

# TD C3 : ELECTROCHIMIE : APPROCHE QUALITATIVE DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

## Exercice 1 : Système rapide ou lent

Pour le couple  $H^+ / H_{2(g)}$ , pour une densité de courant  $j = 1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ , on donne les valeurs des surtensions cathodiques sur différentes électrodes :

Métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
$\eta_c$ (V)	- 0,01	- 0,10	- 0,40	- 0,50	- 0,75	- 1,40

Ces systèmes sont-ils rapides ou lents ?

## Exercice 2 : Allure qualitative de branches de réduction

Pour le couple  $H^+ / H_{2(g)}$ , pour une densité de courant  $j = 1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ , on donne les valeurs des surtensions cathodiques sur différentes électrodes :

Métal	Pt platiné	Zn
$\eta_c$ (V)	- 0,01	- 0,75

On rappelle par ailleurs que le potentiel standard du couple  $H^+ / H_{2(g)}$  vaut  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ .

Représenter l'allure des courbes  $j_c = f(E)$  pour les systèmes suivants :

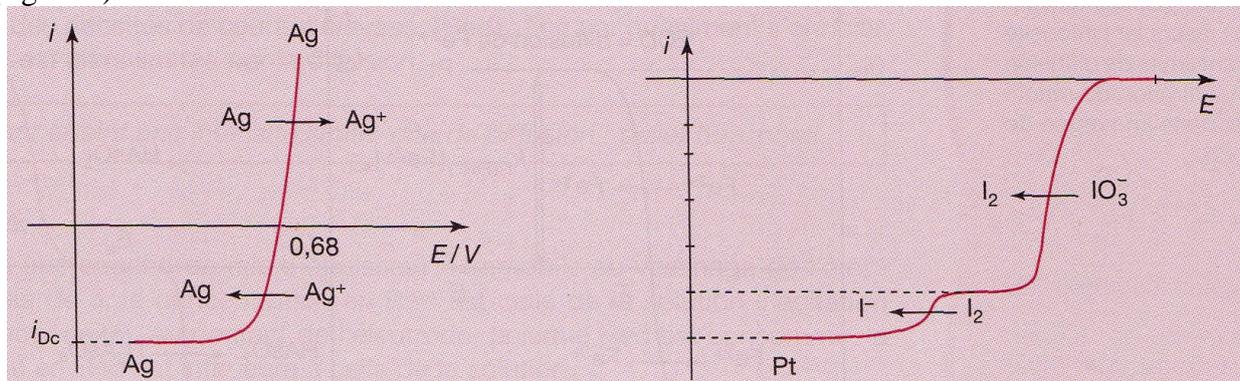
- 1) HCl à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; P ( $H_2$ ) = 1 bar sur électrode de platine platiné.
- 2) HCl à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ; P ( $H_2$ ) = 10 bar sur électrode de zinc.

On suppose les ions  $Cl^-$  inertes.

## Exercice 3 : Commentaire de courbes $i = f(E)$

On donne les courbes intensité – potentiel suivantes :

- courbe du système  $Ag^+ (C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) / Ag_{(s)}$  sur électrode d'argent (figure 1).
- courbe de réduction sur platine d'une solution d'iodate  $IO_3^-$  successivement en diiode  $I_2$  puis en iodure  $I^-$  (figure 2).



### 1) Commentaires sur la figure 1 :

- a) Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique pour le système  $Ag^+ / Ag$  ?
- b) Pour ce même système, vérifier numériquement la valeur du potentiel à l'équilibre. On donne  $E^\circ(Ag^+ / Ag) = 0,80 \text{ V}$ .
- c) Ce système est-il rapide ou lent ?

### 2) Commentaires sur la figure 2 :

On donne  $E^\circ(IO_3^- / I_2) = 1,19 \text{ V}$  et  $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,54 \text{ V}$ .

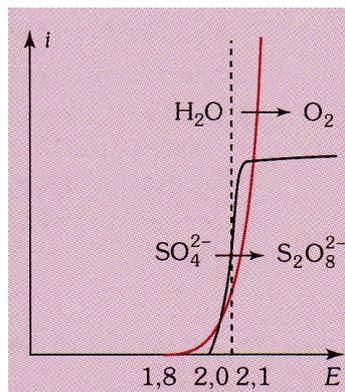
- a) Commenter la figure.
- b) Pourquoi observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différente ?
- c) Prévoir l'allure de la courbe d'oxydation d'une solution d'iodure sur platine.

### Exercice 4 : Courbes intensité – potentiel : oxydations anodiques

1) Dans certaines conditions, on peut préparer l'ion peroxydisulfate par oxydation de l'ion sulfate. Comment ?

Données :  $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = 2,0 \text{ V}$ .

2) Les courbes d'oxydation de l'eau et de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  ont l'allure ci-contre. On porte l'anode à un potentiel de 2,1 V. Prévoir les réactions anodiques et comparer leur vitesse.



### Exercice 5 : Etude du système $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ , $\text{H}^+_{(\text{aq})}$

La solution électrolytique contient du sulfate d'étain (II)  $\text{Sn}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$  à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  et une solution d'acide sulfurique de  $\text{pH} = 3$ .

Donner l'allure de la courbe courant – potentiel obtenue avec une cathode en plomb et une anode en aluminium à l'aide des données suivantes :

- Les ions sulfates sont électro-inertes.
- Potentiels standard à 298 K :

Couple redox	$\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} / \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$
$E^\circ$ en V	0,00	- 0,14	0,005	1,23

- Surtensions cinétiques :

Sur l'électrode de plomb :  $\eta_c(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = - 1,00 \text{ V}$ .

Sur l'électrode d'aluminium :  $\eta_a(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}) = + 0,70 \text{ V}$ .

Les autres couples sont rapides sur les deux électrodes.

### Exercice 6 : Etude de courbes intensité – potentiel

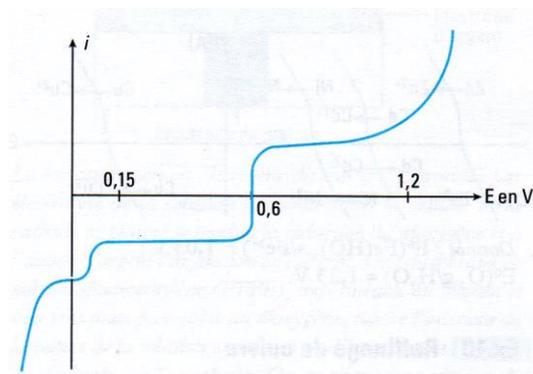
Les couples  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-$  sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.

Les couples  $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$  et  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

1) Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  et  $\text{Sn}^{4+}$  (en concentrations comparables), l'allure de la courbe  $i = f(E)$  est donnée ci-contre.

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

Données : potentiels redox standard à  $25^\circ \text{C}$  :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$  (en milieu HCl) ;  $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .



2) Donner l'allure de la courbe  $i = f(E)$  lorsque la solution aqueuse (à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  (les concentrations des espèces  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  sont comparables).

3) Même question si la solution (à  $\text{pH} = 0$ ) contient :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{Sn}^{4+}$  (les concentrations des espèces  $\text{I}^-$  et  $\text{Sn}^{4+}$  sont comparables).