



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

TD 14 – Électrochimie

Cinétique électrochimique

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

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés



Exercices

Exercice 1 : Allure d'une courbe intensité-potentiel

[1 | 0 | 0]

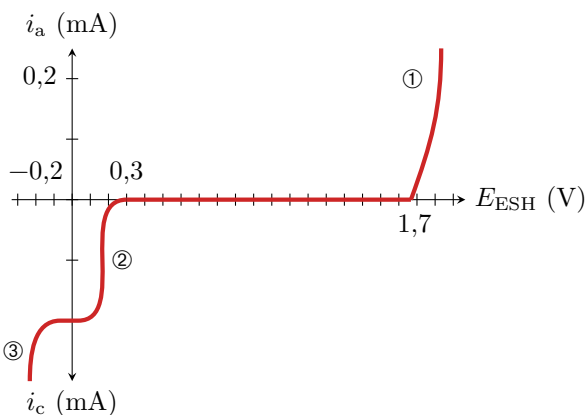
Avec un montage à trois électrodes, on étudie les réactions électrochimiques à une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique les propriétés suivantes :

- ▷ le couple Ag^+/Ag est un couple rapide de potentiel standard $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
- ▷ le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ présente une surtension cathodique de $0,3 \text{ V}$ sur électrode d'argent.

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

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

[2 | 1]



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.

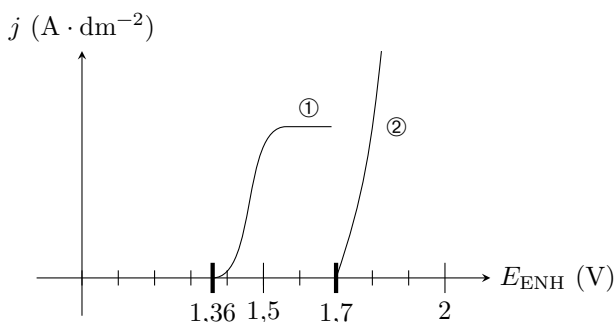
Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

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 - Le palier de la vague ② est dû à la diffusion des ions Cu^{2+} .
- 6 - 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 $0,1 \text{ mA}$.
- 7 - La surtension anodique est voisine de $0,5 \text{ V}$.

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

[2 | 0 | 0]



On représente ci-contre l'allure des courbes densité de courant-potentiel enregistrées 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 surtensions 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 : Réactivité des alcalins dans l'eau

[💡 1 | ✂ 1]

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 intensité-potential à pH 7 des divers couples intervenant sont représentées figure 1. Lequel des deux métaux apparaît finalement le plus réactif ?

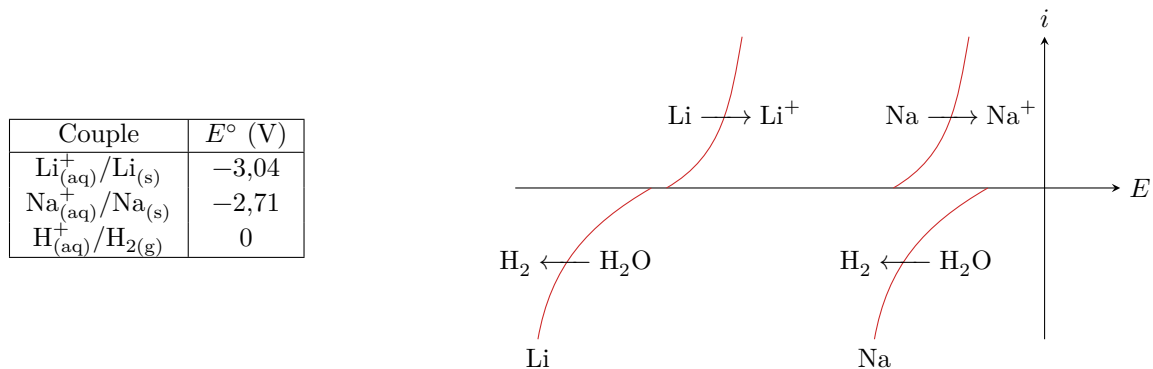


Figure 1 – Électrochimie du lithium et du sodium.

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

Données : à 298 K

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

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

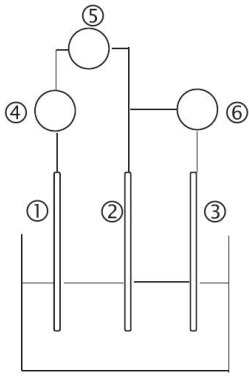
On donne figure 2 l'allure de la courbe intensité-potential obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

▷ 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 2 – Courbe intensité potential obtenue à partir de la solution d'iodure et triiodure de potassium.



1 - Pour le montage à trois électrodes représenté figure 3, 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-potential. 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.

Figure 3 – Montage à trois électrodes.

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

Donnée : masse molaire du cuivre $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) 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 ($H_3O^+ + Cl^-$)_(aq). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{\text{firole}} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide sulfurique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$)_(aq).

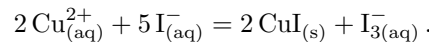
Étape 2 : on introduit dans un bécher

▷ un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;

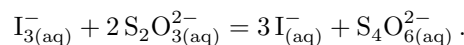
▷ un volume $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;

▷ un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(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 ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$)_(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-potential représentées figure 4, 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 $V_{\text{éq}}$ le volume équivalent.

6 - Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potential, 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 $\Delta E_{V < V_{\text{éq}}}$ et $\Delta E_{V > V_{\text{éq}}}$. Tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

On obtient à partir de cette courbe un volume équivalent $V_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$.

8 - Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'étiquette.

Donnée : $\frac{63,5}{15,9} \simeq 4,00$.

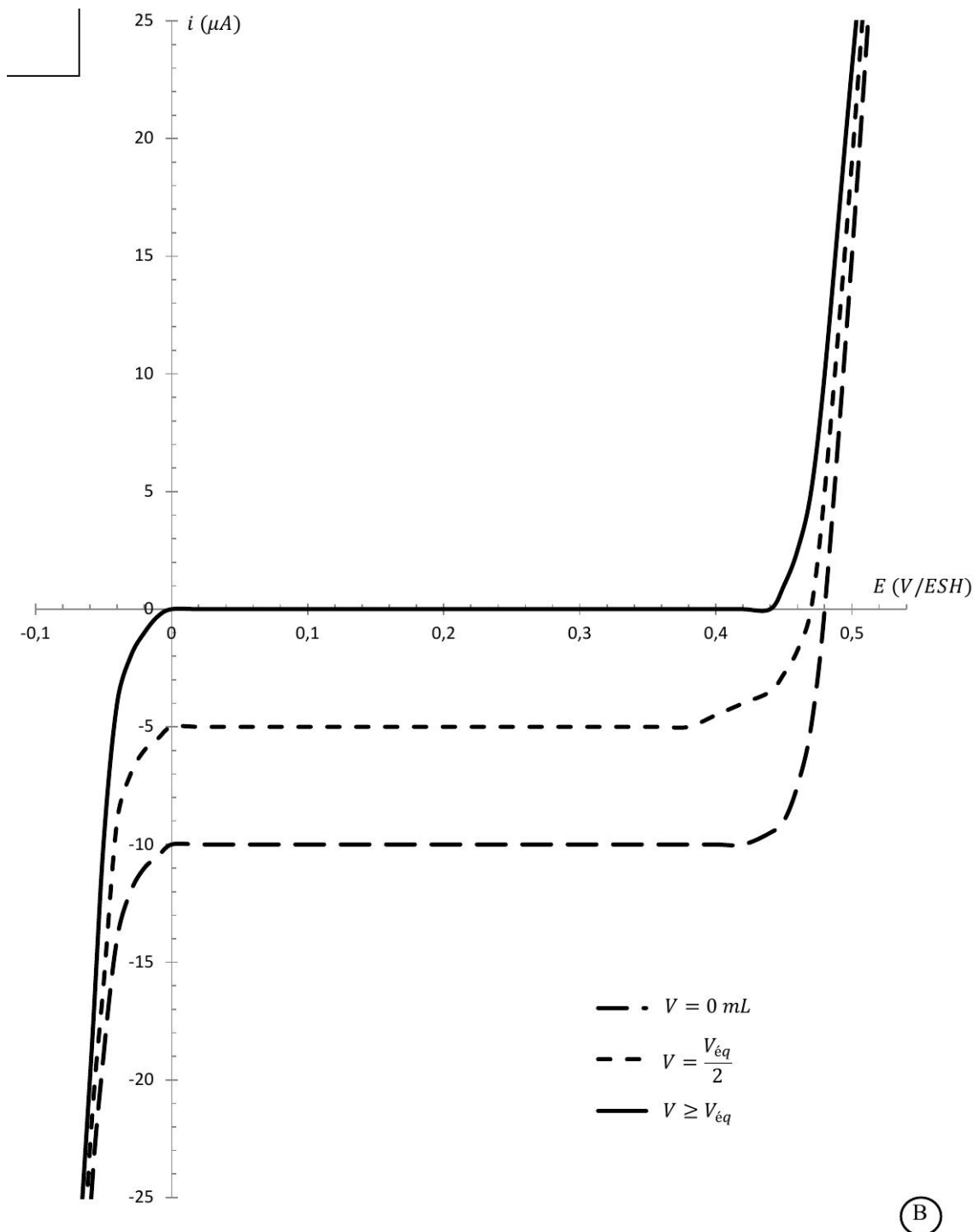


Figure 4 – Courbe intensité potentiel de titrage de la bouillie bordelaise.