

TD n°23 Approche thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

Résumé

- ★ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

1. Prévisions thermodynamiques

1.1 Prévision d'équilibre★

À une solution de chlorure de cadmium à $1, 0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples redox à l'équilibre.

Données : $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

1.2 Electroraffinage

Le cuivre métallique obtenu à partir de minerai contient généralement de nombreuses impuretés (fer Fe, zinc Zn, argent Ag) et nécessite d'être raffiné.

Pour cela, le cuivre non raffiné est disposé dans une solution aqueuse électrolytique de sulfate de cuivre acidifiée et sert d'électrode (E1). L'autre électrode (E2) est constituée de cuivre déjà purifié.

On impose alors une différence de potentiel $U = V(E1) - V(E2)$ (en pratique, $|U| < 0,4 \text{ V}$) et il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de 300 A.m^{-2} . Du fait de l'existence de la tension U , le cuivre et certains autres métaux de l'électrode (E1) sont oxydés et passent en solution. D'autres métaux tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui sont séchées et valorisées.

1. La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode (E2). Préciser le signe de U . L'électrode (E1) est-elle une anode ou une cathode ?

2. Quelle masse maximale de cuivre peut-on espérer récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ?
3. *A faire après le chapitre "cinétique redox"* A l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode (E1). Expliquer, pour chacun de ces trois métaux, si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

Données :

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$
- Potentiels standard à 298 K : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$, $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$

1.3 Etude d'une pile●

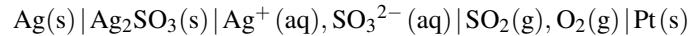
Données :

- Potentiels standard (à $pH = 0$ et 25°C) : couple Ag^+/Ag : $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$, couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E_2^0 = 1,23 \text{ V}$.
- Produit de solubilité : $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) = 2 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}$ $pK_s = 13,5$
- Constantes d'acidité : $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$: $pK_{a,1} = 2,0$, $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$: $pK_{a,2} = 7,0$.
- Équilibre de dissolution : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ $pK = -0,20$.

À l'échelle du laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses. La mesure de la teneur en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre dans les gaz est intéressante puisqu'elle peut permettre l'étude des phénomènes de pollution. Les piles permettant ces mesures font intervenir des

métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide (domaine étendu des températures expérimentales).

L'étude se fera, afin de simplifier, par une analogie avec une pile classique (les solides sont purs et pour les solutés, on confondra activité et rapport c_i/c^0 , c_i étant la concentration de l'espèce i et c^0 la concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹) fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre :



À gauche : couple Ag^+/Ag , potentiel standard E_1^0 . À droite : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, potentiel standard E_2^0 .

- Déterminer la solubilité de Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .
- Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à $\text{pH} = 4,0$ en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?
- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile en considérant la polarité selon les conventions habituelles et en justifiant le choix des espèces majoritaires (on pourra considérer que l'on a $P_{\text{SO}_2} = 1$ bar).
- Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de $E_1^0, E_2^0, P_{\text{O}_2}, P_{\text{SO}_2}, P^0$ (pression standard égale à 1 bar), $pK, pK_s, pK_{a,1}$ et $pK_{a,2}$.
- Calculer la force électromotrice en considérant $P_{\text{O}_2} = P_{\text{SO}_2} = 1,0$ bar.

2. Approche cinétique

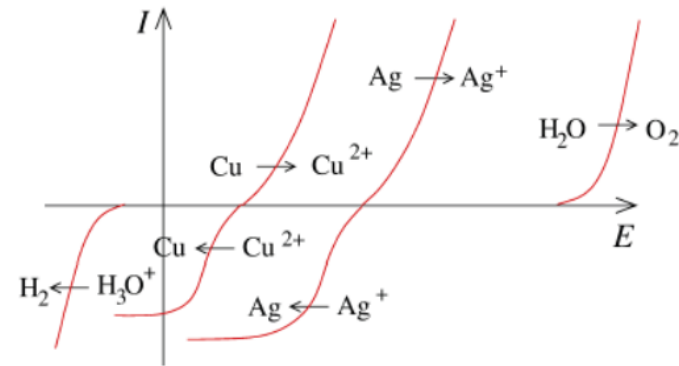
2.1 Allure de courbes★

Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour :

- Une électrode de platine plongée dans un mélange tel que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mol.L⁻¹ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ mol.L⁻¹, sachant que $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V.
- Une lame de cuivre plongée dans une solution de Cu^{2+} à la concentration 0,1 mol.L⁻¹, sachant que $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V.
- Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de $\text{pH} = 5,0$. Dans ces conditions, la surtension pour l'oxydation de l'eau vaut 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau vaut 0,20 V.
- Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra comme surtension pour la réduction de O_2 la valeur 0,10 V) ?

2.2 Cémentation★

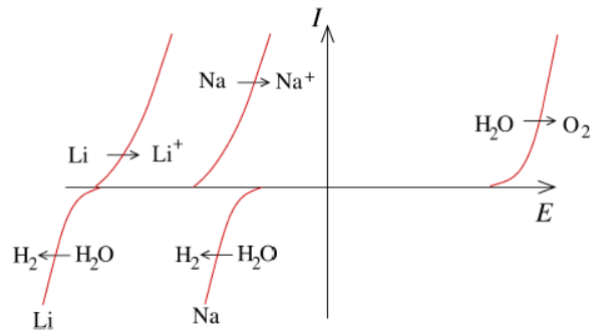
Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.



- On donne $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ V et $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.
- À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

2.3 Comparaison de métaux dans l'eau★

- Établir l'équation-bilan de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion Li^+ et de l'ion hydroxyde HO^- .
- Calculer la constante thermodynamique de cette réaction, écrite avec un coefficient stoechiométrique de 1 pour Li, à l'aide des potentiels standard redox des couples impliqués et de pK_e . Conclure.
- Répondre aux mêmes questions pour le sodium. Quel est, du point de vue thermodynamique, le plus réactif vis-à-vis de l'eau ?
- Les courbes intensité-potentiel, tracées à $\text{pH} = 7$, des diverses espèces intervenant, sont représentées ci-dessous.



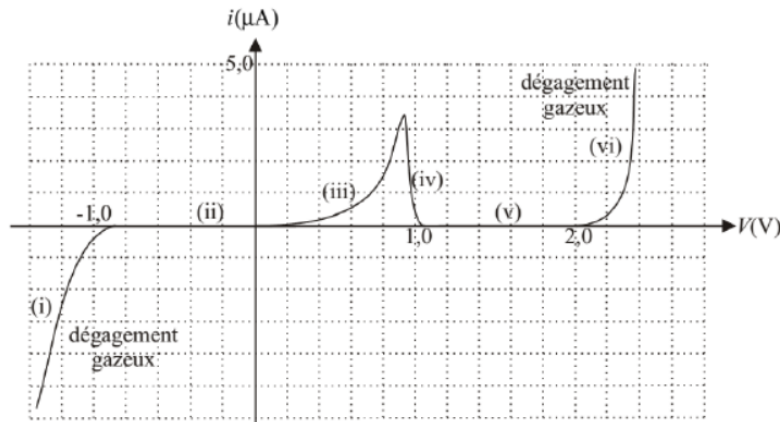
Comparer la réactivité du lithium et du sodium dans l'eau.

Données : potentiel redox standard à 25°C :

Couple	$Li^+_{(aq)}/Li_{(s)}$	$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)}$	H^+/H_2
E° (V)	-3,04	-2,71	0,00

2.4 Courbe intensité-potentiel d'une électrode de plomb

On donne cette courbe obtenue avec une électrode de plomb comme électrode de travail et comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à $pH = 0$.



On précise que HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction. On donne $E^0(Pb^{2+}/Pb(s)) = -0,13$ V ; $E^0(PbO_2(s)/Pb(s)) = 0,63$ V ; $E^0(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23$ V ; $E^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,08$ V.

1. Quelles sont toutes les réactions anodiques et cathodiques envisageables
2. Quelles sont celles qui correspondent vraisemblablement aux différentes parties de la courbe ?
3. Donner un ordre de grandeur des surtensions de l'eau sur le plomb métal. Ces surtensions sont-elles constantes ?
4. En déduire que l'emploi d'une électrode de plomb comme électrode inattaquable est possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.

2.5 Nickelage d'une pièce

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates, il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste Axel Frederik Cronstedt.

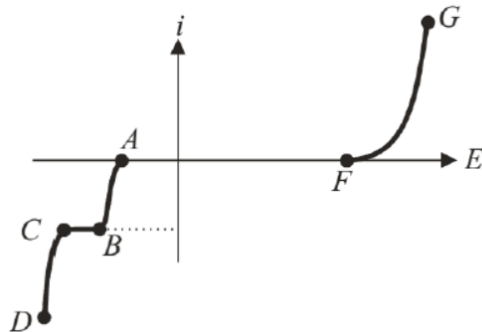


Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire... L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.

On se propose ici de recouvrir une électrode de fer d'une couche mince de nickel. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à 1 mol.L⁻¹ et de $pH = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m e .

1. Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur en faisant apparaître clairement l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m e . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.

3. D'un point de vue thermodynamique, quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
4. En pratique pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et -0,1 V en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15$ V.
 - (a) A quoi peut correspondre la surtension U_r ?
 - (b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100%, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1,80 A ?
6. En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?
7. La figure ci-dessous donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.



- (a) Associer à chacune des parties AB, CD, et FG une (ou deux) demi-équation(s) rédox.
- (b) Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

Données : Constante de Faraday : $F = \mathcal{N}_A \cdot e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$. Masse molaire du nickel : $58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6 Affinage de l'or par électrolyse à anode soluble

Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble. On peut ainsi atteindre une pureté de 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. Expliquer à l'aide d'un schéma le principe d'un affinage par électrolyse à anode soluble.
2. 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 ou la réduction de l'eau (surtension = 0,5 V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potentiel pour ces réactions.
3. 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 ?
4. Pour une densité de courant de $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 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 $\eta = 0,965$).

Données :

- Masse molaire $M(\text{Au}) = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Potentiels standard à 298 K : $E^0(\text{Au}_3^+/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^0(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}) = 0,22 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ Constante globale de formation de AuCl_4^- à partir d'ions Au_3^+ et Cl^- : $\beta = 10^{22}$