

TD d'électrochimie n° 2

Cinétique de l'oxydoréduction — solution

2 — Questions autour d'une courbe intensité-potentiel

1. **FAUX.** La vague ① correspond à un courant positif; il s'agit donc d'une oxydation et non d'une réduction (en l'occurrence l'oxydation du solvant compte tenu du potentiel de départ).

2. **VRAI.** Le potentiel d'équilibre du couple Cu^{2+}/Cu vaut $E = 0,34 + 0,03 \log 10^{-3} = 0,25 \text{ V}$, ce qui correspond au potentiel de départ de la courbe, le couple étant *a priori* rapide.

3. **FAUX.** la vague ③ correspond à la réduction du solvant. L'électrode de platine ne peut pas être attaquée, et le potentiel correspond à la réduction de l'eau.

4. **VRAI.** Cf. le calcul fait à la question 2.

5. **VRAI.** On observe la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, réactif en solution. On observe donc un palier du au courant limite de diffusion.

6. **FAUX.** Le courant du palier est proportionnel à la concentration en ions réagissants. Si on double la concentration, le courant doit être doublé, soit 0,4 mA.

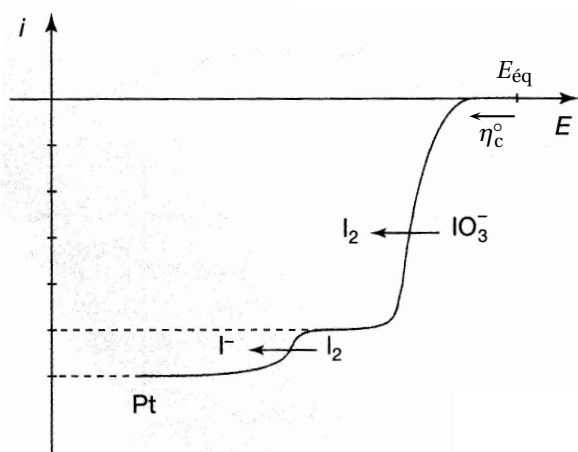
7. **VRAI.** À pH = 0, le potentiel d'équilibre du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est $E = 1,23 \text{ V}$. Le surpotentiel anodique à courant nul observé est $\eta_a^\circ = 1,85 - 1,23 = 0,62 \text{ V}$. On peut estimer que c'est voisin de 0,5 V...

3 — Courbes intensité-potentiel

1. Le courant a une intensité notable dès que $E \neq E_{\text{eq}} = 0,68 \text{ V}$: le système est **rapide**.

2. 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 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

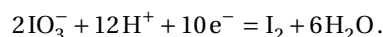


3. On considère que le petit segment sur l'axe des abscisses représente E_{eq} . On observe une surtension cathodique η_c° avant que le courant devienne notable : le système IO_3^-/I_2 est donc **lent**.

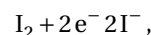
On observe ensuite un palier de diffusion (dû à IO_3^-) avant la vague correspond à la réduction de I_2 en I^- . Cette vague présente ensuite un palier de diffusion dû à I_2 .

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

Pour le couple IO_3^-/I_2 , on a

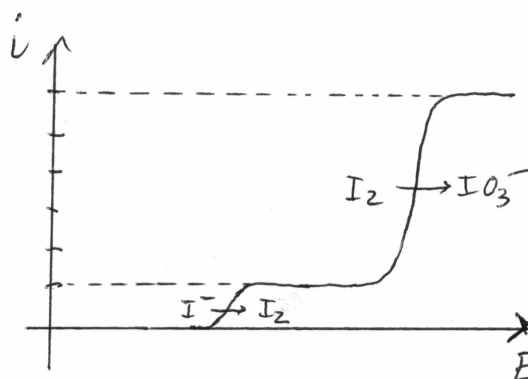


Pour le couple I_2/I^- , on a



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.

5. 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.



4 — Courbe intensité-potentiel

1. ① est l'électrode de référence (au calomel, saturée); ② est l'électrode de travail, constitutive du système étudié; ③ est la contre-électrode (fermeture du circuit électrique).

④ est un voltmètre; ⑤ est un générateur; ⑥ est un ampèremètre.

2. Déjà savoir identifier le réducteur I^- et l'oxydant I_3^- !

Sur la partie $i > 0$ (anode), on observe l'oxydation $3\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$.

Sur la partie $i < 0$ (cathode), on observe pour $E > 0$ la réduction $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow 3\text{I}^-$. Pour $E < 0$, on observe de plus la réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$.

3. Le couple est rapide sur l'électrode de platine : il n'y a pas de surtension, ni anodique ni cathodique.

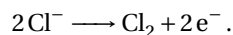
4. Palier de diffusion. Pas d'autre palier du côté de la cathode (solvant); du côté de l'anode, le palier correspondrait à une intensité bien plus importante du fait de la concentration élevée de I^- , puis on rencontrerait le palier du solvant (oxydation de l'eau) peu après 1,23 V.

5. Nernst : $E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{c_2}{c_1^3} = 0,48 \text{ V}$.

6. Une augmentation de la concentration en I_3^- se traduit par une augmentation du potentiel à courant nul (formule de Nernst), et par un abaissement du palier de diffusion (en valeur algébrique), celui-ci pouvant être considéré comme proportionnel à la concentration en I_3^- .

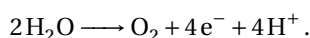
5 — Allure d'une courbe intensité-potentiel

1. La courbe ① débute au potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- (égal au potentiel de Nernst, la concentration étant de $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). 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 $E^\circ(S_2O_8^{2-}/HSO_4^-)$. 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 $S_2O_8^{2-}$.

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 $E^\circ(O_2/2H^+)$. Ce système est donc lent, caractérisé par une surtension à vide

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

3. Quand le potentiel atteint 1,7 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 :

