

B2 – Cinétique des transformations par oxydo-réduction

En l'absence de précision locales, les valeurs des potentiels standard sont fournies à pH = 0 et à 25 °C.

À 25°C, le coefficient $\alpha(T) = \frac{RT \ln(10)}{F}$ a pour valeur 0,06 V. La constante de Faraday vaut $F = N_A \cdot e = 96,5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Tracé de courbes courant-potentiel (* puis **)

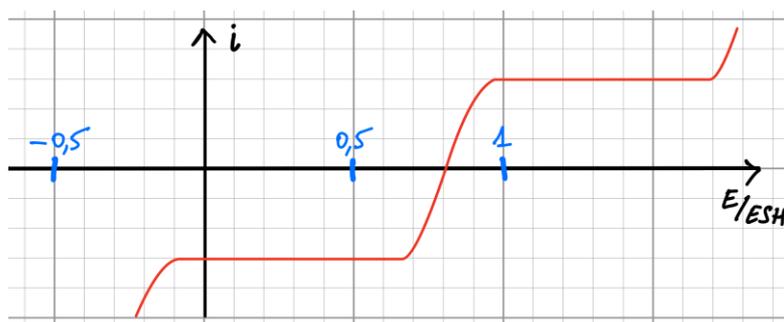
Prévoir l'allure des courbes intensité-potentiel des solutions suivantes (on ne figurera pas le mur du solvant, on supposera que les constantes de diffusion de toutes les espèces sont égales). Les ions thiosulfate sont électro-inactifs. Les systèmes sont rapides.

1. Ag^+ : $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur électrode d'argent.
2. (**): Ag^+ : $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $C_S = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur électrode d'argent (on déterminera notamment la composition de la solution obtenue par mélange de Ag^+ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, puis le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}(s)$).

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$: $\log \beta = 13,2$.

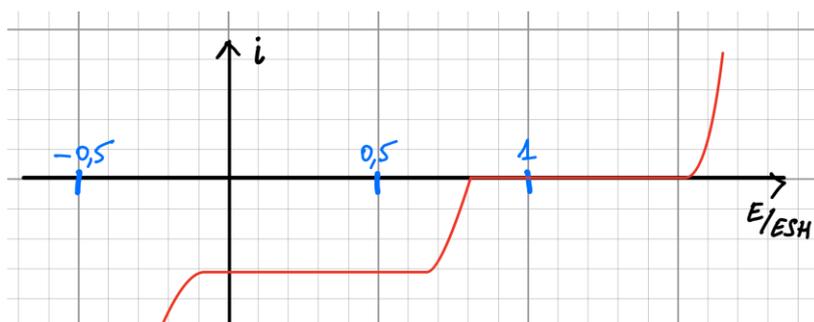
2. Analyse de courbes courant-potentiel (*)

L'allure de la courbe courant-potentiel du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine est reproduite ci-dessous pour des concentrations égales de deux cations : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH = 0 est nul.



1. Annoter les courbes.
2. Qualifier le système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine. Estimer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
3. Estimer les surpotentiels anodique et cathodique liés aux transformations de l'eau.

L'allure de la courbe courant-potential du système $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ à pH = 0 sur électrode de platine est reproduite ci-après avec $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



4. Annoter les courbes. Qualifier le système $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ sur platine, et plus précisément l'ion Mn^{2+} .

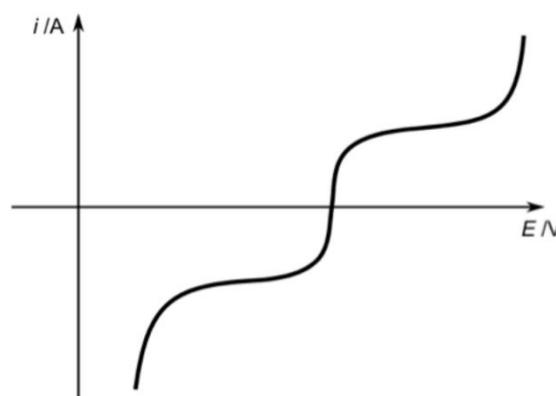
3. Effet de la tension sur une électrolyse (*)

Une électrolyse est réalisée en immergeant deux électrodes de platine dans une solution contenant de l'hexacyanoferrate(II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et de l'hexacyanoferrate(III) de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, tous deux à la concentration de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH de la solution est de 5.

Pour de faibles tensions appliquées entre les électrodes, aucun dégagement gazeux n'est observé ; mais pour des tensions élevées, un dégagement est observé à l'anode et à la cathode.

On supposera que les coefficients de diffusion des deux complexes sont identiques.

1. Légender la courbe.
2. Identifier, à l'aide de la courbe, la réaction se produit pour une faible tension.
3. Analyser l'effet d'une augmentation de la tension sur le déroulement de l'électrolyse.
4. Modifier l'allure de la courbe pour une solution constituée de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Analyser les effets d'une augmentation de la tension sur le déroulement de l'électrolyse.



Données : $E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]) = 0,45 \text{ V}$

4. Pile argent-zinc (*)

On réalise une pile impliquant les deux couples : Ag^+/Ag ($E^\circ = 0,80 \text{ V}$) et Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$). On supposera que les activités des cations dans les demi-piles sont égales à 1.

1. Faire un schéma de la pile. Indiquer la polarité de la pile et le mouvement des porteurs de charges lorsque la pile débite. Écrire la réaction modélisant son fonctionnement.
2. Déterminer l'expression de la fem e lue sur un voltmètre avant que la pile ne débite.
3. Tracer l'allure des courbes i - E . Indiquer comment lire la valeur de e sur ces courbes.
4. Représenter la tension entre les électrodes lorsque la pile débite à travers un conducteur ohmique de résistance R .
5. Représenter à nouveau les courbes i - E après une certaine durée de fonctionnement.

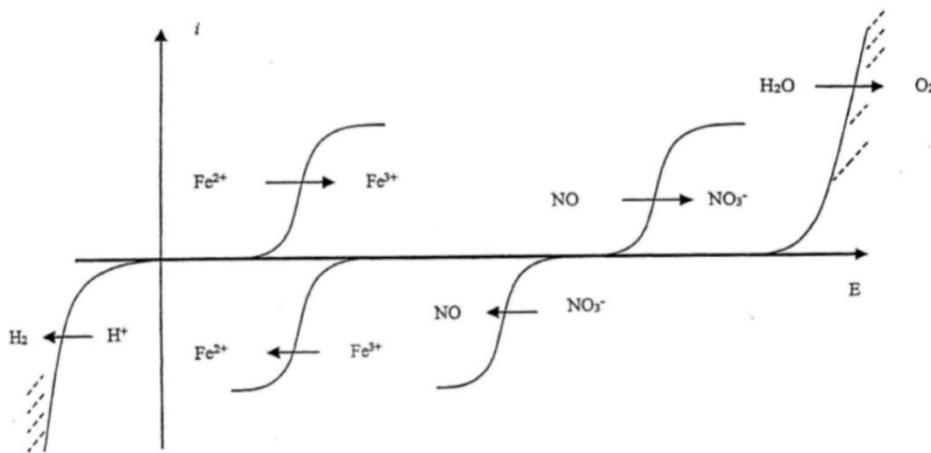
5. Titration de l'ion nitrate (**)

Le titrage de l'ion nitrate par l'ion fer(II) est réalisé en milieu acide sulfurique. La solution d'ions fer(II) est obtenue par dissolution totale de 5,470 g de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, masse molaire $M = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume final étant ajusté à 200,0 mL.

Une prise d'essai de volume $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de la solution contenant l'ion nitrate est acidifiée par ajout de 10 mL d'acide sulfurique concentré. (Potentiels standard à 298 K : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : 0,77 \text{ V}$; $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g}) : 0,96 \text{ V}$).

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage et calculer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
2. Déterminer la concentration en ion nitrate de la solution à doser sachant que le volume de la solution de sel de Mohr versé à l'équivalence est $V_{\text{éq}} = 4,95 \text{ mL}$.

Les positions relatives des courbes intensité-potential sur électrode de platine sont indiquées ci-dessous.



Pour un système électrochimique correspondant à l'ensemble {couple Ox/Red + électrode de platine}, on a tracé :

- la vague anodique seule donc en ne considérant que le réducteur présent;
- la vague cathodique seule donc en ne considérant que l'oxydant présent.

3. À l'aide du graphe précédent, tracer l'allure de la courbe courant-potential enregistrée pour un mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution aqueuse acidifiée sur électrode de platine. Faire de même pour un mélange NO_3^- et $\text{NO}(\text{g})$ sur électrode de platine. Qualifier la rapidité/lenteur des systèmes considérés.
4. Montrer par une construction graphique que la transformation support du titrage est spontanée.
5. Représenter, en tenant compte de l'évolution des concentrations des espèces pendant le titrage, l'allure de la courbe intensité-potential enregistrée sur un électrode de platine plongeant dans le bécher de titrage pour des volumes de solution titrante d'ions Fe^{2+} tels que :
 - a. $V = 0$;
 - b. $0 < V < V_{\text{éq}}$;
 - c. $V = V_{\text{éq}}$;
 - d. $V > V_{\text{éq}}$.

Légender les courbes en précisant les processus électrochimiques liés à chaque vague.

Avec le matériel disponible dans un établissement scolaire, on peut envisager de suivre ce titrage par potentiométrie à intensité nulle : l'électrode indicatrice est en platine, l'électrode de référence est, par exemple, l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium.

6. À l'aide des courbes tracées, expliquer pourquoi cette technique n'est pas adaptée dans ce cas.

Une méthode alternative consiste à introduire dans le bécher deux électrodes de platine, entre lesquelles on fait circuler un courant d'intensité constante i de très faible intensité (quelques microampères). Les deux électrodes étant associées en série, on a $i_a = -i_c = i$. La différence de potentiel ΔE entre ces électrodes est mesurée après chaque ajout de la solution titrante.

7. Sur chaque courbe courant-potential tracée, porter les courants i_a et $i_c = -i_a$. En déduire l'allure de la courbe représentant l'évolution de ΔE en fonction du volume V versé.
8. Préciser l'intérêt d'une telle méthode par rapport à la potentiométrie à intensité nulle avec une électrode indicatrice le platine et une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium.
9. Justifier l'utilisation d'une intensité très faible pour la réalisation du titrage à courant imposé.

8. Électrodéposition d'un métal (*)

1. On réalise le dépôt d'un métal M à la surface d'une électrode par électrolyse d'une solution acide contenant l'élément M au nombre d'oxydation n . La densité de courant est fixée à j et s'exprime en $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. La vitesse de déposition est v_d et s'exprime en micromètres par heure (épaisseur du dépôt par unité de temps). Etablir l'expression du rendement cathodique ρ en fonction de v_d, j, n, F, μ (masse volumique du métal M_1) et de la masse molaire M du métal M.

2. Application : M est l'élément chrome. La solution est à base de CrO_3 .

$$j = 32 \text{ A/dm}^2 \quad v_d = 25 \text{ }\mu\text{m/h} \quad \mu = 7,19 \text{ g/cm}^3 \quad M(\text{Cr}) = 52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculer le rendement relatif au dépôt de métal chrome. Comment peut-on expliquer qu'il soit si faible ? Préciser quelles sont les équations des réactions qui ont lieu à la cathode.

9. Électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium sur cathode en acier (**)

Données : L'activité des ions chlorure ($M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et sodium ($M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est égale à 4.

Potentiels standard à 25 °C et à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V}.$$

La concentration en chlorure de sodium est de l'ordre de $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La température est de 25 °C. Les pressions gazeuses seront prises égales à un bar. L'anode (inerte) est en graphite, la cathode en acier, toutes deux d'aire 1 m^2 . Les compartiments de l'électrolyseur sont séparés. Les pH des compartiments anodique et cathodique sont respectivement égaux à 4 et 14.

1. Proposer un schéma modèle du dispositif. Dresser un inventaire des réactions électrochimiques susceptibles de se dérouler respectivement à l'anode et à la cathode.
2. Tracer l'allure des courbes courant potentiel après avoir pris soin de calculer les potentiels d'équilibre. Les surpotentiels seuils liés au dégagement du dioxygène et du dichlore seront respectivement pris égaux à 0,8 V et 0,3 V, alors que celui lié au dégagement de dihydrogène sera pris égal à $-0,70 \text{ V}$.
3. Déterminer la tension minimale permettant la réalisation de l'électrolyse. Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Préciser pour les couples non retenus si la raison est d'origine thermodynamique ou cinétique.
4. La tension de réalisation de l'électrolyse est supérieure à la tension minimale calculée. Justifier ce choix.

Lors du déroulement de l'électrolyse, les surpotentiels ont des valeurs qui dépendent du courant surfacique effectif :

Le surpotentiel de dégagement du dichlore sur l'anode en graphite suit la loi : $\eta_a = 0,35 + 0,12 \cdot \log j_a$.

Le surpotentiel de dégagement du dihydrogène sur la cathode en acier suit la loi : $\eta_c = -0,48 - 0,12 \cdot \log |j_c|$
 η est en volts et j en ampère par décimètre carré.

5. Calculer les potentiels d'électrodes pour une densité de courant de production de dichlore égale à $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.
6. Calculer, dans ces conditions, la tension à appliquer sur le générateur sachant que la chute ohmique est $0,5 \text{ V}$. Expliquer comment abaisser la chute ohmique de la cellule d'électrolyse.
7. Pour un dégagement de dichlore conduit sous une densité surfacique de courant de $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, la densité surfacique de courant associée à la formation du dioxygène est de l'ordre de $0,3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Calculer le rendement faradique. En déduire la masse de dichlore produite en 1 h.

10. Codéposition de deux métaux (**)

1. Dépôt de cuivre sur une pièce en acier assimilé à du fer.

- a) La transformation induite par l'immersion de la pièce en acier dans un bain constitué de sulfate de cuivre(II) d'acide sulfurique peut être modélisée par deux réactions. Écrire leurs équations de réactions.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

- b) Le dépôt obtenu par cette méthode est de mauvaise qualité (souvent pulvérulent, non adhérent et peu épais). Pour obtenir une bonne qualité de dépôt, on procède par électrolyse avec un autre électrolyte. Un pré-cuivrage de la pièce d'acier est réalisée en lui faisant jouer le rôle de cathode immergée dans un bain de cuivrage cyanuré. L'élément cuivre se trouve sous la forme du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ dans le bain électrolytique.

Calculer le potentiel standard du couple $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$ et justifier le choix du bain de pré-cuivrage cyanuré comme réponse au problème rencontré à la question précédente.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$
 Constante de dissociation globale du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$: $K_d = 10^{-28}$.

2. Codéposition de deux métaux : cuivre et zinc.

Les courbes intensité-potential relatives au dépôt cathodique des métaux cuivre et zinc sur électrode de fer sont représentées dans différents bains électrolytiques.

Bain A : solution de sulfate de cuivre(II) à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$.

Bain B : solution de sulfate de zinc à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et chlorure d'aluminium, $\text{pH} = 3,5$.

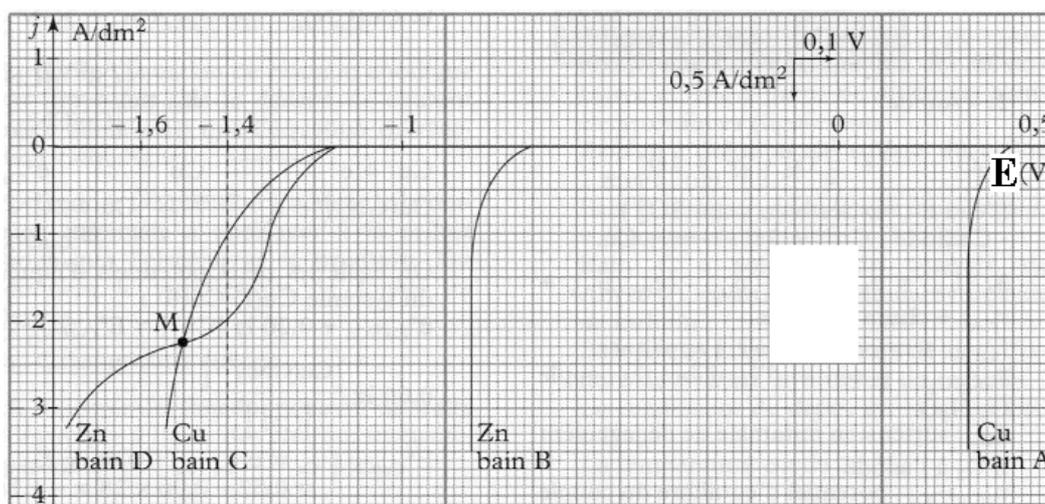
Bain C : solution de cyanure de cuivre(I), cyanure de sodium et hydroxyde de sodium.

Bain D : solution de cyanure de zinc, cyanure de sodium et hydroxyde de sodium.

Le rendement faradique de dépôt est supposé égal à 1. La température est de 25°C .

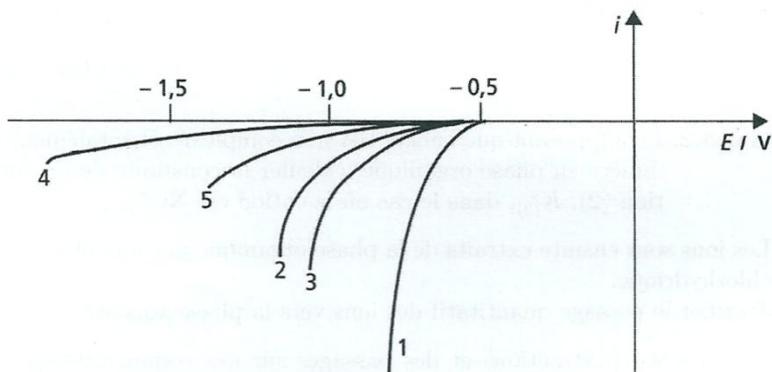
- a) La codéposition des deux métaux est-elle possible dans un mélange des bains A et B ? Justifier. L'est-elle dans un mélange des bains C et D ? Justifier.
- b) On considère désormais que l'électrolyte est constitué d'un mélange des bains C et D. En supposant que les dépôts métalliques soient les deux seules réactions cathodiques, tracer la courbe de polarisation relative à la codéposition des métaux cuivre et zinc. Expliciter la démarche.
- c) Indiquer ce que représente la situation particulière associée au point M, point d'intersection des courbes C et D. Calculer les fractions molaires des métaux cuivre et zinc dans l'alliage obtenu. En déduire leurs fractions massiques.

Données : $M_{\text{Zn}} = 65,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;



11. Dépôt de nickel (**)

On réalise le dépôt de nickel à la surface d'une pièce par électrolyse d'une solution de chlorure et de sulfate de nickel(II). Pour éviter le dépôt d'hydroxyde de nickel, la solution est acidifiée. Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt du nickel, on étudie les branches cathodiques des courbes intensité-potential pour divers bains, la cathode étant en nickel.



- 1 : pH = 1,2, absence d'ions Ni^{2+} ;
- 2 : pH = 1,5, absence d'ions Ni^{2+} ;
- 3 : pH = 1,5, présence d'ions Ni^{2+} ;
- 4 : pH = 3,5, absence d'ions Ni^{2+} ;
- 5 : pH = 3,5, présence d'ions Ni^{2+} .

1. Écrire l'équation de la réaction électrochimique se produisant à la cathode en l'absence d'ions nickel(II). Expliquer le déplacement de la courbe vers les potentiels plus bas lorsque le pH augmente.
2. Expliquer pourquoi, à pH et à potentiel fixés, la valeur absolue de l'intensité augmente quand on introduit des ions Ni^{2+} dans la solution.
3. On réalise le nickelage pour un potentiel fixé à $E = -0,65 \text{ V}$, à pH = 4,5, d'une solution dont la concentration en Ni^{2+} est $C = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La densité de courant mesurée est $j = -5,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.
 - a. Définir et calculer le surpotentiel pour la réduction des ions Ni^{2+} ;
 - b. Le surpotentiel lié à la réduction de l'ion nickel est reliée au surpotentiel par la relation suivante : $\eta_{\text{Ni}^{2+}} = -0,15 \cdot \log(|j_{\text{Ni}^{2+}}|) - 0,31$. Définir et calculer le rendement faradique pour le dépôt de nickel.
 - c. Calculer la vitesse de dépôt de nickel en $\text{cm}\cdot\text{an}^{-1}$.
4. Lors de l'électrolyse, si l'anode est un métal inerte, écrire la réaction électrochimique qui se produit à l'anode.
5. L'anode peut-aussi être en nickel. Expliquer l'intérêt d'un tel choix.

Données : $\mu_{\text{Ni}} = 8,902 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ V}$

12. Corrosion du fer (**) (exercice à visée culturelle a priori)

Dans un bécher contenant une solution à 3 % en masse de chlorure de sodium, on introduit deux lames, une lame de fer et une lame de cuivre qui sont reliées à un voltmètre. On constate l'existence d'une ddp d'environ 0,20 V, la lame de cuivre étant le pôle positif de la pile. Si la pile est en court-circuit, le milieu devient basique au voisinage de la lame de cuivre (coloration rose de la phénolphtaléine).

1. Faire un schéma de l'expérience et interpréter la corrosion de la lame de fer par la solution aqueuse aérée dans laquelle elle est immergée.
2. Que se passe-t-il si on met les deux lames en court-circuit ? Traduire cette situation par un tracé de courbes courant-potential. Indiquer sur ce tracé où lire la valeur de 0,20 V affichée par le voltmètre.
3. Prévoir ce qui va se passer si on remplace la lame de cuivre par une lame de zinc.

4. La vitesse de corrosion peut être déduite de la détermination des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant responsable de l'attaque du métal ($O_2(aq)$ ou $H^+(aq)$ suivant le pH et l'aération de la solution). On étudie dans l'électrolyte où se fait la corrosion, les courbes intensité-potentiel en faisant débiter la pile de corrosion dans une résistance. On peut alors tracer les deux courbes $I = f(E)$ pour chacun des deux métaux (fer et zinc), la différence de potentiel E étant mesurée par rapport à l'électrode de référence (les deux électrodes de référence sont identiques). Le tableau suivant donne les valeurs relevées au cours de l'expérience (les potentiels E de chaque électrode métallique sont donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel).

I (μA)	4	14	39	61	120
E_{Fe} (V)	- 0,80	- 0,85	- 0,91	- 0,94	- 0,99
E_{Zn} (V)	- 1,0	- 1,0	- 1,0	- 1,0	- 0,99

Déduire des mesures expérimentales la valeur du courant de corrosion.

5. Déterminer, en supposant l'intensité du courant constante, la masse de zinc corrodé en une journée et représentant le coût de cette protection cathodique du fer.

Données :

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

Potentiels standard à pH = 0 (V) :

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s) : 0,34 \quad \text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : 1,23 \quad \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(s) : - 0,44 \quad \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s) : - 0,76$$