

Cinétique des réactions électrochimiques



Questions de cours

Pour apprendre le cours : vérifiez que vous savez répondre à chaque question.

1. Rappeler la définition d'un oxydant, un réducteur, une réduction, une oxydation, la cathode, l'anode.
2. Rappeler la formule de Nernst pour un couple donné.
3. Définir la vitesse surfacique de réaction. Quel lien existe-t-il avec l'intensité entrant dans l'électrode ?
4. Donner la convention pour l'orientation du courant à une électrode.
5. Comment procède-t-on pour tracer une courbe intensité-potentiel ?
6. Définir le surpotentiel pour une intensité i .
7. Quelle est l'allure d'une courbe i - E pour un couple rapide ? pour un couple lent ?
8. Quel phénomène permet d'expliquer la présence éventuelle d'un palier à intensité élevée ? De quoi dépend la hauteur du palier ?
9. Définir le mur du solvant et le domaine d'inertie électrochimique.



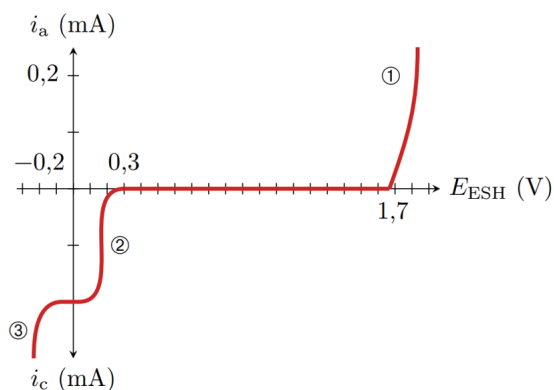
Exercices de cours - Savoirs-Faire

SF 1 - Représenter l'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} mol/L. On indique les propriétés suivantes :

- ▷ le couple Ag^+/Ag est un couple rapide de potentiel standard $E_1^\circ = 0,80$ V ;
- ▷ le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ présente un surpotentiel cathodique de 0,3 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.

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

SF 2 - Interpréter une courbe intensité potentiel

On dispose de 100 mL d'une solution d'ions Cu^{2+} initialement à la concentration 1.10^{-3} mol/L 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 : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

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 2.10^{-3} mol/L en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de 0,1 mA.
6. Le surepotentiel anodique est voisin de 0,5 V

SF 3 - Identifier un blocage cinétique

On étudie la stabilité du magnésium (couple Mg^{2+}/Mg , $E_1^\circ = -2,37 \text{ V}$) et du plomb (couple Pb^{2+}/Pb , $E_2^\circ = -0,13 \text{ V}$) en milieu acide (couple H^+/H_2 , $E_3^\circ = 0 \text{ V}$). Le surpotentiel cathodique du couple H^+/H_2 est nettement plus élevé sur le plomb que sur le magnésium.

1. Montrer que ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles.
2. Déterminer graphiquement le potentiel mixte (pris par les deux couples puisqu'ils sont dans le même milieu réactionnel) dans le cas de la réaction sur le magnésium. Conclure.
3. Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le plomb. Conclure.

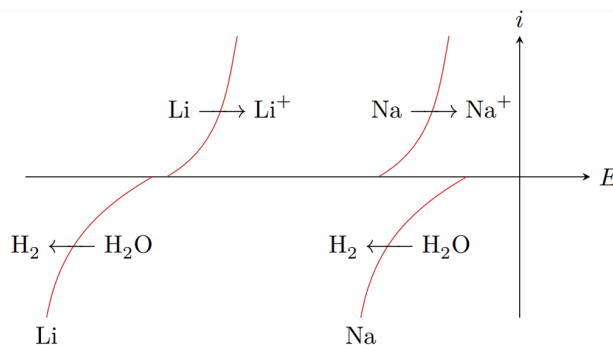
**Exercices phares****Exercice 1 - Réactivité des alcalins dans l'eau**

Le sodium et le lithium sont deux métaux alcalins, situés dans la même colonne du tableau périodique.

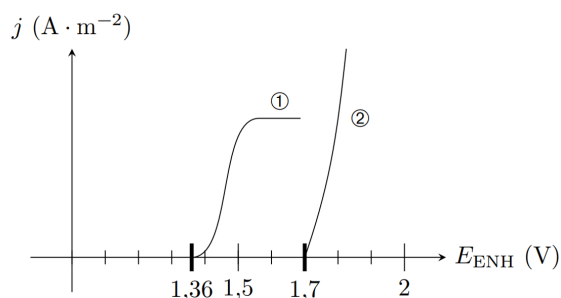
1. Écrire l'équation de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion Li^+ et de l'ion HO^- . On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le métal. En déduire sans « calcul » supplémentaire l'équation de la réaction du sodium sur l'eau.

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 intensité-potentiel à pH 7 des divers couples intervenant sont représentées ci-dessous. Lequel des deux métaux apparaît finalement le plus réactif ?

Données : $E^\circ(\text{Li}^+(\text{aq})/\text{Li}(\text{s})) = -3,04 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})) = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$.



Exercice 2 - Prise en compte du mur du solvant



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 mol/L 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 .

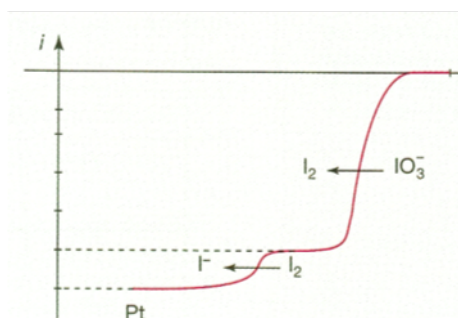


Exercices en plus

Exercice 3 - Réactions successives

On donne la courbe intensité-potentiel suivante (IO_3^- initialement seul dans la solution) :

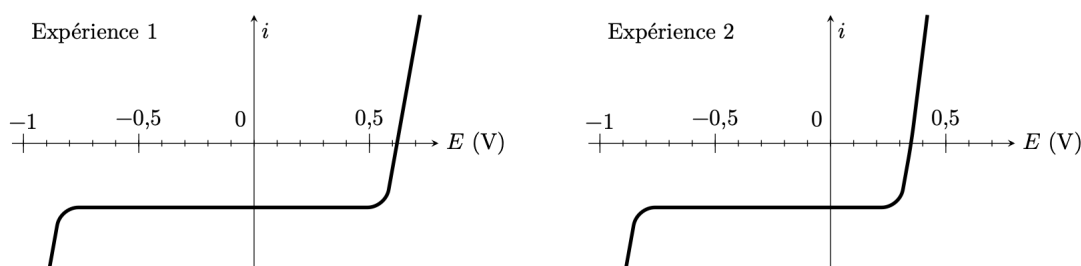
1. Ecrire les demi-équations associées aux couples IO_3^-/I_2 et I_2/I^- .
2. Pourquoi observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différentes ?



3. Prévoir l'allure de la courbe d'oxydation d'une solution d'ions iodure sur électrode de platine.
4. Dessiner le montage permettant d'obtenir ces courbes expérimentalement.

Exercice 4 - Mesures électrochimiques

On étudie à l'aide d'un montage à trois électrodes une solution à pH 4 contenant du nitrate d'argent à la concentration $C_1 = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 $C_2 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure ci-dessous. On admet que les seules espèces électroactives sont l'eau, Ag^+ et Ag .



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 $pK_s(\text{AgCl})$
4. Estimer la surtension du couple H^+/H_2 dans les conditions de l'expérience.

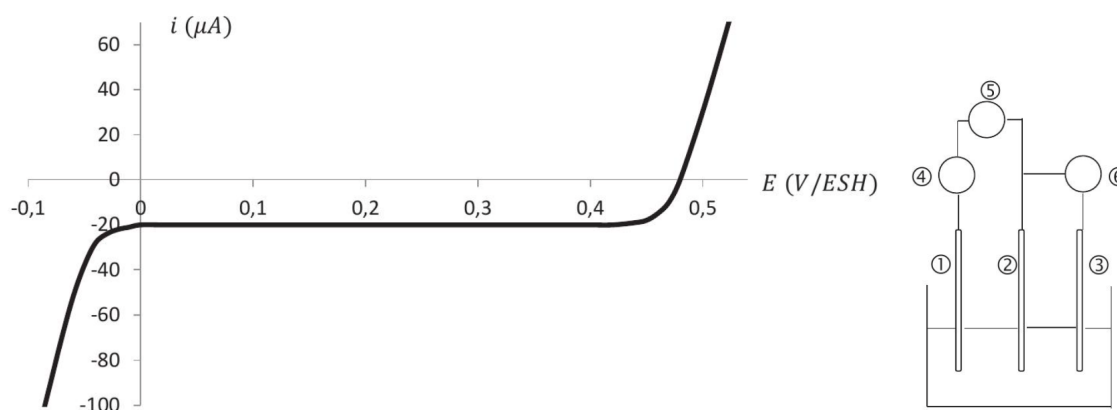
Exercice 5 - Dosage des ions cuivre dans une bouillie bordelaise

Extrait Banque PT 2016

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

On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel 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 $C_1 = 1,00 \text{ mol/L}$;
- du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$)(aq) à la concentration $C_2 = 1,00.10^{-2} \text{ mol/L}$.



1. Pour le montage à trois électrodes représenté ci-dessus, 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-potentiel. 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 $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ 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

- $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_3^- / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Dosage potentiométrique des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

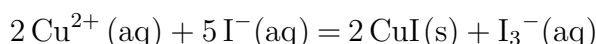
La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20 % de cuivre (pourcentage massique en 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 $V_{\text{firole}} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide sulfurique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) (aq).

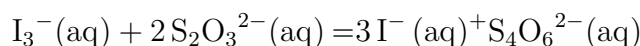
Étape 2 : on introduit dans un bécher

- ▷ 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 $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)(aq) de concentration $2,00 \text{ mol/L}$.

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 ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ selon la réaction d'équation

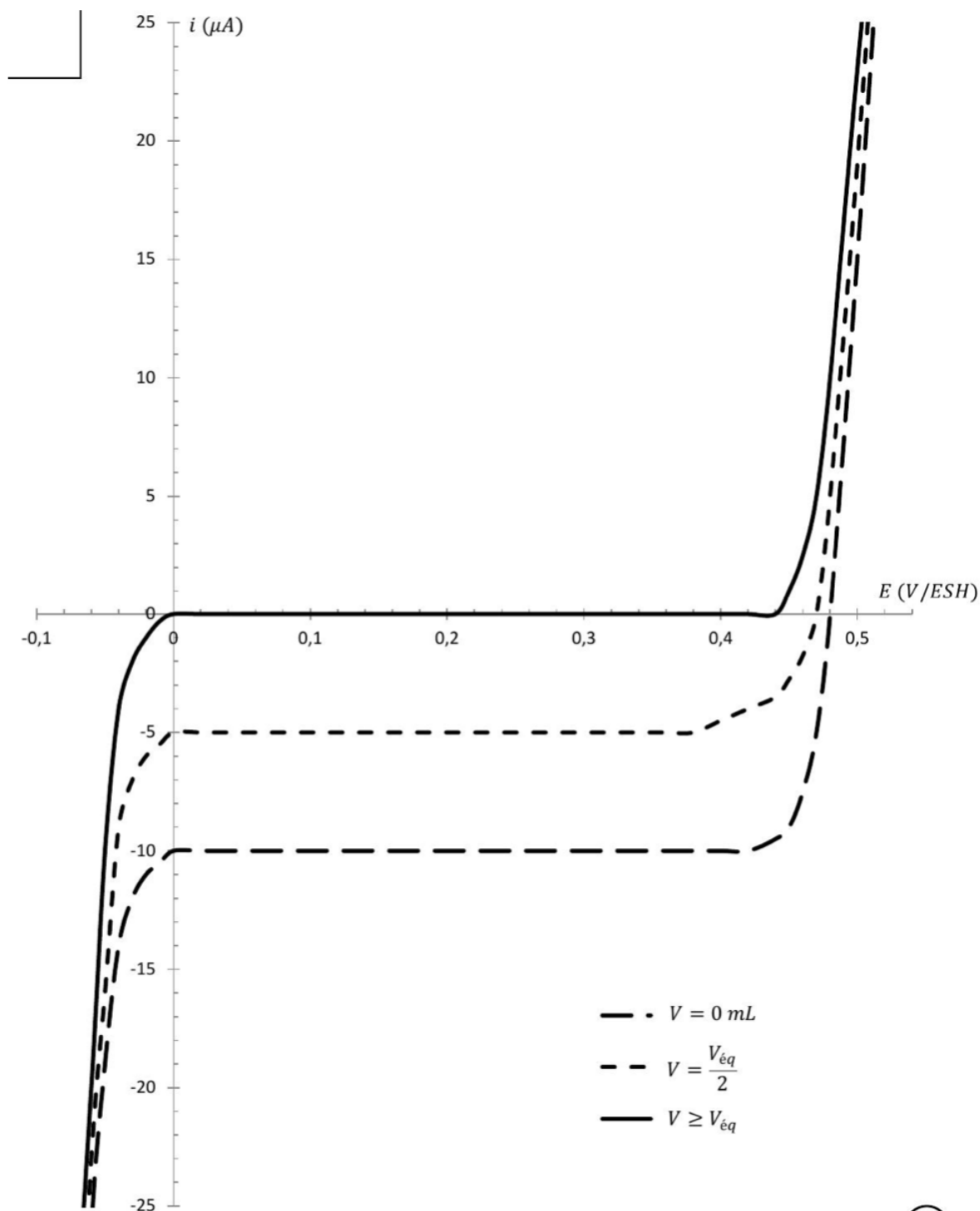


On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potentiel représentées page suivante, pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.

6. Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, 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 $\Delta E_{V < V_{eq}}$ et $\Delta E_{V > V_{eq}}$. Tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.
8. On obtient à partir de cette courbe un volume équivalent $V_{eq} = 10,0$ mL. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'étiquette.

Données : masse molaire du cuivre $M_{Cu} = 63,5$ g/mol ; $\frac{63,5}{15,9} \simeq 4,00$



(B)