

TD d'électrochimie n° 2

Cinétique de l'oxydoréduction

1 — Allure d'une courbe intensité-potentiel

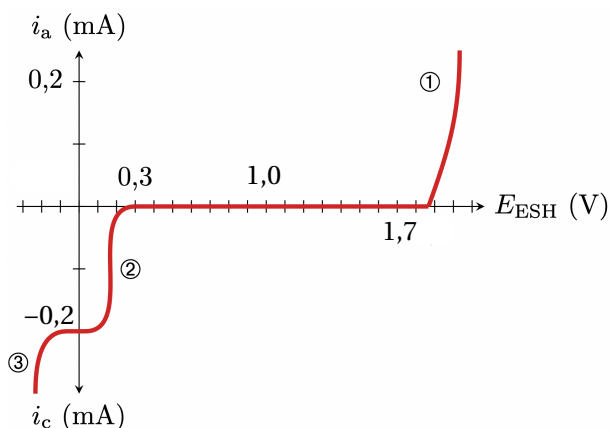
Avec un montage à trois électrodes, on étudie les réactions électrochimiques à une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique les propriétés suivantes :

- 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 une surtension cathodique de $0,3 \text{ V}$ sur électrode d'argent.

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

2 — Questions autour d'une courbe intensité-potentiel

On dispose de 100 mL d'une solution d'ions Cu^{2+} initialement à la concentration $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH nul. La courbe ci-après est obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes sur une électrode de travail en platine.



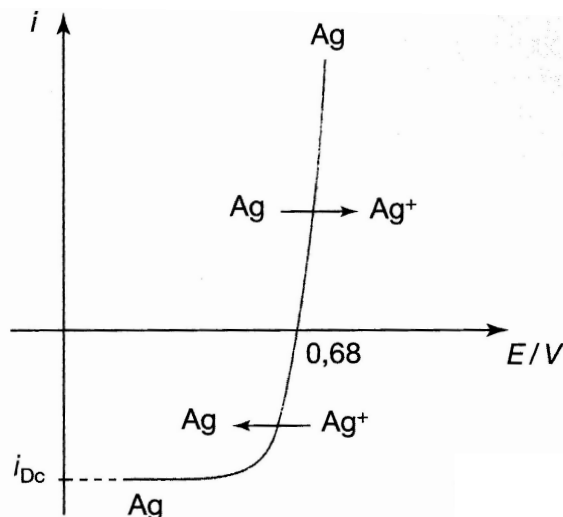
On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

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. La palier de la vague ② est dû à la diffusion des ions Cu^{2+} .
6. Avec une solution à $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de $0,1 \text{ mA}$.
7. La surtension anodique est voisine de $0,5 \text{ V}$.

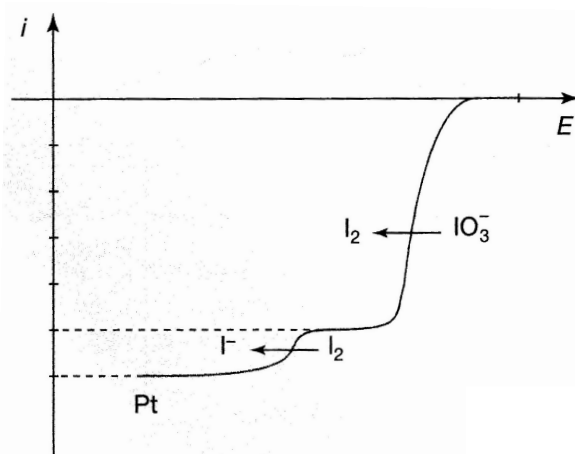
3 — Courbes intensité-potentiel

La courbe du système $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ sur électrode d'argent est donnée pour une concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en Ag^+ . On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.



1. Le système est-il rapide ?
2. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique ?

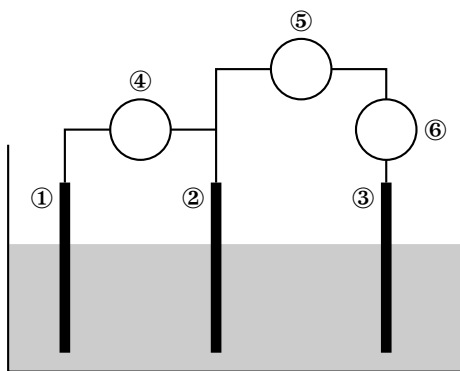
On représente la courbe de réduction sur platine d'une solution d'iodate IO_3^- successivement en diiode I_2 puis en iodure I^- . On donne $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.



3. Commenter la figure.
4. Pourquoi observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différente ? Comparer leur hauteur.
5. Prévoir la courbe d'oxydation d'une solution d'iodure sur platine.

4 — Courbe intensité-potentiel

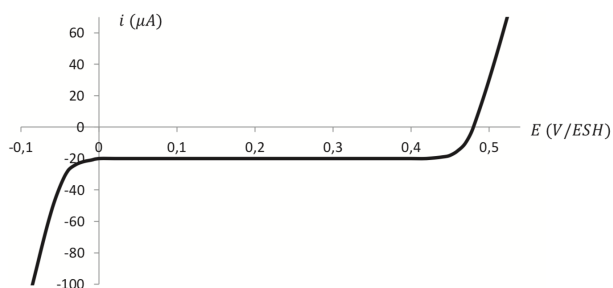
On veut relever la courbe intensité potentielle d'une solution à l'aide d'un montage à trois électrodes.



- Pour le montage représenté ci-dessus, indiquer :
 - le nom des électrodes ①, ② et ③ ;
 - le nom des appareils électriques ④, ⑤ et ⑥ reliés aux électrodes.

2. On donne l'allure de la courbe intensité-potential obtenue avec une solution acidifiée contenant de l'iodure de potassium $K^+ + I^-$ à la concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du tri iodure de potassium $K^+ + I_3^-$ à la concentration $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne $E^\circ(I_3^-(aq)/I^-(aq)) = 0,54 \text{ V}$.



Indiquer sur cette courbe les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

- Le couple $I_3^-(aq)/I^-(aq)$ est-il rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine) ?
- Nommer le phénomène physique responsable du palier observé. Observe-t-on un tel palier pour les autres branches de la courbe ?

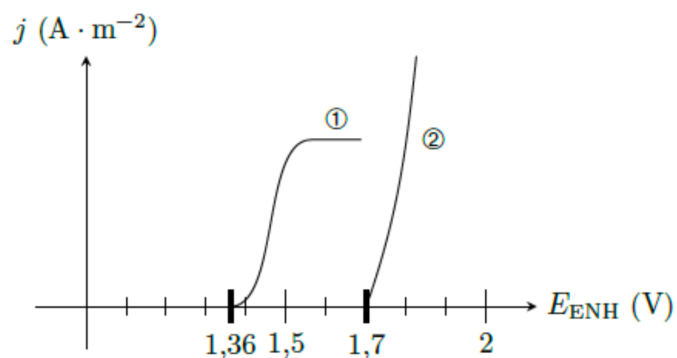
5. Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

6. Quel serait l'effet sur la courbe d'une augmentation de la concentration de tri-iodure de potassium ?

5 — Allure d'une courbe intensité-potential

On représente l'allure des courbes densité de courant-potential 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.



On donne :

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(S_2O_8^{2-}/HSO_4^-) = 2,08 \text{ V}$$

- Affecter à chaque courbe la réaction anodique réalisée.
- Donner un ordre de grandeur des surtensions à vide du couple O_2/H_2O et du couple Cl_2/Cl^- sur le platine.
- Compléter la courbe $j = f(E)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand E varie jusqu'à 2 V .