

# Cinétique des processus redox

## EXERCICES

### Exercice 1 :

1. Proposer l'allure de la courbe théorique d'oxydation anodique de l'ion chlorure en ion hypochloreux, à partir d'une solution d'ions chlorure à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'une trace d'ions hypochloreux ( $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), dans une solution de  $\text{pH} = 10$ .  $E^\circ(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 0.88\text{V}$
2. Proposer l'allure de la courbe théorique de réduction cathodique de l'ion sodium en métal sodium solide, à partir d'une solution d'ions  $\text{Na}^+$  à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $E^\circ(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2.7 \text{ V}$
3. Proposer l'allure de la courbe théorique d'oxydation anodique de l'ion  $\text{Sn}^{2+}$  en ion  $\text{Sn}^{4+}$  à partir d'une solution équimolaire d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  et d'ions  $\text{Sn}^{4+}$ . Pour la même solution proposer la courbe théorique de réduction cathodique de  $\text{Sn}^{4+}$ .  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14\text{V}$
4. Soit une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Proposer l'allure des courbes théoriques d'oxydation anodique de Cu et de réduction cathodique de  $\text{Cu}^{2+}$ .

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$$

### Exercice 2-1 :

Si votre objectif est de produire du cuivre par électrolyse à partir d'une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , que proposez-vous pour augmenter la vitesse de production ?

### Exercice 2-2 :

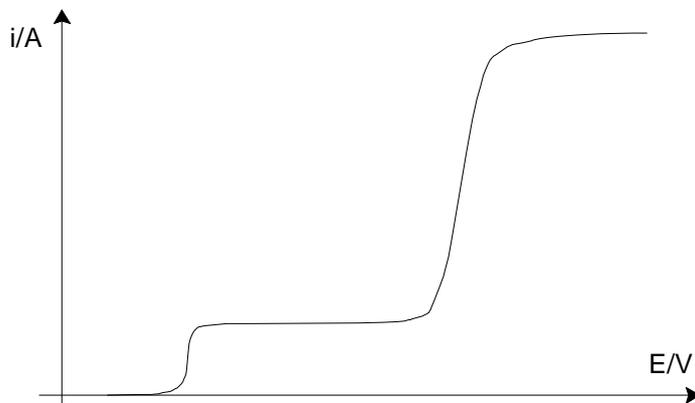
Proposer l'allure des courbes  $i/E$  pour les phénomènes redox envisagés suivants, dans les conditions présentées, à l'aide des données proposées. On rappelle que l'eau est une espèce électroactive.

- a) Réduction d'ions  $\text{Ag}^+$  à partir d'une solution  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Couple rapide.  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$
- b) Oxydation d'ions chlorure ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en hypochlorate  $\text{ClO}^-$  (initialement  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur électrode de graphite (surpotentiel  $0,2\text{V}$ ) en solution aqueuse à  $\text{pH} = 10$ . ( $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0.88\text{V}$ )
- c) Oxydation du fer métal en  $\text{Fe}^{2+}$ . ( $E^\circ = -0,44\text{V}$ )
- d) Réduction de l'eau à  $\text{pH} = 1$  sur électrode de nickel. Surpotentiel  $0,5\text{V}$

### Exercice 2-3 :

Données :  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62\text{V}$   $E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 1.19\text{V}$

La courbe d'oxydation anodique d'une solution d'ions iodure est donnée ci-dessous.



- 1- Justifier son allure.
- 2- Quel est l'ordre de grandeur du rapport entre les courants de diffusion ? Discuter et commenter.

## Exercice 2-4

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d'un virus par une électrode d'or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500<sup>®</sup>. On utilise pour cela une électrode d'or fonctionnalisée à l'aide de chlorhydrate de cystéamine<sup>4</sup>.

**Q 1.** Justifier que l'acide ascorbique, noté  $H_2Asc_{(aq)}$ , et l'acide déshydroascorbique, noté  $Asc_{(aq)}$ , (figure 2) appartiennent à un couple oxydant-réducteur.

**Q 2.** L'acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.

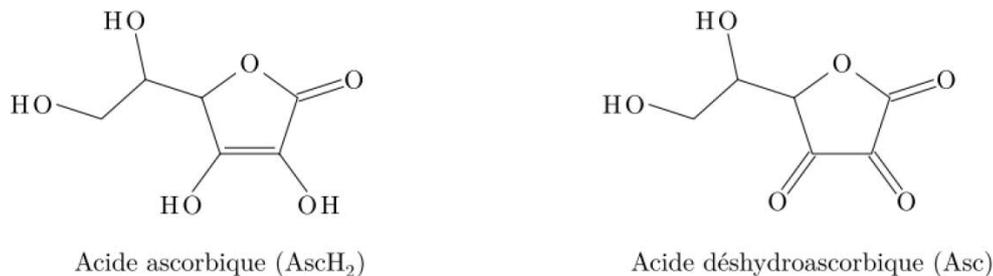


Figure 2

### Tracé de la courbe courant-potential complète

On commence par tracer la courbe courant-potential complète d'une électrode d'or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l'acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

- *Électrode de travail* : Fil d'or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine à  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pendant une heure.
- *Contre-électrode* : Acier inoxydable.
- *Électrode de référence* : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel  $E_{\text{ref}} = 0,20 \text{ V}$ .
- *Électrolyte* : 50,0 mL d'acide chlorhydrique à  $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans lesquels ont été dissous  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  d'hydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous. Une pointe de spatule d'acide ascorbique ( $AscH_2$ ) est dissoute dans l'électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure 3.

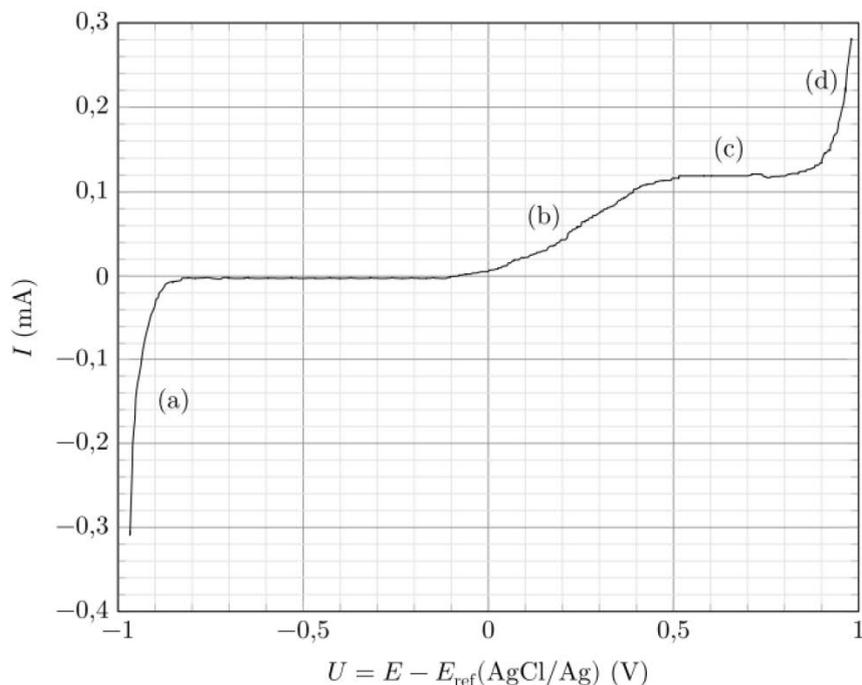


Figure 3 Courbe courant-potential complète d'une solution d'acide ascorbique avec électrode de travail en or fonctionnalisée

- Q 3.** Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potentiel complète représentée sur la figure 3.
- Q 4.** Déterminer la composition de l'électrolyte à l'équilibre ainsi que son pH avant la dissolution de l'acide ascorbique et en déduire sous quelle forme se trouve l'acide ascorbique une fois dissous dans ce dernier.
- Q 5.** Expliquer l'allure de la courbe de la figure 3 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).
- Q 6.** Estimer la surtension seuil cathodique du couple  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et la surtension seuil anodique du couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  sur l'électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

### Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

On étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500<sup>®</sup> à l'aide d'une électrode d'or fonctionnalisée par du chlorhydrate de cystéamine. Le fabricant indique sur l'emballage qu'un comprimé contient 500 mg d'acide ascorbique.

#### Étape 1

On trace plusieurs courbes courant-potentiel en se plaçant dans les mêmes conditions que celles présentées pour le tracé de la figure 3.

On ajoute dans l'électrolyte 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de  $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On enregistre la courbe courant-potentiel en réalisant, en 60 secondes, un balayage en potentiel de  $-0,10 \text{ V}$  à  $+0,60 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de référence. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potentiel est parfaitement négligeable.

On ajoute ensuite à nouveau 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de  $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on enregistre la courbe courant-potentiel que l'on superpose à la précédente.

On réitère ces opérations jusqu'à ce que le volume total de solution d'acide ascorbique ajouté soit de 6,0 mL.

On obtient le faisceau de courbes de la figure 4.

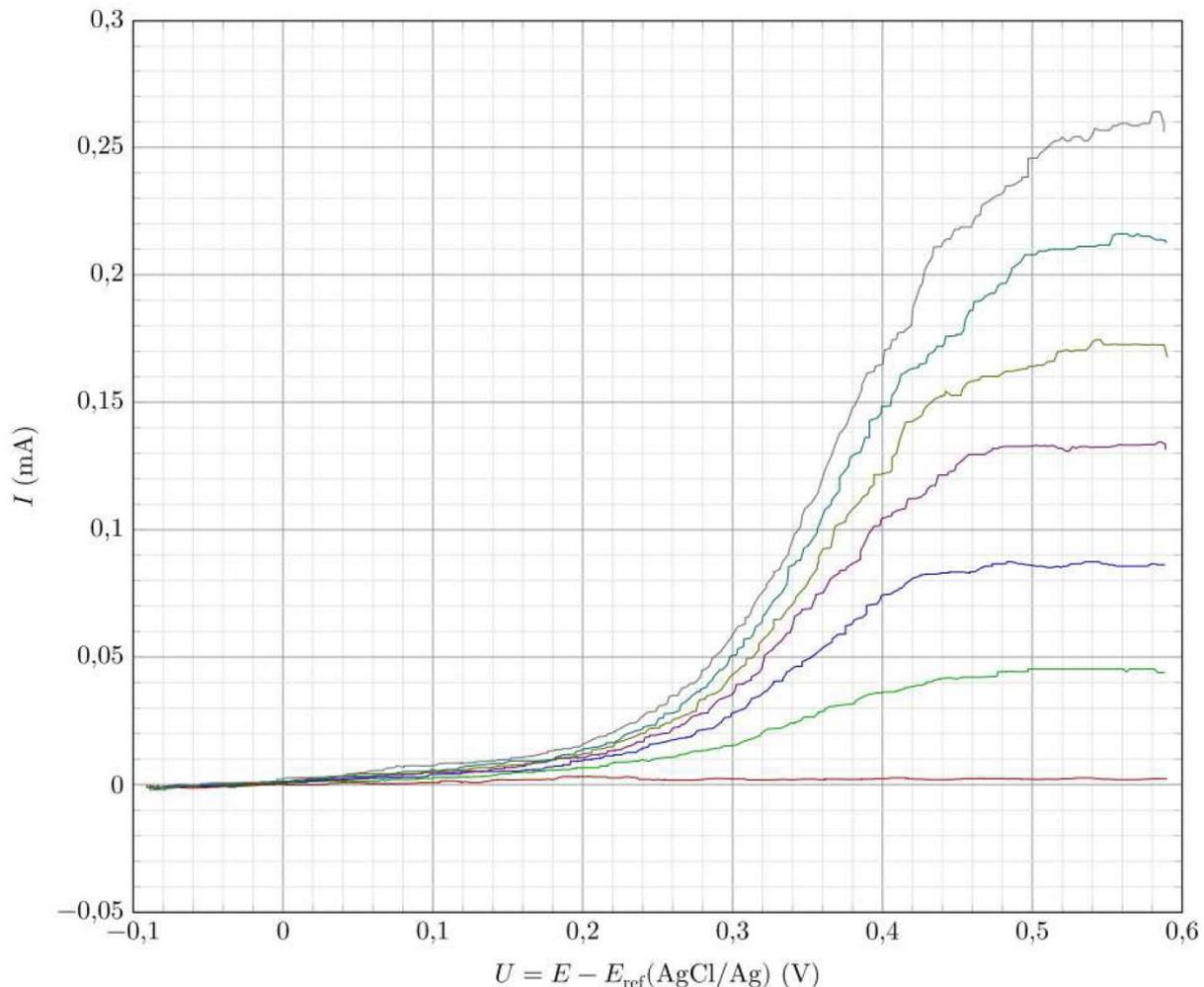


Figure 4

## Étape 2

On introduit 40 mg d'un comprimé de Vitascorbol 500<sup>®</sup>, dont la masse totale vaut 1,825 g, dans 50 mL de l'électrolyte. On enregistre ensuite la courbe courant-potential dans les mêmes conditions. On obtient la courbe donnée sur la figure 5.

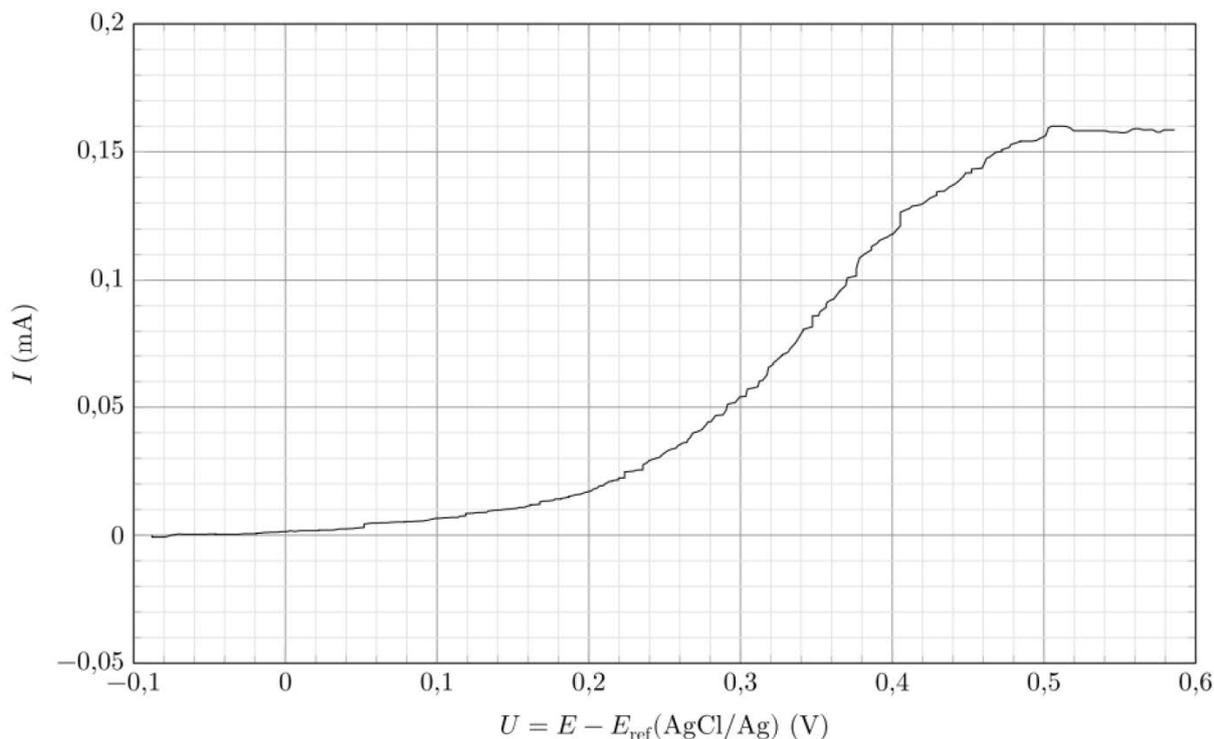


Figure 5

Q 7. Les données figurant sur l'emballage sont-elles en accord avec ce dosage ?

## Données

### Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Au}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Asc}(\text{aq})/\text{AscH}_2(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$
1,45 V	1,23 V	0,96 V	0,80 V	0,48 V	0,00 V	-1,66 V

AscH<sub>2</sub> est l'acide ascorbique, Asc l'acide déshydroascorbique.

### Constantes d'acidité à 25 °C

Acide ascorbique AscH<sub>2</sub> :  $pK_{A1} = 4,1$  ;  $pK_{A2} = 11,8$ .

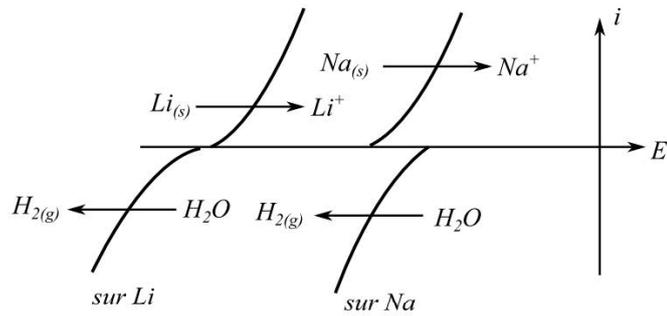
Acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :  $pK_{A1} = 2,1$  ;  $pK_{A2} = 7,2$  ;  $pK_{A3} = 12,3$ .

### Masse molaire

Acide ascorbique :  $M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 3 :**

On fournit dans la **figure 1** les courbes intensité-potentiel à  $\text{pH} = 7,0$  maintenu constant :



**Figure 1** – Courbes intensité-potentiel à  $\text{pH} = 7,0$

- Q1.** Écrire les équations du lithium métal et du sodium métal avec l'eau en milieu acide. On précise que le nombre stœchiométrique du métal alcalin sera égal à 2. Déterminer les valeurs des constantes d'équilibre associées à ces équations à 298 K. Que peut-on en déduire a priori ?
- Q2.** Lequel de ces deux métaux apparaît finalement le plus réactif ? Une comparaison des propriétés thermodynamiques et cinétiques est attendue.

On fournit pour cette partie à 298 K :

- Potentiels standards en V :

$$\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)} : -3,0 \text{ V} \quad \text{Na}^+/\text{Na}_{(s)} : -2,7 \text{ V} \quad \text{H}^+/\text{H}_{2(g)} : 0,0 \text{ V}$$

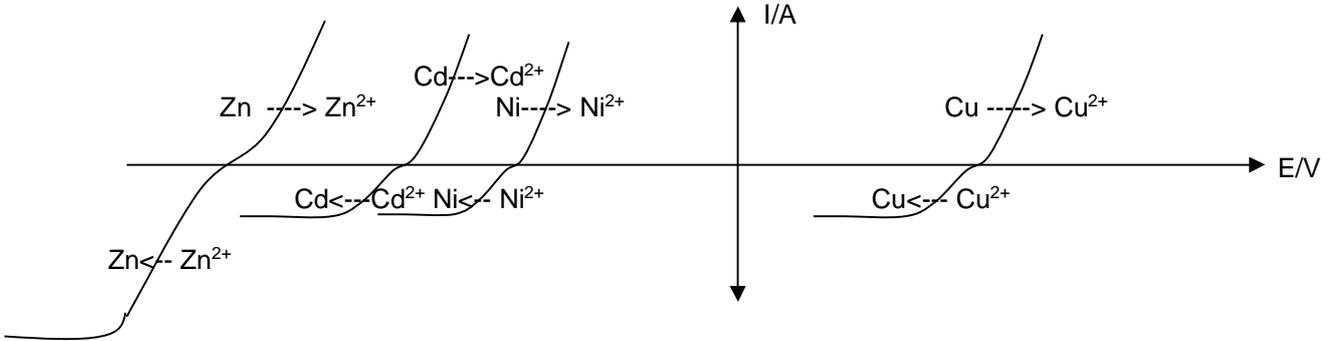
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ V}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1 \cdot 10^{-14}$

**Exercice 4 :**

**Production électrolytique de zinc métal.**

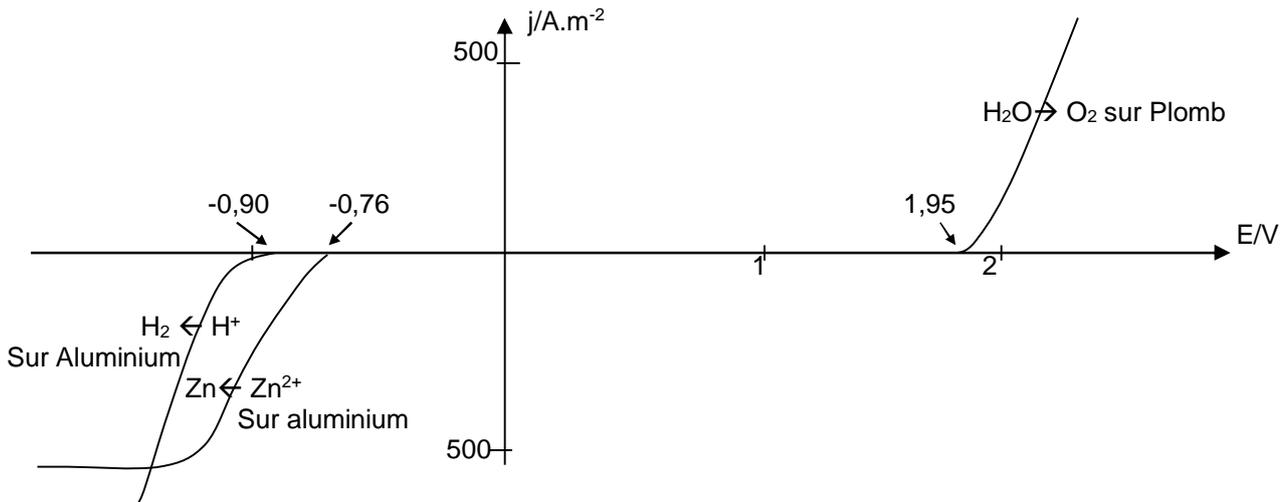
On étudie une solution contenant des ions  $Zn^{2+}$ , accompagnés d'impuretés cationiques. On ne prendra en compte que les impuretés suivantes :  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . On procède alors à un ajout de zinc solide (en poudre) dans la solution pour la purifier.

1. A l'aide de la figure suivante, justifier la nécessité de la purification avant électrolyse.
2. Expliquer le procédé de purification en écrivant les équations bilan des différentes réactions qui ont lieu. Sous quelles formes sont alors les impuretés après "purification" ? Comment peut-on les éliminer ?



On obtient une solution de sulfate de zinc à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de la solution sera considéré égal à 0. On procède alors à l'électrolyse de la solution. Les cathodes sont en aluminium et les anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtu de PVC. Les ions sulfate sont électro-inactifs.

3. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à l'anode et la cathode ? En déduire la réaction d'électrolyse thermodynamiquement attendue, et la ddp a priori nécessaire pour la réaliser. Commenter.
4. A l'aide de la figure suivante, donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. A quoi sont dus ces changements ? Si l'on impose une densité de courant de  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , quelle devrait-être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes. Estimer approximativement le rendement faradique associé au dépôt de zinc à la cathode.



5. La différence de potentiel appliquée est en réalité de 3,5V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.