

DL n°4 : Rédox, courbes i-E, cinétique

Problème 1 : Électrodéposition cathodique de $\text{Gd}(\text{OH})_3$

La technique d'électrodéposition cathodique combine électrolyse de l'eau et précipitation. En prenant pour électrolyte une solution aqueuse de chlorure de gadolinium (Gd^{3+} , 3 Cl^-) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et à pH 7, les ions HO^- générés par réduction de l'eau à la cathode permettent la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium $\text{Gd}(\text{OH})_3(\text{s})$ sur cette électrode. On précise que les ions chlorure ne sont pas électro-actifs dans les conditions considérées.

Données : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$;

$M(\text{Gd}) = 157,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $K_s(\text{Gd}(\text{OH})_3) = 2,0 \cdot 10^{-23}$;

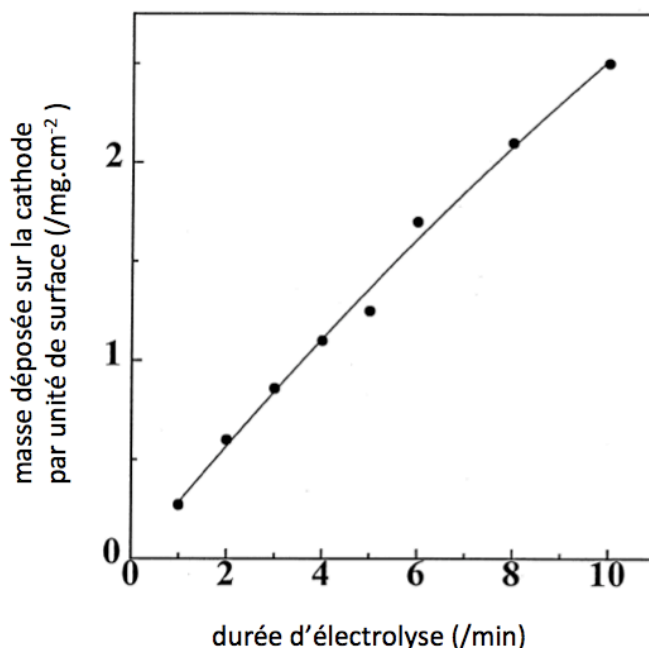
$E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) = -2,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;

Surpotentiels : $|\eta(\text{H}^+/\text{H}_2)| = 0,2 \text{ V}$ et $|\eta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})| = 0,8 \text{ V}$ sur les électrodes concernées

- 1) À quelle valeur de pH a lieu la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium au niveau de la cathode ?
- 2) Écrire les équations des réactions qui se déroulent à la cathode, l'une (a) correspondant à la réduction de l'eau et l'autre (b) à la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium. En déduire l'équation de la réaction globale (c) modélisant l'électrodéposition de l'hydroxyde de gadolinium sur la cathode.
- 3) Quelle réaction (1) a lieu à l'anode ? On précise que le potentiel standard E°_{C} associé à la demi-équation (c) de la question précédente vaut $0,52 \text{ V}$. Représenter l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux demi-équations (1) et (c), en supposant que le surpotentiel du couple (c) est égal à celui de réduction de l'eau.
- 4) Évaluer la tension minimale à délivrer pour réaliser l'électrolyse.
- 5) Risque-t-on d'observer un dépôt de gadolinium métallique en compétition avec la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium ? Justifier.
- 6) L'électrolyse est réalisée avec une intensité constante de 100 mA pendant 1 h . Quelle masse d'hydroxyde de gadolinium obtiendrait-on dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100% ?

On réalise cette fois-ci l'électrolyse avec une densité de courant fixe de 10 mA.cm^{-2} et on obtient le résultat ci-contre.

- 7) En supposant que tout l'hydroxyde de gadolinium précipité est bien déposé sur la cathode, estimer la valeur de l'efficacité faradique du procédé et commenter.

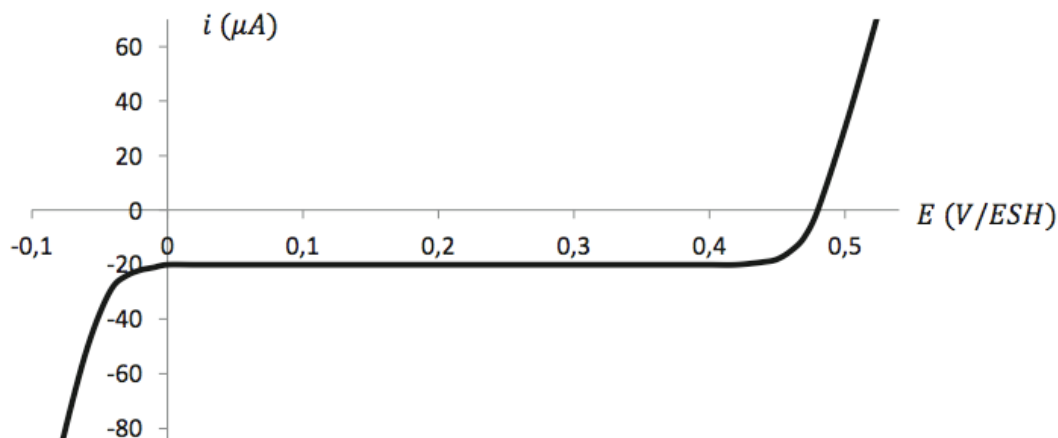


Problème 2 : Titrage des ions triiodure

Données à 298 K : $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

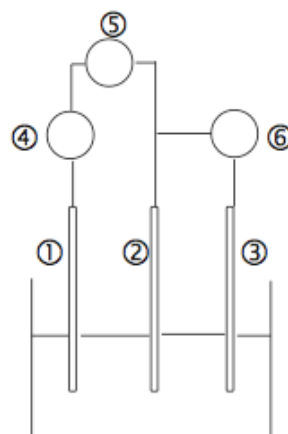
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$;
- du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Q29) Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer :

- le nom des électrodes ①, ②, ③ ;
- le nom des appareils électriques ④, ⑤ et ⑥ reliés aux électrodes.



Q30) Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

Q31) Préciser, en justifiant brièvement la réponse, si le couple $\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-$ est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

Q32) Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

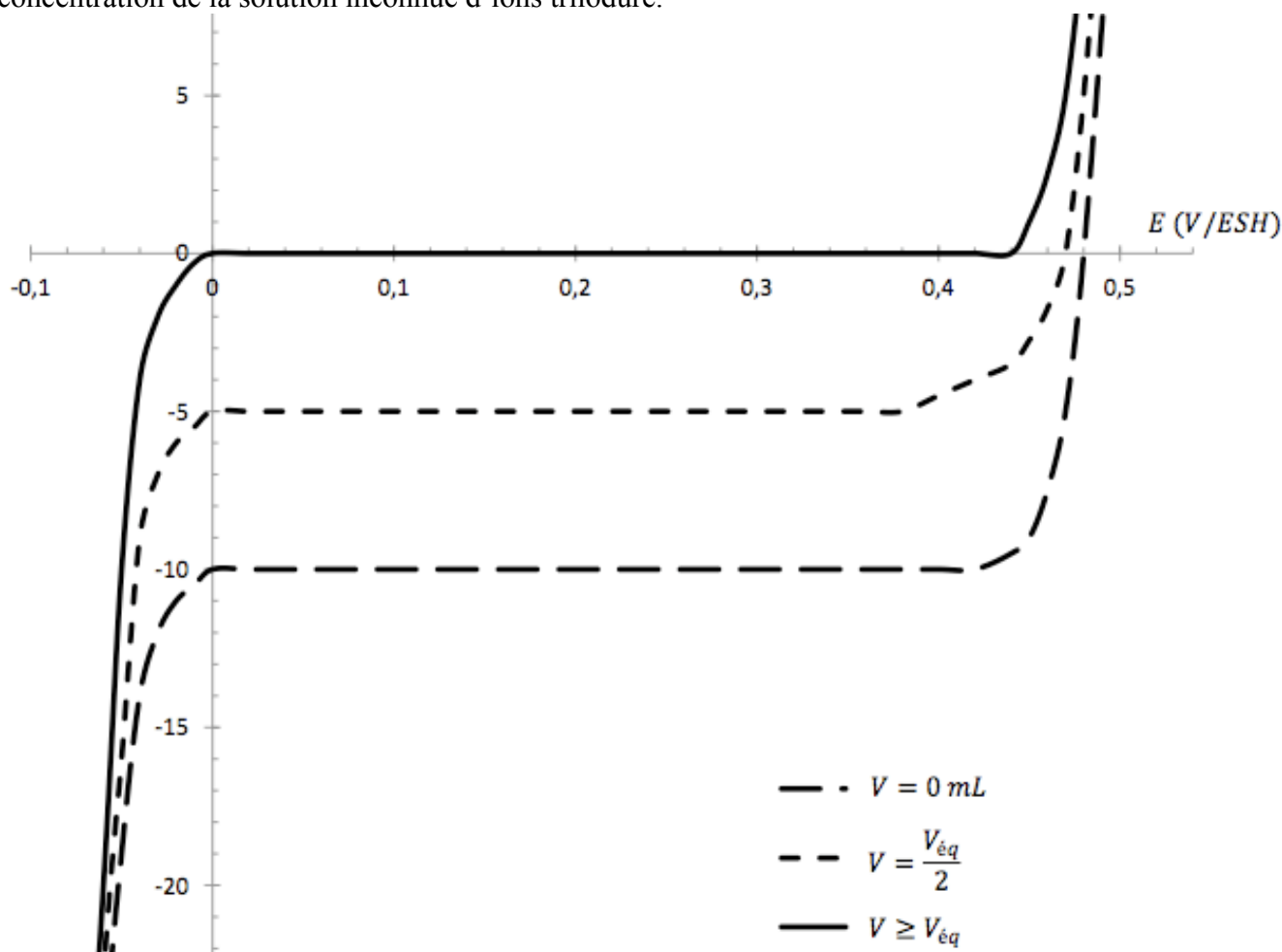
Q33) Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

On introduit dans un bécher $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions triiodure $\text{I}_3^-(\text{aq})$ de concentration inconnue et un excès d'ions iodure, puis deux électrodes de platine reliées à un générateur et dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. A l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction. On titre alors les ions triiodure $\text{I}_3^-(\text{aq})$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)_(aq) de concentration $C = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ selon la réaction quasi-totale d'équation : $\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 3 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$. On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potentiel représentées ci-après pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.

Q34) Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, représenter sur la figure (reproduite sur votre copie) l'intensité du courant anodique i_A et l'intensité du courant cathodique i_C ; en déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$.

Q35) En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V < V_{eq}}$ et $\Delta E_{V > V_{eq}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

Q36) A partir de la courbe $\Delta E = f(V)$, on obtient un volume équivalent de 11,2 mL. Déterminer la concentration de la solution inconnue d'ions triiodure.



Problème 3 : Cinétique et mécanisme réactionnel

I. Cinétique d'oxydation du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation bilan : $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$

On effectue deux séries de mesures de vitesse de réaction.

– La première série en présence d'un large excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote :

Tableau 1 : $[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NO}]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

temps (min)	1	2	4	8	12	20	30
$10^6 \cdot [\text{NO}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

– La deuxième série en présence d'un large excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène :

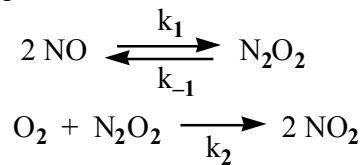
Tableau 2 : $[\text{NO}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{O}_2]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
$10^6 \cdot [\text{O}_2] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	9,3	8,6	8,0	6,4	4,1	1,7	0,7

1) Quel est l'intérêt de faire deux séries de mesures avec dans chaque cas un réactif en large excès ?

2) Montrer que ces résultats expérimentaux sont compatibles avec un ordre 2 pour NO et un ordre 1 pour O₂. Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les deux séries de mesure et la constante de vitesse de la réaction (on pourra utiliser une méthode graphique ou une méthode de régression).

3) Le mécanisme proposé pour expliquer cette réaction est le suivant :



- a) Ce mécanisme correspond-il à un mécanisme en chaîne ou à un mécanisme par stades ?
- b) À quelle condition peut-on appliquer l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS) à un composé ? En l'appliquant au cas étudié ici, donner l'équation de vitesse de la réaction.
- c) À quelle condition la loi de vitesse obtenue est-elle compatible à la loi expérimentale ?