

Chapitre 13

Cinétique chimique et électrochimie

Exercice 1 **Temps de demi et de trois-quart de réaction**

1. Comme c'est fait dans le cours, on intègre l'équation différentielle entre $t = 0$ où $n_A = n_0$ et $t_{\frac{1}{2}}$ où $n_A = \frac{n_0}{2}$:

$$\int_{n_0}^{\frac{n_0}{2}} \frac{dn_A}{n_A} = -k \int_0^{t_{\frac{1}{2}}} dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{1}{2} = -kt_{\frac{1}{2}}$$

donc $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$. En intégrant entre $t = 0$ où $n_A = n_0$ et $t_{\frac{3}{4}}$ où $n_A = \frac{n_0}{4}$:

$$\int_{n_0}^{\frac{n_0}{4}} \frac{dn_A}{n_A} = -k \int_0^{t_{\frac{3}{4}}} dt \quad \text{soit} \quad \ln \frac{1}{4} = -kt_{\frac{3}{4}}$$

et $t_{\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4}{k}$

2. On a $t_{\frac{3}{4}} = 2t_{\frac{1}{2}}$. Remarquons que de même, $t_{\frac{15}{16}} = 2t_{\frac{3}{4}}$.
 3. Dans les deux expériences, il y a un large excès de Cl_2 , il y a donc dégénérescence de l'ordre :

$$\frac{dP_{\text{COCl}_2}}{dt} = kP_{\text{Cl}_2}^b \cdot P_{\text{Cl}_2}^a = k_{\text{app}}P_{\text{CO}}^a$$

avec $k_{\text{app}} = kP_{\text{Cl}_2}^b$. On constate dans les deux expériences que la relation $t_{\frac{3}{4}} = 2t_{\frac{1}{2}}$ est vérifiée (ainsi que $t_{\frac{15}{16}} = 2t_{\frac{3}{4}}$), ce qui prouve que la réaction est d'ordre 1 par rapport au CO, donc $a = 1$. Avec la formule démontrée à la question 1, on peut calculer k_{app} dans les deux cas :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{\text{app},1} = \frac{\ln 2}{34,5 \times 60} \\ k_{\text{app},2} = \frac{\ln 2}{4,31 \times 60} \end{array} \right. \quad \text{donc} \quad \left\{ \begin{array}{l} k \cdot (1,0 \cdot 10^5)^b = \frac{\ln 2}{34,5 \times 60} \\ k \cdot (2,0 \cdot 10^5)^b = \frac{\ln 2}{4,31 \times 60} \end{array} \right.$$

En faisant le rapport entre ces deux égalités, on obtient

$$\frac{k \cdot (2,0 \cdot 10^5)^b}{k \cdot (1,0 \cdot 10^5)^b} = \frac{\frac{\ln 2}{4,31 \times 60}}{\frac{\ln 2}{34,5 \times 60}} \quad \text{soit} \quad 2^b = \frac{34,5}{4,31} = 8,00$$

donc $b = 2$.

Exercice 2 **Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)**

- Il y a dégénérescence de l'ordre : si l'ion fer III est en large excès, sa concentration est presque constante et $v = k_{\text{app}}[\text{Sn}^{2+}]^b$. L'indépendance du temps de demi-réaction à la concentration initiale est caractéristique d'une réaction d'ordre 1 donc $b = 1$.
- Dans les proportions stœchiométriques :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2[\text{Sn}^{2+}]_0$$

Posons $c_0 = [\text{Sn}^{2+}]_0$. Lorsque l'avancement volumique de la réaction vaut x , on a

$$[\text{Fe}^{3+}] = c_0 - 2x \quad \text{et} \quad [\text{Sn}^{2+}] = c_0 - x$$

donc $[\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$. Par suite, la vitesse de réaction s'écrit

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a \cdot [\text{Sn}^{2+}]^b = 2^a k [\text{Sn}^{2+}]^{a+b}$$

La réaction est donc d'ordre $p = a + b$ par rapport à l'ion étain II; posons $K = 2^a k$. Déterminons le temps de demi-réaction en intégrant entre $t = 0$ où $[\text{Sn}^{2+}]_0 = c_0$ et $t = t_{\frac{1}{2}}$ où $[\text{Sn}^{2+}]_0 = \frac{c_0}{2}$:

$$\int_{c_0}^{\frac{c_0}{2}} \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]^p} = -K \int_0^{t_{\frac{1}{2}}} dt$$

La primitive de $\frac{1}{x^p} = x^{-p}$ est $\frac{x^{-p+1}}{-p+1}$, donc

$$\frac{1}{-p+1} \left[\left(\frac{c_0}{2} \right)^{-p+1} - c_0^{-p+1} \right] = -K t_{\frac{1}{2}} \quad \text{donc} \quad t_{\frac{1}{2}} = \beta c_0^{-p+1}$$

Pour déterminer la valeur de $-p+1$ à partir du tableau, composons cette égalité avec la fonction logarithme :

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \beta + (-p+1) \ln c_0$$

Les valeurs de θ et de C ne sont pas connues, mais

$$\begin{cases} \ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta} = \ln t_{\frac{1}{2}} - \ln \theta \\ \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} = \ln c_0 - \ln C \end{cases} \quad \text{donc} \quad \begin{cases} \ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta} = \ln \beta + (-p+1) \ln c_0 - \ln C \\ \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} + \ln C = \ln c_0 \end{cases}$$

$$\text{donc} \quad \ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta} = (-p+1) \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} + \gamma$$

où γ est une constante. Effectuons une régression linéaire de $\ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta}$ en fonction de $\ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C}$:

$\ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C}$	0	0,405	0,693	1,099
$\ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta}$	0	-0,821	-1,386	-2,207

La machine donne

$$\ln \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\theta} = A \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} + B$$

avec $A = -2,00$, $B \simeq 0$ et le coefficient de régression linéaire vaut $-0,99998$. La régression est donc validée, $-p+1 = -2,00$ donc $p = 3$ soit $a+b = 3$ et donc $a = 2$.

Exercice 3 **Pyrolyse du 2,2-diméthylpropane**

1. Soit n_0 la quantité de matière initiale de C_5H_{12} et ξ l'avancement molaire de la réaction. Voici le tableau d'avancement de la réaction :

	$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$	\rightarrow	$\text{CH}_4(\text{g})$	$+$	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$	n gazeuses
initial	n_0					n_0
date t	$n_0 - x$		x		x	$n_0 + x$

La loi des gaz parfaits donne $PV = (n_0 + x)RT$ donc le suivi de P au cours du temps donne accès à celui de x .

2. La pression partielle en N à la date t est

$$P_N = \frac{n_0 - x}{n_0 + x} \cdot P = \frac{(n_0 - x)RT}{V}$$

$$\text{donc } \frac{dP_N}{dt} = -\frac{RT}{V} \frac{dx}{dt} = -\frac{RT}{V} \cdot v$$

À $t = 0$, $\frac{RT}{V} = \frac{P_0}{n_0}$ donc

$$-\left(\frac{dP_N}{dt}\right)_{t=0} = \frac{P_0}{n_0} v_0$$

3. La réaction est d'ordre 2 d'après l'énoncé, donc $v = k \cdot P_{N_0}^2$. La relation d'Arrhénius s'écrit

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Or v_0 est proportionnel à k car P_{N_0} est pris constant dans les quatre expériences, on a donc une relation du type

$$\ln v_0 = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + B$$

Effectuons donc une régression linéaire de $\ln v_0$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T en Kelvin :

$\ln v_0$	$-0,431$	$0,588$	$1,335$	$2,054$
$\frac{1}{T} (\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$	$1,287$	$1,247$	$1,217$	$1,188$

La régression linéaire donne un coefficient directeur de $25,1 \cdot 10^3$ et un coefficient de corrélation de $-0,99997$. La loi est donc bien vérifiée, at par identification

$$\frac{E}{R} = 25,1 \cdot 10^3 \quad \text{donc} \quad E = 209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 4 **Réaction sans ordre**

Rappelons d'abord les trois principaux facteurs cinétiques :

1. la quantité de réactifs en présence : plus elle est grande, plus la réaction est rapide, plus elle est faible, plus la réaction est lente ;
2. la température : d'après la loi d'Arrhénius, plus elle est élevée, plus la réaction est rapide ;
3. la présence d'un catalyseur : il n'intervient pas dans l'équation-bilan de la réaction mais il augmente la vitesse.

La particularité de la courbe est que la pente est très faible à l'instant initial, puis augmente avant de diminuer et de tendre vers zéro.

- La diminution de la vitesse de réaction puis son annulation s'interprètent classiquement en considérant que la quantité de réactifs tend vers zéro si la réaction est totale.
- Pour interpréter l'augmentation de la vitesse dans la première partie de la courbe, alors que la quantité de réactifs diminue, on doit considérer que la réaction provoque la variation d'un autre facteur cinétique : la température ou la présence d'un catalyseur.

On peut donc avancer deux hypothèses.

Autocatalyse : l'un des produits de la réaction fait lui-même office de catalyseur ; à l'instant initial, il est absent du milieu réactionnel et la réaction est très lente ; au fur et à mesure qu'il se forme, il accélère la réaction, ce qui favorise la fabrication du produit catalyseur, ce qui accélère encore plus la réaction, etc. . . , et la vitesse augmente donc très fortement ; elle ne rediminue qu'en fin de réaction quand la quantité de réactifs diminue avant de s'annuler.

Emballement thermique : la réaction est exothermique ; à l'instant initial, la température est faible et la réaction est lente ; au fur et à mesure qu'elle se déroule, elle produit de l'énergie thermique, donc la température augmente, donc la vitesse augmente, ce qui produit encore plus d'énergie thermique, etc. . . , et la vitesse augmente donc très fortement ; elle ne rediminue qu'en fin de réaction quand la quantité de réactifs diminue avant de s'annuler.

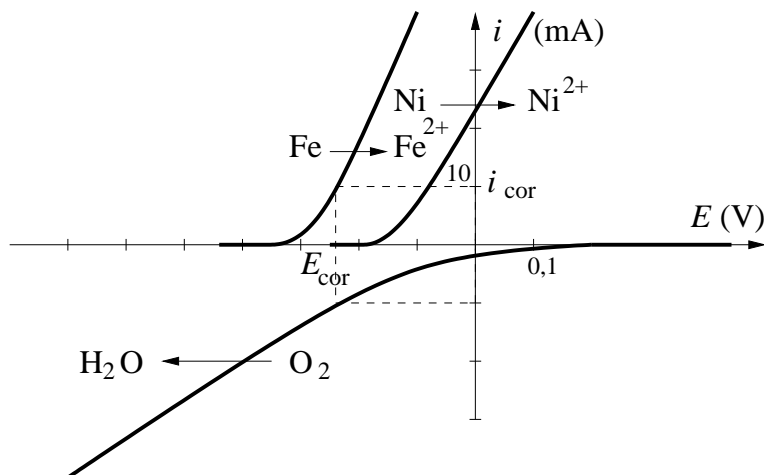
Exercice 5 **Vocabulaire des courbes courant-potentiel**

Voici la correspondance :

- (a) courbes 1 et 4 : la pente au voisinage du potentiel de Nernst est très grande, c'est un **système rapide**.
- (b) courbe 2 : la pente au voisinage du potentiel de Nernst est très faible, c'est un **système lent**.
- (c) courbe 5.1 : l'intensité reste nulle si $E > E^0 + \eta_C$, $\eta_C < 0$ est la **surtension cathodique**.
- (d) courbe 5.2 : l'intensité reste nulle si $E < E^0 + \eta_A$, $\eta_A > 0$ est la **surtension anodique**.
- (e) courbe 4 : lorsqu'on s'éloigne du potentiel de Nernst, l'intensité atteint un niveau de saturation, le **courant limite de diffusion**.
- (f) courbe 3 : on observe l'équivalent de deux courbes successives, ce sont des **vagues d'oxydation**.
- (g) 5 (5.1 et 5.2) : E ne peut dépasser une valeur limite pour laquelle l'intensité du courant devient très grande, c'est le **mur du solvant**.

Exercice 6 Protection par dépôt de nickel

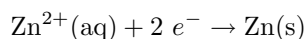
Voici l'allure des courbes courant-potentiel d'oxydation du fer et du nickel et de réduction de $O_2(aq)$ sur le même diagramme :



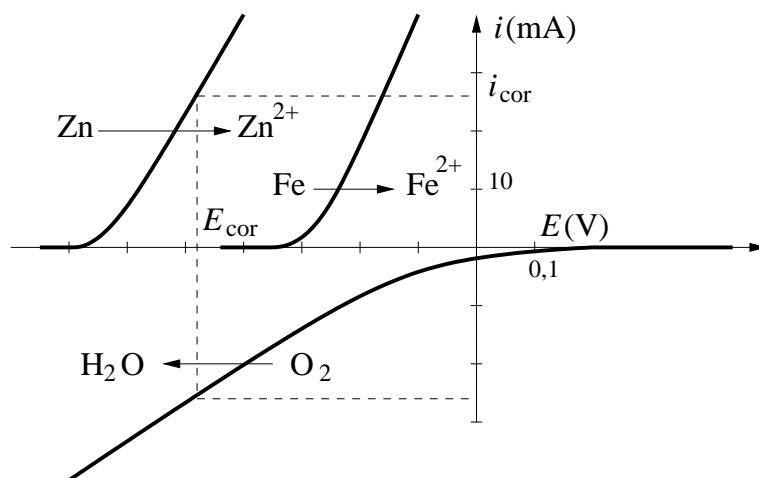
Le pont de fonctionnement est obtenu graphiquement : le potentiel de corrosion vaut $E_{cor} = -0,25$ V et l'intensité $i_{cor} = 10$ mA. À ce potentiel, l'intensité de corrosion du nickel est nulle. Le nickel est donc protégé et seul le fer s'oxyde : la rayure ne s'étend pas.

Exercice 7 Électrozingage

1. Il est possible de réaliser un dépôt électrolytique de zinc sur un barreau de fer : on trempe le barreau dans une solution de sulfate de zinc, on porte le barreau à un potentiel inférieur à $-0,76$ V, le barreau se comporte alors comme une cathode à la surface de laquelle se produit la réaction



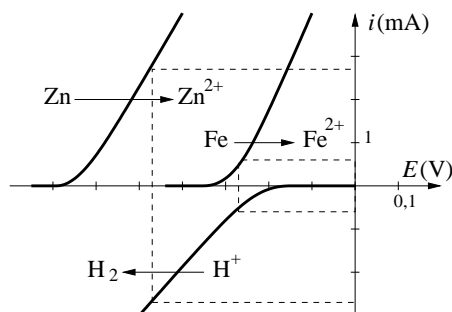
2. À une température intermédiaire entre celle de fusion du zinc et celle du fer, on trempe le barreau de fer dans un bain de zinc liquide, et après refroidissement, on obtient un dépôt de zinc.
3. Voici l'allure des courbes courant-potential d'oxydation du fer et du zinc et de réduction de $\text{O}_2(\text{aq})$ sur le même diagramme :



Le pont de fonctionnement est obtenu graphiquement : le potentiel de corrosion vaut $E_{\text{cor}} = -0,48$ V et l'intensité $i_{\text{cor}} = 26$ mA. À ce potentiel, l'intensité de corrosion du fer est nulle. Le fer est donc protégé et seul le zinc s'oxyde : la couche se désagrège mais le fer n'est pas attaqué.

Exercice 8 Anode sacrificielle

1. La courbe est donnée dans le cours :

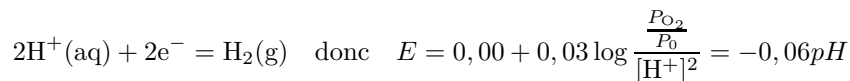


2. Pour le couple H^+/H_2 , la réduction de H^+ commence pour $E < 0,00 + \eta_C$ où $\eta_C = -0,18 \text{ V}$ est la surtension cathodique. Pour le couple Fe^{2+}/Fe , l'oxydation de Fe^{2+} commence pour $E > -0,44 + \eta_A$ où $\eta_A(\text{Fe}) = 0,1 \text{ V}$ est la surtension anodique pour le fer ; de même $\eta_A(\text{Zn}) = 0,05 \text{ V}$.
3. Au point de fonctionnement entre le fer et l'acide, on lit $E_{\text{cor}} = -0,27 \text{ V}$ et $i_{\text{cor}} = 0,6 \text{ mA}$.
4. La formule de Nernst donne, pour le couple du fer :



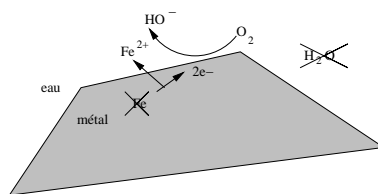
$$\text{donc} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 10^{\frac{-0,27+0,44}{0,03}} \simeq 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est évidemment irréaliste (on ne serait plus en solution aqueuse). De même pour le couple de l'hydrogène :



$$\text{donc} \quad \text{pH} = \frac{-0,27}{-0,06} = 4,5.$$

5. Voici le schéma des divers échanges :



6. La relation du cours entre la vitesse de réaction et l'intensité du courant de corrosion s'écrit

$$i = 2\mathcal{F}V = -2\mathcal{F} \frac{dn_{\text{Fe}}}{dt} \quad \text{donc} \quad n_{\text{Fe}} = n_0 - \frac{i}{2\mathcal{F}} t$$

Ici, $n_0 = 1,0 \text{ mol}$ et à la date de disparition du fer : $n_{\text{Fe}} = 0 \Leftrightarrow t = \frac{2\mathcal{F}n_0}{i} = 715 \cdot 10^6 \text{ s}$ soit $t \simeq 20 \text{ ans}$. Cette valeur est sous-estimée, car le morceau de fer se désagrège lors de l'oxydation, la surface de contact (facteur cinétique) augmente, et donc la vitesse augmente au cours du temps.

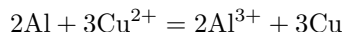
7. Le pont de fonctionnement est obtenu graphiquement : le potentiel de corrosion vaut $E_{\text{cor}} = -0,26 \text{ V}$ et l'intensité $i_{\text{cor}} = 2,7 \text{ mA}$. À ce potentiel, l'intensité de corrosion du fer est nulle. Le fer est donc protégé et seul le zinc s'oxyde : il se « sacrifie » au bénéfice du fer.

Exercice 9 Étude d'une pile cuivre aluminium

1. Les deux demi-équations rédox sont



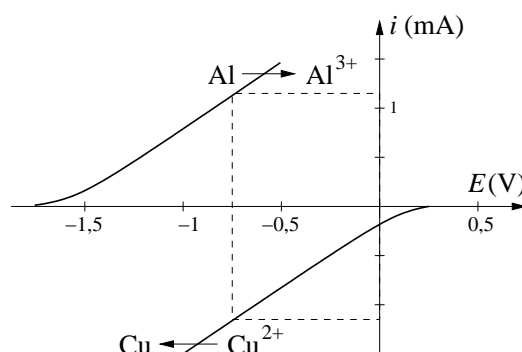
En multipliant la première équation par 2 et la seconde par 3 :



2. L'application de la formule de Nernst aux deux demi-piles donne :

$$E_{\text{Al}} = -1,66 + \frac{0,06}{3} \log[\text{Al}^{3+}] = -1,72 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ V}$$

La graduation est donc de 0,25 V par graduation en abscisse :



3. On détermine graphiquement le point de fonctionnement en cherchant le point où $i_A = -i_C$:

$$i = 1,2 \text{ mA} \quad \text{et} \quad E_m = -0,75 \text{ V}$$

4. Voici le tableau d'avancement de la pile, avec l'échange de 6 électrons :

(μmol)	3Cu^{2+}	$+2\text{Al}$	$=$	3Cu	$+2\text{Al}^{3+}$
initial	50	excès		excès	50
$t = 10 \text{ min}$	$50 - 3\xi$	excès		excès	$50 + 2\xi$

La relation entre l'intensité et la vitesse de réaction s'écrit

$$i = 6\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{donc} \quad i \cdot dt = 6\mathcal{F} \cdot d\xi$$

En supposant que i reste constant pendant la durée de l'expérience, la relation d'intégrale entre $t = 0$ et $t_f = 600 \text{ s}$:

$$i \cdot t_f = 6\mathcal{F} \cdot \xi_f \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{it_f}{6\mathcal{F}} = 1,24 \mu\text{mol}$$

On en déduit que

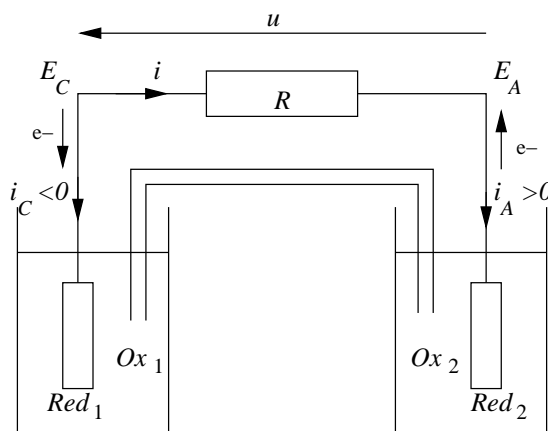
$$[\text{Cu}^{2+}]_f = \frac{50 \cdot 10^{-6} - 3 \times 1,24 \cdot 10^{-6}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,926 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}]_f = \frac{50 \cdot 10^{-6} + 2 \times 1,24 \cdot 10^{-6}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,050 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le potentiel de Nernst du couple du cuivre diminue, celui du couple de l'aluminium augmente : les courbes se rapprochent, donc l'intensité du point de fonctionnement diminue.

Exercice 10 Charge d'une pile par un résistor

Le schéma électrochimique est le suivant :



Au point de fonctionnement :

$$i = i_A = -i_C, \quad u = Ri \quad \text{et} \quad u = E_C - E_A \quad \text{donc} \quad E_C = E_A + Ri$$

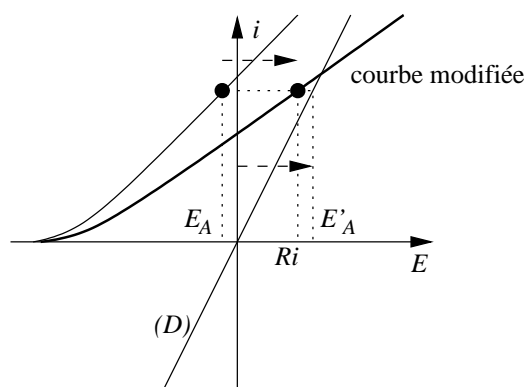
Il suffit donc de modifier la courbe courant potentiel de l'anode, donc du couple 2 en traçant

$$E'_2(i) = E_2(i) + Ri$$

La courbe modifiée est obtenue par un procédé graphique. On trace la droite (D) : $i = \frac{E}{R}$; point par point, pour i_A donné en ordonnée :

- on relève E_A en abscisse sur la courbe courant-potentiel ;
- on relève E en abscisse sur la droite (D) ;
- on fait la somme $E'_A = E_A + E$

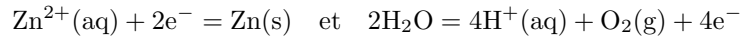
et on porte le point de coordonnées (i, E'_A) .



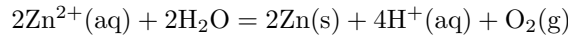
On cherche ensuite le point de fonctionnement par la méthode habituelle en superposant les courbes (i, E'_A) et (i, E_C) .

Exercice 11 **Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc**

1. Le sulfate est au delà du mur du solvant : comme il est expliqué dans le cours, l'oxydation de l'eau en dioxygène se fait à un potentiel inférieur à 2,0 V, et H₂O étant le solvant, il est présent en très grande abondance et aucune saturation n'intervient, donc l'ion sulfate ne peut pas s'oxyder.
2. Les demi-équations rédox sont

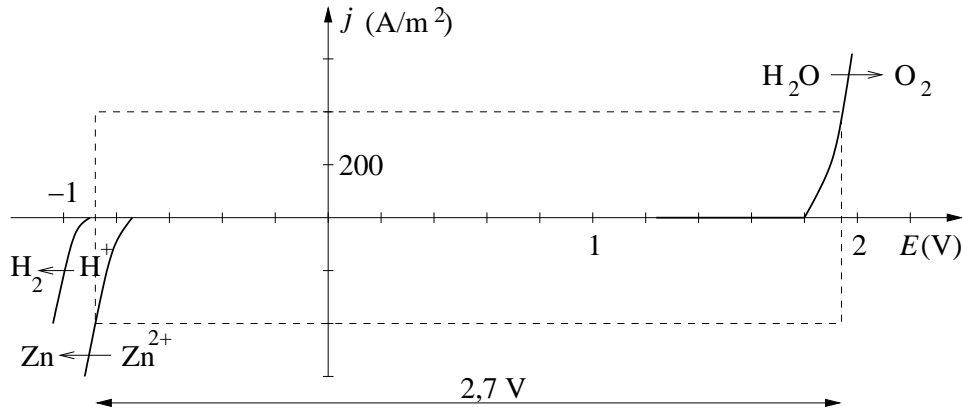


La réaction bilan est donc



avec l'échange de $n = 4$ électrons.

3. La tension minimale est l'écart entre les abscisses auxquelles les intensités des demi-courbes deviennent non nulles, soit $u_{\min} = 1,8 - (-0,76) = 2,56$ V.
4. Voici la construction graphique :



On obtient $j = 400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

5. La relation entre $i = jS$ et la vitesse de réaction s'écrit :

$$i = 4\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = 4\mathcal{F} \cdot \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{Zn}}}{dt} \quad \text{donc} \quad dn_{\text{Zn}} = \frac{i}{2\mathcal{F}} dt$$

En prenant i constant, on en déduit que la quantité de zinc produite en une journée (soit 86 400 secondes) est

$$n_{\text{Zn}} = \frac{jS}{2\mathcal{F} \cdot 86\,400}$$

Or $m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}}$ d'où

$$S = \frac{2\mathcal{F}m_{\text{Zn}}}{86\,400jM_{\text{Zn}}} = 43 \text{ m}^2$$

Chaque seconde, la production massique de zinc est $\frac{dm}{dt} = \frac{m_{\text{Zn}}}{86\,400}$ et la production molaire est donc $\frac{dn}{dt} = \frac{m_{\text{Zn}}}{86\,400M_{\text{Zn}}}$. Le débit vaut donc

$$D = \frac{dV}{dt} = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{m_{\text{Zn}}}{86\,400[\text{Zn}^{2+}]M_{\text{Zn}}} = 0,177 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

6. $\mathcal{P} = u \cdot i = u \cdot jS = 46 \text{ kW}$.