TD n°14
Cinétique électrochimique

Exercice 1 : Questions fermées ⋆ | ⚓

1. Les courbes courant potentiel peuvent être mesurées à l'aide de deux électrodes.

(*a*) Vrai (*b*) Faux

2. L'électrode de platine est couramment utilisée comme électrode de référence.

(*a*) Vrai (*b*) Faux

3. La densité de courant sur l'électrode de travail est plus faible que sur la contre-électrode.

(*a*) Vrai (*b*) Faux

4. Par convention, l'intensité qui traverse une électrode est positive lorsque la réaction électrochimique qui s'y déroule est une :

(*a*) oxydation (*b*) réduction

5. L'existence de paliers sur les courbes intensité potentiel est due à la vitesse finie et limitée du transfert :

(*a*) de charge (*b*) de matière

6. La hauteur des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce électroactive.

(*a*) Vrai (*b*) Faux

7. Pour un couple Ox/Red pour lequel les deux espèces sont solubles, la courbe intensité potentiel correspondante dépend du matériau constituant l'électrode :

(*a*) Vrai (*b*) Faux

8. Lorsqu'un métal réagit avec l'eau solvant, le potentiel pris par le métal (mesuré par rapport à une électrode de référence) s'appelle le potentiel :

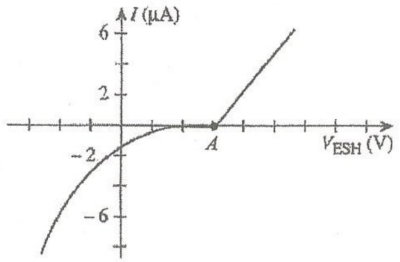
(*a*) d'équilibre (*b*) standard (*c*) mixte

9. Si une oxydation est impossible sur une électrode platine dans un solvant donné, alors elle est impossible sur tous métaux

(*a*) Vrai (*b*) Faux

Exercice 2 : Couple du cuivre ⋆ | ⚓

Le document ci-contre fournit la courbe courant-potentiel pour une électrode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+}_{(aq)}$; $SO^{2-}_{4(aq)}$) à la concentration $c = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Donnée : $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34\,\text{V}$ à $25\,°\text{C}$.

1. Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu dans les branches anodique et cathodique de la courbe.

2. Quelle est la valeur numérique du potentiel au point A ?

3. Pour une tension éloignée de A, on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement la figure et expliquer l'origine de ce palier.

Exercice 3 : Allure d'une courbe i–E ⋆ | ⚓ ♟

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 :

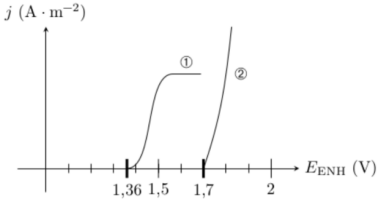
- le pH de la solution est tamponné à 4 et on fait barboter du dihydrogène
- le couple Ag^+/Ag est un couple rapide de potentiel standard $E^\circ_1 = 0{,}80\,\text{V}$
- le couple H^+/H_2 présente une surtension cathodique de $-0{,}3\,\text{V}$ sur électrode d'argent.

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

Exercice 4 : Allure d'une courbe i–E (bis) ⋆ | ⚓ ♟

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 : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23\,\text{V}$; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36\,\text{V}$; $E^\circ({S_2O_8}^{2-}/{HSO_4}^-) = 2{,}08\,\text{V}$.

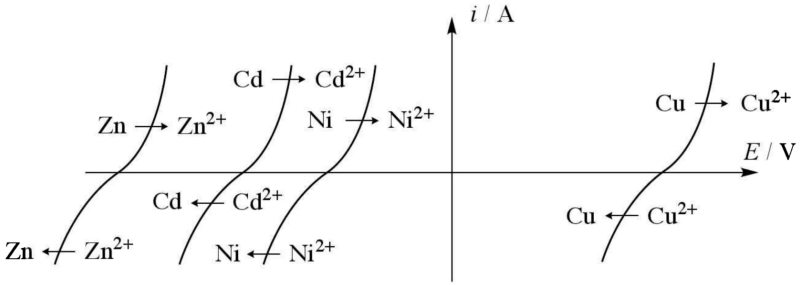
1. Affecter à chaque courbe la réaction anodique réalisée.

2. Donner un ordre de grandeur des surtensions à vide du couple O_2/H_2O 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 $2\,\text{V}$.

Exercice 5 : Purification du zinc ★★ | 🏴 💣

On étudie une solution contenant des ions Zn^{2+}, accompagnés d'impuretés cationiques. On ne prendra en compte que les impuretés suivantes : Cd^{2+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}. On procède à un ajout de zinc solide (en poudre) dans la solution, dans le but de la purifier. On donne les courbes suivantes :



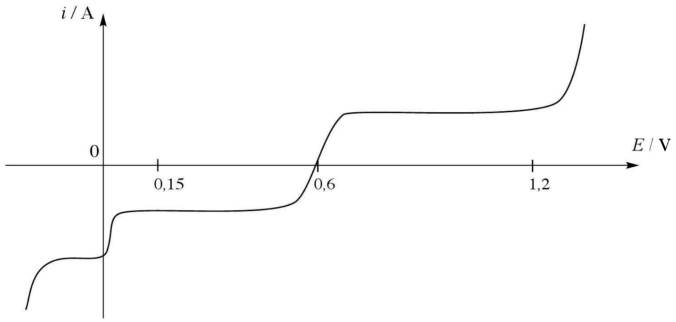
1. Identifier les espèces présentes dans la solution et écrire les demi-équations rédox correspondantes.
2. Justifier le procédé de purification en écrivant les équations des réactions qui ont lieu dans la solution.
3. Sous quelle forme apparaîssent les impuretées ? Comment les éliminer ?

Exercice 6 : Potentiométrie et courbes $i - E$ ★★ | 🏴 💣

Un montage à trois électrodes permet le relevé de courbes courant-potentiel de systèmes électrochimiques. L'électrode de travail est une électrode de platine. Par convention, un courant anodique est positif et un courant cathodique est négatif.

1. Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? lent ? Donner l'allure des courbes $i - E$ correspondantes.

Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $pH = 0$) contient les éspèces électroactives : H^+, I^-, I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i - E$ est donnée ci-dessous :



2. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.

3. Donner l'allure de la courbe lorsque la solution aqueuse (toujours à $pH = 0$) contient les éspèces électroactives : H^+, I^-, Sn^{2+} et Sn^{4+} (en concentrations comparables).
4. Même question si la solution aqueuse ($pH = 0$) contient les éspèces électroactives : H^+, I^- et Sn^{4+} (en concentrations comparables).

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode. On utilise une méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure étant en platine. Le pH de la solution est maintenu à zéro.

5. Lorsque l'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence. Le relevé des mesures n'est donc possible qu'après l'équivalence. Expliquer ce phénomène en utilisant les courbes $i - E$.

Pour améliorer ce titrage, on fait passer un courant (intensité constante de l'ordre de quelques micro ampères), l'électrode de platine jouant le rôle de l'anode. On suppose que ce courant de très faible intensité ne provoque pas de modification des concentrations des différentes espèces en solution.

6. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

Données :

Couple	H^+/H_2	Sn^{4+}/Sn^{2+}	I_2/I^-	O_2/H_2O
E^0 (V)	0,00	0,15	0,62	1,23

Les couples H^+/H_2 et I_2/I^- sont des systèmes rapides sur électrode de platine. Les couples Sn^{4+}/Sn^{2+} et O_2/H_2O sont des systèmes lents sur électrode de platine (la valeur absolue des surtensions est d'environ 0,1 V).