



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

TD 21 – Électrochimie

Cinétique électrochimique

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



Flasher ce code pour accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Questions de cours + exercices 1 et 3
	Ceinture jaune	Questions de cours + exercices 1, 3, 4 et 5
	Ceinture rouge	Questions de cours (★) + exercices 2 à 6
	Ceinture noire	Questions de cours (★) + exercices 2 à 6

Questions et applications de cours

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

(★) 21.1 - Schématiser le montage à trois électrodes et expliquer le rôle de chacune.

21.2 - 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 et concentration de la solution (pour le calcul du potentiel de Nernst) ;
- ▷ couple rapide ou lent, surpotentiels le cas échéant ;
- ▷ surpotentiels des couples de l'eau sur l'électrode considérée (pour la fin des paliers de diffusion sur le mur du solvant).

21.3 - 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 : Allure d'une courbe intensité-potentiel

💡 1 | ✂ 0 | ⊕



▷ 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 couple rapide de potentiel standard $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
- ▷ le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 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.

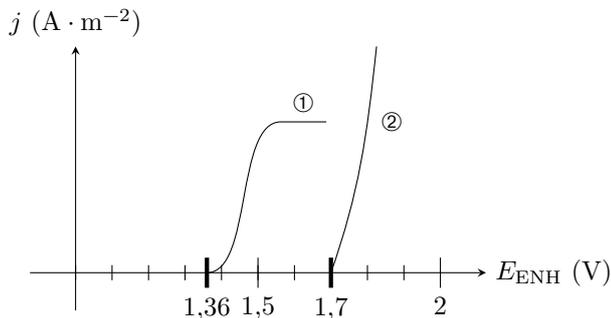
Question : Représenter l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue.

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

💡 2 | ✂️ 0



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



On représente ci-contre l'allure des courbes densité de courant-potential 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 : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,08 \text{ V}$.

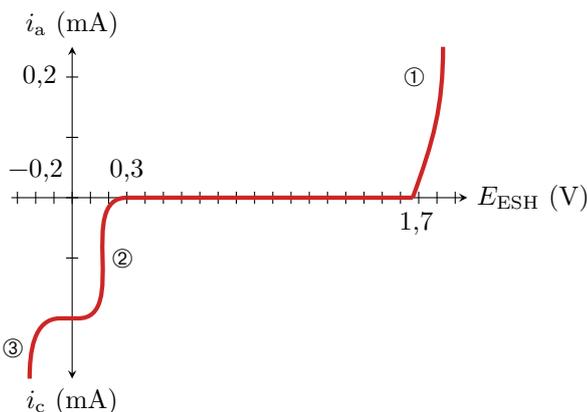
- 1 - Affecter à chaque courbe la réaction anodique réalisée.
- 2 - Donner un ordre de grandeur des surpotentiels à vide du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et du couple Cl_2/Cl^- sur platine.
- 3 - Compléter la courbe $j = f(E)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand E varie jusqu'à 2 V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

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

💡 2 | ✂️ 1 | ⚙️



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potential ;
- ▷ Surpotential ;
- ▷ 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 surpotential anodique est voisin de $0,5 \text{ V}$.

Exercice 4 : 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-potential à pH 7 des divers couples intervenant sont représentées figure 1. Lequel des deux métaux apparaît finalement le plus réactif ?

Couple	E° (V)
$\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}_{(\text{s})}$	-3,04
$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	0

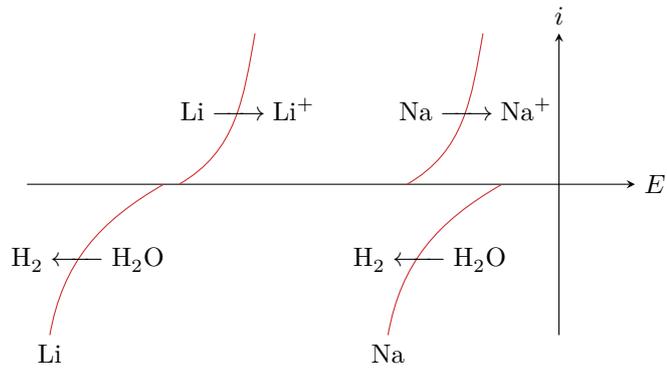


Figure 1 – Électrochimie du lithium et du sodium.

Exercice 5 : Mesures électrochimiques

oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 2 | 🚫



- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potential ;
- ▷ Précipitation ;
- ▷ Surpotential.

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 2. On admet que les seules espèces électroactives sont l'eau, Ag^+ et Ag .

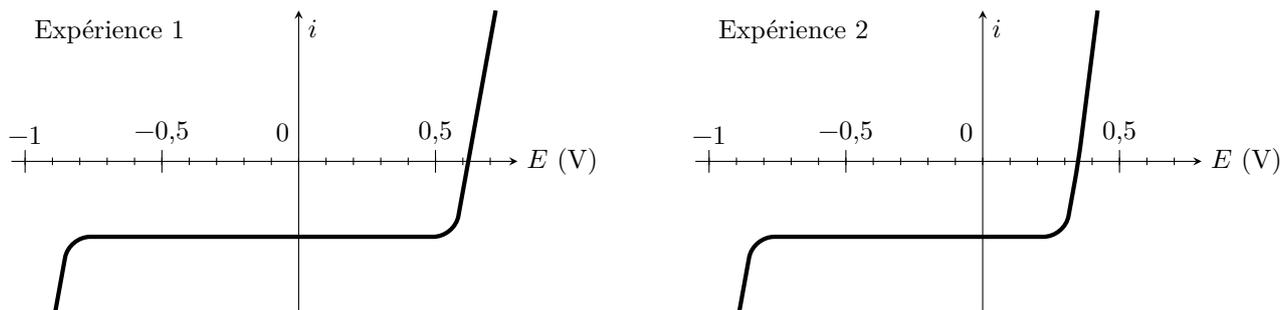


Figure 2 – Courbes intensité-potential enregistrées au cours de l'expérience.

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


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

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

On donne figure 3 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 $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

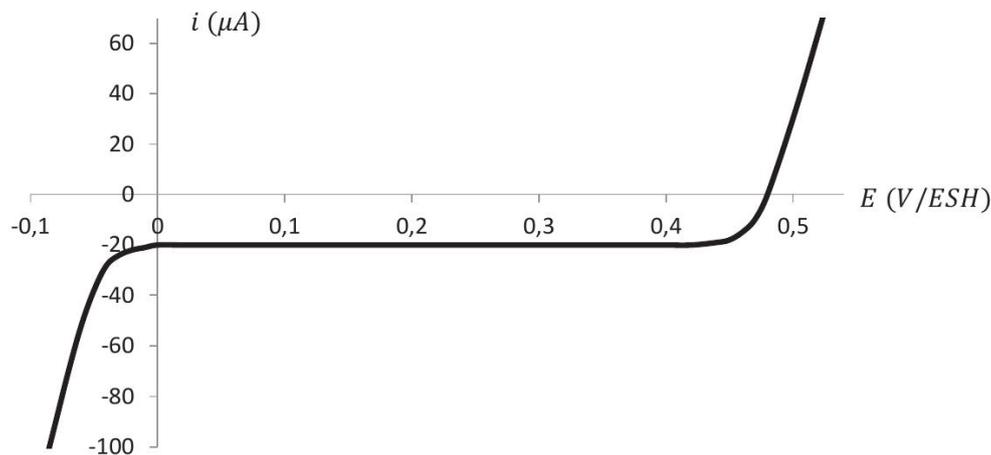


Figure 3 – Courbe intensité potential obtenue à partir de la solution d'iodure et triiodure de potassium.

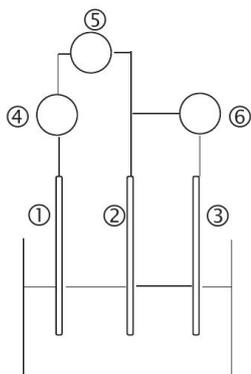


Figure 4 – Montage à trois électrodes.

- 1 - Pour le montage à trois électrodes représenté figure 4, 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.

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

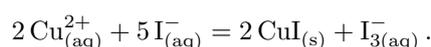
La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20 % de cuivre (pourcentage massique en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

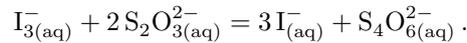
Étape 2 : on introduit dans un bécher

- ▷ 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-potential représentées figure 5, 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-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 $\Delta E_{V < V_{\text{eq}}}$ 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 $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\frac{63,5}{15,9} \simeq 4,00$.

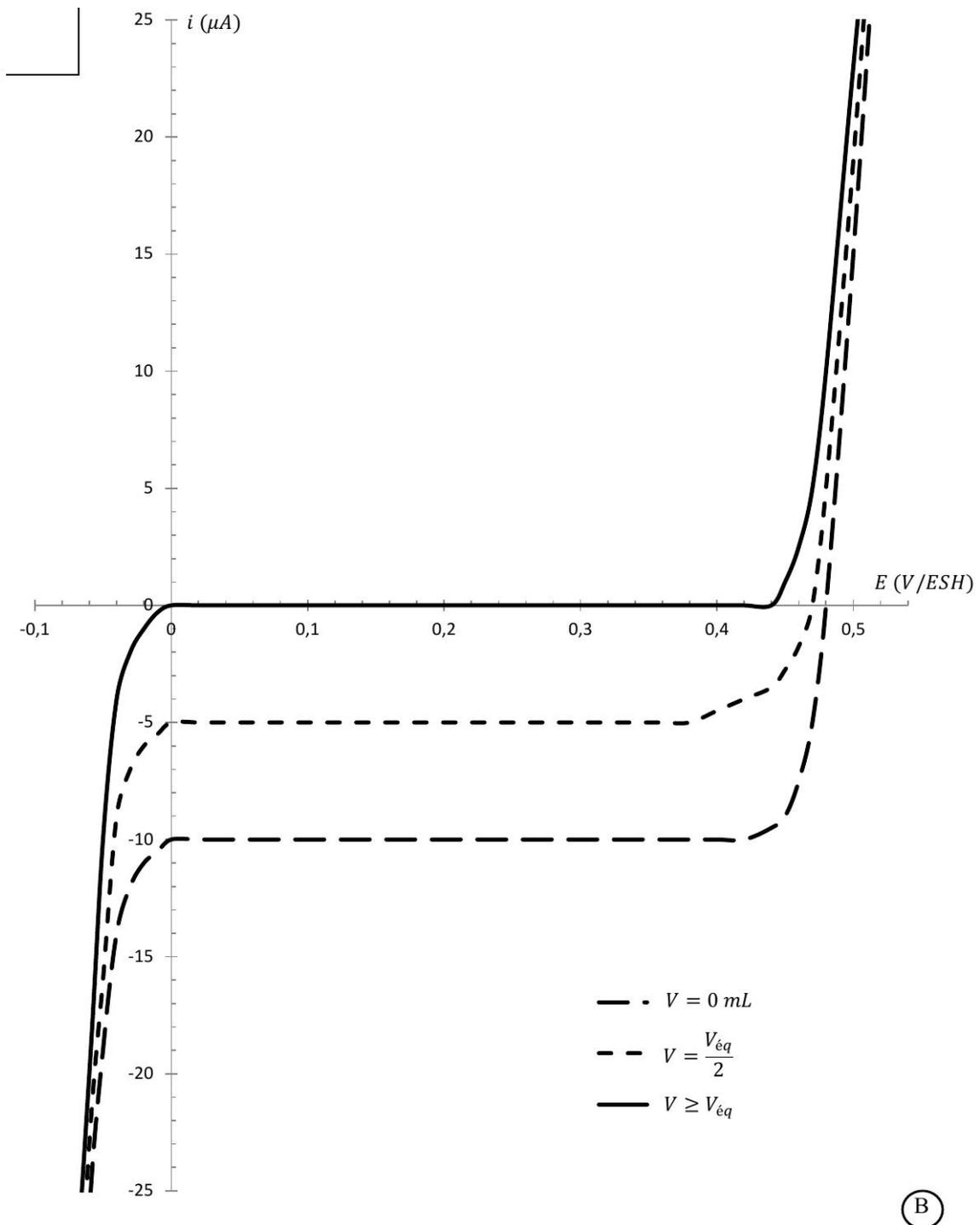


Figure 5 – Courbe intensité potentiel de titrage de la bouillie bordelaise.

(B)