



Intensité-potentiel

Applications directes du cours :

Les systèmes proposés **sont rapides** et on ne tient pas compte des couples de l'eau.

L'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène.

1) Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour :

1-a) Une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = 0,77 \text{ V / ESH}$).

1-b) Une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. ($E_{Cu^{2+}/Cu}^{\ominus} = 0,34 \text{ V / ESH}$).

2) La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut, dans ces conditions, $0,50 \text{ V}$ et celle pour la réduction de l'eau $0,20 \text{ V}$.

2-a) Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution **aqueuse désaérée** de $pH = 5,0$.

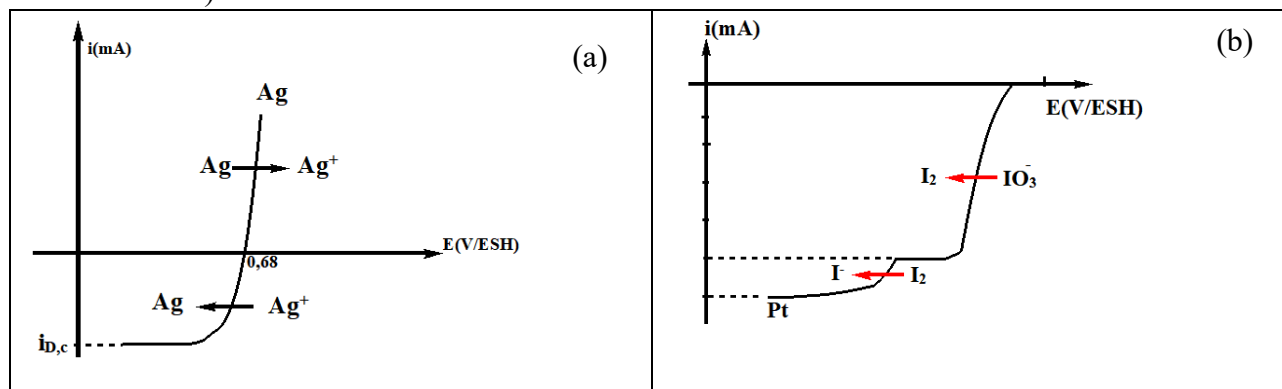
2-b) Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra $0,10 \text{ V}$ de surtension pour la réduction de O_2) ?

Ex1. Paliers de diffusion

On donne les courbes intensité-potentiel relatives aux systèmes suivants :

(a) solution de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ / électrode d'argent

(b) solution d'iodate de sodium Na^+ , IO_3^- à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ / électrode de platine (courbe obtenue en faisant décroître très lentement le potentiel de l'électrode de travail à partir de sa valeur maximale).



1) Les systèmes électrochimiques (a) et (b) sont-ils rapides ou lents ?

2) Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique pour le système (a) ?

3) Pour quelle raison observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différente pour le système (b) ?

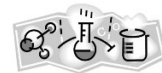
4) Prévoir l'allure de la courbe i - E de réduction d'un mélange d'ions (Fe^{2+} et Ag^+) en solution aqueuse de concentrations respectives C_0 et $2 \times C_0$ sur électrode de platine.

On considérera que **les coefficients de diffusion des diverses entités sont très voisins**, et que tous les couples **sont rapides** sur électrode de platine.

Données :

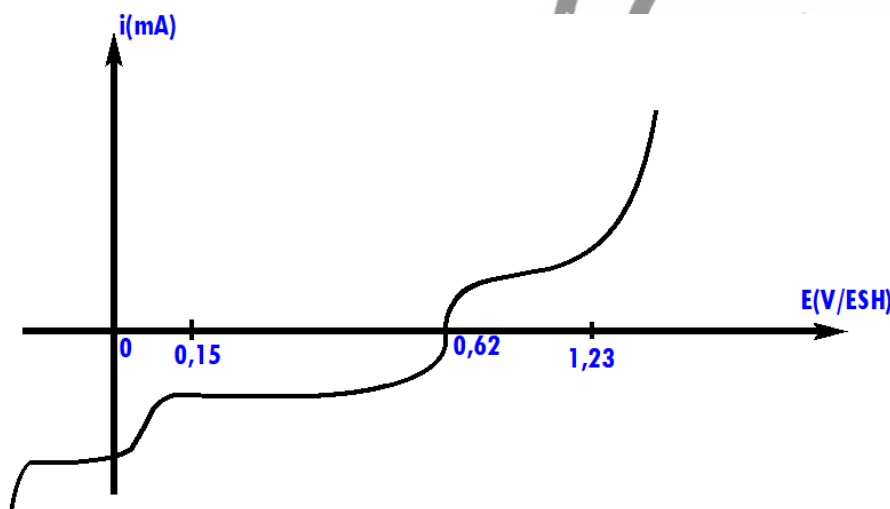
$$E^{\ominus}(Ag^+/Ag_{(sd)}) = 0,80 \text{ V / ESH}$$

$$E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe_{(sd)}) = -0,44 \text{ V / ESH}$$



Ex2. Additivité des courants faradiques

Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à pH=0) contient comme entités électroactives : H^+ , $I_2(aq)$, Sn^{4+} et I^- (en concentrations comparables), l'allure de la courbe courant potentiel est donnée ci-dessous :



- 1) Interpréter l'allure de la courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.
- 2) Donner l'allure de la courbe courant-potential pour une solution aqueuse acidifiée à pH = 1 contenant comme entités électroactives : H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- (les concentrations des entités Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- sont comparables).

On donne :

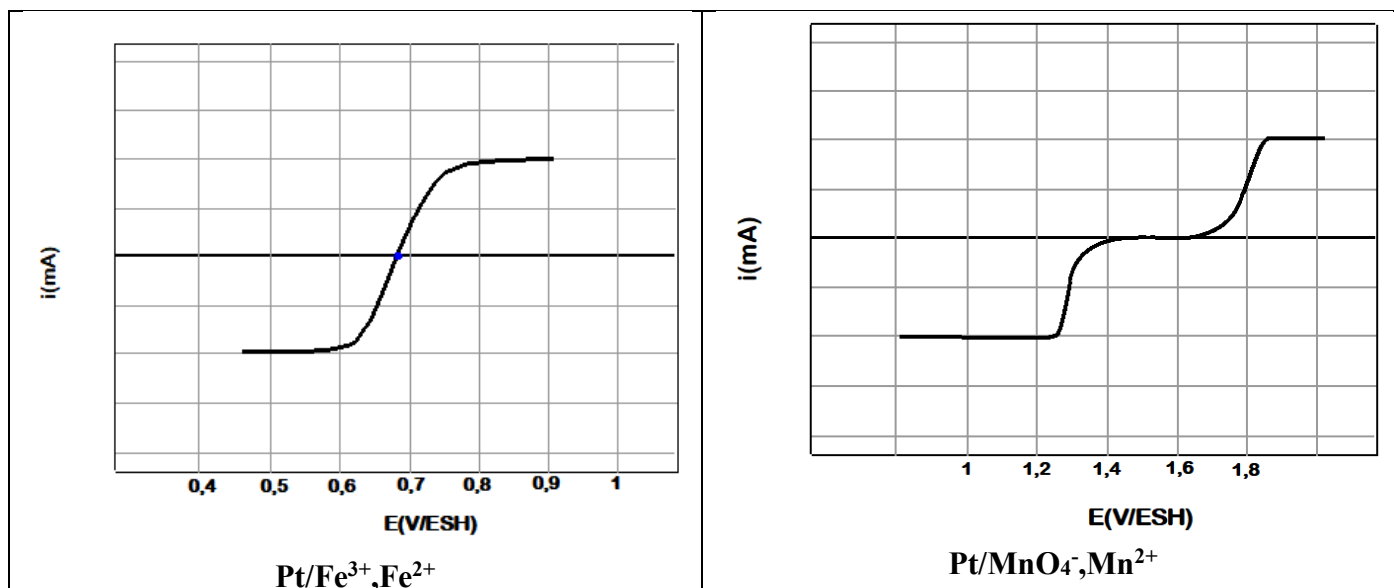
Potentiels redox standard à pH = 0 et à 25°C

$$E^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V} / ESH ; \quad E^\ominus(I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V} / ESH ; \quad E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V} / ESH \quad \text{et} \\ E^\ominus(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V} / ESH$$

Ex3. Lecture et prévision de courbes

On compare les courbes intensité-potential des systèmes $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique sur électrode de platine.

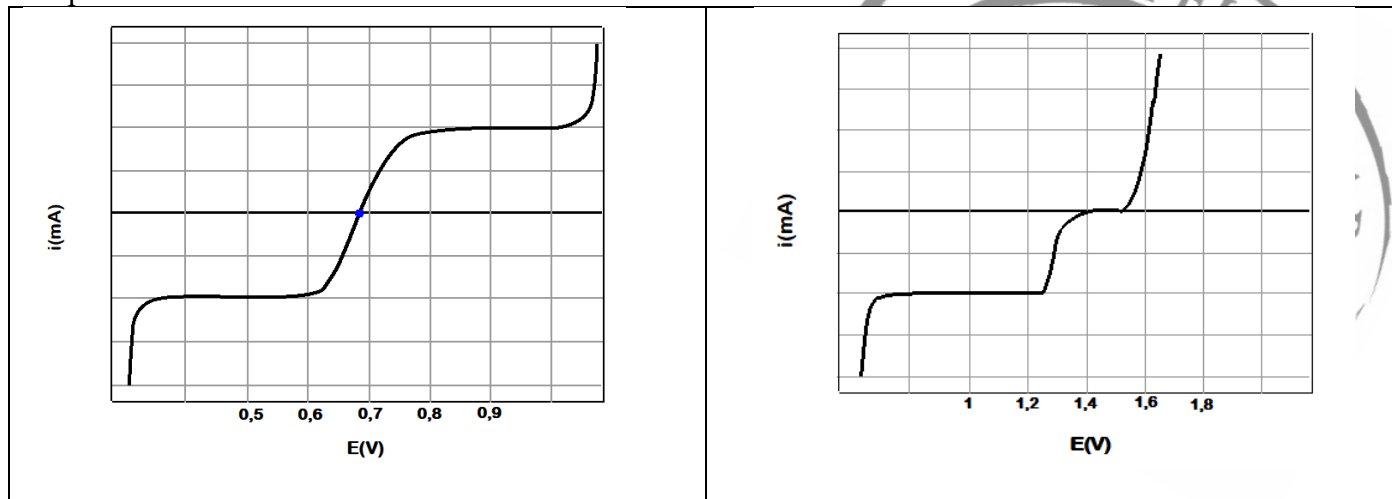
Les courbes simulées à pH = 0 (en absence du rôle de l'eau solvant) sont données en figures ci-dessous.



- 1) Interpréter les diverses parties de ces courbes en notant les différences.



2) On complète l'étude précédente en tenant compte désormais de la limitation par solvant (figures ci-dessous). Interpréter ces courbes en notant les différences.



3) on étudie désormais le système constitué par une électrode de cuivre au contact d'une solution d'ions Cu^{2+} (CuSO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Donner l'allure de la courbe $i=f(E)$ en justifiant ses caractéristiques.

Ex4. Étude cinétique des transformations électrochimiques spontanées

Les calculs des grandeurs thermodynamiques seront effectués pour une concentration du soluté de $1 \mu \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Une tôle en acier¹ zingué (acier recouvert d'une couche de zinc) est plongée dans une solution aqueuse à pH = 6 désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

a- Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b- La transformation envisagée est-elle thermodynamiquement possible ?

c- En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce résultat.

d- Dans quel domaine de potentiel se situe le potentiel de la tôle mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène ?

2) Une tôle en acier zingué ayant été accidentellement rayée, l'acier est mis à nu au fond de la rayure. La tôle est plongée dans une solution aqueuse à pH = 6 désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

a- Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de produire à la surface de la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b- Donner sur un même graphe l'allure des courbes intensité-potential correspondant aux différentes transformations électrochimiques.

c- Montrer comment la présence du zinc évite l'oxydation du fer.

Données :

Les potentiels standard d'oxydoréduction des couples oxydoréducteurs sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène à $T = 298 \text{ K}$ et $\text{pH} = 0$.

couples	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	Zn^{2+}/Zn	Fe^{2+}/Fe
$E^\ominus (V / \text{ESH})$	0	1,23	-0,76	-0,44

- Constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$ à 298 K .
- Produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{sd})$: $\text{p}K_s = 16$ à 298 K .
- Surtensions cathodique a courant nul : $\eta_{\text{c,Zn}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,75 \text{ V}$; $\eta_{\text{c,Fe}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,25 \text{ V}$;

¹ L'acier est un alliage métallique constitué essentiellement de fer.



Ex5. Étude de fonctionnement d'une pile

On considère une pile constituée :

- Compartiment (1) : d'une électrode de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à 1 mol.L^{-1} .
 - Compartiment (2) : d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à 1 mol.L^{-1} .
- (Les systèmes sont rapides ; $(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0,76 \text{ V} / \text{ESH}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0,34 \text{ V} / \text{ESH}$) .

Lorsque la pile ne débite pas de courant : les électrodes sont connectées à un voltmètre

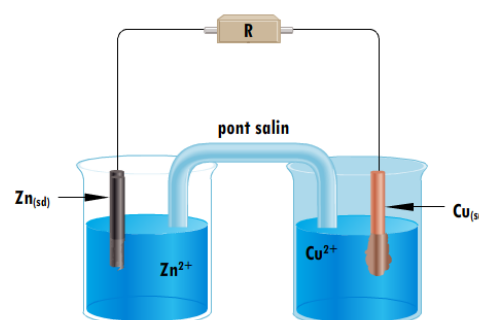
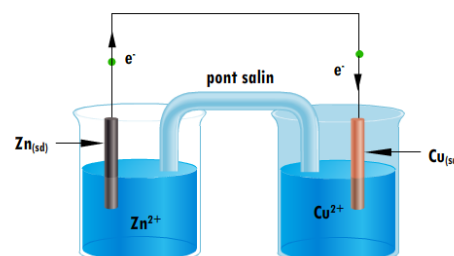
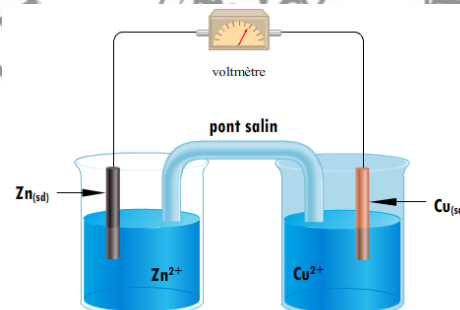
- 1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacun des conducteurs métalliques.
- 2) Déterminer la force électromotrice de cette pile.
- 3) Écrire l'équation de réaction de fonctionnement de la pile et calculer son enthalpie libre standard de réaction.
- 4) Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.
- 5) Repérer sur la courbe la différence de potentiel développée par cette pile.

Lorsque les deux électrodes sont en court-circuit²,

- 6) Quelle est l'intensité maximale du courant i_{Max} qui peut être débitée.

Lorsque la pile débite un courant : les électrodes sont connectées à une résistance

- 7) Donner les polarités de la pile et une écriture de la chaîne électrochimique de cette dernière.
- 8) Comment détermine-t-on le point de fonctionnement de cette pile
- 9) Comment évolue les courbes $I = f(E)$ au fur et à mesure la pile débite du courant. Justifier la réponse.
- 10) Pourquoi les piles s'usent-elles ?
- 11) Discuter la force électromotrice avec et sans débit de courant. Justifier l'origine de la perte de signal électrique.



² En cas de court-circuit, $R=0$ et donc $U=0$ alors $E_1=E_2$ est appelée potentiel mixte.