

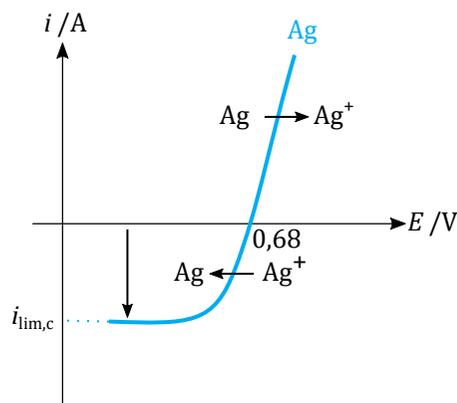
CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS RÉDOX

Tester les bases

Exercice SOLAQ3.1 : lecture de courbes courant-potentiel ★☆☆

Une solution aqueuse d'ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est préparée. Une électrode d'argent $\text{Ag}_{(\text{s})}$ est utilisée comme électrode de travail.

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



1. Qualifier le système $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ sur électrode d'argent de rapide ou lent. Justifier rigoureusement.
2. Expliquer la raison pour laquelle la courbe courant-potentiel coupe l'axe des abscisses pour $E = 0,68 \text{ V}$.
3. Expliquer pourquoi 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 SOLAQ3.2 : tracé de courbes courant-potentiel ★★☆☆

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 nécessité.

2. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel de cette solution en précisant les valeurs de potentiels à des points particuliers. 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 SOLAQ3.3 : eau salée

L'eau de mer est l'eau salée des mers et des océans de la Terre. On dit qu'elle est « salée » parce qu'elle contient des substances dissoutes, les sels, constitués d'ions, principalement des ions chlorure et des ions sodium. On trouve 30 à 40 g de sels dissous pour 1 kg d'eau de mer. L'eau salée s'oppose à l'eau douce, qui contient moins de 1 g de sels dissous par kilogramme.

1. Représenter la courbe courant-potentiel pour chaque processus rédox possible dans l'eau de mer sur électrode de platine.
2. Indiquer si le tracé des courbes courant-potentiel de l'eau de mer donne un résultat différent du tracé de celles de l'eau pure.

Données (à 298 K) : les couples considérées sont supposés rapide sur le platine.

couple	$\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$
E° / V	1,36	1,23	0,00	1,36

$M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

S'entraîner

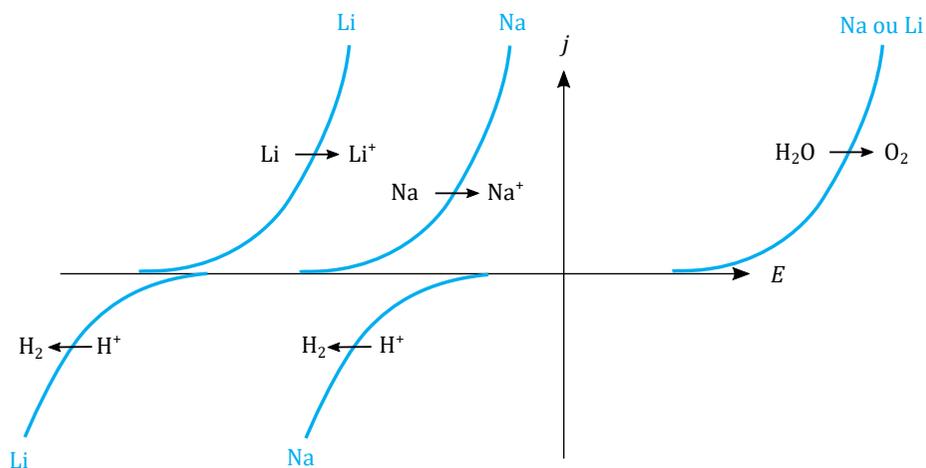
Exercice SOLAQ3.4 : oxydation des alcalins

(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) Que représente la densité de courant j , portée en ordonnée de ces courbes? Pourquoi porter cette grandeur en ordonnée 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

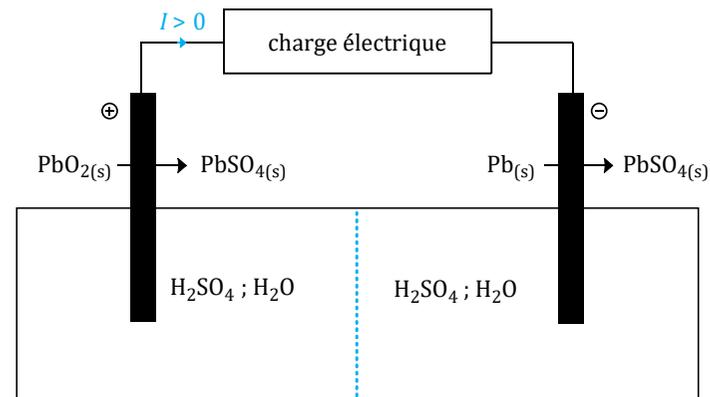
Exercice SOLAQ3.5 : accumulateur au plomb

(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.

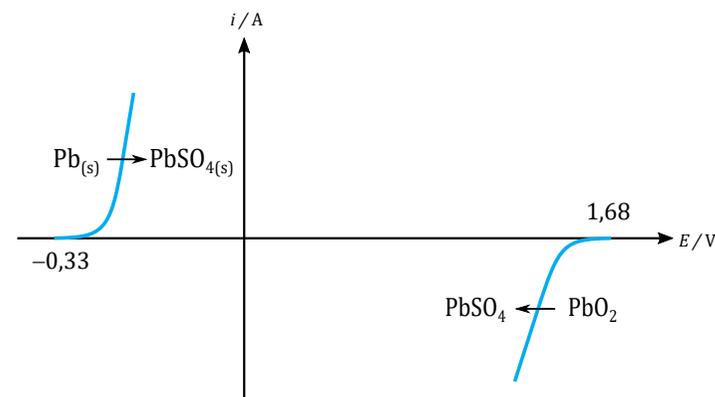


- Écrire les deux demi-équations chimiques, en fonctionnement générateur, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.
- La tension à vide d'un accumulateur au plomb dépend-elle du pH? Justifier. Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré?

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

On désire 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-potentiel d'un élément de la batterie utilisé en mode décharge sont présentées ci-après.



- Quelles grandeurs électriques de la batterie sont modifiées par la mise en série de plusieurs éléments? Quelles grandeurs électriques de la batterie sont modifiées par la mise en parallèle de plusieurs éléments?
- Combien faut-il associer d'éléments 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.

Approfondir

Exercice SOLAQ3.6 : question ouverte

(Grand classique) ★★☆☆

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 :

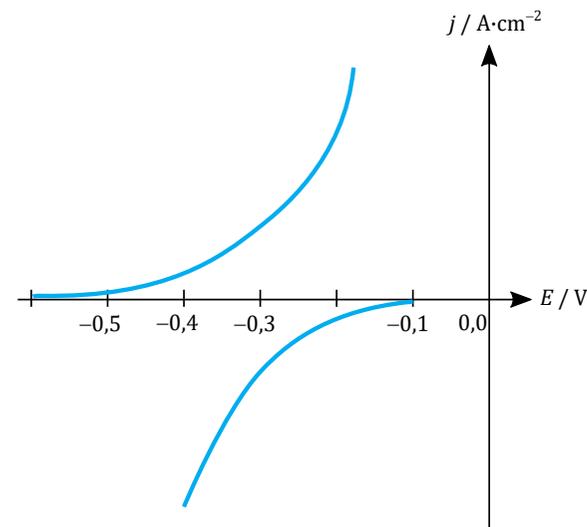
métal	$\text{Al}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Ni}_{(\text{s})}$	$\text{Zn}_{(\text{s})}$
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

Exercice SOLAQ3.7 : corrosion et tracés de TAFEL

★★★★

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui est modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et l'eau (ou avec le dioxygène dissous).

La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potentiel. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions fer (II) et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



- Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations rédox. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{CORR} et de la densité de courant de corrosion j_{CORR} .

En solution agitée, l'équation de la courbe courant-potentiel pouvant être tracée à l'aide d'une électrode de fer plongeant dans une solution d'ions fer (II) peut être mise sous la forme suivante :

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\varepsilon)\mathcal{F}\eta}{RT}} - e^{-\frac{\varepsilon\mathcal{F}\eta}{RT}} \right)$$

avec :

- j la densité de courant qui traverse l'électrode de travail (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$);
- j_0 une constante (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$);
- $\eta = E - E_{\text{éq}}$ le surpotentiel (en V);
- ε une constante comprise entre 0 et 1 (sans unité).

2. Montrer que pour une valeur de surpotentiel η suffisamment élevée, la branche anodique de la courbe courant-potentiel peut être représentée par l'équation approchée suivante :

$$\eta_a = \alpha_a + \beta_a \log |j|$$

Exprimer les constantes α_a et β_a en fonction de ε et j_0 .

3. On donne les valeurs suivantes pour $\log |j|$:

E / V	-0,7	-0,6	-0,5	-0,2	-0,1	0,0
$\log j$	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

À partir d'un tracé à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.