



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

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,

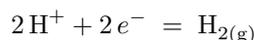
$$E_N = E^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,62 \text{ V}.$$

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 $-0,84 \text{ V}$. 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.

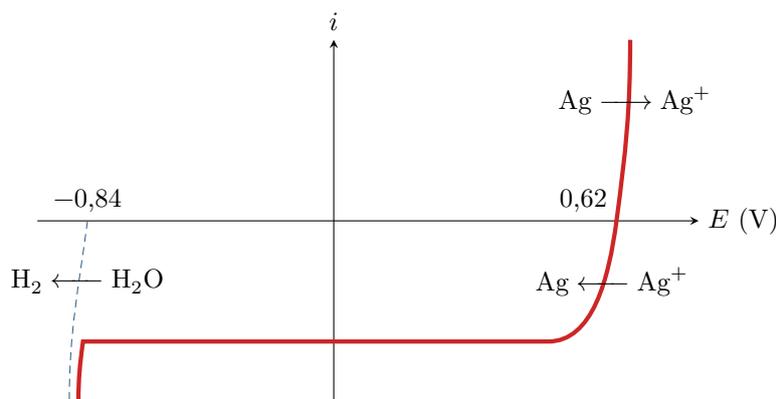


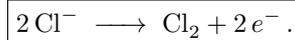
Figure 1 – Courbe intensité potentiel obtenue.

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

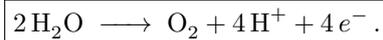
💡 2 | ✂ 0


- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentielle ;
- ▷ 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.

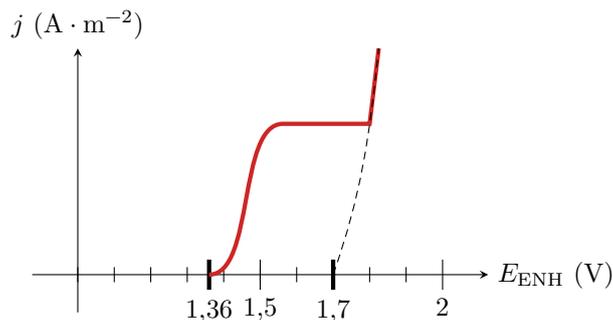


Figure 2 – Courbe intensité-potentielle complète pour la solution d'acide chlorhydrique.

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

💡 2 | ✂ 1 | ☢


- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentielle ;
- ▷ 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.

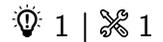
5 Faux. Si la concentration en soluté est doublée, alors le courant limite de diffusion doit doubler et non pas être divisé par deux.

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

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

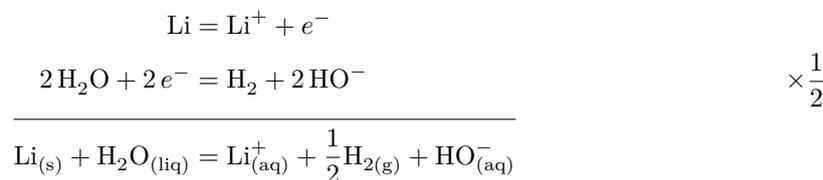
en prenant $\text{pH} = 0$ et $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ (pression atmosphérique). La courbe montre que l'oxydation ne démarre que vers 1,7 V, il y a donc bien un surpotentiel de l'ordre de 0,5 V.

Exercice 4 : Réactivité des alcalins dans l'eau

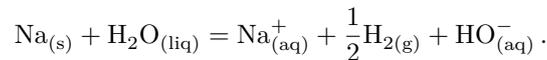


▷ Blocage cinétique.

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 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 ;)

Exercice 5 : Mesures électrochimiques

oral banque PT | 2 | 2 |



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

1 Les trois espèces électroactives sont

- ▷ les ions Ag^+ , qui peuvent être réduits en Ag ;
- ▷ l'argent métallique Ag qui peut être oxydé en Ag^+ ;
- ▷ l'eau, qui peut être réduite en H_2 ou oxydée en O_2 .

Le potentiel de Nernst pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ s'écrit

$$E_{\text{N}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,06 \text{ pH} = 0,99 \text{ V}.$$

Les courbes étant données à des potentiels inférieurs, on en déduit que l'oxydation de l'eau n'y est pas visible. Ainsi, la vague anodique à droite du diagramme est forcément due à l'oxydation de Ag en Ag^+ .

L'expression du potentiel de Nernst des couples de l'eau peut quasiment être retenue et donnée sans démonstration. Si besoin est, elle se retrouve par application de la loi de Nernst en prenant comme convention $p_{\text{O}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$, cf. cours sur les diagrammes potentiel-pH.

Le palier à courant constant est forcément le palier de diffusion de Ag^+ , ce qui permet d'interpréter la vague cathodique démarrante à un potentiel positif. Enfin, la dernière vague cathodique est le mur du solvant, dû à la réduction de l'eau (ou, de manière équivalente, de H^+) en dihydrogène. On affecte alors les différentes branches comme l'indique la figure 3.

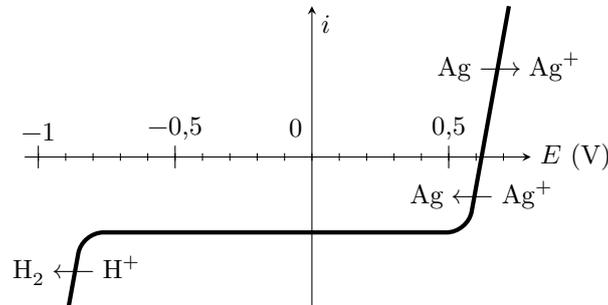
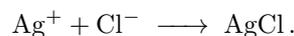


Figure 3 – Courbe intensité-potential légendée. Cette courbe est celle de la première expérience, mais les processus sont les mêmes lors de la deuxième.

2 La portion de courbe relative au couple Ag^+/Ag ne coupe l'axe des abscisses qu'en un unique point, il s'agit donc d'un couple **rapide**. Le point d'intersection avec l'axe est le potentiel de Nernst,

$$E_N = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log C_1 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{graphe}}}{=} 0,62 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,62 + 0,18 = 0,80 \text{ V}.$$

3 En présence du chlorure de sodium, les ions argent précipitent pour former le chlorure d'argent AgCl selon la réaction



Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint,

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{C_2},$$

en supposant que C_2 est la concentration en ions chlorure à l'équilibre et pas la concentration *initiale* ... il faudrait sinon prendre $C_2 - C_1$, ce qui ne change pas grand chose sur le plan du calcul, mais oblige à supposer que la réaction de précipitation est quasi-totale : c'est bien le cas, mais il me semble qu'un étudiant de PT ne peut pas le savoir ni le deviner. Ainsi,

$$E'_N = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \frac{K_s}{C_2} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0,06 \text{p}K_s - 0,06 \log C_2$$

d'où on déduit

$$\text{p}K_s = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E'_N}{0,06} + \log C_2 = 9,8.$$

4 La vague d'oxydation de H^+ en H_2 se superpose à celle de Ag^+ en Ag . On lit graphiquement qu'elle démarre aux environs de $-0,8 \text{ V}$. Ainsi,

$$E_N(\text{H}^+/\text{H}_2) + \eta = -0,80 \text{ V} \quad \text{soit} \quad -0,06 \text{pH} + \eta = -0,80 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\eta \simeq -0,6 \text{ V}}.$$

S'agissant d'une surtension cathodique, c'est-à-dire en réduction, il est logique de trouver $\eta < 0$.

Exercice 6 : 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 4.

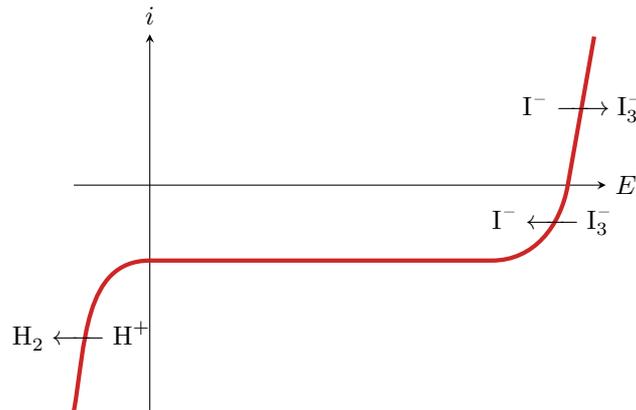


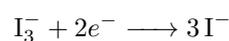
Figure 4 – Courbe intensité potentiel iodure et triiodure.

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.

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 $V > V_{\text{éq}}$,

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

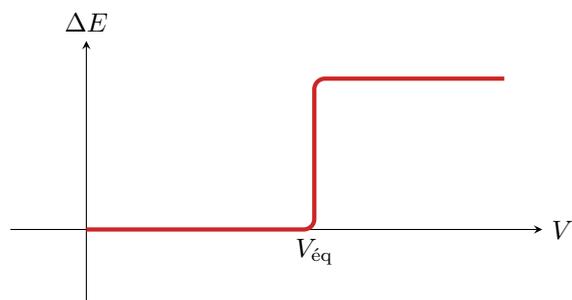


Figure 5 – Différence de potentiel en fonction du volume versé.

On obtient alors la courbe représentée figure 5.

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 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.