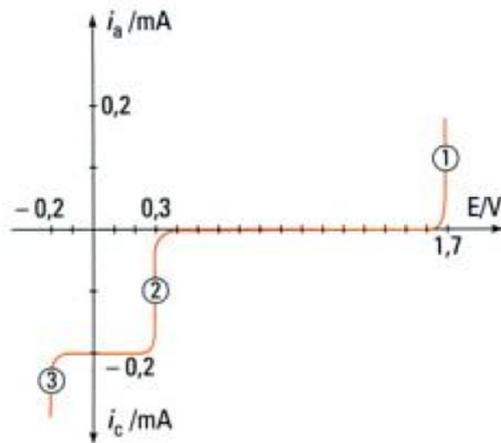




MP*

Étude 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 $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L à $\text{pH} = 0$. La courbe courant-potentiel ci-dessous a été enregistrée sur une électrode de travail en platine. Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

1. Les vagues (1) et (3) correspondent respectivement à la réduction et à l'oxydation du solvant.
2. La surtension anodique est voisine de 0,5 V.
3. La réduction des ions cuivre (II) sur platine est un système rapide.
4. Le palier de la vague (2) est dû à la diffusion des ions Cu^{2+} .
5. Avec une solution à 2×10^{-3} mol/L en ions Cu^{2+} le courant cathodique de diffusion serait de 0,1 mA.
6. L'électrolyse ne débute que si la tension délivrée par le générateur est telle que $U_{\text{gén}} \geq 1,4$ V.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V.

Exercice 2 Tracés et exploitations de courbes i-E

1. Tracés de courbes i-E

En supposant les systèmes rapides et en négligeant toute oxydation ou réduction de l'eau, établir l'allure des courbes i-E dans les cas suivants (c'est-à-dire position de E_{th} , existence ou non d'un palier de diffusion, hauteur du palier...):

- (a) Électrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{Fe}^{2+}] = 10[\text{Fe}^{3+}] = 0,10$ mol/L;
- (b) lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0,10$ mol/L;
- (c) lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0,20$ mol/L;
- (d) lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{p}K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 10$) plongeant dans une solution telle que $[\text{Cl}^-] = 0,10$ mol/L.
- (e) Électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de $\text{pH} = 5,0$. La surtension d'oxydation de l'eau vaut dans ces conditions 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau vaut -0,20 V.

2. Exploitations de courbes i-E Tracer l'allure des courbes i-E pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants :

- (a) Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
- (b) Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (avec dégagement de NO) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.
- (c) Le plomb n'est pas oxydé par une solution d'acide chlorhydrique alors que $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$.

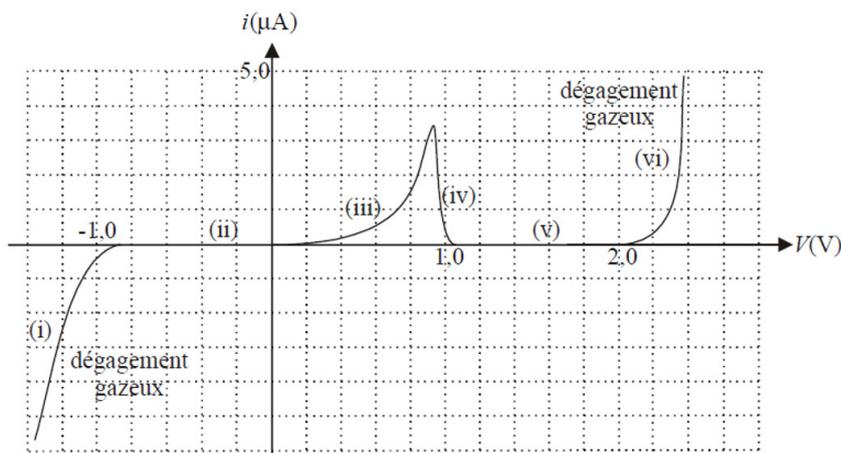
Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}; E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = 0,95 \text{ V}.$$

- Pendant l'électrolyse, indiquer le(s) processus qui se déroule(nt) à chaque électrode.
- Sous quelle forme est récupéré l'argent ?
- Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

Exercice 5 Passivation d'un métal

La courbe intensité obtenue avec une électrode de travail en plomb plongeant dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $\text{pH} = 0$ est reproduite ci-dessous. Les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} sont électroinactifs.



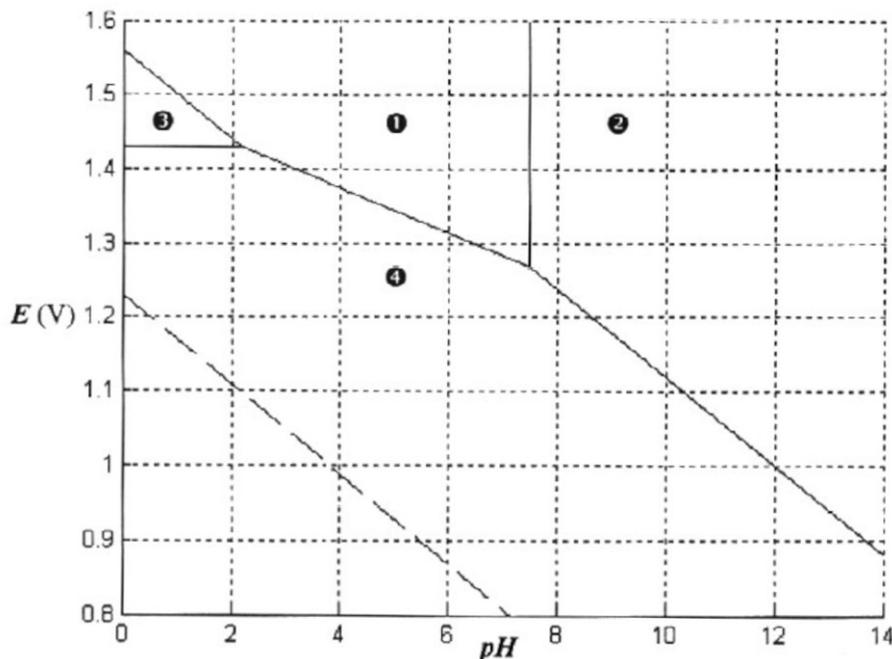
- Identifier les processus électrochimiques ayant lieu sur les parties de la courbe d'intensité non nulle. Préciser la demi-équation de ces processus.
- Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène et du dihydrogène sur le plomb métal.
- Quand dit-on qu'un métal est passivé ?
- Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.

Données à 298 K :

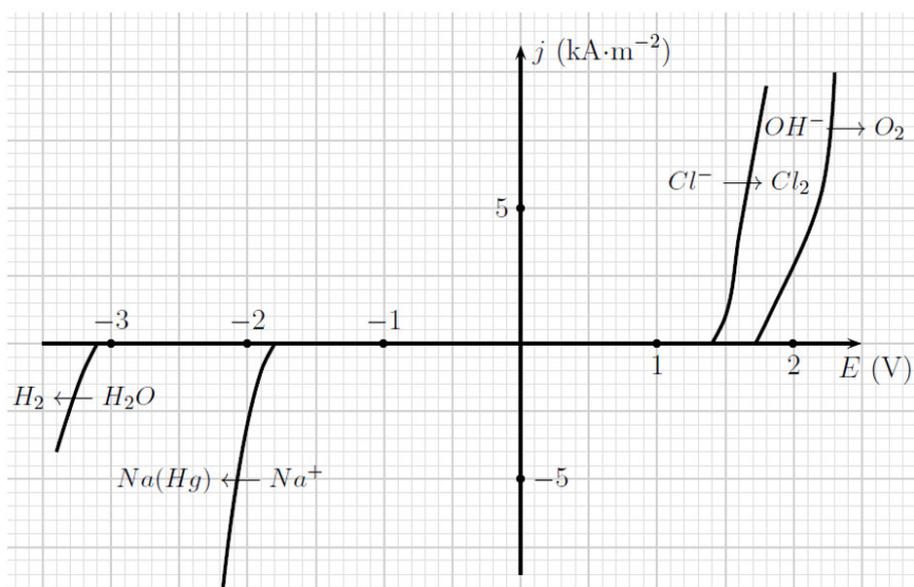
$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V}; E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}_{(s)}) = 0,63 \text{ V}; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

Exercice 6 Préparation du dichlore par le procédé à cathode de mercure

- Le diagramme E-pH du chlore est tracé, à 298 K, pour une concentration atomique en chlore dissoute égale à $c_T = 10^{-1} \text{ mol/L}$ en se limitant aux espèces Cl^- , $\text{Cl}_{2(aq)}$, HClO et ClO^- . On suppose l'équirépartition des atomes de chlore aux frontières.



- (a) Attribuer les différents domaines de stabilité à chaque espèce en justifiant.
- (b) À partir du diagramme, déterminer $pK_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-)$.
- (c) Déterminer l'équation de la frontière ③/④ ainsi que la pente de la frontière ②/④.
- (d) L'eau de Javel est préparée par réaction entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ?
2. Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium préalablement purifiée. D'après les valeurs des potentiels standard, quelle devrait être la réaction d'électrolyse ?
3. Le « procédé au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné de manière à extraire les dépôts cathodiques. $\text{Na}(\text{Hg})$ représente le sodium amalgamé par le mercure.
- (a) D'après les courbes intensité-potentiel, prévoir les réactions anodique et cathodique ainsi que le bilan de l'électrolyse. Estimer la tension minimale d'électrolyse.
- (b) L'industriel applique en réalité une tension de 4 V : pourquoi cet excès de tension ? Estimer alors la densité de courant qui circule dans le circuit.
- (c) Calculer la masse de sodium amalgamé en 1 h par une nappe de mercure de 30 m^2 .
- (d) Expliquer pourquoi le bain est tamponné en milieu acide ($\text{pH} = 4$).
- (e) Estimer la surtension anodique à courant nul pour $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ sur le titane, et la surtension cathodique à courant nul pour $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ sur mercure.



Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})) = -2,70 \text{ V} ; E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = -1,70 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}.$$

$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}.$$