



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

Cinétique électrochimique

Exercice 1 : Allure d'une courbe intensité-potentiel



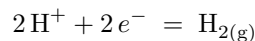
▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.

▷ 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 Ag^+ en Ag et celle de H_2O en H_2 .
→ Comme le couple est rapide, la réduction de 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 demi-équation relative au couple H^+/H_2 s'écrit



d'où on déduit le potentiel de Nernst ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$)

$$E_N = 0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = 0 - 0,06 \text{ pH} = -0,24 \text{ V}.$$

Ainsi, la réduction de H_2O démarre à un potentiel de $-0,54 \text{ V}$. 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.

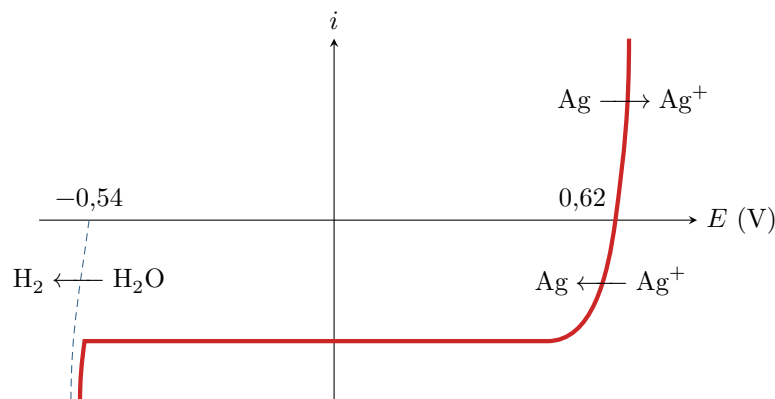


Figure 1 – Courbe intensité potentiel obtenue.

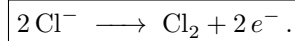
Exercice 2 : Allure d'une courbe intensité-potential, encore

💡 2 | ✂ 0

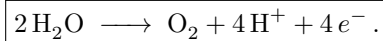


- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potential ;
- ▷ Vagues successives.

1 Il s'agit dans tous les cas d'oxydation, or 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 Cl^- ,



La courbe ② démarre un potentiel nettement inférieur au potentiel standard du couple $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$, 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 (l'hypothèse de pH nul donne une activité égale à 1 pour H^+ , mais il faudrait des indications sur les pressions partielles pour pouvoir conclure plus précisément). On a alors

$$\eta_{O_2/H_2O} \simeq 0,5 V \quad \text{et} \quad \eta_{Cl_2/Cl^-} \simeq 0 V .$$

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.

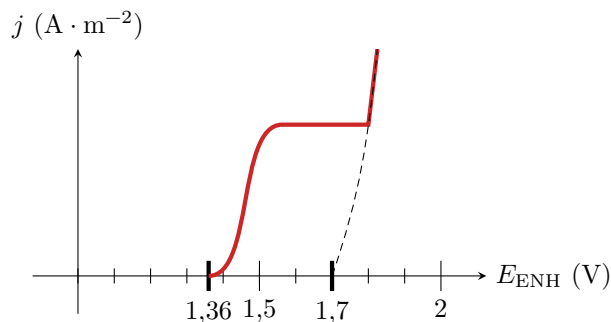


Figure 2 – Courbe intensité-potential complète pour la solution d'acide chlorhydrique.

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

💡 2 | ✂ 1 | ☢



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potential ;
- ▷ surpotentiel ;
- ▷ Courant de diffusion.

Commençons par un inventaire des espèces présentes afin d'anticiper les réactions électrochimiques à considérer. D'après l'énoncé, seuls Cu^{2+} et H_2O sont à considérer. 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 $H_2O \longrightarrow O_2$.

2 Vrai. Cette vague est une réduction, qui pourrait être celle de l'eau ou de Cu^{2+} . Comme elle se termine par un palier de diffusion, elle concerne un soluté, et c'est donc bien 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 Cu^{2+}/Cu est rapide, alors la réduction démarre dès que $E = E_{Nernst}$, donné par

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

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

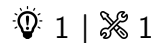
5 Faux. Si la concentration en soluté est doublée, alors le courant limite de diffusion doit doubler et non pas être divisé par deux.

6 Vrai. Le terme de surpotentiel « 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

$$E = E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = 1,23 \text{ V}$$

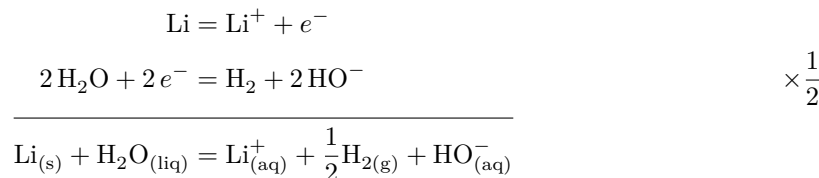
en prenant $\text{pH} = 0$ et $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ (pression atmosphérique). La courbe montre que l'oxydation ne démarre que vers 1,7 V, il y a donc bien un surpotentiel de l'ordre de 0,5 V.

Exercice 4 : Réactivité des alcalins dans l'eau

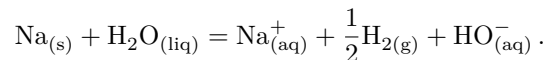


▷ Blocage cinétique.

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 stoéchiométrique,

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

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 ;)

Exercice 5 : 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

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 3.

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.

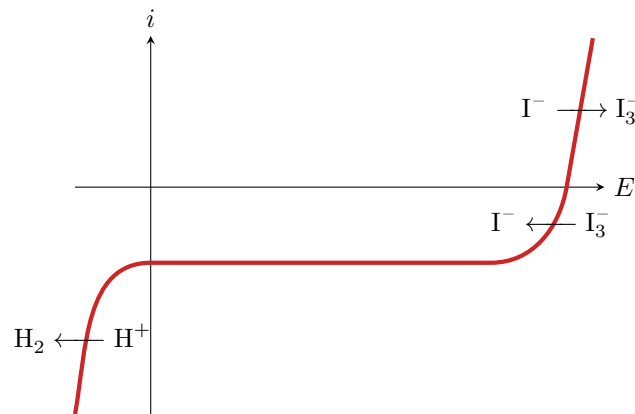
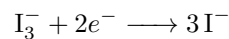


Figure 3 – Courbe intensité potentiel iodure et triiodure.

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.

B - 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 4.

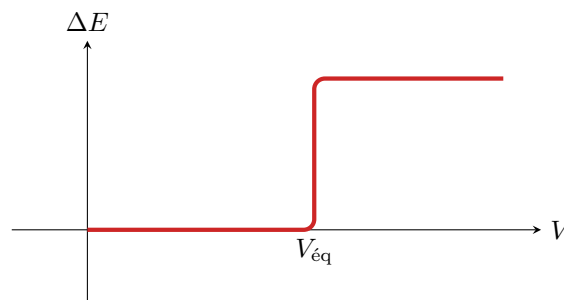


Figure 4 – Différence de potentiel en fonction du volume versé.

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

$$n_{S_2O_3^{2-}} = CV_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

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 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 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.