

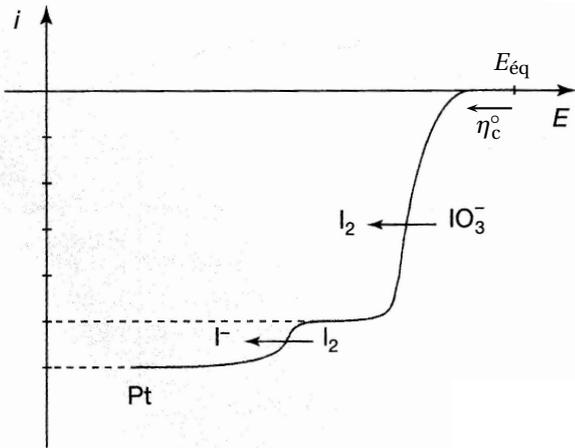
TD d'électrochimie n° 2

Cinétique de l'oxydoréduction — solution

3 — Courbes intensité-potentiel

- Le courant a une intensité notable dès que $E \neq E_{\text{éq}} = 0,68 \text{ V}$: le système est **rapide**.
- On n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique car le réactif est le métal de l'électrode. Il n'a donc pas à subir de phénomène de diffusion pour arriver à la surface de l'électrode.

On représente la courbe de réduction sur platine d'une solution d'iodate IO_3^- successivement en diiode I_2 puis en iodure I^- . On donne $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

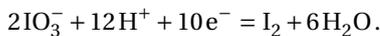


- On considère que le petit segment sur l'axe des abscisses représente $E_{\text{éq}}$. On observe une surtension cathodique η_c° avant que le courant devienne notable : le système IO_3^-/I_2 est donc **lent**.

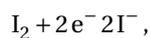
On observe ensuite un palier de diffusion (dû à IO_3^-) avant la vague correspond à la réduction de I_2 en I^- . Cette vague présente ensuite un palier de diffusion dû à I_2 .

- La hauteur des vagues est proportionnelle à la concentration du réaction et au nombre d'électrons échangés.

Pour le couple IO_3^-/I_2 , on a

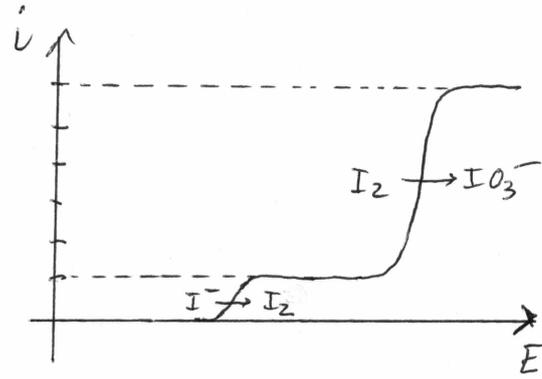


Pour le couple I_2/I^- , on a



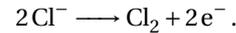
soit 5 fois moins d'électrons échangés que pour le couple précédent. On constate que la seconde vague est 5 fois moins haute que la première, ce qui s'explique par la différence du nombre d'électrons échangés.

- Pour l'oxydation d'une solution d'iodure sur platine, on observera d'abord la courbe de l'oxydation de I^- en I_2 , suivie de son palier de diffusion, avant d'observer la courbe de l'oxydation de I_2 en IO_3^- , qui présentera une vague 5 fois plus grande avant l'apparition du second palier de diffusion.



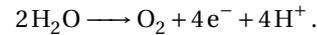
5 — Allure d'une courbe intensité-potentiel

- La courbe ① débute au potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- (égal au potentiel de Nernst, la concentration étant de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Elle correspond donc à la réaction de l'oxydation des ions chlorure en dichlore selon



Cette courbe présente un palier de diffusion, caractéristique d'un réactif soluté.

La courbe ② débute pour un potentiel inférieur à $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-)$. Elle correspond à l'oxydation de l'eau en dioxygène selon



Elle ne présente pas de palier de diffusion, le réactif étant le solvant.

- Le « mur du solvant » figuré par la courbe ② interdit l'oxydation de HSO_4^- en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

- La courbe ① débutant au potentiel nernstien du couple Cl_2/Cl^- , la surtension à vide de ce dernier est nulle sur le platine : ce système est rapide.

La courbe ② débute à un potentiel supérieur à $E^\circ(\text{O}_2/2\text{O})$. Ce système est donc lent, caractérisé par une surtension à vide

$$\eta_a^\circ = 1,7 - 1,23 = 0,47 \text{ V}$$

- Quand le potentiel atteint $1,7 \text{ V}$, à l'oxydation des ions chlorures s'ajoute l'oxydation de l'eau. On ajoute donc la courbe ② au palier de diffusion, d'où allure de la courbe $j = f(E)$, complétée en bleu sur la figure :

