

Table des matières

22	Cinétique électrochimique	2
22.1	Exercices d'application	2
22.1.1	Équations de réaction d'oxydo-réduction	2
22.1.2	Calcul de charge transférée	2
22.1.3	Lecture de diagrammes $i - E$	2
22.2	Problèmes	3
22.2.1	Électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre	3

22 Cinétique électrochimique

22.1 Exercices d'application

22.1.1 Équations de réaction d'oxydo-réduction

- Écrire les demi équations électroniques des couples suivants :
 - $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, de potentiel standard $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$,
 - $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, de potentiel standard $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$,
 - I_2 / I^- , de potentiel standard $E_1^\circ = 0,54 \text{ V}$,
- En déduire toutes les réactions spontanées possibles et leur constante d'équilibre. Quelle est la réaction prépondérante ?

22.1.2 Calcul de charge transférée

On réalise une pile avec les couples d'oxydo-réduction $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ de potentiels standard donnés et des électrodes en zinc et cuivre solide. La concentration des espèces ioniques en solution aqueuse est de $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le volume de chaque demi-pile est de $V = 1,0 \text{ L}$.

- Établir l'équation de réaction de fonctionnement spontané de la pile.
- En déduire le réactif limitant, ainsi que la quantité de charges échangées entre les deux demi-piles.
- La pile débite un courant $i = 10 \text{ mA}$, quelle sera sa durée maximale de fonctionnement ?

Données à 298 K :

- $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$,
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

22.1.3 Lecture de diagrammes $i - E$

On donne les courbes intensité-potentiel suivantes :

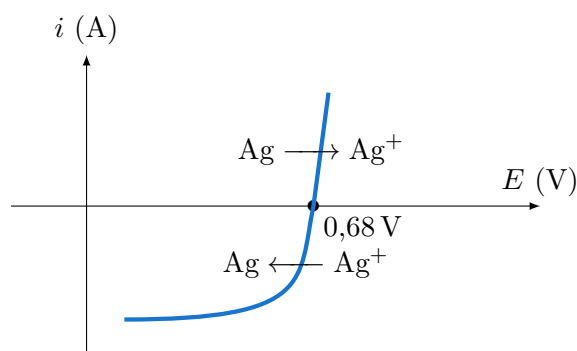


Diagramme N°1 avec électrode d'argent

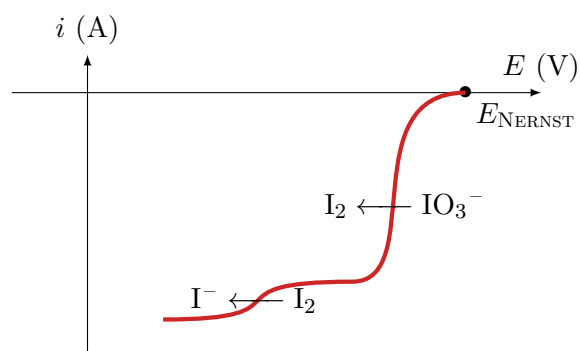


Diagramme N°2 avec électrode de platine

- Le système Ag^+ / Ag est-il rapide ou lent ?
- Même question pour le diagramme N°2.
- Le potentiel standard du couple Ag^+ / Ag est $E^\circ = 0,8 \text{ V}$. Déduire du diagramme N°1, la concentration en ions Ag^+ présents dans la demi-pile.

4. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique sur le diagramme N°1 ?
5. Écrire les demi-équations électroniques des couples $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ et I_2 / I^- . Justifier alors l'allure du diagramme N°2.

22.2 Problèmes

22.2.1 Électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ entre électrodes de graphite plongées dans un bécher de $V = 100 \text{ mL}$.

On donne les potentiels standards et sur-tensions suivantes :

- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, pas de surtension.
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, et $\eta_a = +0,77 \text{ V}$.
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$, et $\eta_c = -0,2 \text{ V}$.

1. Tracer l'allure des diagrammes intensité-potential des espèces électroactives.
2. Le simplifier en tenant compte des espèces réellement présentes dans la solution.
3. On augmente progressivement la tension entre les bornes des électrodes. Quelle est la première réaction d'électrolyse qui apparaît ?
4. L'électrolyse est effectuée sous un courant $I = 2,0 \text{ A}$. Quelle est la durée de l'électrolyse ?
5. Quelle est la nouvelle réaction d'électrolyse lorsque le dépôt de cuivre est terminé ?