

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

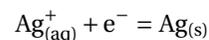
Tester les bases

Exercice OR1.1 : lecture de courbes courant-potentiel



- Il s'agit d'un **système rapide** car un faible écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre provoque l'apparition d'un courant i d'intensité non négligeable.
- La courbe coupe l'axe des abscisses lorsque le courant est nul. On obtient donc la valeur du potentiel $E_{\text{éq}}$ correspondant à l'aide de la relation de NERNST.

La demi-équation rédox s'écrit :



La relation de NERNST donne alors :

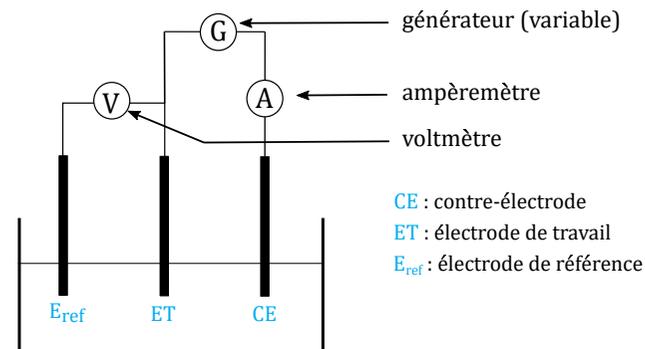
$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]}{c^\circ} \right)$$

Application numérique : $E_{\text{éq}} = 0,8 + 0,06 \log \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0} \right) = 0,68 \text{ V}$

- On n'observe pas de palier de diffusion anodique car l'espèce qui réagit est le **métal de l'électrode**. Il n'y a donc pas de problème d'approvisionnement en espèce rédox.

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

- Il est nécessaire d'utiliser un montage à trois électrodes (une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode) car le tracé des courbes nécessite d'imposer un potentiel électrique connu et de mesurer en même temps le courant qui circule. Or, aucun courant ne doit traverser l'électrode de référence, d'où la nécessité de la contre-électrode.



2.

Méthode : tracer qualitativement des courbes courant-potentiel.

Pour effectuer un tracé qualitatif de courbes courant-potentiel, il faut :

- Faire l'inventaire des **espèces en présence** et en déduire les réactions électrochimiques possibles.
- Calculer, à l'aide de la relation de NERNST, les **potentiels d'équilibre** ($E_{\text{éq}}$). Si des **surpotentiels** sont donnés, les ajouter pour obtenir les potentiels à partir duquel le courant est non nul.
- Additionner les courants** des différentes réactions électrochimiques pour tracer les courbes, en tenant compte du nombre d'électrons échangés et de la concentration pour respecter approximativement l'échelle.
- Si l'espèce électroactive n'est ni le solvant ni celle qui constitue l'électrode, prendre en compte la présence d'un **palier de diffusion**.

Ici, les espèces en présence sont $\text{Br}_{(\text{aq})}^-$, $\text{Br}_{2(\text{aq})}$, $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

Les oxydations possibles sont :



Les réductions possibles sont :



Les potentiels d'équilibre s'écrivent de la façon suivante grâce à la relation de NERNST :

• Couple $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-_{(\text{aq})}$:

$$E_{\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-_{(\text{aq})}} = E^\circ_{\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-_{(\text{aq})}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Br}_2(\text{aq})]c^\circ}{[\text{Br}^-_{(\text{aq})}]^2} \right) = 1,06 \text{ V}$$

• Couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$:

$$E_{\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})} = E^\circ_{\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]^2 p^\circ}{(c^\circ)^2 p_{\text{H}_2(\text{g})}} \right) = -0,06 \text{ pH} = 0 \text{ V}$$

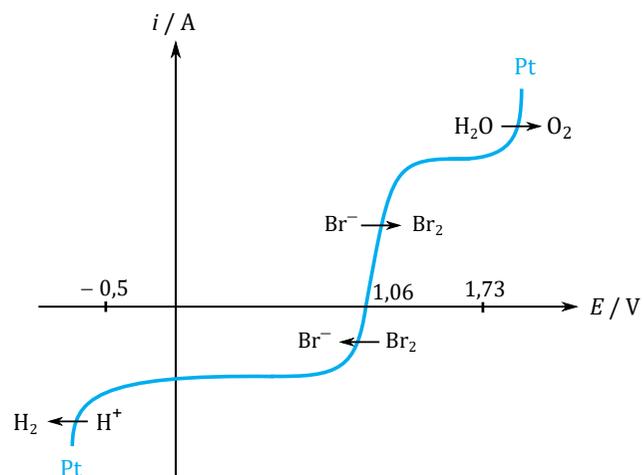
• Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$:

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)} = E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]^4 p_{\text{O}_2(\text{g})}}{(c^\circ)^4 p^\circ} \right) = 1,23 \text{ V}$$

On en déduit les valeurs suivantes de potentiels :

couple	E_{eq} / V	$E_{\text{eq}} + \eta / \text{V}$	palier
$\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2(\text{g})$	0	-0,5	non (solvant)
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,23	1,73	non (solvant)
$\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-_{(\text{aq})}$	1,06	1,06	oui (ni solvant, ni électrode)

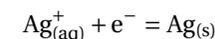
Les courbes suivantes sont alors obtenues :



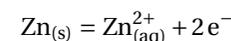
Exercice OR1.3 : étude d'une pile



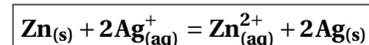
1. La réaction sur la branche cathodique est :



La réaction sur la branche anodique est :



La réaction globale est donc :



2. Lorsque la pile est complètement neuve, $[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] = [\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc :

$$\begin{aligned} \Delta E_{100\%} &= E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}(\text{s})} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}(\text{s})} \\ &\Rightarrow \Delta E_{100\%} = 1,57 \text{ V} \end{aligned}$$

Si la pile est à moitié déchargée :

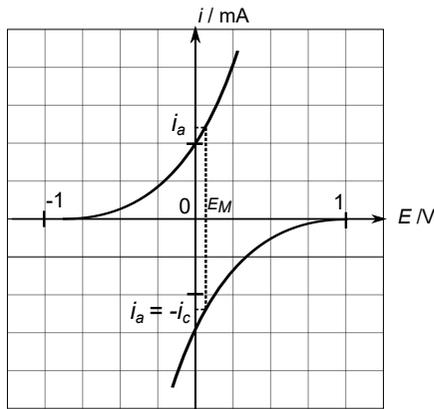
mol/L	$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+ $\text{Zn}(\text{s})$	= $2 \text{Ag}(\text{s})$	+ $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
$t = 0$	1,0	excès	excès	1,0
50 %	$1,0 - 2x_{50}$	excès	excès	$1,0 + x_{50}$
Éq	$1,0 - 2x_{\text{éq}} \approx 0$	excès	excès	$1,0 - 2x_{\text{éq}}$

On en déduit que $x_{\text{éq}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que $x_{50} = \frac{x_{\text{éq}}}{2} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] = 1,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

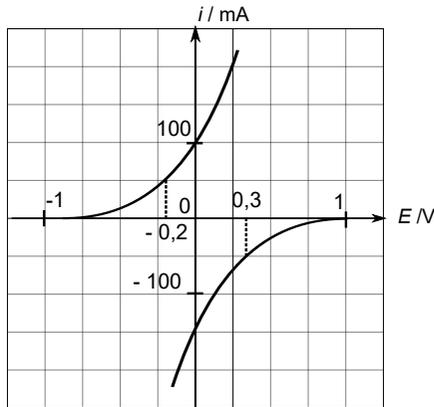
$$\begin{aligned} \Delta E_{50\%} &= E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}(\text{s})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ} - \left(E^\circ_{\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}(\text{s})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{c^\circ} \right) \\ &\Rightarrow \Delta E_{50\%} = 1,55 \text{ V} \end{aligned}$$

On remarque que la pile conserve une tension à vide presque constante entre ces deux états de charges ce qui est compatible avec une utilisation domestique.

3. D'après la figure suivante, l'existence d'un potentiel mixte entre ces deux courbes montre que la réaction est spontanée.



4. Par construction graphique, la tension aux bornes de la pile pour une intensité de 50 mA est de 0,5 V :



Exercice OR1.4 : rendement faradique ★★☆

1. Le rendement faradique est le rapport entre la quantité de charge utilisée au cours d'un processus électrochimique et la quantité de charge fournie par le générateur.

$$\eta_f = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{fournie}}}$$

2. La quantité d'électricité fournie est :

$$Q_{\text{fournie}} = I \times \Delta t = 9,4 \cdot 10^3 \text{ C}$$

3. Demi-équation rédox : $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}_{(\text{s})}$. La quantité d'électricité utile à cette transformation vaut :

$$Q_{\text{utile}} = n_e \cdot \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \mathcal{F}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Ni}} = \frac{\eta_f Q_{\text{fournie}} M_{\text{Ni}}}{2 \mathcal{F}} = 2,86 \text{ g}$$

4. Le rendement faradique de l'opération est :

$$\eta_f = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{fournie}}} = \frac{2(m_f - m_i) \mathcal{F}}{Q_{\text{fournie}} M_{\text{Ni}}}$$

$$\Rightarrow \eta_f = 41 \%$$

Le rendement de l'opération de nickelage est :

$$\mathcal{R} = \frac{m_f - m_i}{m_{\text{Ni}}}$$

$$\Rightarrow \mathcal{R} = 41 \%$$

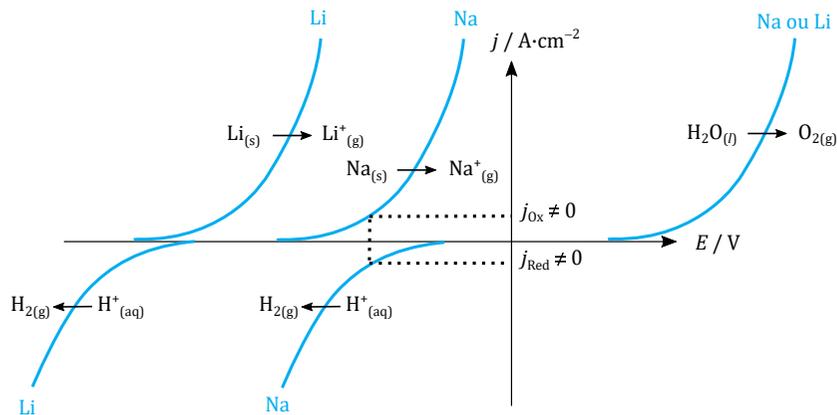
On peut remarquer que les deux rendements sont identiques ce qui est cohérent.

S'entraîner

Exercice OR1.5 : oxydation des alcalins

(Grand classique) ★★☆☆

- Les valeurs des potentiels rédox standard indiquent que $E_{\text{Li}_{(\text{aq})}^+/\text{Li}_{(\text{s})}}^\circ < E_{\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}}^\circ$. Cela signifie donc que, d'un point de vue purement thermodynamique, la réduction de l'eau par le lithium est plus favorable que par le sodium.
- La densité de courant j représente un courant par unité de surface. Cette grandeur est portée en ordonnée de la courbe à la place de l'intensité du courant i pour s'affranchir de la surface de l'électrode utilisée.
 - On observe sur les courbes courant-potential que, sur le lithium, la densité de courant d'oxydation du lithium ($\text{Li}_{(\text{s})} = \text{Li}_{(\text{aq})}^+ + e^-$) est négligeable. Ce n'est pas le cas pour la densité de courant d'oxydation du sodium ($\text{Na}_{(\text{s})} = \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + e^-$) qui est notable.

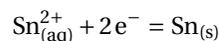


Le sodium est quantitativement oxydé par l'eau alors que l'oxydation du lithium est thermodynamiquement favorable, mais cinétiquement lente.

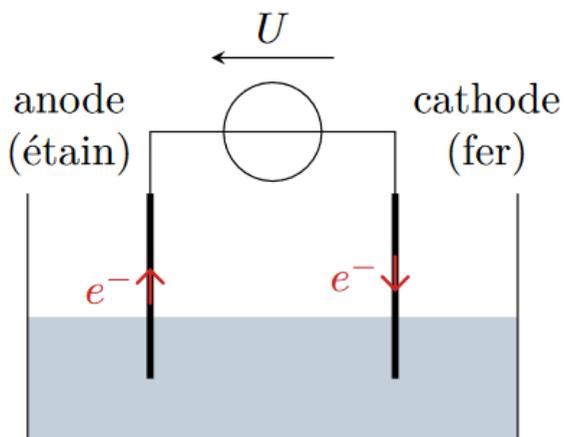
Exercice OR1.6 : étamage



1. Il y a dépôt d'étain sur l'échantillon de fer, selon la réduction :



Il s'agit donc de la **cathode**. Par conséquent, l'électrode d'étain est l'anode. Le dispositif est schématisé ci-après : le sens du courant, opposé au sens des électrons, est imposé par le générateur et va du pôle \oplus vers le pôle \ominus .



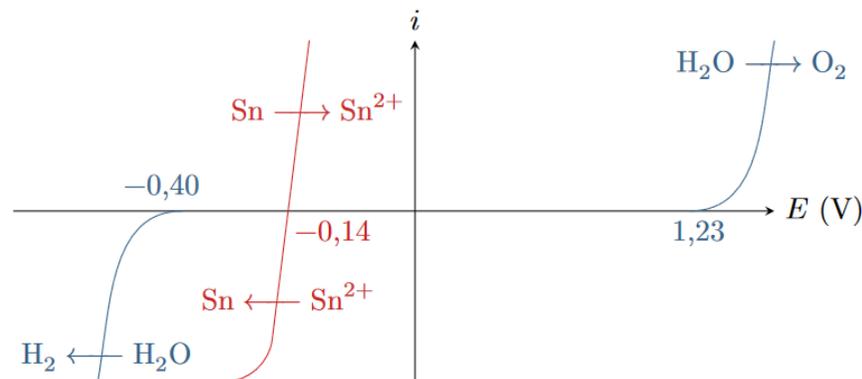
2. L'électrode de fer est le lieu d'une **réduction**, or le fer étant lui-même un réducteur, il ne peut pas réagir. Les espèces électroactives sont donc l'eau, l'étain $\text{Sn}_{(\text{s})}$ et les ions étain $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

• Comme $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors :

$$E_{\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}} = E_{\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}}^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{c^{\circ}} \right) = -0,14 \text{ V}$$

• Comme $\text{pH} = 0$, alors $E_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})} = E_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - 0,06\text{pH} = 0 \text{ V} \dots$ auquel il faut retrancher le surpotentiel.

On en déduit les courbes représentées ci-après :



3. La réduction qui a effectivement lieu de manière majoritaire est celle qui démarre pour le potentiel le plus grand : ici, il s'agit bien de la réduction des ions $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$ présents dans le bain d'électrolyse. L'oxydation majoritaire est celle qui démarre pour le potentiel le plus bas, soit ici l'oxydation de l'électrode d'étain en $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$. Le dégagement gazeux observé sur la pièce de fer peut s'expliquer par le fait qu'à la cathode et pour la tension d'électrolyse retenue il y a principalement réduction de $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$, mais aussi une faible réduction de l'eau en $\text{H}_2(\text{g})$.

4. Exprimons la charge Q transférée d'une électrode à l'autre pendant la durée Δt , sachant qu'il faut transférer 2 mol d'électrons pour déposer 1 mol d'étain. Ainsi :

$$Q = I \Delta t = \frac{2m\mathcal{F}}{M_{\text{Sn}}} \quad \text{d'où} \quad m = \frac{I \Delta t M_{\text{Sn}}}{2\mathcal{F}} = 0,185 \text{ g}$$

5. L'énergie consommée vaut :

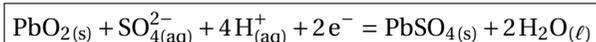
$$\mathcal{E} = IU\Delta t = 2,7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Approfondir

Exercice OR1.7 : accumulateur au plomb

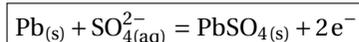
(Grand classique) ★★★

1. Dans le cas du couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$, la demi-équation rédox s'écrit :



Il s'agit d'une **réduction**, ayant donc lieu à la **cathode**.

Dans le cas du couple $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$, la demi-équation rédox s'écrit :



Il s'agit d'une **oxydation**, ayant donc lieu à l'**anode**.

La réaction de décharge s'écrit alors :



2. Les relations de NERSNT associées à chacune des demi-équations sont les suivantes :

$$\text{— Couple } \text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s}) : E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})} = E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})]^4}{c^{\circ 5}} \right)$$

$$\text{— Couple } \text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s}) : E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})} = E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c^\circ}{[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]} \right)$$

Par définition de la tension à vide : $e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$,

$$e = E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})}^\circ - E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]^2 [\text{H}^+(\text{aq})]^4}{c^{\circ 6}} \right)$$

La valeur de la tension à vide est d'autant plus élevée que la concentration en ions $\text{H}^+(\text{aq})$

est élevée donc travailler en milieu fortement acide est avantageux pour le fonctionnement de la pile.

3. Lors de la mise en série de plusieurs batteries, la **tension** délivrée est plus importante (loi d'additivité des tensions).

À l'inverse, la mise en parallèle de plusieurs batteries entraîne une augmentation de la **capacité**.

4. On lit sur la courbe courant-potentiel :

$$U_0^{\text{élément}} = \Delta E = 1,68 - (-0,33) = 2,01 \text{ V}$$

donc il faut associer au moins **six cellules** en série pour obtenir les 12 V exigés par le cahier des charges.

5. La loi de FARADAY donne $Q = n_{\text{e}^-} \mathcal{F}$ (avec n_{e^-} le nombre de moles d'électrons échangés).

Or, d'après la stœchiométrie de la réaction électrochimique, pour une mole de plomb consommée, deux moles d'électrons circulent dans le dispositif. Ainsi :

$$Q = 2n_{\text{Pb}(\text{s})} \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{Pb}(\text{s})}}{M_{\text{Pb}}} \mathcal{F}$$

$$m_{\text{Pb}(\text{s})} = \frac{M_{\text{Pb}} Q}{2\mathcal{F}}$$

Application numérique :

$$m_{\text{Pb}(\text{s})} = \frac{207,2 \times 50 \times 3600}{2 \times 96500} = 193 \text{ g}$$