la cellule industrielle d'électrolyse étudiée ?
4. Déterminer la tension minimale d'électrolyse à imposer aux bornes de la cellule industrielle étudiée, en supposant que la composition de la solution contenue dans la cellule est identique à celle de la solution sortant de la cellule. Comparer ce résultat à la tension effectivement appliquée.
5. Définir le rendement faradique de production d'hypochlorite de sodium et déterminer celui-ci pour la cellule d'électrolyse industrielle étudiée.
6. Identifier les réactions parasites susceptibles de se produire aux deux électrodes. Comment interpréter la bonne sélectivité de cette électrolyse ?
7. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel pour tous les couples présents (ceux intervenant dans la

réaction d'électrolyse et les autres) en précisant les potentiels d'équilibre. Illustrer sur le schéma le fonctionnement de la cellule d'électrolyse industrielle lorsqu'un courant i circule dans celle-ci.

Données à 298 K

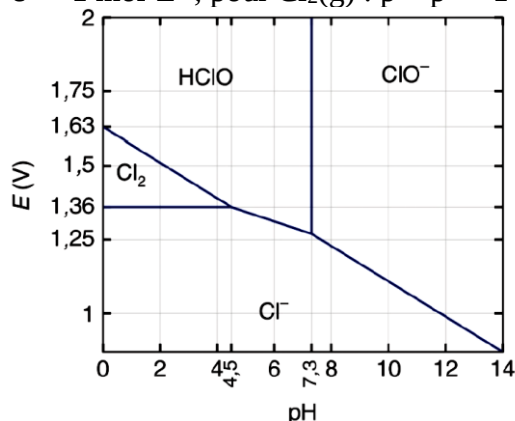
Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$; Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard : $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}(\text{s})/\text{Na}^+(\text{aq})) = -2,71 \text{ V}$

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Cl : 35,5 ; O : 16 ; Na : 23

Diagramme potentiel/pH simplifié du chlore : *Conventions de frontière pour chaque espèce dissoute*

$\text{HOCl}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$: $c = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour $\text{Cl}_2(\text{g})$: $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.



Exercice 5 :

AscH_2 est l'acide ascorbique, Asc l'acide déshydroascorbique.

Constantes d'acidité à 25 °C

Acide ascorbique AscH_2 : $\text{p}K_{a1} = 4,1$; $\text{p}K_{a2} = 11,8$.

Acide phosphorique H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,1$; $\text{p}K_{a2} = 7,2$; $\text{p}K_{a3} = 12,3$.

Masse molaire Acide ascorbique : $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d'un virus par une électrode d'or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500[®]. On utilise pour cela une électrode d'or fonctionnalisée à l'aide de chlorhydrate de cystéamine¹.

- Justifier que l'acide ascorbique, noté $\text{Asc}_{(\text{aq})}$, et l'acide déshydroascorbique, noté $\text{AscH}_{2(\text{aq})}$, (figure 2) appartiennent à un couple oxydant-réducteur.
- L'acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.

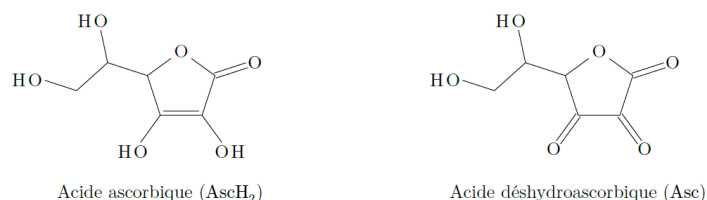


Figure 2

Tracé de la courbe courant-potentiel complète

On commence par tracer la courbe courant-potentiel complète d'une électrode d'or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l'acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

— *Électrode de travail* : Fil d'or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant une heure.

— *Contre-électrode* : Acier inoxydable.

— *Électrode de référence* : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel $E_{\text{ref}} = 0,20 \text{ V}$.

— *Électrolyte* : 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ dans lesquels ont été dissous $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) et $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous. Une pointe de spatule d'acide ascorbique (AscH_2) est dissoute dans l'électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure 3.

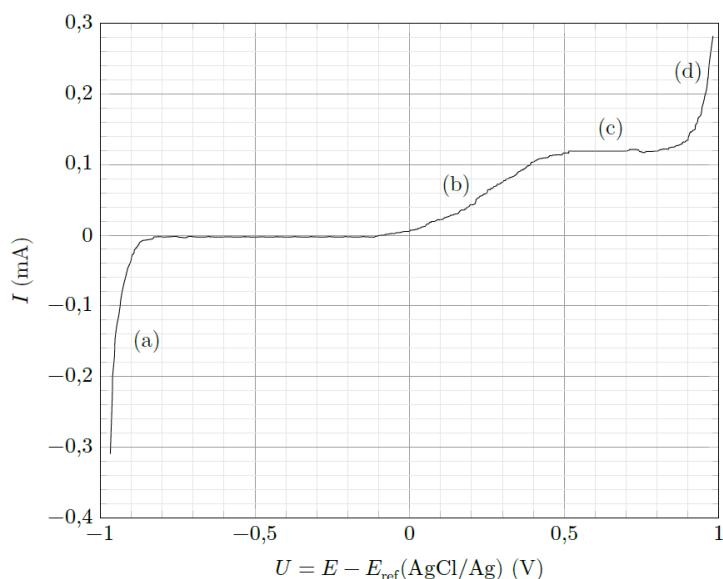


Figure 3 Courbe courant-potentiel complète d'une solution d'acide ascorbique avec électrode de travail en or fonctionnalisée

3. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potentiel complète représentée sur la figure 3.

4. Déterminer la composition de l'électrolyte à l'équilibre ainsi que son pH avant la dissolution de l'acide ascorbique et en déduire sous quelle forme se trouve l'acide ascorbique une fois dissous dans ce dernier.

5. Expliquer l'allure de la courbe de la figure 3 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).

6. Estimer la surtension seuil cathodique du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et la surtension seuil anodique du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

On étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500® à l'aide d'une électrode d'or fonctionnalisée par du chlorhydrate de cystéamine. Le fabricant indique sur l'emballage qu'un comprimé contient 500 mg d'acide ascorbique.

Étape 1

On trace plusieurs courbes courant-potentiel en se plaçant dans les mêmes conditions que celles présentées pour le tracé de la figure 3.

On ajoute dans l'électrolyte 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L^{-1} . On enregistre la courbe courant-potentiel en réalisant, en 60 secondes, un balayage en potentiel de $-0,10 \text{ V}$ à $+0,60 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potentiel est parfaitement négligeable.

On ajoute ensuite à nouveau 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L^{-1} et on enregistre la courbe courant-potentiel que l'on superpose à la précédente.

On réitère ces opérations jusqu'à ce que le volume total de solution d'acide ascorbique ajouté soit de 6,0 mL. On obtient le faisceau de courbes de la figure 4.

Étape 2

On introduit 40 mg d'un comprimé de Vitascorbol 500[®], dont la masse totale vaut 1,825 g, dans 50 mL de l'électrolyte. On enregistre ensuite la courbe courant-potentiel dans les mêmes conditions. On obtient la courbe donnée sur la figure 5.

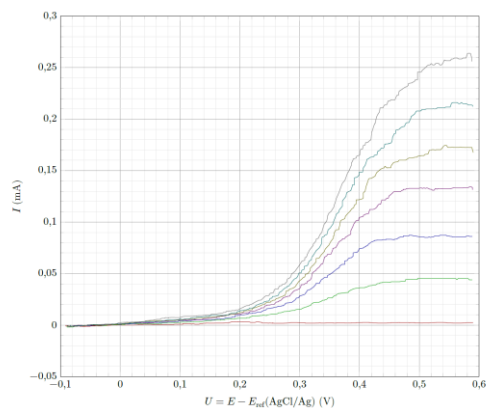


Figure 4

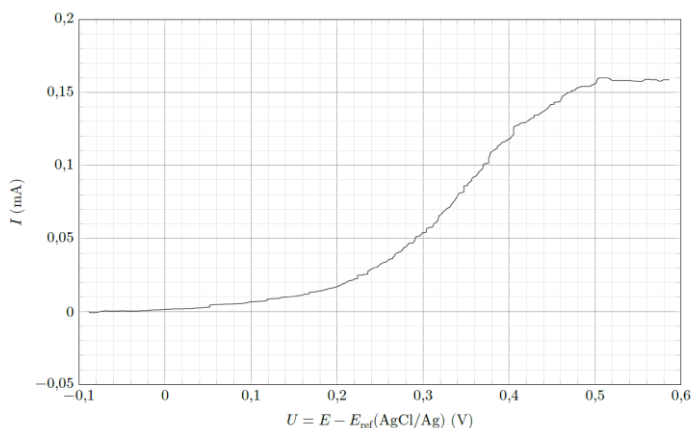


Figure 5

Q 17. Les données figurant sur l'emballage sont-elles en accord avec ce dosage ?

II-Exercices

Exercice 1 : Électrolyse de l'eau de mer et réactions cathodiques

En vue de réaliser l'électrolyse de l'eau de mer, on commence par étudier les réactions possibles à la cathode en traçant des courbes courant/potentiel dans l'eau de mer pour une cathode en acier. L'eau de mer est à l'équilibre avec l'air (pression partielle de dioxygène $P(O_2) = 0,20$ bar) et contient donc du dioxygène dissout. Un exemple de courbe courant/potentiel obtenue est donné dans la figure 7. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) de potentiel $E_{ref} = 0,22$ V.

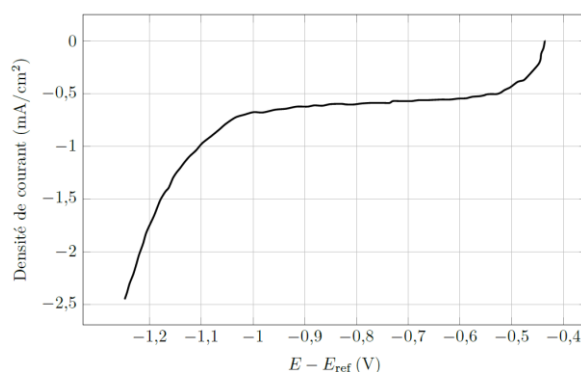


Figure 7 – Courbe courant/potentiel cathodique pour une électrode d'acier.

Q35. Calculer le potentiel d'oxydoréduction à $T = 298$ K du couple $O_2(g)/H_2O(liq)$ au pH de l'eau de mer (pH = 8,1) à l'équilibre avec l'air.

Q36. Calculer de même le potentiel d'oxydoréduction du couple $H^+(aq)/H_2(g)$ au pH de l'eau de mer à l'équilibre pour une pression partielle de dihydrogène de 1 bar.

Dans les deux questions suivantes, on ne prend en compte que les réactions électrochimiques impliquant les couples de l'eau sans intervention des autres ions présents dans l'eau de mer.

Q37. Pour chacun des domaines de potentiel ci-dessous, écrire la (les) réaction(s) électrochimique(s) observée(s) et expliquer l'allure de la courbe dans le domaine correspondant :

(a) $-1,00V < U < -0,45V$;

(b) $U < -1,00\text{V}$.

Q38. Indiquer sur un graphique comment serait modifiée la courbe si elle était tracée avec une eau de mer contenant une plus faible concentration de dioxygène dissout.

On constate que, lorsqu'on applique à une cathode en acier plongée dans de l'eau de mer un potentiel de $-0,80\text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel saturée, il se forme à sa surface un dépôt dense de carbonate de calcium CaCO_3 , tandis que, pour un potentiel appliqué inférieur à $-1,10\text{ V}$ par rapport à l'ECS, le dépôt contient à la fois du carbonate de calcium CaCO_3 et de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Q39. Expliquer ces observations.

On étudie à présent l'ensemble de la cellule d'électrolyse. Le métal de l'anode est supposé inoxydable, et la cathode est une plaque d'acier utilisée dans le domaine de potentiel $-1,00\text{ V} < U < -0,45\text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel saturée. L'électrolyte est de l'eau de mer.

Q40. Montrer que deux réactions sont envisageables à l'anode.

Q41. Faire un schéma de la cellule d'électrolyse en fonctionnement en indiquant le sens de circulation du courant et la ou les réaction(s) aux électrodes.

– Potentiels standard à 25°C :

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$
$E_1^\circ = 1,23\text{ V}$	$E_2^\circ = 1,36\text{ V}$	$E_3^\circ = 0\text{ V}$

– Masses molaires :

CaCO_3	O_2
$100,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$32,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 : Cyclisation électrochimique

L'étape clé de cette synthèse implique l'électrolyse du composé (2) dans une cellule indivisée avec une anode en carbone vitreux réticulé (RVC) et une cathode en carbone graphite (Cg) dans les conditions réactionnelles décrites ci-dessous :

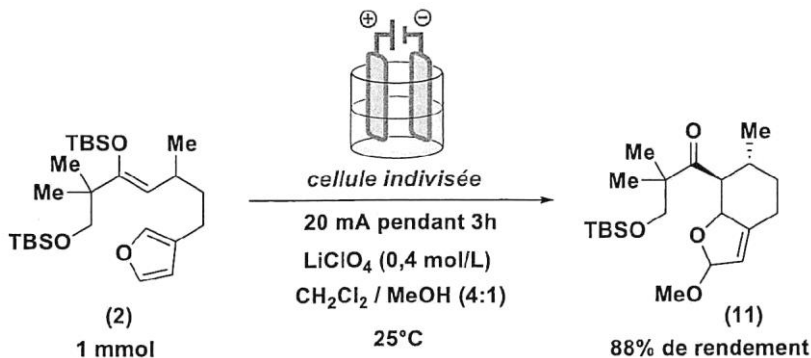


FIGURE 12: Conditions réactionnelles de l'électrolyse du composé (2).

1. En recopiant le schéma simplifié de la cellule indivisée ci-dessus, identifier l'anode et la cathode et le sens du courant. Quel est le rôle du perchlorate de lithium dans cette réaction ?

Dans cette réaction électrochimique, le composé (2) cède deux de ses électrons à l'une des deux électrodes pour conduire au composé bicyclique (11).

2. À quelle électrode (RVC ou Cg) s'effectue la réaction désirée ? Donner la demi-équation électronique de cette réaction redox.

3. La formation de bulles de gaz est constatée à l'électrode opposée. Quelle réaction redox pourrait se produire à cet endroit ?

4. Estimer le rendement faradique de cette cyclisation électrochimique en précisant le mode de calcul.

Problèmes facultatifs :

Exemple 1 :

1. II. Diagramme potentiel-pH du soufre

Les espèces du soufre présentes dans le diagramme E-pH considéré sont $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$, $\text{S}(\text{s})$, $\text{HS}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$, $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ et $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$.

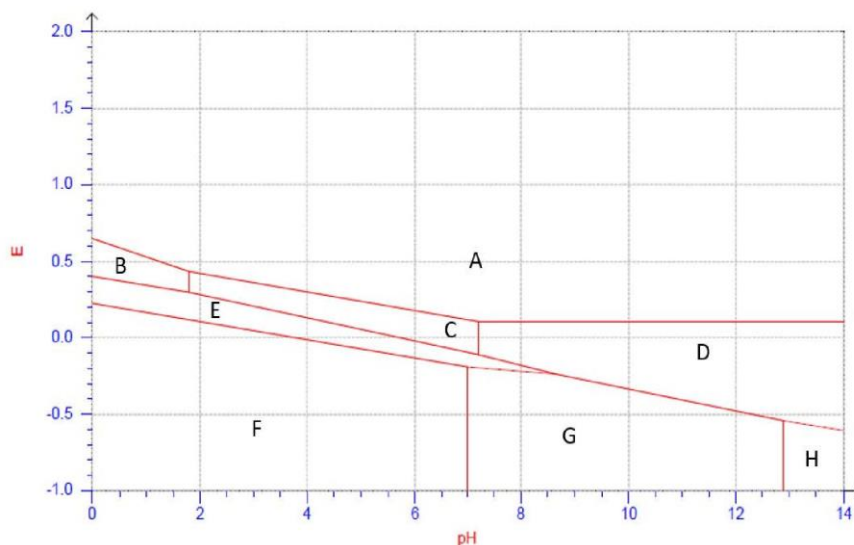


FIGURE 3 – Diagramme E-pH du soufre. La convention de tracé est l'égalité des concentration en espèces solubles à la frontière (à la concentration $c_{tra} = 1.0 \times 10^{-3}$ dans l'eau à 25°C)

1. Donner les degrés d'oxydation des espèces de ce diagramme en justifiant. Associer chaque lettre (de A à H) aux espèces correspondantes dans le diagramme potentiel-pH donné figure 3.
2. Donner les pK_a des couples acido-basiques associés à H_2S .
3. Déterminer l'équation de la frontière entre H_2S et le soufre solide $\text{S}(\text{s})$. En déduire le potentiel standard du couple $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$.
4. Superposer le diagramme de l'eau à celui du soufre. Conclure sur la stabilité de H_2S dans l'eau.
5. Dans l'eau, SO_2 peut se transformer en une autre espèce appartenant à un couple acido-basique. Donner cette espèce en justifiant et dessiner sa formule de Lewis.
6. Lorsque l'on fait buller une solution de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans une solution aqueuse acide de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, on observe l'apparition d'un trouble dans la solution. Expliquer, en nommant le phénomène.

III. Titrage par des ions soufrés

Le soufre peut également se retrouver dans l'espèce thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (non représentée dans le diagramme potentiel-pH ci dessus), qui est un réducteur utilisé par exemple dans les titrages. On essaye ici de titrer l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, aussi appelé vitamine C, contenu dans des fruits. On sait qu'il est possible de titrer directement l'acide ascorbique avec des ions triiodures I_3^- . Néanmoins, l'acide ascorbique en solution n'est pas très stable, même le temps d'un titrage. La méthode proposée ici est donc une réaction avec un excès d'ions triiodures I_3^- , puis d'un titrage de cette solution par une solution de thiosulfate de sodium.

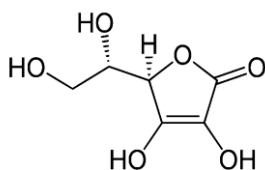


FIGURE 4 – Structure de la vitamine C, aussi appelée acide ascorbique

On dose la vitamine C d'un kiwi, qui pèse 100 g. On extrait toute la pulpe du fruit et on complète avec de l'eau distillée pour obtenir une solution de 100 mL. On ajoute un volume $V_I = 10$ mL de solution de triiodure à $C_I = 0,1$ mol/L. On titre ensuite cette solution avec une solution de thiosulfate de sodium à $C_S = 0,1$ mol/L. La quantité moyenne de vitamine C que contient un kiwi est de l'ordre de 90 mg pour 100 g de fruit.

7. L'acide ascorbique réagit entièrement avec l'excès d'ions triiodures I_3^- . Écrire l'équation de réaction, sachant que le couple de l'acide ascorbique est $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$.

8. On effectue ensuite le titrage des ions triiodures en excès avec une solution de thiosulfate de sodium (qui appartient au couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) à 0,1 mol/L. Écrire l'équation de réaction.

Le titrage est suivi par potentiométrie à courant imposé. Deux électrodes indicatrices en platine sont plongées dans la solution, et un faible courant est appliqué entre les deux électrodes. La différence de potentiel entre les deux électrodes est ensuite lue en fonction du volume ajouté. Afin de comprendre le titrage, les courbes intensité-potentiel du milieu à différents moments du titrage ont été tracées.

9. A l'aide d'un tableau d'avancement, indiquer quelle courbe de la figure 5 correspond à chacun des quatre moments du titrage : avant le début du titrage, avant l'équivalence, à l'équivalence, après l'équivalence.

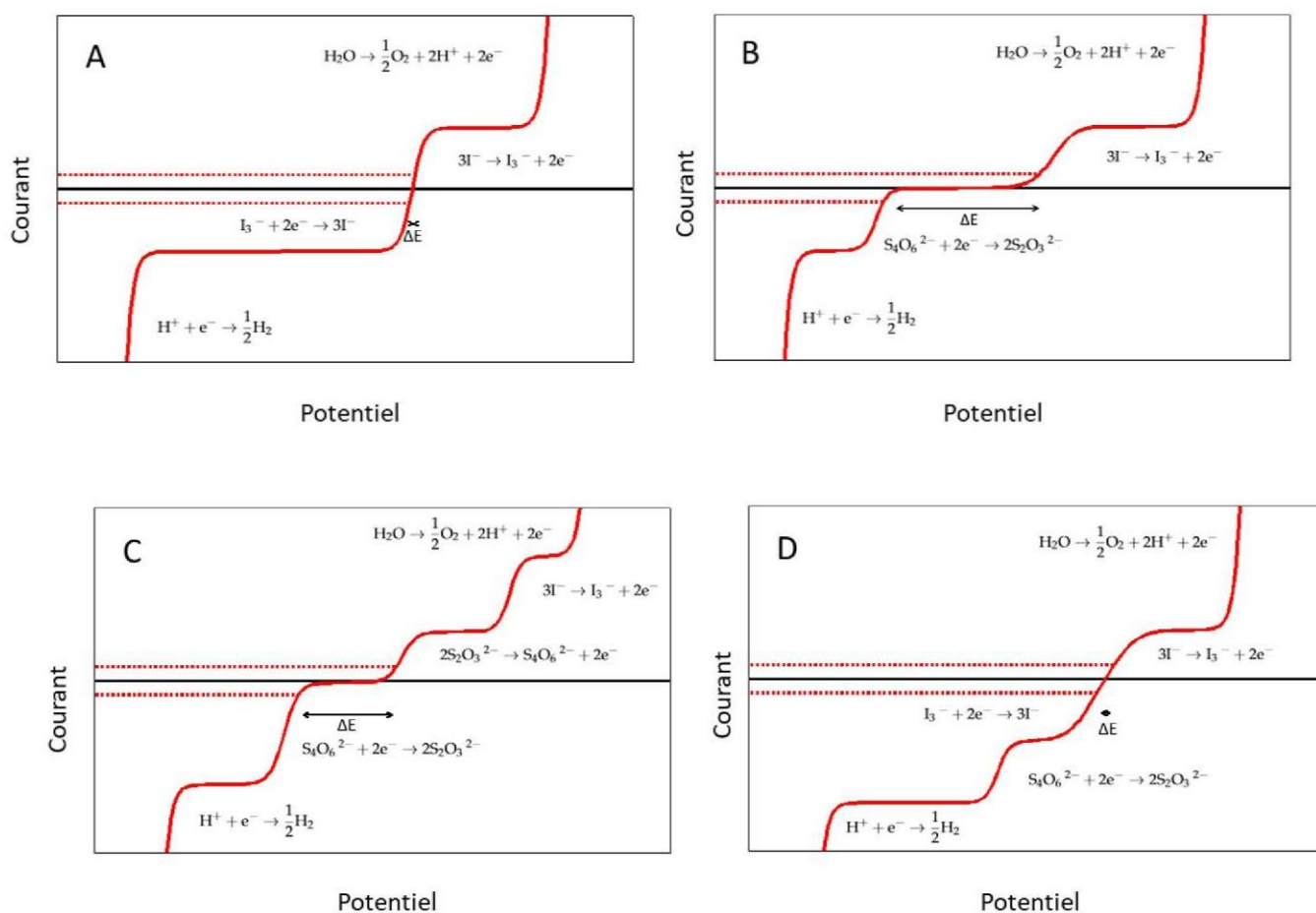


FIGURE 5 – Courbes intensité potentiel à différents moments du titrage des ions I_3^- par les ions $S_2O_3^{2-}$. La différence de potentiel à courant imposé est représenté par un segment fléché dans les quatre cas.

10. En déduire comment varie la différence de potentiel ΔE au cours du titrage.

11. Donner l'allure de la courbe de titrage ΔE en fonction du volume. Expliquer comment on peut déterminer le volume équivalent de cette courbe de titrage.

12. Le volume équivalent déterminé est 7,2 mL. En déduire la concentration en acide ascorbique initiale. Commenter sur la valeur obtenue.

13. Proposer une autre méthode de titrage de la vitamine C.

Exemple 2 : L'oxydation du fer en milieu aqueux est un phénomène très important à considérer lors des soudures, en particulier pour les aciers qui se corrodent facilement. En effet, pour maintenir l'intégrité de la structure 325 après soudage il est important que la soudure ne soit pas rapidement détruite par les réactions d'oxydation du fer.

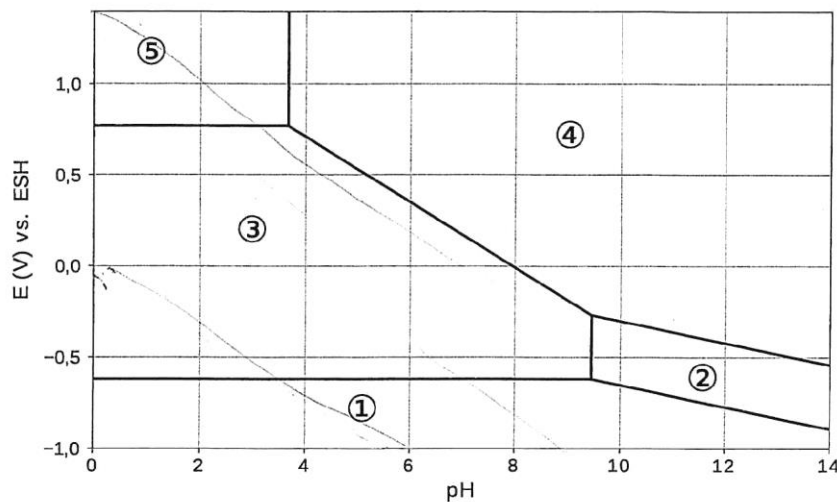


FIGURE 3 — Diagramme potentiel-pH du fer. Convention de tracé avec une concentration totale en espèce soluble de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Dans le diagramme potentiel-pH du fer, Figure (3), attribuer, en explicitant les raisonnements différents domaines ① à ⑤ aux espèces du fer. On considérera les espèces : Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$.

La corrosion humide correspond en milieu aqueux à l'oxydation d'un métal en l'un de ces ions dissous dans l'eau. Lorsque l'oxydation du métal forme un oxyde ou un hydroxyde insolubles, on parle de passivation.

2. Dans l'eau désoxygénée à $\text{pH}=5$ dire si, d'après le diagramme potentiel-pH, le fer est corrodé ou passivé.

3. Même question dans de l'eau contenant du dioxygène solubilisé à $\text{pH}=5$.

Pour comprendre que la corrosion du fer puisse poser problème, il faut prendre en compte des considérations cinétiques. On va donc considérer le courant de corrosion, i_{corr} , qui correspond au courant anodique pour un système à l'équilibre. La corrosion est en effet un phénomène à l'équilibre, l'oxydation, ici du fer, est compensée par une réaction de réduction, comme la réduction des protons en dihydrogène (figure (4)).

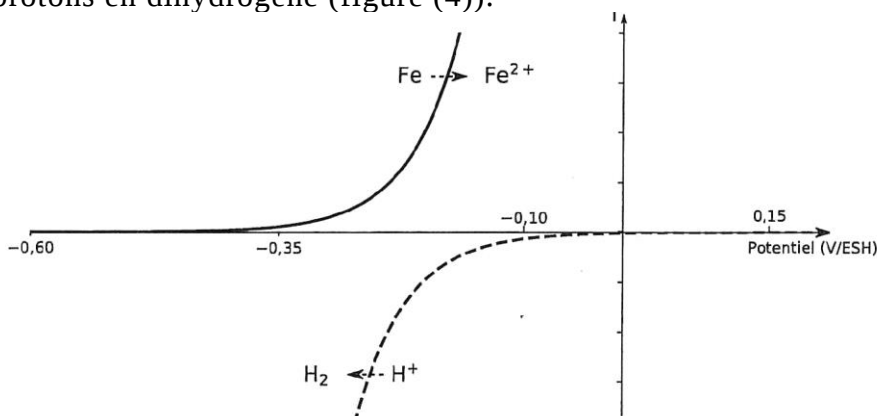


FIGURE 4 — Courbes intensité-potentiel illustrant le phénomène de corrosion.

4. En retraçant la figure (4), indiquer la position d'équilibre et le courant de corrosion i_{corr} .

5. En explicitant le raisonnement, donner le lien entre la vitesse de la réaction d'oxydation du fer en ion Fe^{2+} , $v_{\text{ox}} = \frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt}$ et le courant macroscopique d'oxydation i_{corr} .

La grandeur la plus pertinente n'est pas forcément la vitesse de la réaction, mais la vitesse d'usure, v_{usure} d'une pièce métallique qui quantifie l'épaisseur de métal perdue par oxydation, par unité de temps et de surface. Elle s'exprime en général en $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$.

6. Établir la relation entre la vitesse d'usure v_{usure} , le courant de corrosion i_{corr} , la surface exposée à la corrosion S , la constante de Faraday la masse molaire du fer M_{Fe} , et la masse volumique du fer ρ_{Fe} .

Lors du contact entre deux métaux les pièces de faibles surfaces sont beaucoup plus endommagées par les réactions d'oxydation. Ainsi on peut utiliser pour la baguette de soudure des aciers inoxydables, alliages contenant de l'acier et du chrome. Le chrome permet d'améliorer la passivation de l'alliage, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 formant une couche de passivation compacte qui génère une barrière entre le métal et le milieu extérieur.

En comparaison les oxydes de fer, qu'on appelle plus communément rouille, sont beaucoup plus poreux et la passivation du fer est donc peu efficace. Pour caractériser l'efficacité des couches de passivation des métaux on réalise un tracé de courbe de courant-tension (intensité-potentiel). On prend une pièce métallique fraîchement décapée et on réalise le tracé de la courbe courant-tension du système. Un exemple de tracé est donné en figure (5).

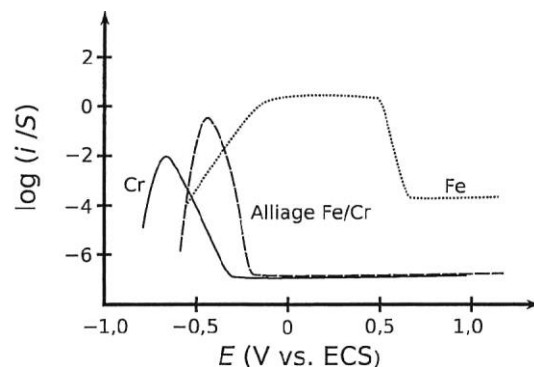


FIGURE 5 — Représentation simplifiée des courbes courant-tension pour différentes pièces métalliques fraîchement décapées puis plongées dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Toutes les mesures de courant i sont normalisées par la surface S de métal immergée. La mesure pour le chrome pur est donnée en trait plein, celle pour le fer pur est représentée avec des points et celle de l'alliage fer/chrome (acier inoxydable gamme 430) en trait pointillé.

7. Décrire le montage expérimental permettant d'effectuer un tel tracé. On détaillera en particulier le rôle de chacune des électrodes utilisées.

On extrait alors deux valeurs de courant intéressantes : la valeur maximale atteinte par le courant, i_{max} , et le courant du plateau atteint à des tensions élevées, i_{plateau} . Parmi ces deux valeurs de courant :

- une caractérise l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme ;
- l'autre permet de quantifier l'efficacité de la protection une fois la couche d'oxyde formée.

Relier, en le justifiant, chacune des grandeurs i_{max} et i_{plateau} à la propriété qu'elle caractérise.

8. Au vu des courbes données en figure (5) pour le chrome, le fer et l'acier chromé, expliquer pourquoi l'alliage fer/chrome est bien protégé de la corrosion.