

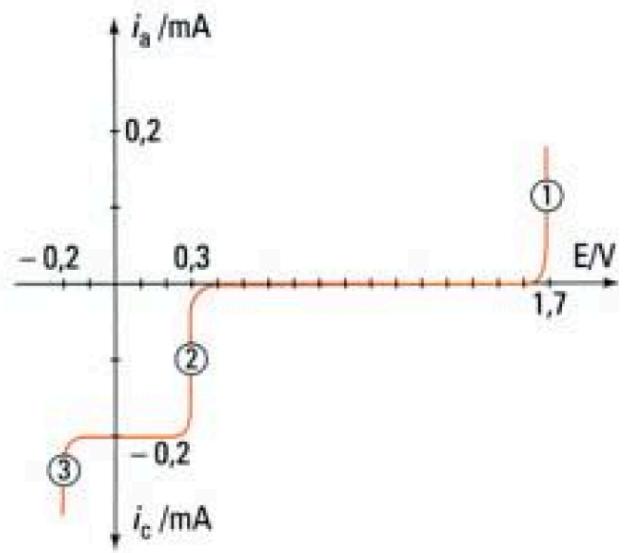
## TD E\_2 : Cinétique des réactions d'oxydoréduction

### Exercice 1 : Vrai ou faux ? (\*)

On dispose de 100 mL d'une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  initialement à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 0$ . Les courbes de polarisation ci-dessous ont été enregistrées sur une électrode de travail en platine.

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

1. Les vagues (1) et (2) correspondent respectivement à une oxydation et une réduction.
2. Le surpotentiel anodique est voisin de 0,5 V.
3. La réduction des ions  $\text{H}^+$  sur platine est un système rapide.
4. Le palier de la vague (2) est dû à la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .
5. La vague (1) n'aura pas de palier de diffusion.
6. Avec une solution à  $2,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$  le courant cathodique de diffusion  $j_D$  serait de - 0,1 mA.
7. Avec une électrode de platine de plus grande surface, la densité de courant cathodique de diffusion  $j_D$  serait plus grande.
8. Le domaine d'inertie électrochimique de l'eau s'étend de - 0,2 V à 0,3 V pour ce système.



Données :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,2 \text{ V}$$

### Exercice 2 : Dessiner l'allure d'une courbe $i = f(E)$ (\*\*)

Donner l'allure des courbes intensité-potentiel des systèmes suivants :

1. Solution aqueuse de  $\text{pH} = 2$ , contenant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'électrode de travail est en graphite  $\text{C}_{(\text{gr})}$ .
2. Même question que précédemment mais avec une électrode de plomb.
3. Lame d'argent plongeant dans une solution de  $\text{pH} = 0$  telle que  $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
4. Lame d'argent plongeant dans une solution de  $\text{pH} = 0$  telle que  $[\text{Ag}^+] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  (sur le même dessin que 3.)

Données :

**Couples rapides :**

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,76 \text{ V}$$

**Couples lents :**

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$  Surpotentiel cathodique seuil dépendant de l'électrode :

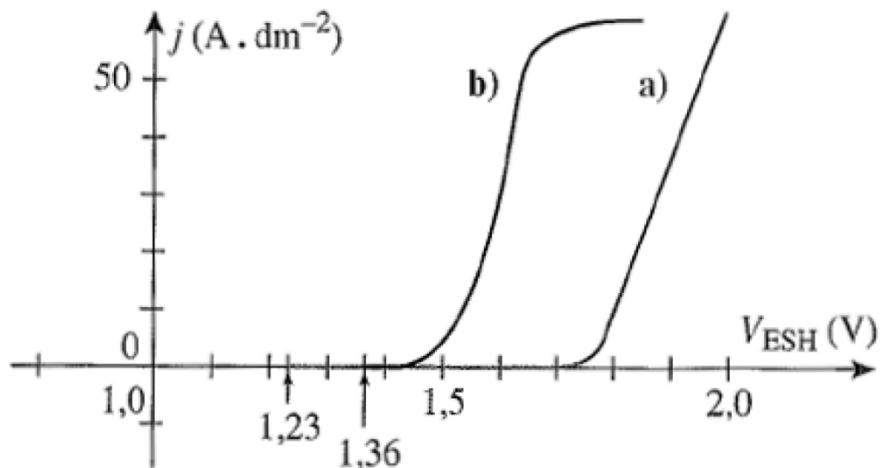
| Electrode                           | $C_{(\text{ar})}$ | Ag      | Pb      |
|-------------------------------------|-------------------|---------|---------|
| $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ | - 0,4 V           | - 0,7 V | - 0,9 V |

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,2 \text{ V}$  Surpotentiel anodique seuil  $\eta_{a,0} = + 1,6 \text{ V}$  environ sur chaque électrode

### Exercice 3 : Oxydation des ions chlorures de l'acide chlorhydrique (\*\*)

Il arrive que plusieurs réactions électrochimiques soient en compétition au niveau d'une même électrode. Le document ci-dessous représente l'allure des courbes  $j = f(V)$  enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et comme électrolyte :

- courbe a) une solution d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$
- courbe b) une solution d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$

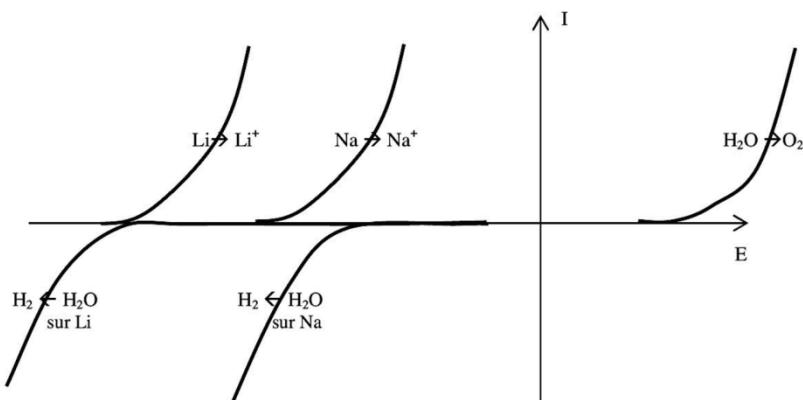


1. Quel est l'avantage d'utiliser la densité de courant  $j$  au lieu de l'intensité  $i$  ?
2. Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.
3. Donner un ordre de grandeur des surpotentiels à vide du couple  $O_2/H_2O$  et du couple  $Cl_2/Cl^-$  sur le platine.
4. La courbe (b) admet un palier pour  $E > 1,65 \text{ V}$  tel que  $j_{Da} \approx 60 \text{ A.dm}^{-2}$ . Comment évoluerait  $j_{Da}$  si la concentration en acide chlorhydrique était de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  ?
5. Compléter la courbe  $j(V)$  pour la solution d'acide chlorhydrique quand  $V_{ESH}$  varie jusqu'à  $2 \text{ V}$ .

Données :  $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$  ;  $E^\circ(S_2O_8^{2-}/HSO_4^-) = 2,08 \text{ V}$  ;  $E^\circ(O_2/H_2O) = + 1,23 \text{ V}$

### Exercice 4 : Comportement dans l'eau de métaux alcalins (\*\*)

1. Établir l'équation de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion  $Li^+$  et de l'ion hydroxyde  $HO^-$ , avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour  $Li(s)$ .
2. Calculer à  $298 \text{ K}$  la constante thermodynamique de cette réaction à l'aide des données thermodynamiques. Commenter.
3. Répondre aux mêmes questions pour le sodium. Quel est, du lithium ou du sodium celui qui réagit le plus quantitativement avec l'eau ?
4. Les courbes intensité-potentiel, tracées à  $pH = 7$ , des diverses espèces intervenantes, sont représentées ci-dessous :



A quelle vitesse relative le lithium et le sodium sont-ils oxydés par l'eau ? Quel est alors le potentiel du métal en solution ?

Données :  $E^\circ(Li^+/Li_{(s)}) = -3,04 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Na^+/Na_{(s)}) = -2,71 \text{ V}$  ;  $pK_e = 14$

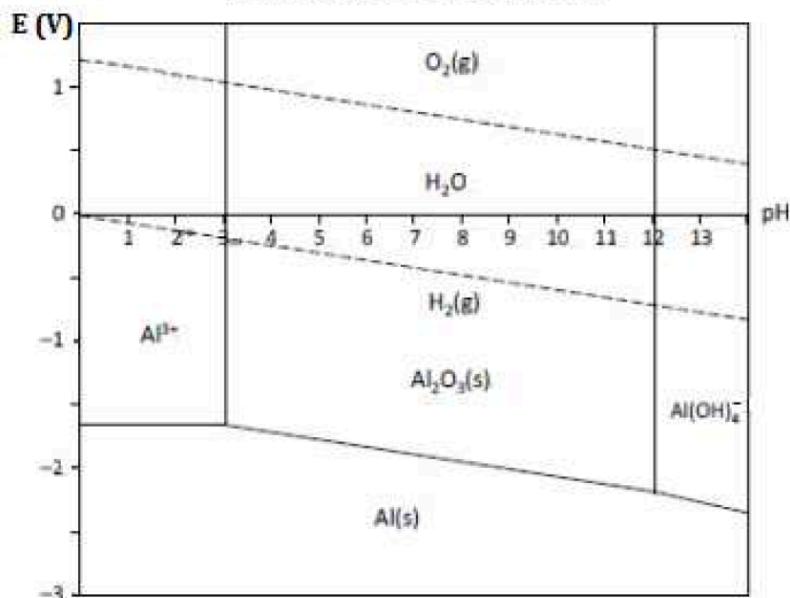
### Exercice 5 : Corrosion de l'aluminium (\*\*\*)

Pour chacune des questions ci-dessous, prévoir les réactions chimiques qui auront lieu et indiquer si elles seront rapides ou non, en vous appuyant sur les diagrammes donnés en fin d'exercice.

1. On plonge une lame d'aluminium fraîchement décapée dans une solution de HCl de concentration molaire  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. On touche la lame d'aluminium avec un clou en fer.
3. On plonge une plaque d'aluminium restée à l'air libre longtemps dans une solution de HCl de  $\text{pH} = 5$ . On n'observe aucune réaction. Expliquer ce phénomène.
4. On plonge un fil d'aluminium décapé dans une solution de NaOH de concentration molaire  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :

Diagrammes potentiel-pH de l'aluminium  
( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de l'eau à  $25^\circ\text{C}$



Courbes intensité-potentiel  
pour les couples de l'aluminium et de l'eau

