

Sur quelques aspects de la réactivité électrochimique

1^{ère} Partie - Thermodynamique électrochimique

Les questions de cette partie sont indépendantes les unes des autres. Elles peuvent donc être traitées dans n'importe quel ordre.

1- Potentiel électrochimique

1.1- On considère une espèce chimique **i**, de charge électrique z_i , placée dans un milieu 1 en un point de potentiel électrique ϕ_1 . Le potentiel électrochimique de **i** s'écrit

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_1$$

Exprimer ce potentiel en fonction du potentiel chimique standard μ_i^0 , de l'activité a_i de l'espèce **i** et du potentiel ϕ_1 .

1.2- Une seconde phase 2, de potentiel électrique ϕ_2 , est placée au contact de la précédente. Elle contient l'espèce **i** et la température et la pression sont identiques à celles de la phase 1.

Vous noterez avec un prime les grandeurs relatives à cette phase (μ_i' , $\mu_i'^0$...).

1.2.1- Exprimer le travail électrique δW échangé puis la variation d'enthalpie libre dG lors du passage de dn moles de l'espèce **i** de la phase 1 vers la phase 2.

1.2.2- En déduire que la condition pour que l'équilibre de l'espèce **i** entre les phases soit réalisé est

$$\overline{\mu}_i = \overline{\mu}_i'$$

1.2.3- A quelle grandeur physique le potentiel électrochimique est-il homogène ?

2- Pile de concentration

On considère la suite de phases :



avec $C' < C$. Tout au long de cette partie, vous prendrez $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dans ces conditions de concentration, les coefficients d'activité moyen des électrolytes sont approximés par la loi de Debye-Hückel :

$$\log \gamma^\pm = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$$

où I est la force ionique de la solution considérée. A et B sont deux constantes.

2.1- Décrire de façon précise le fonctionnement de cette pile lorsqu'elle débite. Vous préciserez notamment les réactions aux électrodes, les signes des pôles, le sens du courant et le sens de migration des ions qui transportent le courant.

2.2- Calculer la force électromotrice E de cette pile pour $C' = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.3- On introduit dans le compartiment de gauche (concentration en électrolyte C), sans changement de volume, du perchlorate de lithium de façon à ce que sa concentration atteigne 1 mol L^{-1} . On dilue alors uniformément les deux compartiments d'un facteur noté n , le premier à l'aide d'une solution LiClO_4 de concentration 1 mol L^{-1} et le second avec de l'eau pure.

2.3.1- Montrer que la mesure de la force électromotrice permet de calculer le coefficient d'activité moyen $\gamma^\pm$ des ions de l'électrolyte NaCl dans le compartiment de droite. On s'appuiera, en le justifiant, sur le fait que $\gamma^\pm$ reste constant lors de la dilution dans le compartiment de gauche.

2.3.2- Etant donné les valeurs envisagées pour C' , quelle forme prend la courbe $E = f(C')$?

Données pour la question **2** :

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$$

$$B = 1,304 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

3- Oxydation sélective

3.1- Déterminer le pH de précipitation de Mn(OH)_2 . Tracer la courbe de variation du potentiel standard apparent des couples $\text{Mn(V)} / \text{Mn(II)}$ en fonction du pH .

Vous considèrerez dans cette question et la suivante que la concentration totale en espèce manganèse est égale à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Vous assimilerez activité et concentration.

3.2- On dispose d'une solution contenant un mélange d'halogénures (Cl^- , Br^- et I^-). On souhaite séparer ces trois halogénures en réalisant des réactions d'oxydoréduction sélectives du type :



avec du permanganate comme oxydant.

3.2.1- Ecrire les trois réactions correspondantes.

3.2.2- Tracer les variations des potentiels standard des trois couples X_2/X^- avec le pH sur le même graphe que celui établi à la question 3.1.

3.2.3- Indiquer alors comment on pourrait procéder pour séparer Cl^- , Br^- et I^- (vous pouvez pour ce faire mettre en œuvre tous les solvants que vous souhaitez).

Données pour la question **3** :

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_s(\text{Mn(OH)}_2) = 10^{-12,5}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,60$$

V

$$E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \quad E^0(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$$

$$E^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,56 \text{ V} \quad F = 96500 \text{ C}$$

(les potentiels standard sont exprimées par rapport à l'électrode standard à dihydrogène)

4- Titrage conductimétrique

4.1- Rappeler la définition de la mobilité u_i d'un ion **i**.

4.2- On rappelle que la conductibilité équivalente d'un ion **i** est définie par : $\lambda_i = F u_i$ (F est le faraday). On négligera les variations de λ_i avec la concentration C_i de l'ion. La conductibilité spécifique de la solution vaut :

$$\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$$

On dose 10 mL (volume V_a) d'acide chlorhydrique de concentration C_a par de la soude à 0,01 mol L⁻¹ (concentration C_b). Le tableau ci-dessous donne les valeurs de σ en fonction du volume de soude versé V_b .

V_b (cm ³)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
σ (S m ⁻¹)	0,371	0,260	0,180	0,122	0,075	0,065	0,081	0,094	0,105	0,115

4.2.1- Etablir l'expression de la conductibilité spécifique σ_e à l'équivalence en fonction de C_a , concentration en acide.

4.2.2- Etablir l'expression de σ en fonction de C_a , C_b , V_a et V_b :

- pour $V_b < V_e$
- pour $V_b > V_e$

4.2.3- A quelle condition la courbe de titrage $\sigma = f(V_b)$ est-elle constituée de deux segments de droite ? A quelles grandeurs sont proportionnelles les pentes de ces segments ?

4.2.4- Montrer qu'il est possible, à l'aide des données du tableau précédent de calculer une conductibilité corrigée σ' telle que la courbe $\sigma' = f(V_b)$ soit constituée de deux segments de droite. Tracer cette courbe et déterminer la concentration inconnue C_a .

Données pour la question **4** :

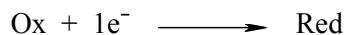
Conductibilité équivalente λ_i des ions **i** (exprimée en S m² equiv⁻¹) :

$$\lambda_{\text{H}^+} = 350 \cdot 10^{-4} \quad \lambda_{\text{OH}^-} = 192 \cdot 10^{-4} \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50 \cdot 10^{-4} \quad \lambda_{\text{Cl}^-} = 76 \cdot 10^{-4}$$

Les deux questions de cette partie sont indépendantes. Elles peuvent donc être traitées dans n'importe quel ordre.

5- Réduction électrochimique de cétones aromatiques en solution aqueuse

5.1- On considère une réaction de réduction monoélectronique à une électrode de surface S portée à un potentiel suffisamment négatif :



On se place en régime de diffusion stationnaire (réaction limitée par le transfert de masse), pour lequel le courant de réduction i_{red} est donné par :

$$i_{\text{red}} = F S m_{\text{ox}} \{C_{\text{ox, sol}} - C_{\text{ox, 0}}\} = F S m_{\text{red}} C_{\text{red, 0}}$$

Par convention les courants de réduction sont donc comptés positivement.

$C_{\text{ox, sol}}$ et $C_{\text{ox, 0}}$ sont respectivement la concentration de l'espèce Ox en solution et à la surface de l'électrode, $C_{\text{red, 0}}$ est la concentration de l'espèce Red à la surface de l'électrode ; m_{ox} et m_{red} sont respectivement les coefficients de transfert de masse de l'espèce Ox et Red, F est le faraday. On supposera que $m_{\text{ox}} = m_{\text{red}}$.

Vous noterez dans la suite par E^0 le potentiel standard du couple Ox / Red et vous assimilerez activité et concentration.

5.1.1- Comment peut-on réaliser en pratique un régime de diffusion stationnaire ?

5.1.2- Quelle est l'unité du coefficient de transfert de masse ?

5.1.3- Lorsque le potentiel E de l'électrode est portée à une valeur très inférieure à E^0 le courant tend vers une valeur limite $i_{\text{red, lim}} = F S C_{\text{ox, sol}}$. Justifier cette relation.

5.1.4- Le transfert d'électron à l'électrode est infiniment rapide. On peut donc appliquer la relation de Nernst à la surface de l'électrode. Trouver, en appliquant cette relation, l'équation reliant le courant i_{red} au potentiel E appliqué à l'électrode puis représenter cette courbe intensité-potentiel $i_{\text{red}} = f(E)$. Vous ferez clairement apparaître $i_{\text{red, lim}}$ sur le graphe.

Que vaut le potentiel de demi-vague (potentiel pour lequel $i_{\text{red}} = i_{\text{red, lim}} / 2$) ?

5.2- On considère un composé carbonylé ArCOR, où Ar est un groupement aromatique et R peut-être aromatique ou non. On se place en milieu acide. Les réactions de protonation sont toutes rapides et à l'équilibre.

La réduction à une électrode du dérivé carbonylé est constituée de cinq réactions : protonation du composé carbonylé (produit **A**), réduction monoélectronique de **A** en **B** (potentiel standard E^0_1), dimérisation de **B** en **C**, réduction monoélectronique de **B** en **D** (potentiel standard E^0_2), protonation de **D** en **E**.

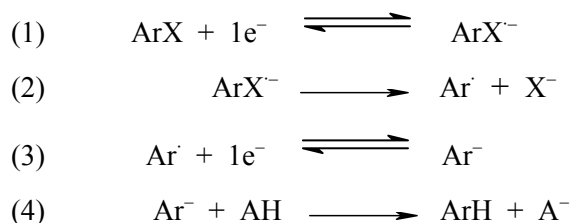
5.2.1- Ecrire ces cinq réactions et donner les structures de Lewis des composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.

5.2.2- Donner l'allure qualitative de la courbe intensité-potentiel attendue d'après le mécanisme proposé. On rappelle que les réactions ont lieu en milieu acide. On a également la donnée suivante pour les potentiels standard : $E^0_2 < E^0_1$.

6- Réduction d'halogénures d'aryle ArX

On effectue une électrolyse à potentiel constant d'une solution d'halogénure d'aryle (noté ArX) dans le solvant N,N-diméthylformamide (noté DMF), en présence d'électrolyte support $N(Et)_4ClO_4$ et d'un mélange tampon urée-uréate (noté AH/A⁻). On utilise une cathode en carbone et une anode en platine. Le compartiment anodique est séparé du compartiment cathodique par un verre fritté et on ne s'intéresse pas à la réaction intervenant à l'anode.

Le mécanisme proposé est le suivant :



La quantité d'électricité mesurée à l'aide d'un coulomètre est de $2F$ par mole de substrat (ArX). Le produit final de la réduction est le dérivé hydrogéné ArH. Le potentiel à la cathode est tel que ArH n'est pas réduit.

On note dans la suite E_1^0 le potentiel standard de la réaction (1) et E_3^0 le potentiel standard de la réaction (3) ($E_3^0 \gg E_1^0$). On note k la constante de vitesse de la réaction chimique (2).

6.1- Ecrire l'équation bilan de la réaction cathodique. Est-elle compatible avec la quantité d'électricité consommée par mole de substrat ?

6.2- L'étape (2) est appelée "coupure réductrice". Ce type de réaction est fréquemment observé en chimie organométallique. Donner un exemple.

6.3- Si la constante de vitesse de l'étape (2) est relativement faible, le second transfert électronique (réaction (3)) n'a pas lieu à l'électrode. Pourquoi ? Comment doit-on alors écrire la troisième étape du mécanisme ?

6.4- Des études expérimentales par des méthodes électrochimiques transitoires ont permis d'obtenir les résultats suivants pour E_1^0 (exprimé en V par rapport à l'électrode au calomel saturé) et k (exprimée en s⁻¹) :

ArCl	$\log k$	E_1^0
2-chloronitrobenzène	- 2,0	- 0,99
3-chlorobenzophénone	1,65	- 1,64
9-chloroanthracène	2,15	- 1,71
1-chloronaphtalène	7,2	- 2,26

ArBr	$\log k$	E_1^0
2-bromonitrobenzène	2,0	- 1,03
3-bromobenzophénone	2,9	- 1,53
9-bromoanthracène	5,9	- 1,70
1-bromonaphtalène	10,0	- 2,19

6.4.1- Expliquer les variations de la vitesse de coupure réductrice (exprimée par $\log k$) dans la série des dérivés bromés puis dans celle des dérivés chlorés.

6.4.2- Proposer une explication pour les variations de $\log k$ lorsqu'on remplace un chlore par un brome, Ar restant identique.