



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

TD 26 – Électrochimie

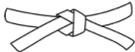
Cinétique électrochimique

Courbes courant-potentiel

- 💡 Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- ✂ Difficulté technique et calculatoire ;
- ⊕ Exercice important.



Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Applications + exercices 1, 2 et 4
	Ceinture jaune	Applications + exercices 1, 2 et 4 à 6
	Ceinture rouge	Applications (★) + exercices 1 et 3 à 7
	Ceinture noire	Applications (★) + exercices 1 et 3 à 7

Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* seront interrogés en colle sur les applications marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

26.1 - Schématiser le montage à trois électrodes et expliquer le rôle de chacune.

26.2 - À partir de données fournies par l'interrogateur, représenter l'allure de la courbe intensité-potentiel d'un couple redox.

Les données seront les suivantes :

- ▷ potentiel standard, concentration, pH si nécessaire, pour calculer le potentiel de Nernst ;
- ▷ système rapide ou lent, surpotentiels le cas échéant ;
- ▷ surpotentiels des couples de l'eau sur l'électrode considérée, pour construire les murs du solvant.

26.3 - Sur un exemple de deux courbes fournies par l'interrogateur (une courbe anodique et une courbe cathodique), identifier si une réaction peut avoir lieu ou si elle est cinétiquement bloquée. Le cas échéant, placer graphiquement le potentiel mixte et les courants anodique et cathodique.

Exercice 1 : Détermination de surpotentiels

💡 2 | ✂ 1 | ⊕



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Surpotentiel ;
- ▷ Vagues successives.

On s'intéresse à une solution acidifiée à pH = 4 contenant un mélange d'ions MnO_4^- et Mn^{2+} à la même concentration. À l'aide d'un montage à trois électrodes dont l'électrode de travail est en platine, on mesure la courbe courant-potentiel de cette solution dont une portion est représentée figure 1.

1 - Identifier les réactions électrochimiques responsables des deux vagues observées et les indiquer sur la courbe. Le système $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ sur électrode de platine est-il rapide ou lent ?

2 - Déterminer le potentiel de Nernst du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. On donne pour ce couple $E_1^0 = 1,51 \text{ V}$.

3 - En déduire les surpotentiels anodique et cathodique.

En réalité, le courant ne demeure pas constant pour les valeurs de potentiel très élevées ou très faibles mais augmente (en valeur absolue) brutalement en raison des réactions de l'eau.

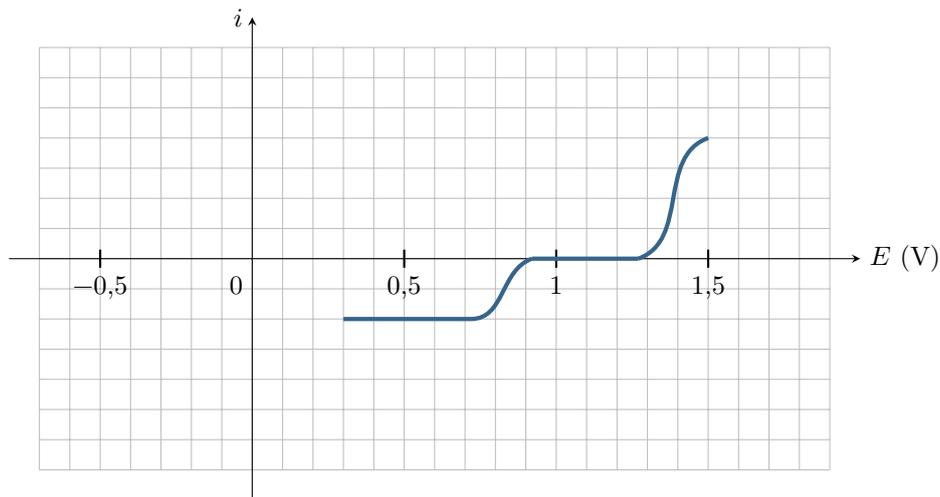


Figure 1 – Courbe intensité-potentiel d'un mélange contenant les ions MnO_4^- et Mn^{2+} .

4 - Rappeler les couples de l'eau et leurs potentiels standard. Exprimer leurs potentiels de Nernst littéralement en fonction du pH puis les calculer numériquement.

5 - Les couples de l'eau présentent sur électrode de platine un surpotentiel anodique de +0,5 V et un surpotentiel cathodique de -0,1 V. Compléter le tracé de la figure 1 en y indiquant les murs du solvant.

 **Correction** — La courbe annotée et complétée est représentée figure 2.

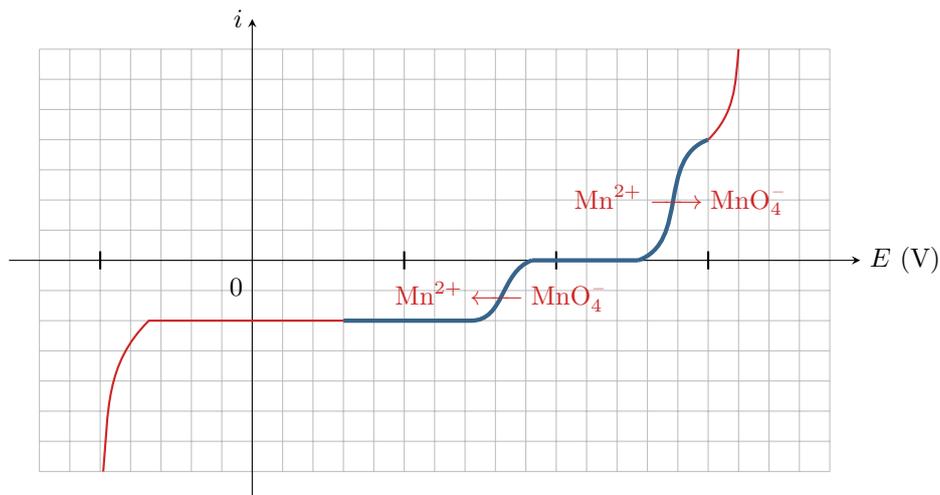


Figure 2 – Courbe intensité-potentiel complétée.

1 - Les deux vagues se terminent par un palier de diffusion, ce sont donc forcément des solutés qui réagissent. Or le seul soluté réducteur est Mn^{2+} et le seul soluté oxydant MnO_4^- , d'où on déduit les réactions électrochimiques indiquées figure 2. La courbe du couple fait manifestement apparaître des surpotentiels, c'est donc qu'il s'agit d'un système lent.

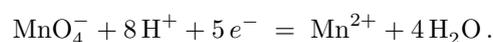
Question d'analyse 1 - Comment sait-on (ou retrouve-t-on) que Mn^{2+} est un réducteur et MnO_4^- un oxydant ?

Question d'analyse 2 - Pourquoi Mn^{2+} est-il toujours indiqué à gauche de la flèche et MnO_4^- à droite ?

Question d'analyse 3 - Comment sait-on s'il faut orienter la flèche de la gauche vers la droite ou l'inverse ?

Question d'analyse 4 - Quelle aurait été l'allure de la courbe si le système avait été rapide ?

2 - La demi-équation du couple s'écrit



d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst

$$E_{N1} = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,12 \text{ V}.$$

Question d'analyse 5 - Pourquoi $[H^+]$ apparaît-elle à la puissance 8 dans la loi de Nernst ? Pourquoi l'eau n'apparaît-elle pas ?

3 - La courbe d'oxydation quitte l'axe des abscisses pour un potentiel $E_a \simeq 1,27 \text{ V}$, d'où on estime le surpotentiel anodique

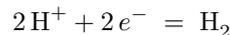
$$\eta_a = E_a - E_{N1} \simeq 0,15 \text{ V}.$$

De même, la courbe cathodique quitte l'axe des abscisses pour un potentiel $E_c \simeq -0,92 \text{ V}$, d'où on estime le surpotentiel cathodique

$$\eta_c = E_c - E_{N1} \simeq -0,20 \text{ V}.$$

Question d'analyse 6 - Indiquer graphiquement sur la courbe comment se lisent les surpotentiels η_c et η_a .

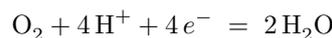
4 - Les couples de l'eau sont H_2O/H_2 équivalent à H^+/H_2 (potentiel standard $E_2^\circ = 0 \text{ V}$), et O_2/H_2O ($E_3^\circ = 1,23 \text{ V}$). La demi-équation pour le couple H^+/H_2 s'écrit



d'où on déduit la loi de Nernst,

$$E_{N2} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}/p^\circ} = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH} = -0,24 \text{ V}$$

en supposant $p_{H_2} = p^\circ$. De plus, la demi-équation pour le couple O_2/H_2O s'écrit



d'où on déduit la loi de Nernst

$$E_{N3} = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{O_2} [H^+]^4}{p^\circ} = E_3^\circ - 0,06 \text{ pH} = 0,99 \text{ V}.$$

Question d'analyse 7 - Justifier le préfacteur $-0,06$ intervenant dans le pH, notamment son signe.

5 - La réduction de l'eau en H_2 se manifeste à partir de

$$E'_c = E_{N2} + \eta'_c = -0,34 \text{ V}$$

et son oxydation à partir de

$$E'_a = E_{N3} + \eta'_a = 1,49 \text{ V}$$

On en déduit l'allure de la courbe de la figure 2.

Question d'analyse 8 - Je n'ai pas légendé les deux branches supplémentaires ajoutées sur la courbe : fais-le.

Question d'analyse 9 - Pourquoi les murs du solvants ne sont-ils pas représentés à partir d'un courant $i = 0$?

Exercice 2 : Allure d'une courbe intensité-potentiel



▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.

Avec un montage à trois électrodes, on étudie les réactions électrochimiques à une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique les propriétés suivantes :

- ▷ le couple Ag^+/Ag est un système rapide de potentiel standard $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
- ▷ le couple H_2O/H_2 présente un surpotentiel cathodique de $-0,6 \text{ V}$ sur électrode d'argent ;
- ▷ le pH de la solution est égal à 4 et le dihydrogène pouvant se dégager le fait sous une pression partielle égale à 1 bar.

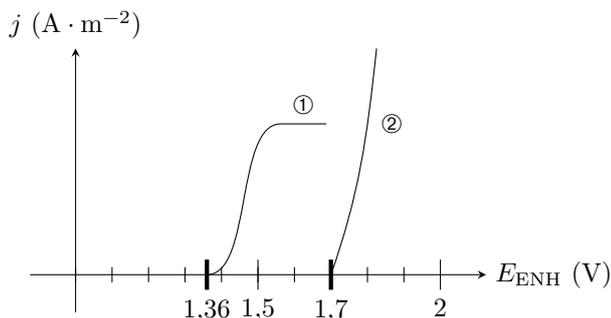
Question : Représenter l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue.

Exercice 3 : Allure d'une courbe intensité-potentiel, encore

💡 2 | ✂️ 0



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Vagues successives.



On représente ci-contre l'allure des courbes densité de courant-potentiel enregistrées à pH nul avec une électrode de platine comme électrode de travail. Dans les deux cas, l'électrolyte a une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mais sa nature est différente :

- ▷ Courbe ① : solution d'acide chlorhydrique ;
- ▷ Courbe ② : solution d'acide sulfurique.

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,08 \text{ V}$.

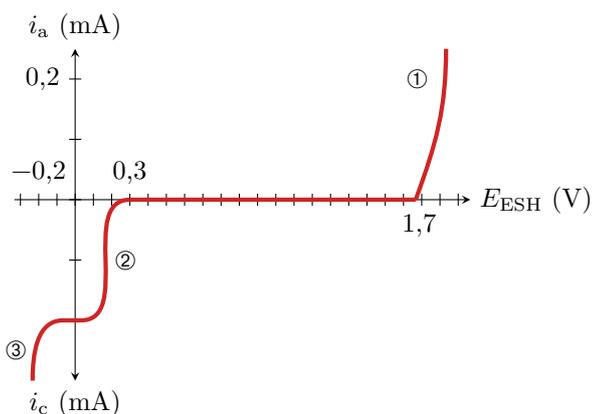
- 1 - Affecter à chaque courbe la réaction anodique réalisée.
- 2 - Donner un ordre de grandeur des surpotentiels à vide du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et du couple Cl_2/Cl^- sur platine.
- 3 - Compléter la courbe $j = f(E)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand E varie jusqu'à 2 V .

Exercice 4 : Allure d'une courbe intensité-potentiel, toujours

💡 2 | ✂️ 1 | ⚙️



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Surpotentiel ;
- ▷ Courant de diffusion.



On dispose de 100 mL d'une solution d'ions Cu^{2+} initialement à la concentration $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH nul. La courbe ci-contre est obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes sur une électrode de travail en platine.

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

- 1 - La vague ① correspond à la réduction du solvant.
- 2 - La vague ② est associée à la réduction de Cu^{2+} .
- 3 - La vague ③ ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée.

- 4 - La réduction des ions cuivre (II) sur platine est un système rapide.
- 5 - Avec une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de $0,1 \text{ mA}$.
- 6 - Le surpotentiel anodique est voisin de $0,5 \text{ V}$.

Exercice 5 : Réactivité des alcalins dans l'eau

💡 1 | ✂️ 1



- ▷ Blocage cinétique.

Le sodium et le lithium sont deux métaux alcalins, situés dans la même colonne du tableau périodique.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion Li^+ et de l'ion HO^- . On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le métal. En déduire sans « calcul » supplémentaire l'équation de la réaction du sodium sur l'eau.
- 2 - Calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions. Quel est du point de vue thermodynamique le métal le plus réactif sur l'eau ?
- 3 - Les courbes courant-potentiel à pH 7 des divers couples intervenant sont représentées figure 3. Lequel des deux métaux apparaît finalement le plus réactif ? Quel phénomène supplémentaire permet de l'expliquer ?

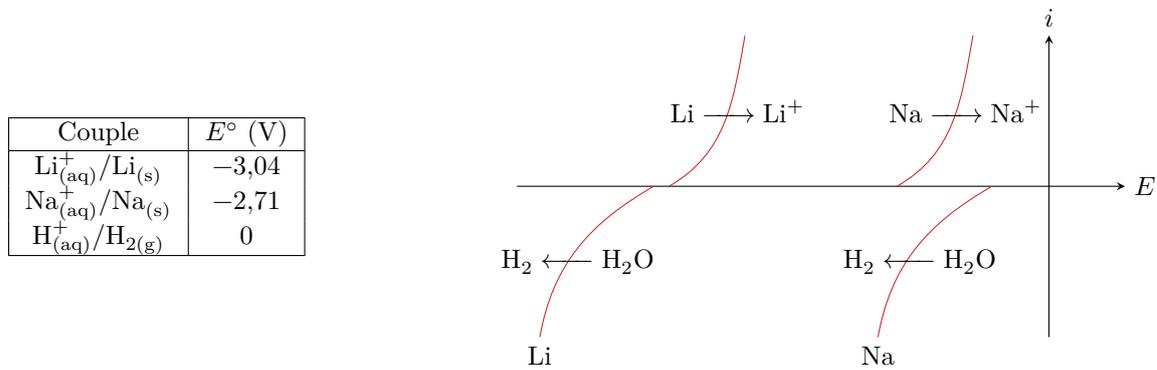


Figure 3 – Électrochimie du lithium et du sodium.

Exercice 6 : Mesures électrochimiques

oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 2 | 🌐



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Précipitation ;
- ▷ Surpotentiel.

On étudie à l'aide d'un montage à trois électrodes une solution à pH 4 contenant du nitrate d'argent à la concentration $C_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'électrode de travail est une électrode d'argent. On reproduit une deuxième fois l'expérience en ajoutant un excès de chlorure de sodium à la concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 4. On admet que les seules espèces électroactives sont l'eau, Ag^+ et Ag .

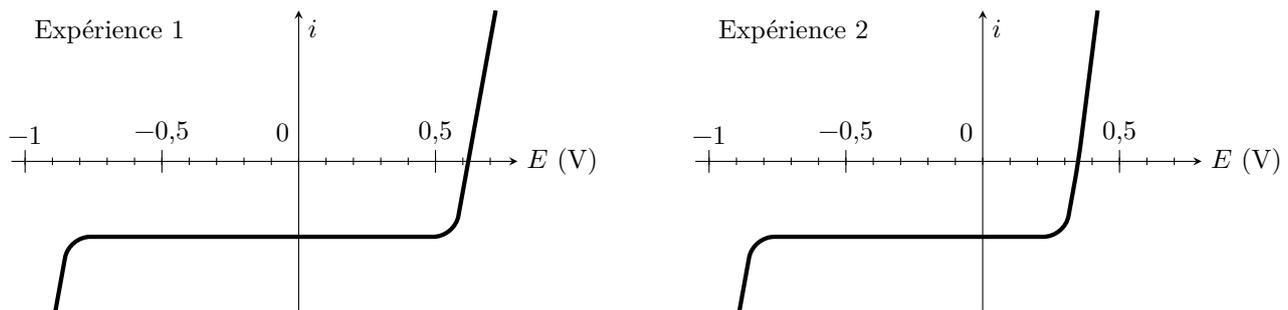


Figure 4 – Courbes intensité-potentiel enregistrées au cours de l'expérience.

- 1 - Identifier les processus physico-chimiques mis en jeu dans les trois domaines des courbes.
- 2 - Estimer $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. S'agit-il d'un couple rapide ou lent ?
- 3 - Estimer $\text{p}K_s(\text{AgCl})$.
- 4 - Estimer la surtension du couple H^+/H_2 dans les conditions de l'expérience.

Exercice 7 : Dosage des ions cuivre dans une bouillie bordelaise écrit PT 2016 | 💡 2 | ✂ 2

- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Dosage indirect.

A - Étude préalable au dosage : analyse d'une courbe i-E

On donne figure 5 l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- ▷ de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

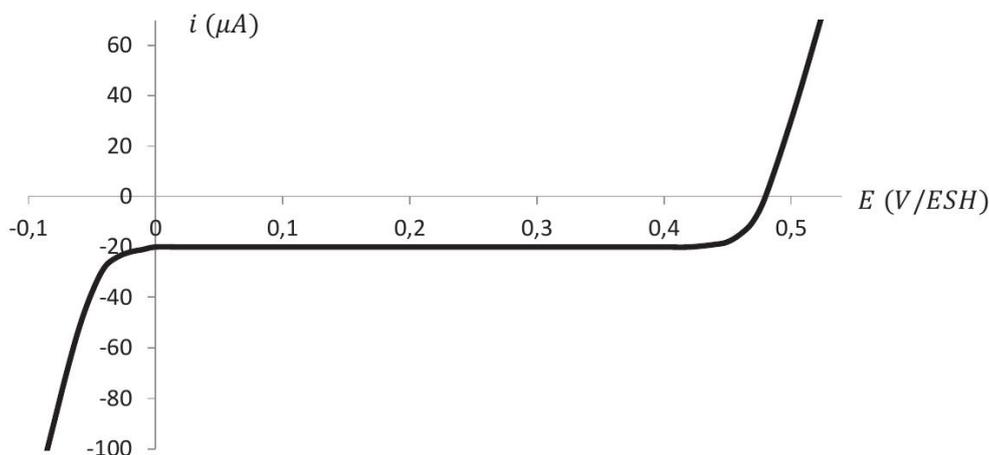


Figure 5 – Courbe intensité potentiel obtenue à partir de la solution d'iodure et triiodure de potassium.

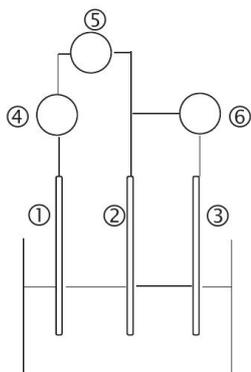


Figure 6 – Montage à trois électrodes.

- 1 - Pour le montage à trois électrodes représenté figure 6, nommer les électrodes ① à ③ et les appareils de mesure ④ à ⑥ reliés aux électrodes.
- 2 - Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
- 3 - Préciser en justifiant brièvement la réponse si le couple I_3^-/I^- est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie.
- 4 - Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.
- 5 - Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

Données : à 298 K

$$\triangleright E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

$$\triangleright \alpha = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}.$$

B - Dosage potentiométrique des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

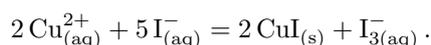
La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20 % de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal). On se propose de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie.

Étape 1 : on dissout une masse $m = 15,9 \text{ g}$ de bouillie bordelaise dans une solution d'acide chlorhydrique concentré ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)_(aq). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{\text{fiole}} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide sulfurique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)_(aq).

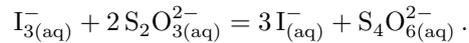
Étape 2 : on introduit dans un bécher

- ▷ un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
- ▷ un volume $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- ▷ un volume $V_{\text{KI}} = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions cuivre (II) Cu^{2+} réagissent alors avec les ions iodure I^- _(aq) selon la réaction d'équation



Étape 3 : on introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. À l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction. On titre alors les ions triiodure I_3^- par une solution de thiosulfate de sodium $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{(\text{aq})}$ de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potentiel représentées figure 7, page suivante, pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.

6 - Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, représenter en annexe l'intensité du courant anodique i_a et l'intensité du courant cathodique i_c . En déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$.

7 - En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V < V_{\text{eq}}}$ et $\Delta E_{V > V_{\text{eq}}}$. Tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

8 - On obtient à partir de cette courbe un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'étiquette.

Données : masse molaire du cuivre $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\frac{63,5}{15,9} \simeq 4,00$.

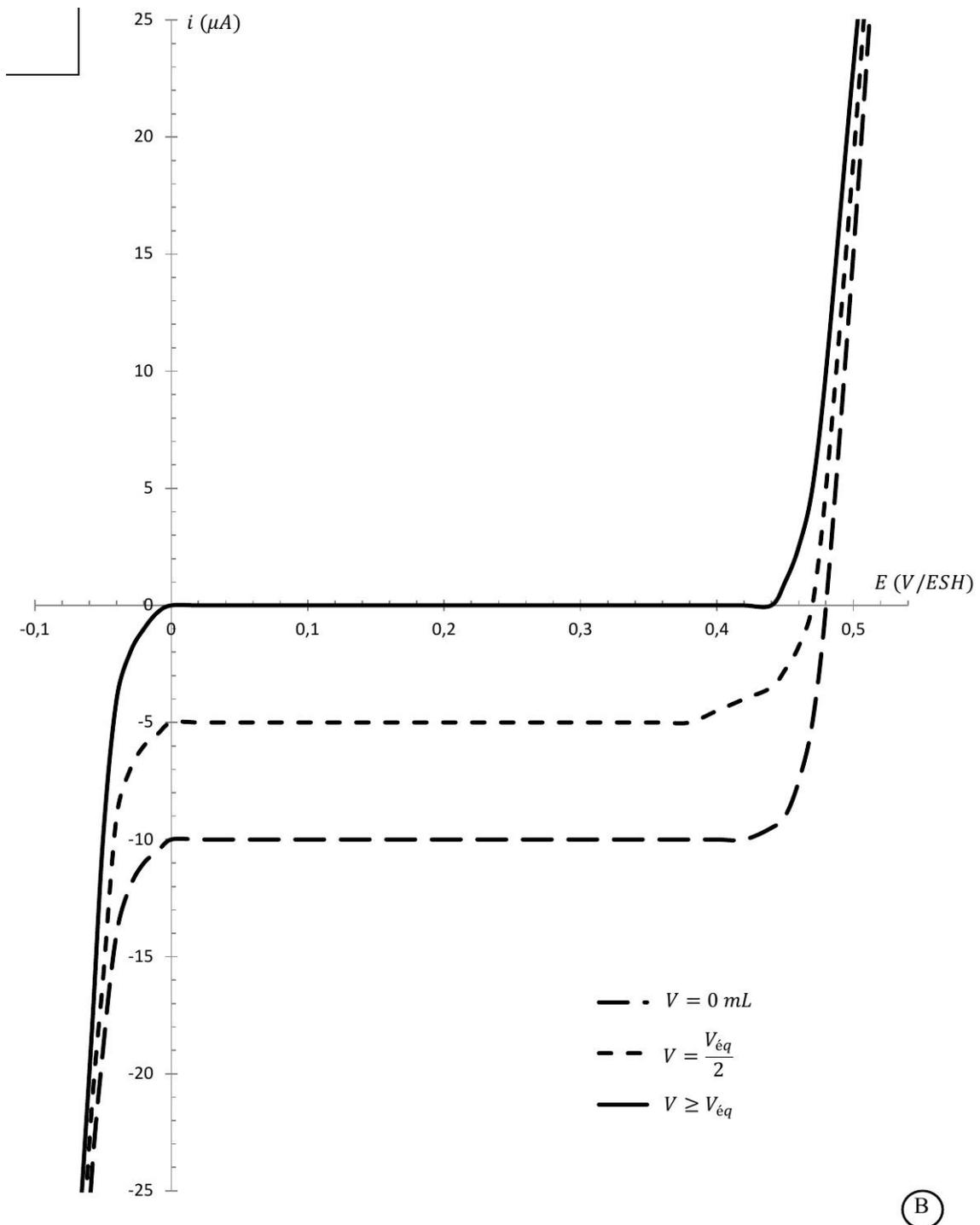


Figure 7 – Courbe intensité potentiel de titrage de la bouillie bordelaise.