

TD E_2 : Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Exercice 1 : Vrai ou faux ? (*)

On dispose de 100 mL d'une solution d'ions 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.

Vrai puisque l'intensité est positive pour la vague (1) et négative pour la vague 2.

2. Le surpotentiel anodique est voisin de 0,5 V.

Vrai : la vague correspond à l'oxydation de l'eau commence à 1,7 V ce qui correspond environ à $1,23 \text{ V} + 0,5 \text{ V}$ de surpotentiel.

3. La réduction des ions H^+ sur platine est un système rapide.

Faux : la réduction des ions H^+ commence à un potentiel d'environ $-0,2 \text{ V}$, ce qui correspond à un surpotentiel cathodique de $-0,2 \text{ V}$. Ce couple est lent.

4. Le palier de la vague (2) est dû à la diffusion des ions Cu^{2+} .

Vrai : la vague (2) correspond à la réduction des ions Cu^{2+} .

5. La vague (1) n'aura pas de palier de diffusion.

Vrai : il s'agit du mur du solvant.

6. Avec une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} le courant cathodique de diffusion serait de $-0,1 \text{ mA}$.

Faux : avec une solution d'ions cuivre (II) deux fois plus concentrée, le palier de diffusion serait deux fois plus grand donc avec une intensité de $-0,4 \text{ mA}$.

7. Avec une électrode de platine de plus grande surface, la densité de courant cathodique de diffusion j_d serait plus grande.

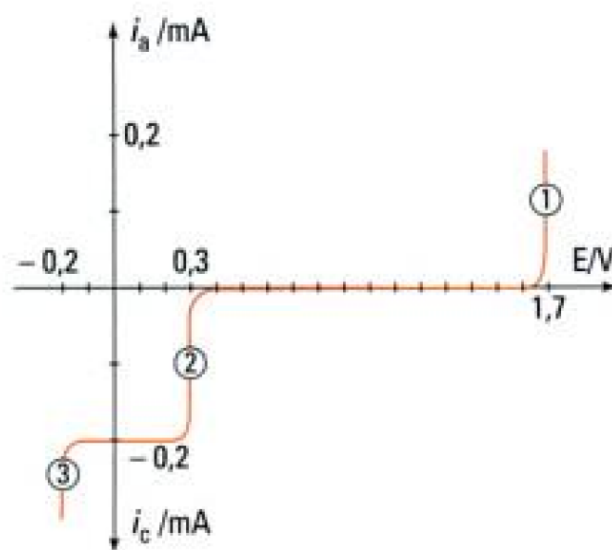
Faux : la densité de courant est indépendante de la surface de l'électrode.

8. Le domaine d'inertie électrochimique de l'eau s'étend de $-0,2 \text{ V}$ à $0,3 \text{ V}$ pour ce système.

Faux : le domaine d'inertie électrochimique de l'eau est le domaine entre la vague de réduction des ions H^+ et celle de l'oxydation de l'eau donc ici entre $-0,2 \text{ V}$ et $1,7 \text{ V}$.

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-potential des systèmes suivants :

1. Solution aqueuse de pH = 2, contenant les ions Fe^{2+} à la concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Fe^{3+} à la concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de travail est en graphite $C_{(gr)}$.

La méthode est détaillée de manière exhaustive dans ce premier cas.

On commence par dresser la liste des espèces présentes qui présentent une réactivité rédox :

- Fe^{2+} qui intervient dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et Fe^{2+}/Fe
- Fe^{3+} qui intervient dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}
- L'eau qui intervient dans les deux couples de l'eau : H^+/H_2 et O_2/H_2O

Regardons le domaine d'inertie électrochimique :

- Couple O_2/H_2O :

- Formule de Nernst : $E_3 = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[H^+]^4 p_{O_2}}{c}$
- Le couple est lent, il faut ajouter un surpotentiel anodique de 1,6 V.
- Seul le réducteur est présent donc on n'observera que la vague anodique. De plus, il s'agit du solvant donc on n'observera pas de palier de diffusion.

- Couple H^+/H_2 :

- Formule de Nernst : $E_4 = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2 p_{H_2}}{c}$
- Le couple est lent, il faut ajouter un surpotentiel cathodique de -0,4 V.
- Seul l'oxydant est présent donc on n'observera que la vague cathodique. De plus, il s'agit du solvant donc on n'observera pas de palier de diffusion.

Le domaine d'inertie électrochimique de l'eau s'étend donc de -0,52 V à 2,68 V. Il ne sera donc pas possible d'oxyder un composé pour lequel l'oxydation nécessite $E > 2,68 \text{ V}$. De même, il n'est pas possible de réduire un composé pour lequel la réduction nécessite $E < -0,52 \text{ V}$

Étudions les autres couples :

- Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

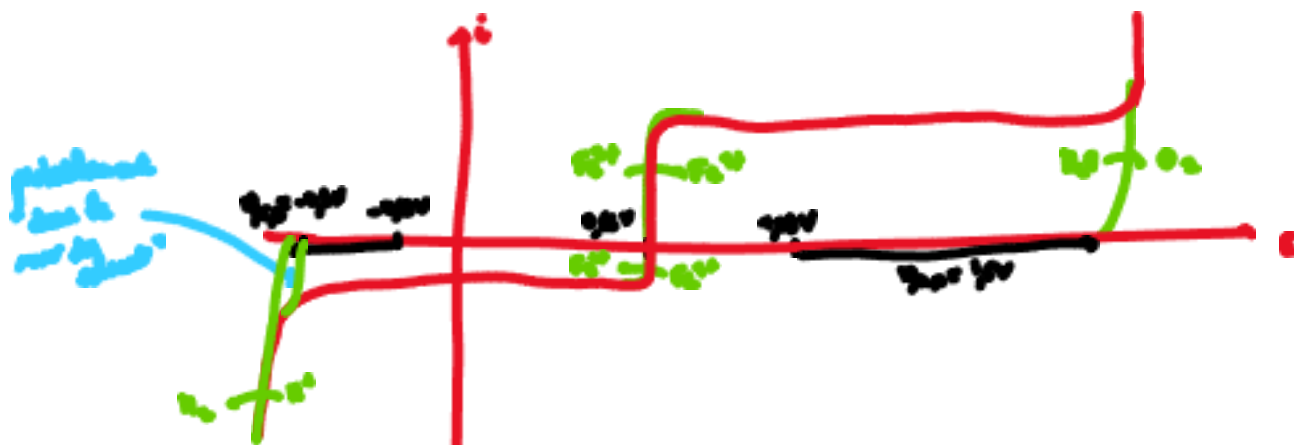
- Formule de Nernst : $E_1 = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = 0,65 \text{ V}$
- Ce couple est rapide : aucun surpotentiel n'est à prendre en compte. De plus, l'oxydant et le réducteur sont présents donc on observera la vague anodique et la vague cathodique.
- (E_1 + surtension) appartient au domaine d'inertie électrochimique de l'eau : on observera donc la réduction des ions Fe^{3+} et l'oxydation des ions Fe^{2+} .
- Les ions doivent diffuser jusqu'à l'électrode, on observera donc un palier de diffusion. En toute rigueur, le palier de diffusion pour l'oxydation sera 100 fois plus haut puisque $[Fe^{2+}] = 100 [Fe^{3+}]$.

- Couple Fe^{2+}/Fe :

- Formule de Nernst : $E_2 = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{c}\right) = -0,47 \text{ V}$
- Ce couple est rapide donc il n'y a pas de surtension

- Seul l'oxydant est présent donc on ne peut donc qu'observer que la vague cathodique (intensité négative) qui correspond à sa réduction. L'ion Fe^{2+} doit diffuser jusqu'à l'électrode ce qui conduit à la présence d'un palier de diffusion.

Traçons la courbe intensité potentiel (en vert le courbe i-E pour chaque couple puis en rouge la courbe globale) :



2. Même question que précédemment mais avec une électrode de plomb.



3. Lame d'argent plongeant dans une solution de pH = 0 telle que $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Lame d'argent plongeant dans une solution de 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 :

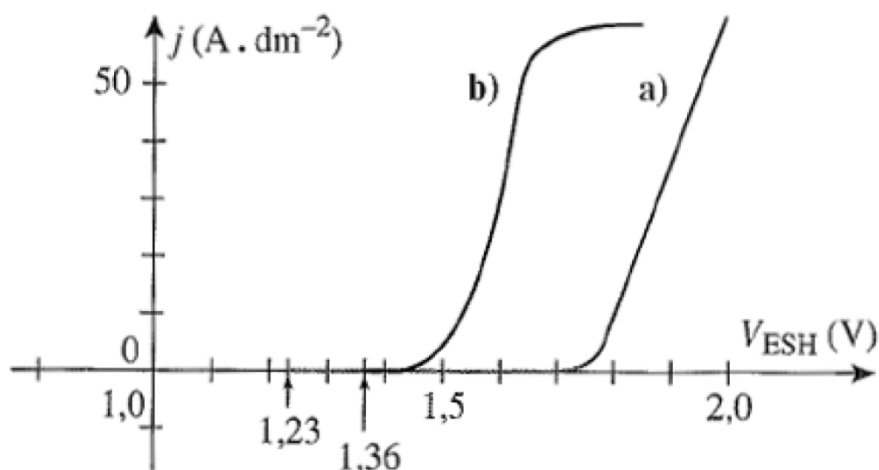
Electrode	$C_{(\text{aq})}$	Ag	Pb
$\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_2)$	-0,4 V	-0,7 V	-0,9 V

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,2 \text{ V}$ 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 mol.L^{-1}
- courbe b) une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1}



1. Quel est l'avantage d'utiliser la densité de courant j au lieu de l'intensité i ?

La densité de courant j ne dépend pas de la surface de l'électrode.

2. Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.

On cherche des processus anodiques donc des oxydations. On peut proposer :

- pour la courbe (b), l'oxydation des ions chlorures (présence d'un palier de diffusion) : $2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^-$
- pour la courbe (a), l'oxydation de l'eau (pas de palier de diffusion) : $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^-$

3. Donner un ordre de grandeur des surpotentiels à vide du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et du couple Cl_2/Cl^- sur le platine.

Par définition du surpotentiel : $\eta_{a,0} = E(i \neq 0) - E_{\text{Nernst}}$

Pour le couple Cl_2/Cl^- :

$$\eta_{a,0} = E(i \neq 0) - \left(E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_2} c^{\circ 2}}{p [\text{Cl}^-]^2} \right) \right) = 1,45 - 1,36 = 0,09 \text{ V}$$

Pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$\eta_{a,0} = E(i \neq 0) - \left(E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p c^{\circ 4}} \right) \right) = 1,75 - 1,23 = 0,52 \text{ V}$$

4. La courbe (b) admet un palier pour $E > 1,65 \text{ V}$ tel que $j_{\text{Da}} \approx 60 \text{ A.dm}^{-2}$. Comment évoluerait j_{Da} si la concentration en acide chlorhydrique était de 2 mol.L^{-1} ?

On sait que : $j_{\text{lim,ox}} = zFD_{\text{Red}} \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}}{\delta}$

Si la concentration en ions chlorure est multipliée par 2, $j_{\text{lim,ox}}$ est multipliée par 2.

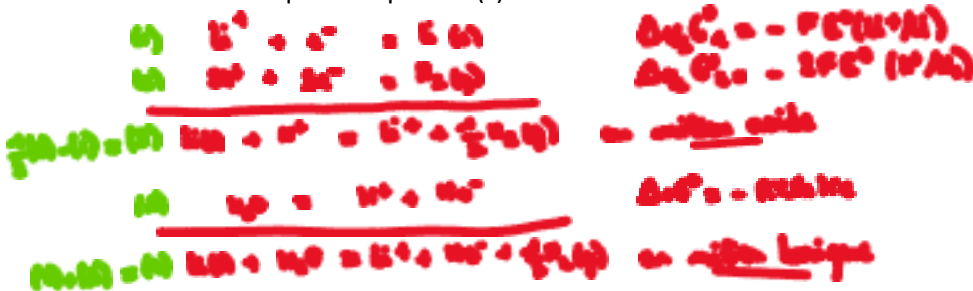
5. Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand V_{ESH} varie jusqu'à 2V.



Données : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,08 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$

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).

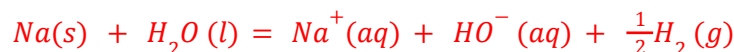


2. Calculer à 298 K la constante thermodynamique de cette réaction à l'aide des données thermodynamiques. Commenter.

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_4^\circ &= \Delta_r G_3^\circ - RT \ln K_e = -FE^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + FE^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - RT \ln K_e \\
 \ln K_4^\circ &= \frac{F}{RT} \left(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) \right) + \ln K_e \Rightarrow K_4^\circ = 2,8 \times 10^{37}
 \end{aligned}$$

Cette réaction est très favorable d'un point de vue thermodynamique. Elle peut être supposée totale.

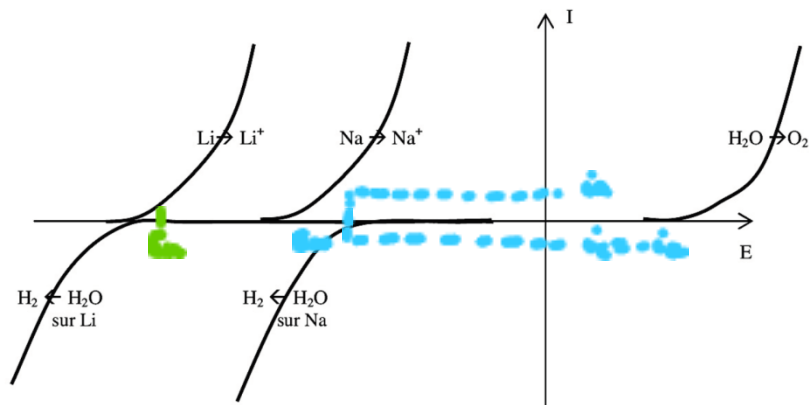
3. Répondre aux mêmes questions pour le sodium. Quel est, du lithium ou du sodium celui qui réagit le plus quantitativement avec l'eau ?



$$\ln K^\circ = \frac{F}{RT} \left(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) \right) + \ln K_e \Rightarrow K^\circ = 6,9 \times 10^{31}$$

D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du lithium est plus favorable.

4. Les courbes intensité-potential, 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 ?
 Les potentiels mixtes pour le lithium dans l'eau et pour le sodium dans l'eau ont été indiqués sur la courbe i-E (respectivement en vert et en bleu).

Pour le sodium, il existe un potentiel mixte E_m tel que $i_a = |i_c| \neq 0$. La réaction du sodium sur l'eau est très rapide.

Pour le lithium, au contraire, cette réaction est très lente.

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

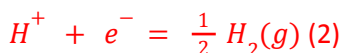
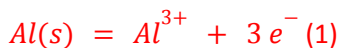
Exercice 5 : Corrosion de l'aluminium (***)

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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Étude thermo :

L'aluminium solide et l'eau ont des domaines disjoints en milieu acide d'après le diagramme E-pH. Ils réagissent donc totalement :



Étude cinétique :

On s'intéresse aux courbes i-E fournies. Dans ce cas, on regarde les courbes qui correspondent aux couples identifiés : Al^{3+}/Al et H^+/H_2 sur aluminium.

On y place le potentiel mixte (en rouge) tel que $i_a = |i_c|$: il existe bien un potentiel mixte tel que $i_a = |i_c| \neq 0$ donc cette réaction est rapide.

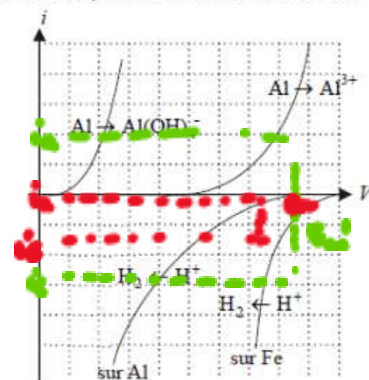
2. On touche la lame d'aluminium avec un clou en fer.

Reprenons les courbes i-E en regardant cette fois le couple H^+/H_2 sur fer.

On y place le nouveau potentiel mixte (en vert) tel que $i_a = |i_c|$: l'intensité de corrosion est plus grande qu'en l'absence de fer.

La présence de fer accélère la corrosion de l'aluminium.

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



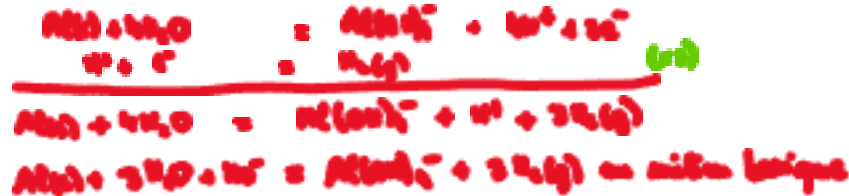
3. On plonge une plaque d'aluminium restée à l'air libre longtemps dans une solution de HCl de pH = 5. On n'observe aucune réaction. Expliquer ce phénomène.

D'après le diagramme E-pH, si la lame d'aluminium est restée à l'air libre, elle a pu se passiver sous la forme Al_2O_3 (s). Elle ne se corrode donc plus.

4. On plonge un fil d'aluminium décappé dans une solution de NaOH de concentration molaire 1 mol.L^{-1} .

Étude thermo :

L'aluminium solide et l'eau ont des domaines disjoints en milieu basique d'après le diagramme E-pH. Ils réagissent donc totalement :



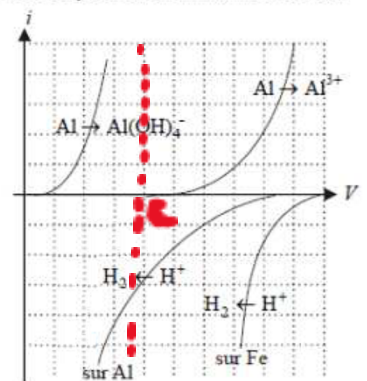
Étude cinétique :

On s'intéresse aux courbes i-E fournies. Dans ce cas, on regarde les courbes qui correspondent aux couples identifiés : $\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al}$ et H^+/H_2 sur aluminium.

On y place le potentiel mixte tel que $i_a = |i_c|$: il existe bien un potentiel mixte tel que $i_a = |i_c| \neq 0$ donc cette réaction est rapide.

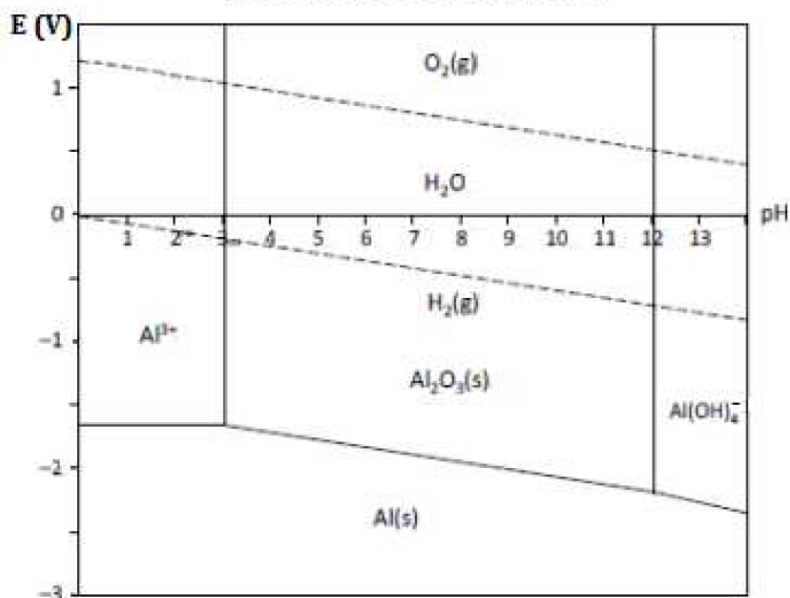
L'intensité de corrosion est très importante : la réaction est très rapide.

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



Données :

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



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

