

**TD cinétique électrochimique**

**Exercice 1 :**

Indiquez si ces affirmations sont vraies ou fausses. Si elles sont fausses, expliquez pourquoi.

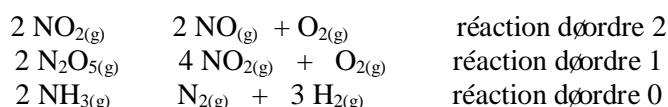
- (a) une réaction s'arrête lorsque l'équilibre est atteint.
- (b) une réaction à l'équilibre n'est pas affectée par l'augmentation des concentrations des produits.
- (c) si on augmente la pression partielle d'un réactif, la constante d'équilibre devient plus grande.

**Exercice 2 :**

- (A) Dans un mélange réactionnel de HCl, Cl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, la pression partielle de H<sub>2</sub> soit 0,42 mPa et celle de Cl<sub>2</sub> 0,83 mPa. Quelle est la pression partielle de HCl à l'équilibre à 500K sachant que K<sub>eq</sub> = 4,0.10<sup>18</sup> pour H<sub>2(g)</sub> + Cl<sub>2(g)</sub> ⇌ 2 HCl<sub>(g)</sub>
- (B) Supposez que nous placions 3,12g de PCl<sub>5</sub> dans un réacteur de 500 ml et que nous lissions l'échantillon atteindre l'équilibre avec ses produits de décomposition, le trichlorure de phosphore et le chlore, à 250°C, où K<sub>eq</sub> = 78,3 pour la réaction PCl<sub>5(g)</sub> ⇌ PCl<sub>3(g)</sub> + Cl<sub>2(g)</sub>. Les trois substances sont des gaz à 250°C. Trouver la composition du mélange à l'équilibre en moles.
- (C) Supposez que le mélange à l'équilibre de la réaction précédente soit perturbé par l'addition de 00100 mol de Cl<sub>2(g)</sub> dans le récipient (de 500 ml); on laisse ensuite le système atteindre l'équilibre. Calculer la composition du mélange à l'équilibre.

**Exercice 3 :**

Considérons les réactions suivantes :



Donnez la signification physique "d'ordre de réaction" ?

**Exercice 4 :**

- (A) Déduisez les lois de vitesse intégrées d'ordre zéro, un et deux ?
- (B) Le tableau suivant donne la concentration de pentaoxyde d'azote N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol.l<sup>-1</sup>) à 25°C, en fonction du temps, pour la réaction de décomposition suivante : 2 N<sub>2</sub>O<sub>5(g)</sub> ⇌ 4 NO<sub>2(g)</sub> + O<sub>2(g)</sub>.

<b>t (min)</b>	0	200	400	600	800	1000
<b>[N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] (mol/l)</b>	15,0.10 <sup>03</sup>	9,6. 10 <sup>03</sup>	6,2. 10 <sup>03</sup>	4,0. 10 <sup>03</sup>	2,5. 10 <sup>03</sup>	1,6. 10 <sup>03</sup>

- B-1- Déterminez l'ordre de la réaction et trouvez la valeur de la constante de réaction k pour cette réaction.
- B-2- Quelle est la concentration de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui reste 10 min après le début de sa décomposition à 25°C.
- B-3- Combien de temps faudra-t-il pour que la concentration de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passe de 15 mmol.l<sup>-1</sup> à 0.2 mmol.l<sup>-1</sup>.
- B-4- On suit la décomposition du pentaoxyde d'azote, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en fonction du temps à différentes températures.

<b>t (°C)</b>	0	25	35	45	55	65
<b>k (s<sup>-1</sup>)</b>	7,87 10 <sup>-7</sup>	3,46 10 <sup>-5</sup>	1,35 10 <sup>-4</sup>	4,98 10 <sup>-4</sup>	1,50 10 <sup>-3</sup>	4,87 10 <sup>-3</sup>

Déterminer graphiquement l'énergie d'activation de la réaction et la constante de vitesse à 50 °C.

**Exercice 5 :**

1. Le cuivre est raffiné par électrolyse en utilisant une forme impure du cuivre métallique que l'on appelle « blister copper » ou cuivre brut comme anode d'une cellule d'électrolytique. L'apport de courant provoque l'oxydation du cuivre brut en ions cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}$ , qui sont ensuite réduits en cuivre métallique pur à la cathode. Quelle quantité de cuivre (en moles) peut être produite par l'utilisation de  $4 \text{ mol e}^{-}$  ?
2. Combien d'heures faut-il pour déposer par électroplaquage 25 g de cuivre à partir de  $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$  1M avec courant de 3 A ?

**Exercice 6 :**

L'aluminium est produit par l'électrolyse de son oxyde dissous dans de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) fondue. Cherchez la masse d'aluminium produite en 1 jour dans une cellule d'électrolytique travaillant de façon continue avec  $1 \cdot 10^5 \text{ A}$ . la cryolite ne réagit pas.

**Exercice 7 :**

Une solution aqueuse de  $\text{NiSO}_4 (\text{aq})$  1M (pH é 0,4) a été électrolysée avec des électrodes inertes. Ecrivez : (a) la réaction à la cathode, (b) la réaction à l'anode, (c) sans surtension ni passivation aux électrodes, quelle est la tension minimum qu'il faut appliquer à la cellule pour commencer l'électrolyse ?

$$E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25\text{V/ENH}$$

**Exercice 8 :**

1. Tracer le diagramme tension-pH de Pourbaix de l'eau.
2. On électrolyse à pH = 7 des solutions aqueuses de (a)  $\text{Mn}^{2+}$ , (b)  $\text{Al}^{3+}$ , (c)  $\text{Ni}^{2+}$  (d)  $\text{Au}^{3+}$  de concentration 1 M. Déterminez si c'est l'ion métallique ou l'eau qui se réduit à la cathode.

$$E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = - 1,05 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = - 1,66 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,25 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,42 \text{ V/ENH}$$

**Exercice 9 :**

On plonge une électrode de zinc dans une solution de chlorure de zinc ( $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) acidifiée par une solution de HCl ( $10^{-3}\text{M}$ ) désaérée. La tension sous courant nul est é 1,036 V/ECS.

- 1- Déterminer les potentiels thermodynamiques des couples rédox existants.
- 2- Donner la nature de  $E_{I=0}$  ?
- 3- Donner le signe des courants ?
- 4- Au cours du temps, le sein de la solution s'enrichit ou s'appauvrit en espèce électroactive ?
- 5- Discutez le problème de rapidité des processus réactionnels partiels.
- 6- On impose une tension E supérieure à  $E_{I=0}$ . Que se passe-t-il au niveau de la plaque de zinc.

**Exercice 10 :**

On considère la réaction électrochimique  $\text{Ox} + n \text{ e}^{-} \rightleftharpoons \text{Red}$  avec  $C^*_{\text{Ox}} = C^*_{\text{Red}} = 1 \text{ mM}$ ,  $k^\circ = 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,5$  et  $n = 1$ .

1. Calculez la densité de courant d'échange  $j_0$  en  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ .
2. Tracez la courbe densité de courant-surtension en négligeant l'effet de transfert de masse, jusqu'à des densités de courant de  $600 \mu\text{A.cm}^{-2}$  (prenez des incréments de surtension anodique et cathodique de 50 mV).

**Exercice 11 :**

Selon G. Scherer et F. Willing [J. Electroanal. Chem.85 (1977) 77], la densité de courant d'échange  $j_0$  est  $2 \text{ mA/cm}^2$  à  $25^\circ\text{C}$  pour le système  $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-}$  (2mM),  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  (2mM),  $\text{NaCl}$  (1,0M) et le coefficient  $\alpha$  est 0,5. Calculer :

1. La valeur de  $k^0$
2.  $j_0$  pour des concentrations 1M de chacun des complexes,
3. La résistance de transfert de charge pour une électrode de  $0,1 \text{ cm}^2$  en solution  $10^{-4}\text{M}$  de chacun des complexes du fer.

**Exercice 12 :**

La vitesse de déposition de fer à la surface d'une électrode de fer à partir d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) a été étudiée en fonction du potentiel et par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

$v$ (pmol/s)	1.47	2.18	3.11	7.26
E (mV/ENH)	702	727	752	812

L'aire de l'électrode en contact avec la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  a été évalué à  $9.1 \text{ cm}^2$ .

- 1- En considérant que les coefficients d'activité sont égaux à 1, déterminer le potentiel de courant nul et la surtension aux différents potentiels de travail.
- 2- Calculer la densité de courant cathodique à partir de la vitesse de déposition de  $\text{Fe}^{2+}$  pour chaque valeur de E.

**Exercice 13 :**

On a étudié à l'aide d'un potentiostat et d'une cellule à trois électrodes le comportement électrochimique des électrodes de zinc et de cuivre dans une solution d'acide perchlorique (0,5M) à  $18^\circ\text{C}$ . Les valeurs de densité de courant ( $j$ ) en fonction du potentiel (E) sont données dans le tableau suivant.

Electrode de zinc											
- E(V/ECS)	1,3	1,24	1,18	1,12	1,06	1,04	1,03	1,00	0,95	0,86	0,700
$j$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	-7,0	-3,4	-1,3	-0,412	-0,077	-0,008	0,038	0,178	0,787	6,535	26,21
Electrode de cuivre											
- E(/ECS)	0,8	0,7	0,5	0,3	0,1	0,05	0	0,05	0,1	0,15	0,2
$j$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	-4,53	-0,81	-0,32	-0,18	-0,18	-0,09	0,03	0,75	3,28	8,3	14,9

1. Tracez les courbes de densité de courant-surtension. Commentez ?
2. Tracez les droites de Tafel correspondantes et déterminez les coefficients de transferts anodique et cathodique ainsi que les densités de courant d'échange.
3. Déterminez les résistances de transfert de charge. Commentez ?