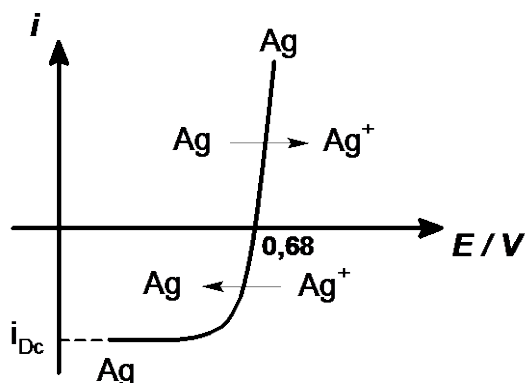


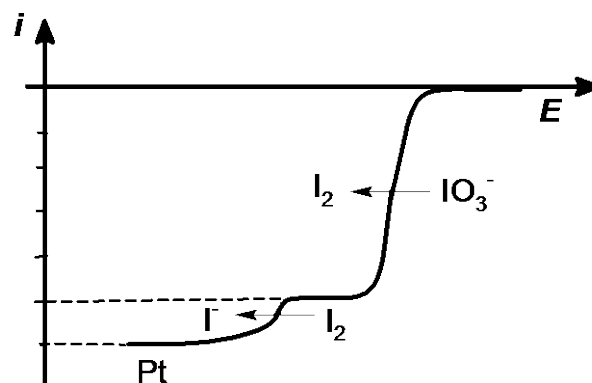
I.P.E.I.El Manar	Travaux dirigés Partie 1 Courbes intensité potentiel	A.U. 2019/2020
------------------	---	----------------

Exercice 1

On donne les courbes intensité-potentiel suivantes :



Système $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ sur électrode d'argent, pour une concentration en ions Ag^+ égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,8 \text{ V}$



Réduction sur platine d'une solution d'iodate IO_3^- successivement en diiode I_2 puis en iodeure I^- .

Système Ag^+/Ag

1. Le système $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ sur électrode d'argent est-il rapide ou lent ?
2. Pourquoi la courbe $i=f(E)$ coupe-t-elle l'axe des abscisses pour $E=0,68 \text{ V}$?
3. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique ?

Système $\text{IO}_3^-/\text{I}_2/\text{I}^-$

4. Écrire les demi-équations rédox associés aux couples IO_3^-/I_2 et I_2/I^- .
5. Pourquoi observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différente ?
6. Prévoir l'allure de la courbe d'oxydation d'une solution d'ions iodure sur électrode de platine.

Exercice 2

1. Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour :
 - a/ Une électrode de platine plongée dans un mélange tel que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$).
 - b/ Une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$).
2. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de $\text{pH}=5$. La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut dans ces conditions $0,50 \text{ V}$ et pour la réduction de l'eau $0,20 \text{ V}$.
3. Comment se modifie la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra $0,10 \text{ V}$ de surtension pour la réduction de O_2) ?

Exercice 3

Le système Ag^+/Ag est rapide. Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes intensité-potentiel suivantes (on ne tiendra pas compte des couples de l'eau) :

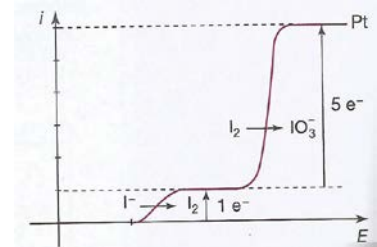
1. une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{pKs}_{\text{AgCl}} = 10$) qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
4. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{pKs}_{\text{AgCl}} = 10$) qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne : ($E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$).

Corrigé

Exercice 1

1. Le système $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ est rapide (pas de palier de surtension).
2. $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- = \text{Ag}$ $E = E^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,06 \log(10^{-2}) = 0,68\text{V}$
3. Le courant cathodique est limité par la diffusion de Ag^+ mais le courant anodique ne peut être limité car le réducteur Ag est l'électrode elle-même.
4. $\text{IO}_3^- + 5\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\frac{1}{2}\text{I}_2 + 1\text{e}^- = \text{I}^-$
5. Comme dans les deux cas, la vitesse est limitée par la diffusion de IO_3^- , la différence de hauteur est due au nombre d'électrons échangés, cinq pour la première vague et un pour la seconde d'où les rapports de hauteur (exactement 5/1).
6. La courbe d'oxydation présente deux vagues successives. Désormais c'est la première vague qui sera de hauteur cinq fois plus faible que la seconde. La vitesse est limitée par la diffusion de I^- à l'anode.



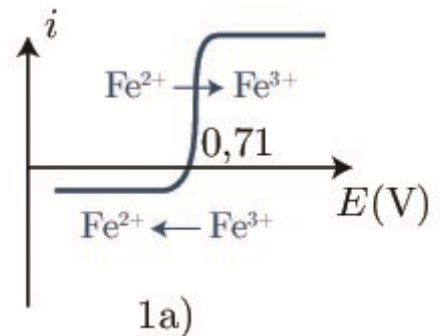
Exercice 2

1.a/ $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ donc

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,01}{0,1} = 0,71\text{V}$$

Puisque l'oxydant et le réducteur sont des espèces en solution, on aura deux paliers de diffusion et le courant limite pour l'ion Fe^{3+} sera dix fois plus faible que celui de Fe^{2+} (le courant de diffusion est proportionnel à la concentration).

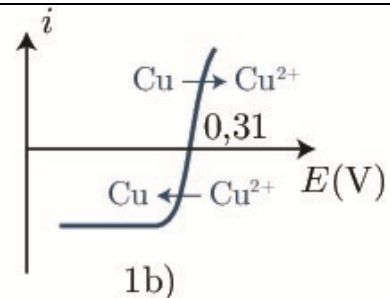


1.b/ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ donc

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 \log 0,1 = 0,31\text{V}$$

Il y a un palier de diffusion pour la courbe de réduction mais pour l'oxydation l'électrode étant le réactif.



2. $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log[\text{H}^+]^4$$

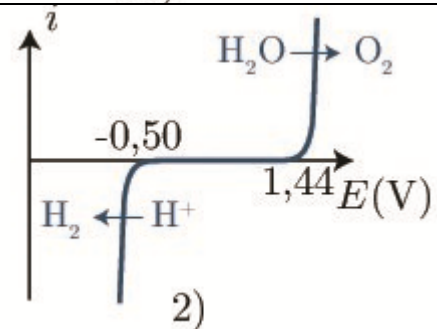
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$$

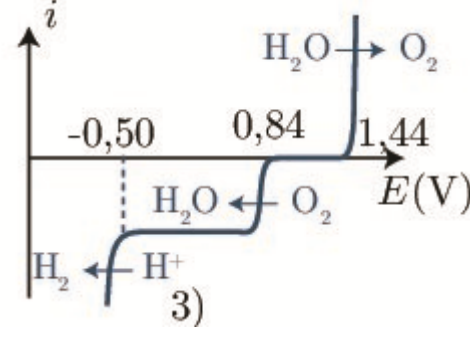
$$\text{À pH}=5 \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \times 5 = 0,94\text{V}$$

En tenant compte de la surtension de 0,50V pour l'oxydation de l'eau $E_{\text{ox}} = 0,94 + 0,50 = 1,44\text{V}$

(la surtension est comptée positive car il s'agit d'une oxydation)

(puisque la solution est désaérée, on ne tient pas compte de la réduction du dioxygène dissous)



$2H^+ + 2e^- = H_2$ $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^2$ $E_{H^+/H_2} = -0,06 \times pH$ À pH=5 $E_{H^+/H_2} = -0,06 \times 5 = -0,3V$ En tenant compte de la surtension de 0,20V pour la réduction de l'eau $E_{red} = -0,30 - 0,20 = -0,50V$ (la surtension est comptée négative car il s'agit d'une réduction) Remarque : pas de palier de diffusion (réactif = solvant)	
3. En présence de dioxygène il faut tenir compte de la réduction de O_2. Avec une surtension de 0,10V pour la réduction de O_2 $E_{red} = 0,94 - 0,10 = 0,84V$. On fait sommer les deux courbes sachant que la réduction de dioxygène présente un palier de diffusion.	

Exercice 3

1. Pour le couple $Ag^+ + e^- = Ag(s)$, la loi de Nernst donne $E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log([Ag^+])$

Le système est rapide, la courbe $i = f(E)$ coupe l'axe des abscisses avec une pente importante pour $E = 0,80 + 0,06 \log(0,10) = 0,74V$ et présente un palier de diffusion pour la réduction de Ag^+ .

2. Si la concentration en Ag^+ est deux fois plus importante, le potentiel de Nernst augmente légèrement : $E = 0,80 + 0,06 \log(0,20) = 0,76V$. La principale différence intervient au niveau du palier de diffusion ; l'intensité y est deux fois plus importante que précédemment. La courbe est représentée en pointillé sur le graphique.

3. En présence d'ions chlorure, le couple rédox s'écrit :

$AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$. On peut toujours écrire la loi de Nernst sous la forme :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log([Ag^+]) = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right)$$

On obtient ici $E = 0,80 + 0,06 \log\left(\frac{10^{-10}}{0,1}\right) = 0,26V$. Cette fois, on observe un palier sur la courbe d'oxydation de Ag : la réaction, dans le sens de l'oxydation, est limitée par la diffusion des ions chlorure.

4. Si la concentration en Cl^- est deux fois plus importante, le potentiel de Nernst diminue légèrement : $E = 0,80 + 0,06 \log\left(\frac{10^{-10}}{0,2}\right) = 0,24V$. La principale différence intervient, là encore, au niveau du palier de diffusion ; l'intensité y est deux fois plus importante que précédemment. La courbe est représentée en pointillé sur le graphique.

