

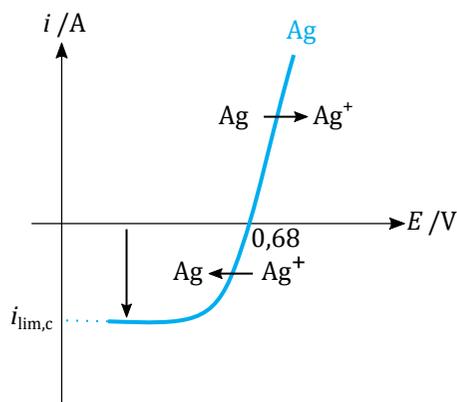
CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Tester les bases

Exercice OR1.1 : lecture de courbes courant-potentiel ★☆☆

Une solution aqueuse d'ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est préparée. Une électrode d'argent $\text{Ag}_{(\text{s})}$ est utilisée comme électrode indicatrice (électrode de travail).

La courbe courant-potentiel correspondante est représentée ci-contre.



1. Qualifier le système $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ sur électrode d'argent comme rapide ou lent.
2. Expliquer la raison pour laquelle la courbe courant-potentiel coupe l'axe des abscisses pour $E = 0,68 \text{ V}$.
3. Expliquer la raison pour laquelle aucun palier de diffusion anodique n'est observé.

Données (à 298 K) : $E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} = 0,8 \text{ V}$

Exercice OR1.2 : tracé de courbes courant-potentiel (Grand classique) ★☆☆

On dispose d'une solution contenant des ions bromure et du dibrome, tous deux à la concentration $c_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On s'intéresse à l'allure des courbes courant-potentiel de cette solution enregistrées à l'aide d'une électrode de platine à pH nul.

1. Schématiser le montage utilisé pour tracer ces courbes et expliquer sa particularité.

2. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel de cette solution. Les pressions des gaz sont supposées égales à la pression standard.

Données (à 298 K) :

- Potentiels standard :

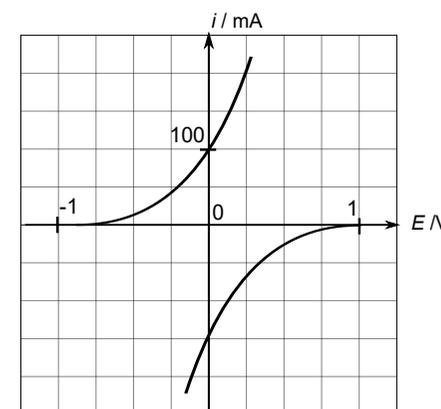
couple	$\text{Br}^-_{(\text{aq})}/\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\ell)}$
E° / V	1,07	0,00	1,23

- Surpotentiels sur Pt : $\eta_{\text{c},\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}} = -0,5 \text{ V}$, $\eta_{\text{a},\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\ell)}} = 0,5 \text{ V}$

Exercice OR1.3 : étude d'une pile ★☆☆

Un pile est réalisée en plongeant une plaque de zinc dans une solution d'acétate de zinc ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{AcO}^-_{(\text{aq})}$) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une plaque d'argent dans une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}, \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux plaques sont reliées à une résistance grâce à des fils. La pile n'a pas encore commencé à débiter.

Les courbes courant-potentiel pour chaque électrode de la pile sont fournies ci-contre.



1. Donner les réactions électrochimiques ayant lieu sur les branches anodiques et cathodiques. En déduire la réaction globale de la pile.
2. Donner la tension à vide de la pile lorsque la pile est neuve. Même question pour une pile à demi déchargée. Commenter.
3. En utilisant la courbe courant-potentiel, montrer que la réaction est spontanée.
4. Déterminer graphiquement la différence de potentiel entre les deux plaques lorsque la pile fournit un courant de 50 mA.

Données : à 298 K, $E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} = 0,8 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}} = -0,77 \text{ V}$.

Les systèmes sont supposés rapides.

Exercice OR1.4 : rendement faradique ★★★

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir dans une solution de sulfate de nickel

et à effectuer une électrolyse. La pièce en fer joue le rôle de cathode et l'anode est en métal inerte tel que le platine. La pièce à traiter est un disque de fer de diamètre 10 cm et d'épaisseur 0,5 mm. Le courant imposé est de 2,4 A pendant 65 min. La masse initiale du disque est de 30,866 g et la masse finale de 32,051 g.

1. Donner la définition du rendement faradique η_f .
2. Calculer la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience.
3. Calculer la masse de nickel qui aurait été obtenue si le rendement de l'opération avait été 100 %.
4. Déterminer le rendement faradique de l'opération ainsi que le rendement de l'opération de nickelage \mathcal{R} . Commenter.

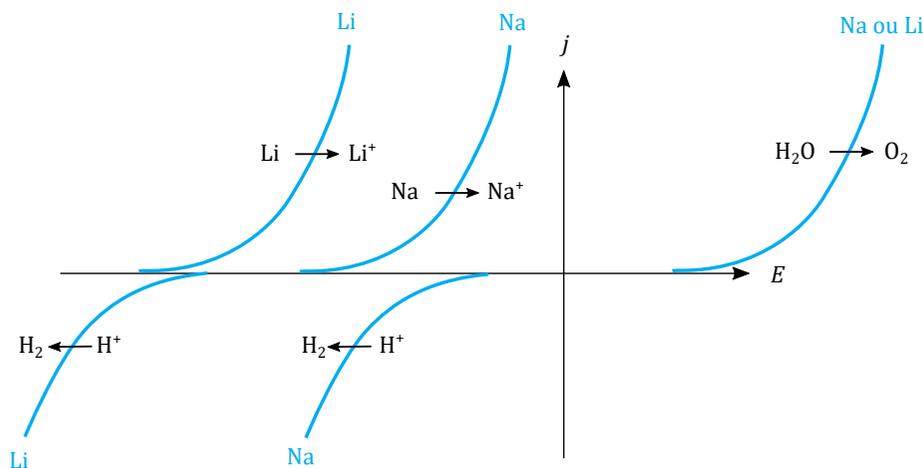
S'entraîner

Exercice OR1.5 : oxydation des alcalins

(Grand classique) ★★★☆

Cet exercice propose d'étudier et de comparer l'oxydation des métaux de la famille des alcalins : le lithium et le sodium.

1. Indiquer quel est, du lithium ou du sodium, le métal le plus réactif vis-à-vis de l'eau d'un point de vue purement thermodynamique.
2. Les courbes courant-potentiel, tracées à pH = 7 de diverses espèces sont représentées ci-après.



- (a) Indiquer ce que représente la densité de courant j , portée en ordonnée de ces courbes. Expliquer la raison pour laquelle cette grandeur est utilisée plutôt que l'intensité du courant i .
- (b) Indiquer si le lithium et le sodium sont oxydés par l'eau.

Données (à 298 K) :

couple	$\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}_{(\text{s})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\ell)}$
E° / V	-3,04	-2,71	0,80	0,00	1,23

Exercice OR1.6 : étamage

★★★☆

Une canette ou une boîte de conserve est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain permettant de la protéger contre la corrosion. La proportion de carbone dans l'acier étant minoritaire, ses propriétés d'oxydoréduction sont assimilables à celles du fer métallique.

L'étamage par électrolyse d'un échantillon de fer de 240 cm² est étudié. L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions Sn^{2+} à 1 mol·L⁻¹ et divers additifs inertes du point de vue de l'électrolyse permettant de maintenir son pH à une valeur voisine de 0. La pièce de fer étamée constitue l'une des électrodes de la cellule d'électrolyse, l'autre étant constituée d'étain $\text{Sn}_{(\text{s})}$. L'électrolyse est réalisée sous une tension $U = 3,0 \text{ V}$ et un courant $I = 1,0 \text{ A}$.

Données :

- $M_{\text{Sn}} = 118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Le couple $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Sn}_{(\text{s})}$ est rapide sur le fer et sur l'étain.
- Le surpotentiel cathodique du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ $\eta_c = -0,40 \text{ V}$ est le même sur le fer et sur l'étain.
- Potentiels standard à 25 °C :

couple	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\ell)}$
E° / V	-0,44	-0,14	0,00	1,23

1. Identifier l'anode et la cathode. Schématiser le dispositif utilisé, en précisant le sens du courant et la polarité du générateur.
2. Représenter les courbes courant-potentiel pertinentes.
3. À partir des courbes tracées, identifier les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Un léger dégagement gazeux est observé au niveau de la pièce de fer : proposer une explication.

- Déterminer la masse m maximale d'étain déposée sur le fer pour une durée d'électrolyse $\Delta = 5$ min.
- Calculer l'énergie consommée pendant cette même durée.

Profondir

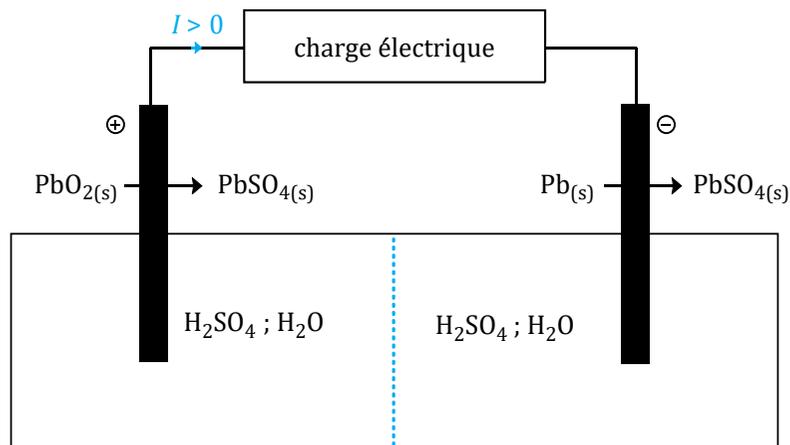
Exercice OR1.7 : accumulateur au plomb

(Grand classique) ★★★

Compte-tenu de leur forte densité énergétique ($150 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le français Gaston PLANTÉ en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant de crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

Les couples rédox impliqués dans l'accumulateur au plomb sont $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ et $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$. Un schéma de ce dispositif est donné ci-après.



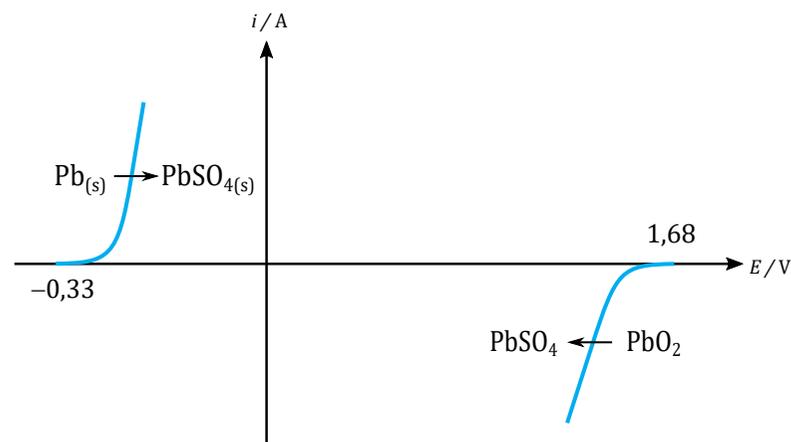
- Écrire les deux demi-équations chimiques, en fonctionnement générateur, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.

- La tension à vide d'un accumulateur au plomb dépend-elle du pH? Justifier. Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré?

La *capacité* d'une pile ou d'une batterie représente la charge qu'elle peut débiter entre le début de son utilisation et son état d'usure.

Le but de la manipulation est de réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A·h.

Les courbes courant-potential d'un élément de la batterie utilisé en mode décharge sont présentées ci-après.



- Indiquer quelles grandeurs électriques de la batterie sont modifiées par la mise en série de plusieurs éléments. Même question pour la mise en parallèle de plusieurs éléments.
- Calculer le nombre d'élément à installer en série pour satisfaire le cahier des charges.
- Exprimer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie en fonction de la capacité Q de la batterie, de la constante de FARADAY \mathcal{F} ainsi que de la masse molaire du plomb. Faire l'application numérique de sorte à ce que le montage remplisse le cahier des charges.

Exercice OR1.8 : question ouverte

★★★

Il est possible de réaliser l'électrodéposition du cuivre, du nickel ou encore du zinc à partir d'une solution de leurs ions métalliques (à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) correspondant sur une électrode de ce métal.

Cependant, on observe expérimentalement qu'il est impossible de réaliser l'électrodéposition de l'aluminium métal à partir d'une solution aqueuse d'ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$.

Expliquer cette observation.

Données (à 298 K) :

- Potentiels rédox standard :

couple	$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Al}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Ni}_{(\text{s})}$	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	$\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	0,00	1,23

- Surpotentiels cathodiques pour le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_2(\text{g})$ sur différents métaux :

métal	$\text{Al}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Ni}_{(\text{s})}$	$\text{Zn}_{(\text{s})}$
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9