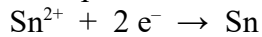


**TD n°16 – CORRECTION**  
**AQ3 – CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES**

**Correction Problème n°1 : Étamage (E3A PC 2012)**

1.

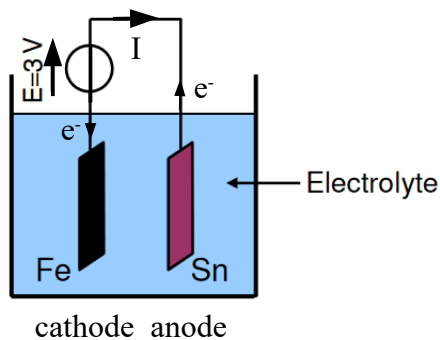
Le dépôt d'étain est réalisé sur l'électrode de fer.



L'électrode de fer est donc le siège d'une réduction, c'est la cathode.

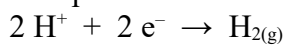
L'électrode d'étain est siège d'une oxydation, c'est l'anode.

Il vient :

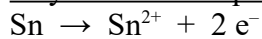


2.

Il se produit une réduction concurrente : celle de l'eau qui produit du **dihydrogène**.



Oxydation anodique (électrode d'étain)

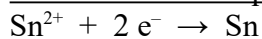


$$E = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,06/2 \cdot \log[\text{Sn}^{2+}]$$

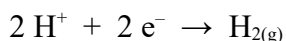
$$E \approx E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

$$E \approx -0,14 \text{ V}$$

Réduction cathodique (électrode de fer)



$$E \approx -0,14 \text{ V avec un palier de diffusion}$$

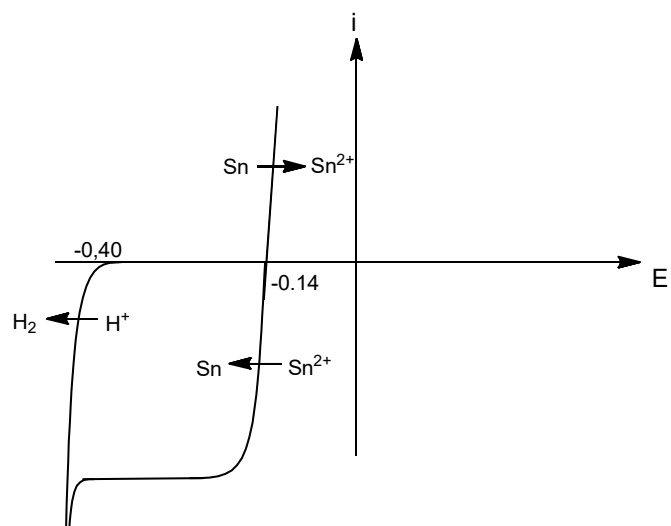


$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06/2 \cdot \log[\text{H}^+]^2/P(\text{H}_2)$$

$$\text{à pH} = 0 : [\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$$

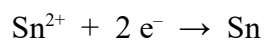
$$E = 0 \text{ V}$$

$$\text{surtension cathodique de } \eta_c = -0,40 \text{ V}$$



**3.**

$$Q = I.t = n(e^-).F$$



$$n(e^-)/2 = n(\text{Sn})/1$$

$$m(\text{Sn}) = n(\text{Sn}).M(\text{Sn}) = n(e^-).M(\text{Sn})/2$$

$$\mathbf{m(\text{Sn}) = (I.t.M(\text{Sn})) / (2.F)}$$

$$m(\text{Sn}) = (1 \times 4 \times 60 \times 118,7) / (2 \times 96500) = 0,148$$

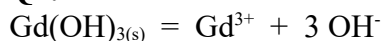
**Il se déposera au maximum 0,148 g d'étain.**

**4.**

Pour faire le dépôt d'étain, il est aussi possible de **plonger la pièce dans un bain d'étain fondu** (car la température de fusion de l'étain est assez faible).

**Correction Problème n°2 : Électrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium (Mines-Ponts PSI 2020)**

**Q1.**



à l'apparition du premier gain de précipité :  $Q = K_s$  avec  $[\text{Gd}^{3+}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K_s = [\text{Gd}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

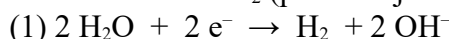
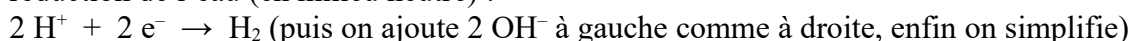
$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Gd}^{3+}])^{1/3} = (2 \cdot 10^{-23} / 0,01)^{1/3} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ soit } \text{pOH} = 6,9$$

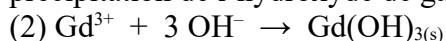
**Le précipité apparaît pour pH = 7,1.**

**Q2.**

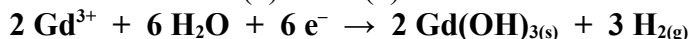
réduction de l'eau (en milieu neutre) :



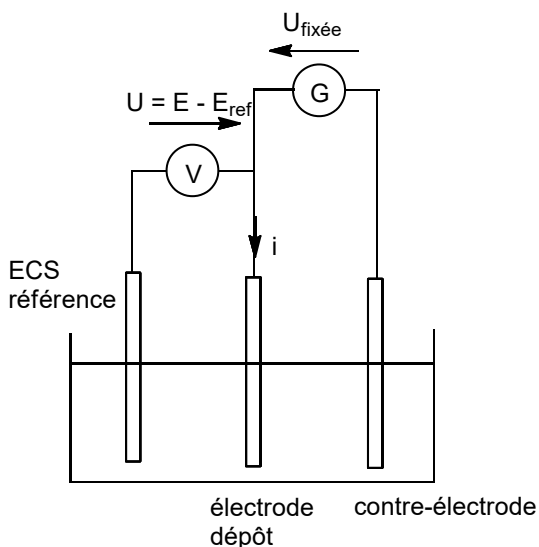
précipitation de l'hydroxyde de gadolinium :



On combine :  $3 \times (1) + 2 \times (2)$  :

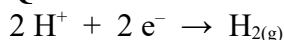


**Q3.**



On fixe  $U_{\text{fixée}}$  avec le générateur et on contrôle le potentiel de la cathode  $E$  à l'aide du voltmètre :  $E = U + E_{\text{ref}}$

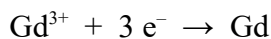
**Q4.**



$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06/2 \cdot \log[\text{H}^+]^2/P(\text{H}_2)$$

à pH = 7,1 :  $[\text{H}^+] = 10^{-7,1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

$$E = -0,42 \text{ V}$$



$$E = E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) + 0,06/3 \cdot \log[\text{Gd}^{3+}] \text{ avec } E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) = -2,40 \text{ V et } [\text{Gd}^{3+}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$E = -2,44 \text{ V}$$

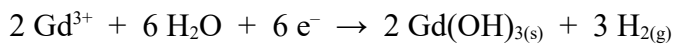
L'énoncé ne précise pas les surtensions à vide cathodique. Mais même sans cela, **la réduction des ions  $\text{Gd}^{3+}$  est très basse en potentiel, elle ne sera donc pas observée.**

**Q5.**

$$j_{\text{fourni}} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$$

Le rendement faradique est défini par  $r_F = j_{\text{exp}} / j_{\text{fourni}}$  ou  $j_{\text{exp}}$  est la densité de courant réalisant la réaction souhaitée.

$$Q = n(e^-).F = j_{\text{exp}}.S.t$$



$$n(e^-)/6 = n(\text{Gd(OH)}_3)/2$$

$$m = n(\text{Gd(OH)}_3).M = (n(e^-).M)/3 = (j_{\text{exp}}.S.t.M)/(3.F)$$

$$m/S = (j_{\text{exp}}.M)/(3.F) \times t$$

La pente de la droite de la figure est donc égale à  $(j_{\text{exp}}.M)/(3.F)$ .

On évalue la pente en prenant les coordonnées des deux points extrêmes :

$$\text{pente} \approx (2,5.10^{-3} - 0,25.10^{-3}) / (10 \times 60 - 1 \times 60) \approx 4,17.10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}$$

$$j_{\text{exp}} = \text{pente} \times 3.F/M$$

$$j_{\text{exp}} = 5,8.10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$$

$$j_{\text{exp}} = \mathbf{5,8 \text{ mA.cm}^{-2}}$$

$$r_F = 5,8/10 = 0,58$$

**Le rendement faradique est de 58 %.**

A priori il n'y a pas de réaction de réduction concurrente (cf Q4). Peut-être que **le solide ne se dépose pas bien sur l'électrode et tombe au fond de la cellule électrolytique.**

**Correction Problème n°3 : Sources d'eau et production de dioxygène par électrolyse (CCINP MP 2018)**

**Q1.**

$$P.V = q.R.T$$

$$q = (1.10^5 \times 1,6.10^{-3}) / (8,31 \times 293)$$

$$q = 6,57.10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{par min pour 1 homme})$$

$$n(\text{O}_2) = q \times 60 \times 24 \times 182 \times 4$$

$$n(\text{O}_2) = 6,89.10^4 \text{ mol} \quad (\text{pendant 6 mois pour 4 hommes})$$

électrolyse de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

$$n(\text{H}_2\text{O})/2 = n(\text{O}_2)/1$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,38.10^5 \text{ mol}$$

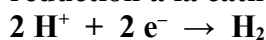
rem :  $m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}).M(\text{H}_2\text{O}) = 2,48.10^6 \text{ g} = 2,48 \text{ tonnes}$  (soit 2,5 m<sup>3</sup> ce qui est raisonnable)

$$n(\text{H}_2)/2 = n(\text{O}_2)/1$$

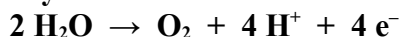
$$n(\text{H}_2) = 1,38.10^5 \text{ mol}$$

**Q2.**

**réduction à la cathode :**



**oxydation à l'anode :**



**Q3.**

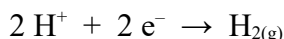
D'un point de vue énergétique, il faut imposer la **tension la plus faible possible** donc avoir le moins de surpotentiel.

**A l'anode, on prend une électrode de Pt** et non de graphite.

**A la cathode, on prend une électrode de Pt** et non de fer.

**Q4.**

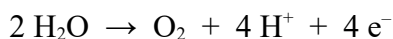
Rien n'est précisé sur le pH, on prend pH = 7,0 pour de l'eau pure.



$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06/2 \cdot \log[\text{H}^+]^2/P(\text{H}_2)$$

à pH = 7 :  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

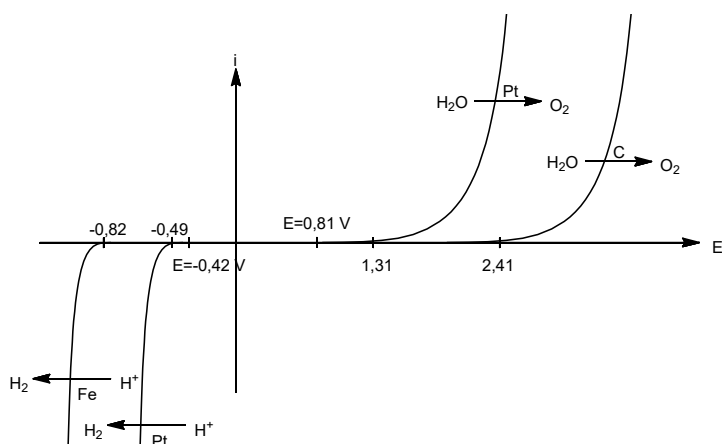
$$E = -0,42 \text{ V}$$



$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,06/4 \cdot \log[\text{H}^+]^4 \cdot P(\text{O}_2)$$

à pH = 7 :  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$

$$E = +0,81 \text{ V}$$



**Q5.**

$$U = \Delta E + R.I$$

On évalue  $\Delta E$  à  $(1,31 - (-0,49)) = 1,8 \text{ V}$

Il vient  $I = (U - \Delta E)/R = (3,8 - 1,8)/50$

$$I = \mathbf{0,040 \text{ A}}$$

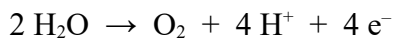
**Q6.**

$$Q = I.t$$

$$Q = 0,04 \times 60 = 2,4 \text{ C}$$

$$Q = n(e^-).F$$

$$n(e^-) = Q/F = 2,4 / 96500 = 2,49.10^{-5} \text{ mol}$$



$$n(e^-)/4 = n(\text{O}_2)/1$$

$$n(\text{O}_2) = \mathbf{o = 6,22.10^{-6} \text{ mol}}$$

**Q7.**

$$P = U.I$$

$$P = 3,8 \times 0,04$$

$$P = \mathbf{0,152 \text{ W}}$$

**Q8.**

Par min, pour 1 homme, il faut  $q = 6,57.10^{-2} \text{ mol de O}_2$ .

Par min, une cellule produit  $o = 6,22.10^{-6} \text{ mol de O}_2$

Il faut donc environ  $1,06.10^4$  cellules pour 1 homme.

Soit  $N = \mathbf{4,23.10^4 \text{ cellules pour les 4 habitants.}}$

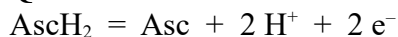
$$E = N.P.t$$

avec  $N = 4,23.10^4$  et  $t = 60 \times 60 \times 24 \times 182 = 1,57.10^7 \text{ s}$

$$E = \mathbf{1,0.10^{11} \text{ J}}$$

**Correction Problème n°4 : Étude du principe de la détection électrochimique (Centrale-Sup'Elec PC 2019)**

**Q1.**

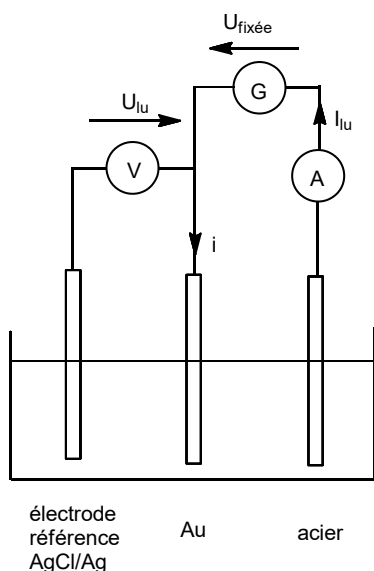


On a donc le couple redox : **Asc(oxydant) / AscH<sub>2</sub>(réducteur)**.

**Q2.**

AscH<sub>2</sub> est un réducteur, il est qualifié d'antioxydant car **il va réagir avec les oxydants potentiels du milieu, comme O<sub>2</sub>, à la place des composés d'intérêt que l'on souhaite protéger.**

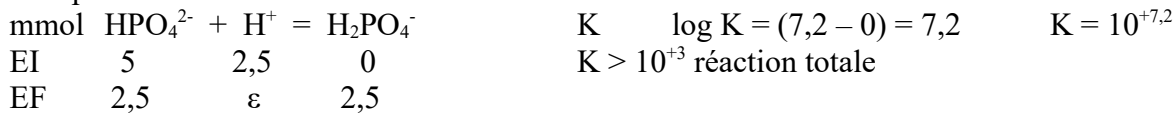
**Q3.**



**Q4.**

50 mL d'acide chlorhydrique (H<sup>+</sup> ; Cl<sup>-</sup>) à 0,05 mol·L<sup>-1</sup>      soit n(H<sup>+</sup>) = n(Cl<sup>-</sup>) = 2,5·10<sup>-3</sup> mol  
 5·10<sup>-3</sup> mol de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>      soit n(Na<sup>+</sup>) = 10·10<sup>-3</sup> mol et n(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 5·10<sup>-3</sup> mol  
 5·10<sup>-3</sup> mol de NaCl      soit n(Na<sup>+</sup>) = 5·10<sup>-3</sup> mol et n(Cl<sup>-</sup>) = 5·10<sup>-3</sup> mol

Il se produit :



Au final :

n(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 2,5·10<sup>-3</sup> mol ; n(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 2,5·10<sup>-3</sup> mol  
 n(Na<sup>+</sup>) = 15·10<sup>-3</sup> mol ; n(Cl<sup>-</sup>) = 7,5·10<sup>-3</sup> mol

V = 50 mL

[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,050 mol·L<sup>-1</sup>  
 [Na<sup>+</sup>] = 0,300 mol·L<sup>-1</sup> ; [Cl<sup>-</sup>] = 0,150 mol·L<sup>-1</sup>

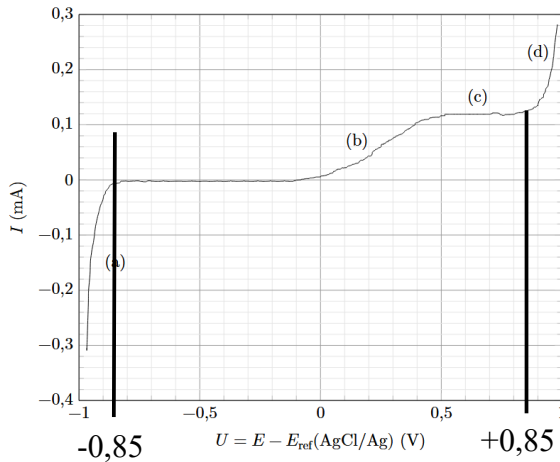
pH = pK<sub>a2</sub> + log([HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

**pH = 7,2**

On a bien  $[H^+]_{EF} = 10^{-7,2} < 1/10 \times (2,5 \cdot 10^{-3}) / (50 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-3}$   
 La réaction est bien totale.

L'acide ascorbique est un diacide de  $pK_a$  4,1 et 11,8.  
**A pH = 7,2, il est sous la forme de  $AscH^-$ .**

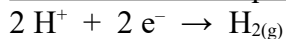
**Q5.**



- (a) :  $H_2O \rightarrow H_2$
- (b) :  $AscH^- \rightarrow Asc$
- (c) : palier de diffusion de  $AscH^-$
- (d) :  $H_2O \rightarrow O_2$

**Q6.**

Réduction cathodique  $H^+/H_2$



$$E = E^\circ(H^+/H_2) + 0,06/2 \cdot \log[H^+]^2/P(H_2)$$

à pH = 7,2 :  $[H^+] = 10^{-7,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $P(H_2) = 1 \text{ bar}$

$$E = -0,43 \text{ V}$$

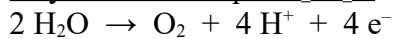
On lit  $U = E' - E_{ref} = -0,85 \text{ V}$  pour avoir un courant non nul

$$E' = -0,85 + 0,20 = -0,65 \text{ V}$$

$$\eta_c = E' - E = -0,65 - (-0,43)$$

$$\eta_c = -0,22 \text{ V}$$

Oxydation anodique  $O_2/H_2O$



$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + 0,06/4 \cdot \log[H^+]^4 \cdot P(O_2)$$

à pH = 7,2 :  $[H^+] = 10^{-7,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $P(O_2) = 1 \text{ bar}$

$$E = +0,80 \text{ V}$$

On lit  $U = E' - E_{ref} = +0,85 \text{ V}$  pour avoir un courant non nul

$$E' = 0,85 + 0,20 = 1,05 \text{ V}$$

$$\eta_a = E' - E = 1,05 - 0,80$$

$$\eta_a = +0,25 \text{ V}$$



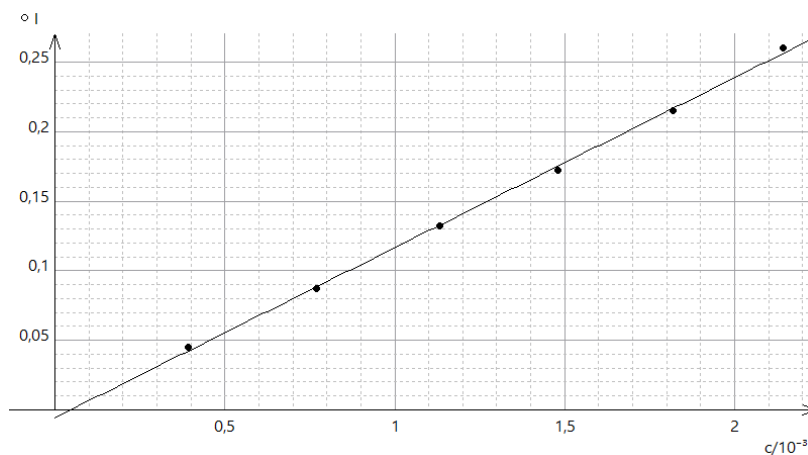
**Q7.**

On réalise un dosage par étalonnage.

L'intensité du courant de diffusion est proportionnel à la concentration en  $\text{AscH}^-$ .

$n(\text{AscH}^-) (\times 10^{-5} \text{ mol})$	2	4	6	8	10	12
$V_{\text{solution}} (\text{mL})$	51	52	53	54	55	56
$[\text{AscH}^-] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-4}$	$1,132 \cdot 10^{-3}$	$1,481 \cdot 10^{-3}$	$1,818 \cdot 10^{-3}$	$2,143 \cdot 10^{-3}$
$I_{\text{lim}} (\text{mA})$	0,045	0,087	0,132	0,172	0,215	0,260

On trace  $I_{\text{lim}}$  en fonction de  $[\text{AscH}^-]$ , les points sont globalement alignés, le modèle affine donne :



$$I_{\text{lim}} = 122,3 \times [\text{AscH}^-] - 5,8 \cdot 10^{-3}$$

Sur la figure 4, on lit  $I_{\text{lim}} = 0,16 \text{ mA}$ .

Grâce à la régression linéaire, on calcule  $[\text{AscH}^-] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans 50 mL,  $n(\text{AscH}^-) = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

Dans un comprimé :  $n(\text{AscH}^-)_{\text{total}} = n(\text{AscH}^-) \times 1,825/0,040 = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

$n(\text{AscH}_2) = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Soit  $m(\text{AscH}_2) = n \cdot M = 3,09 \cdot 10^{-3} \times 176 = 0,544 \text{ g}$

**Il y a 544 mg de vitamine C dans le comprimé pour 500 mg annoncé.**

L'erreur est non négligeable (environ 10 %), **la technique est moyennement précise.**