



BLAISE PASCAL  
PT 2019-2020

# Cinétique électrochimique

## Exercices

### Exercice 1 : Allure d'une courbe intensité-potentiel

[💡 1 | ✂ 0 | ⊗ ]

▷ En oxydation :  $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+$ . Le couple est rapide donc la vague d'oxydation démarre au potentiel de Nernst,

$$E_N = E^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,62 \text{ V}.$$

Comme c'est l'électrode elle-même qui est attaquée il n'y a ni plateau de diffusion ni mur du solvant.

- ▷ En réduction : deux réactions sont possibles, la réduction de  $\text{Ag}^+$  en Ag et celle de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$ .
- Comme le couple est rapide, la réduction de  $\text{Ag}^+$  démarre au potentiel de Nernst  $E_N = 0,62 \text{ V}$ . Comme il s'agit d'un soluté alors la courbe se termine par un palier de diffusion ... jusqu'à rencontrer le mur du solvant.
  - La réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  démarre à un potentiel de  $-0,3 \text{ V}$  ( $E^\circ = 0 \text{ V}$  + surtension cathodique de  $0,3 \text{ V}$ ). Il s'agit du mur du solvant, il n'y a donc pas de palier de diffusion.
  - Dans le domaine de potentiel où les deux réactions sont à considérer, les intensités s'ajoutent.

La courbe complète est représentée figure 1.

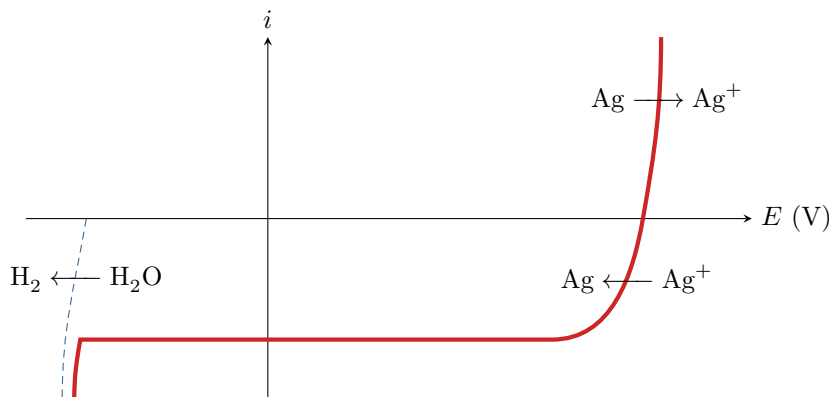


Figure 1 – Courbe intensité-potentiel obtenue.

### Exercice 2 : Allure d'une courbe intensité-potentiel, encore

[💡 2 | ✂ 1 ]

Commençons par un inventaire des espèces présentes afin d'anticiper les réactions électrochimiques à considérer. D'après l'énoncé, seuls  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont à considérer.  $\text{Cu}^{2+}$  est un oxydant, qui ne peut qu'être réduit, mais l'eau peut être oxydée et réduite.

- 1 Faux.** La vague ① présente un courant positif, elle concerne donc une oxydation. Comme seule l'eau peut être oxydée, cette vague est celle du couple  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2$ .
- 2 Vrai.** Cette vague est une réduction, qui pourrait être celle de l'eau ou de  $\text{Cu}^{2+}$ . Comme elle se termine par un palier de diffusion, elle concerne un soluté, et c'est donc bien  $\text{Cu}^{2+}$  qui est réduit.
- 3 Faux.** L'électrode en platine est inattaquable. Cette vague ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'eau, c'est-à-dire le solvant, qui est réduite.
- 4 Vrai.** Si le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est rapide, alors la réduction démarre dès que  $E = E_{\text{Nernst}}$ , donné par

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} = 0,25 \text{ V}.$$

On observe que la vague ② de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  démarre dès 0,25 V : il n'y a donc pas de surtension pour ce processus sur l'électrode de platine.

5 **Vrai.**

6 **Faux.** Si la concentration en soluté est doublée, alors le courant limite de diffusion doit doubler et non pas être divisé par deux.

7 **Vrai.** Le terme de surtension « anodique » indique qu'il faut considérer la vague d'oxydation, c'est-à-dire la vague ①. D'après la loi de Nernst, elle devrait démarrer pour

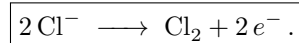
$$E = E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = 1,22 \text{ V}$$

en prenant  $\text{pH} = 0$  et  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$  dans l'air. La courbe montre que l'oxydation ne démarre que vers 1,7 V, il y a donc bien une surtension de l'ordre de 0,5 V.

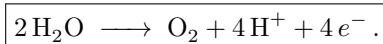
### Exercice 3 : Allure d'une courbe intensité-potentiel, toujours

[💡 2 | ✂ 0 | ⊕ ]

1 Il s'agit dans tous les cas d'oxydation, or  $\text{H}^+$  est un oxydant. La courbe ① se termine par un plateau de diffusion, il s'agit donc de l'oxydation d'un soluté : il s'agit forcément de  $\text{Cl}^-$ ,



La courbe ② démarre un potentiel nettement inférieur au potentiel standard du couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ , et elle ne présente pas de plateau de diffusion : c'est donc l'eau qui est oxydée.



2 Pour un ordre de grandeur, on peut approximer que le potentiel de Nernst des couples est égal à leur potentiel standard (il faudrait des indications sur les pressions partielles pour pouvoir conclure plus précisément). On a alors

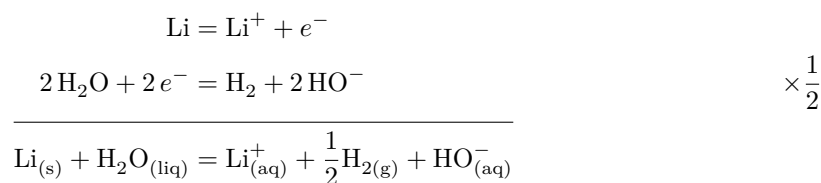
$$\eta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \simeq 0,5 \text{ V} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} \simeq 0 \text{ V} .$$

3 Le palier de diffusion se poursuit jusqu'à rencontrer le mur du solvant. Le solvant et l'électrode étant les mêmes dans les deux expériences, ce mur est donné par la courbe ②.

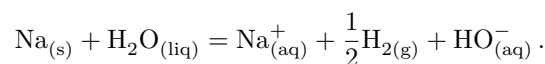
### Exercice 4 : Réactivité des alcalins dans l'eau

[💡 1 | ✂ 1 ]

1 L'équation de réaction s'écrit



Le couple du sodium étant analogue à celui du lithium, l'équation est identique,



2 Compte tenu du choix de nombre stœchiométrique,

$$K_{\text{Li}}^\circ = 10^{\frac{1}{0,06}(0+3,04)} = 10^{50,6} \quad \text{et} \quad K_{\text{Na}}^\circ = 10^{\frac{1}{0,06}(0+2,71)} = 10^{45,2}$$

C'est donc a priori le lithium qui est plus réactif que le sodium du point de vue thermodynamique, mais les deux réactions sont quantitatives ... et de loin.

3 D'après les courbes intensité potentiel, il n'existe pas de potentiel mixte pour la réaction entre le lithium et l'eau : celle-ci est donc cinétiquement bloquée. Bien qu'elle soit la plus favorable du point de vue thermodynamique, elle n'a pas lieu pour des raisons cinétiques. En revanche, l'oxydation du sodium par l'eau a bel et bien lieu ... et c'est très certainement l'une des réactions les plus spectaculaires qu'il vous ait été donnée à voir dans un lycée ... demandez à YouTube si besoin ;)

## Annale de concours

### Exercice 5 : Dosage des ions cuivre dans une bouillie bordelaise [écrit PT 2016 | 💡 2 | ✂️ 2]

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

1 ① est la contre-électrode, ② l'électrode de travail et ③ l'électrode de référence. ④ est un ampèremètre, ⑤ un générateur et ⑥ un voltmètre.

2 Voir figure 2.

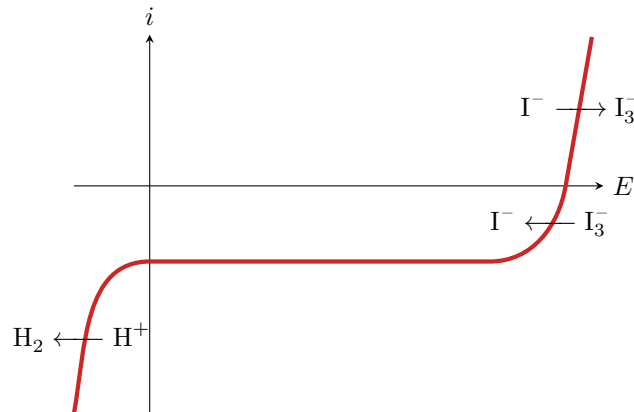


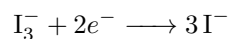
Figure 2 – Courbe intensité potentiel iodure et triiodure.

3 Le couple  $I_3^-/I^-$  est un couple rapide, car le courant n'est nul que pour une seule valeur de potentiel.

4 Il s'agit de la diffusion des ions  $I_3^-$  dans la solution.

La vague associée à l'oxydation de  $I^-$  en  $I_3^-$  se termine elle aussi par un palier de diffusion, mais comme la concentration est cent fois plus élevée alors l'intensité associée est très supérieure.

5 La demi-équation relative au couple  $I_3^-/I^-$  s'écrit



Le potentiel à courant nul est donné par la loi de Nernst,

$$E_N = E_{I_3^-/I^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} = 0,54 + 0,03 \log 10^{-2} = 0,48 \text{ V}$$

qui correspond bien à la valeur lue sur la courbe.

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

6 L'énoncé indique que le courant est imposé à  $1 \mu\text{A}$ , donc  $i_a = -i_c = 1 \mu\text{A}$ . Les deux réactions sont respectivement l'oxydation de  $I^-$  en  $I_3^-$  et la réduction de  $I_3^-$  en  $I^-$ . Graphiquement, on peut constater que pour ces courants le potentiel des deux électrodes pour  $V = 0 \text{ mL}$  est voisin de  $0,48 \text{ V}$ , avec  $\Delta E \simeq 0,02 \text{ V}$ .

7 Tant que  $V < V_{\text{éq}}$ , il reste des ions triiodure en solution donc les réactions électrochimiques aux électrodes sont inchangées. Le couple étant rapide, on a toujours

$$\Delta E_{V < V_{\text{éq}}} \simeq 0.$$

Au contraire, une fois que  $V_{\text{éq}}$  est atteint, la réaction cathodique ne peut plus être la réduction de  $I_3^-$  car il a été totalement consommé. On passe alors à la réduction de l'eau en dihydrogène, avec un saut de potentiel. Graphiquement, pour  $V > V_{\text{éq}}$ ,

$$\Delta E_{V > V_{\text{éq}}} \simeq 0,45 \text{ V}.$$

On obtient alors la courbe représentée figure 3.

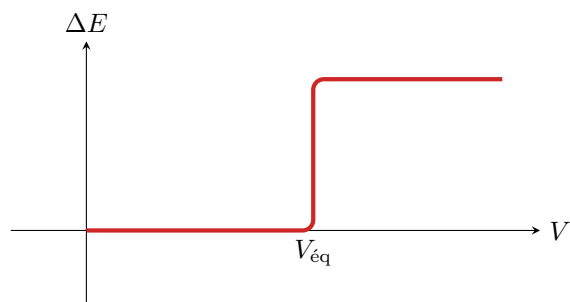


Figure 3 – Différence de potentiel en fonction du volume versé.

8 À l'équivalence, on a versé une quantité de matière en thiosulfate

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = CV_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

La quantité de matière de triiodure dosée est donc

$$n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

On en déduit que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  étaient présents au début de l'étape 2 en quantité de matière

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{\text{I}_3^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

On en déduit la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution ( $S$ ),

$$C_S = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V_S} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'après l'indication de l'étiquette, on devrait avoir une masse de  $0,2 \times 16 = 3,2 \text{ g}$  dans la solution  $S$ , soit une quantité de matière  $n_{\text{Cu}} = 3,2/64 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . Comme la solution  $S$  a un volume de 1 L, on en déduit que le dosage confirme l'indication de l'étiquette.