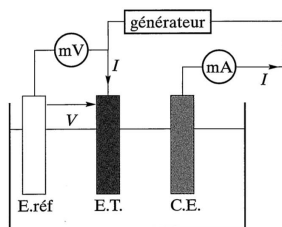


Corr. 1 Tracé d'une courbe $I = f(V)$

1. Montage à trois électrodes :



L'électrode de travail (E.T.) est en platine (couple avec Red et Ox en solution, i.e. de troisième espèce). Elle peut être une anode (oxydation) ou une cathode (réduction).

La contre-électrode (C.E.) ou électrode auxiliaire est également en platine. Elle permet la circulation du courant électrique (on ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent).

L'électrode de référence (E. réf) est une électrode au calomel saturé. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

Un générateur permet d'imposer une ddp ($V_{tr} - V_{C.E.}$) continue et stable, entre les électrodes C.E. et E.T.

2.a. Sur l'électrode de platine, le couple étudié est **rapide**, car au voisinage du point où $I = 0$, I varie rapidement avec V .

2.b. Le potentiel pour lequel $I = 0$ est le potentiel d'équilibre du couple donné par la loi de Nernst. Puisque $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $E_{ESH} = E^0 = 0,35 \text{ V}$. Or

$$E_{ECS} = E_{ESH} - E_{ECS/ESH} = 0,35 - 0,25 = 0,10 \text{ V},$$

qui est bien la valeur lue sur le graphique.

2.c. Quand E.T. est anode, $I > 0$ et la réaction d'oxydation est $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$.

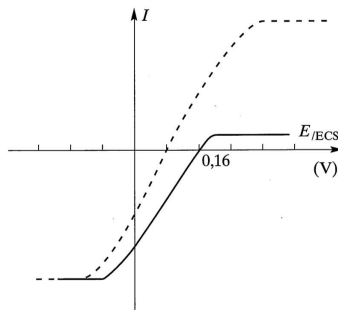
Quand E.T. est cathode, $I < 0$ et la réaction de réduction est $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2.d. I est proportionnelle à la vitesse de la réaction électrochimique. Sur un palier, la réaction continue à se dérouler ($I \neq 0$), mais sa vitesse est devenue indépendante du potentiel auquel est portée l'électrode. La cinétique est alors contrôlée par le transfert de masse du réactif, i.e. par le phénomène de **diffusion des réactifs** dans la couche limite au contact de l'électrode.

3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ donc la formule de Nernst donne $E_{eq} = 0,35 + 0,06 = 0,41 \text{ V}$, donc

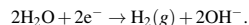
$$\text{pour } I = 0, V_{ECS} = 0,16 \text{ V}$$

Pour des conditions données (agitation, ...), la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en réactif. La concentration en oxydant $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est la même que pour la première expérience : le courant limite du palier de réduction est donc aussi le même. La concentration en réducteur $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a quant à elle été divisée par 10 par rapport à la première expérience : le courant limite du palier d'oxydation est donc lui aussi divisé par 10.



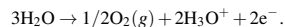
4. **Interprétation qualitative** Les nouvelles vagues de courant mettent en évidence de nouvelles réactions électrochimiques qui se déroulent parallèlement aux réactions précédentes :

- quand $V_{tr} - V_{ref}$ atteint $-0,95 \text{ V}$ environ, on observe la réduction de l'eau selon



Les bulles de gaz qui apparaissent sur l'électrode de travail sont constituées de dihydrogène.

- quand la d.d.p. atteint $1,6 \text{ V}$ environ, on observe l'oxydation de l'eau selon



Les bulles de gaz qui apparaissent sur l'électrode de travail sont constituées de dioxygène.

Interprétation quantitative

Pour $V_{tr} - V_{ref} = -0,95 \text{ V}$, $E_{ESH} = -0,70 \text{ V}$. Pour une solution de pH voisin de 6, le potentiel de réduction de l'eau ($-0,06\text{pH}$ pour $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) est voisin de $-0,36 \text{ V}$, donc la réduction envisagée est thermodynamiquement possible. La différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel expérimental correspond à la surtension cathodique $\eta_{c,0} \approx -0,34 \text{ V}$. Pour $V_{tr} - V_{ref} = 1,6 \text{ V}$, $E_{ESH} = 1,85 \text{ V}$. Pour une solution de pH voisin de 6, le potentiel de réduction de l'eau ($1,23 - 0,06\text{pH}$ pour $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$) est voisin de $0,87 \text{ V}$, donc l'oxydation envisagée est thermodynamiquement possible. La différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel expérimental correspond à la surtension anodique $\eta_{a,0} \approx 0,98 \text{ V}$. Remarque : quelle que soit l'électrode, la surtension d'oxydation de l'eau est importante.

Je vous laisse tracer l'allure de la courbe intensité potentiel pour cette question.

Remarque : les valeurs des surtensions à vide ont l'air de montrer qu'en fait, l'électrode de travail n'est pas en platine !

Corr. 2 Courbe $I = f(V)$ pour le couple Ag^+/Ag en milieu bromure

1. **Courbe (a)**

- Pour $E_{ECS} > 0,4 \text{ V}$, $I > 0$: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$.
- Pour $E_{ECS} < 0,4 \text{ V}$, $I < 0$. Pour $-0,3 \text{ V} < E_{ECS} < 0,4 \text{ V}$, la seule réaction est $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$. Au dessous de $0,3 \text{ V}$, la réaction est limitée par la diffusion des ions Ag^+ , d'où le palier observé. Pour $E_{ECS} < -0,3 \text{ V}$, la croissance de l'intensité (en valeur absolue) montre qu'une nouvelle réduction se déroule. Compte tenu des espèces présentes, ce ne peut être que celle des ions H_3O^+ , selon $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$.

Courbe (b)

- Pour $E_{ECS} > -0,05 \text{ V}$, $I > 0$. Pour $-0,05 \text{ V} < E_{ECS} < 0,45 \text{ V}$, la seule oxydation est $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + e^-$. Au-dessus de $0,05 \text{ V}$, la vitesse d'oxydation du métal argent en

bromure d'argent est limitée par la diffusion des ions Br^- , ce qui correspond au palier observé.

- Pour $E_{ECS} > 0,45 \text{ V}$, la croissance de l'intensité montre qu'une nouvelle oxydation se déroule ; compte tenu de la valeur du potentiel, ce ne peut être que celle du métal d'argent en cation. On assiste donc à deux oxydations parallèles : $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + e^-$ et $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$.
- Pour $-0,4 \text{ V} < E_{ECS} < -0,05 \text{ V}$: pas de réaction.
- Pour $E_{ECS} < -0,4 \text{ V}$, la croissance de l'intensité (en valeur absolue) montre qu'une réduction peut se dérouler. Compte tenu des espèces présentes, ce ne peut être que celle des ions H_3O^+ : $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. **Courbe (a)**

- $E_{eq}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] :$

$$E_{eq}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 + 0,06 \log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 0,64 \text{ V}$$

On lit sur le diagramme que l'oxydation de l'électrode d'argent commence pour $E_{ECS} = 0,40 \text{ V}$. La valeur correspondante par rapport à une ESH se calcule par $E_{ESH} = E_{ECS} + E_{ECS/ESH}$ soit ici $E_{ESH} = 0,645 \text{ V}$ en accord avec le calcul ci-dessus.

- L'acide perchlorique est un acide fort ; il est totalement dissocié, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 1$. Si on admet que le dégagement de dihydrogène apparaît pour une pression $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, le potentiel d'équilibre du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est donc

$$E_{eq}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,06\text{pH} = -0,06 \text{ V}$$

Le dégagement de H_2 apparaît pour $E_{ECS} = -0,3 \text{ V}$, soit $E_{ESH} = -0,05 \text{ V}$, ce qui à nouveau en accord avec le calcul.

Courbe (b)

Il faut d'abord calculer le potentiel standard du couple AgBr/Ag :

$$E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06\text{p}K_s = 0,062 \text{ V}$$

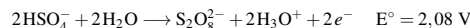
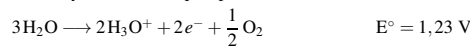
On en déduit le potentiel d'équilibre :

$$E_{eq}(\text{AgBr}/\text{Ag}) = E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) - 0,06 \log[\text{Br}^-] = 0,22 \text{ V}$$

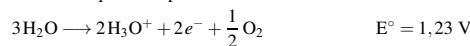
On lit sur le diagramme que l'oxydation de l'électrode d'argent commence pour $E_{ECS} \approx -0,05 \text{ V}$. La valeur correspondante par rapport à une ESH est $E_{ESH} \approx 0,24 \text{ V}$, ce qui est en accord avec la valeur calculée.

Corr. 3 Réactions concurrentes

1.a. Dans la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 fort !), deux oxydations anodiques peuvent avoir lieu :



1.b. Dans la solution d'acide chlorhydrique, deux oxydations anodiques sont possibles :



Dans les deux cas, l'oxydation de l'eau est, du seul point de vue thermodynamique, la plus facile à réaliser (potentiel le plus bas a priori).

2.a. Dans la solution d'acide sulfurique, et pour les conditions de V et j utilisées, seule se produit l'oxydation de l'eau (le E^0 pour le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ est trop élevé). On lit alors, pour « $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ »,

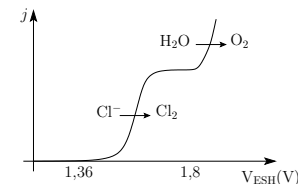
$$\eta_{0a} \approx 0,6 \text{ V}$$

2.b. Dans la solution d'acide chlorhydrique, les deux oxydations peuvent se dérouler mais, d'après les résultats de la question précédente, le courant obtenu à partir de $1,45 \text{ V}$ ne peut être dû qu'à l'oxydation des ions chlorure. Ainsi, pour « $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$ »,

$$\eta_{0a} \approx 0,1 \text{ V}$$

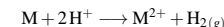
Attention, dans tous les cas, η_a augmente lorsque I augmente. Par contre, si le transfert de matière est le processus limitant, alors I devient indépendante de η_a (palier de diffusion visible pour la courbe *b*) de « $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$ » au-dessus de $1,7 \text{ V}$ environ). Ce palier de diffusion est impossible pour l'oxydation du **solvant** car il ne peut être mis en défaut près d'une électrode (courbe *a*).

3. Sur une électrode donnée (surface S fixée), I est la somme des courants et il en est de même pour j . On en déduit le tracé demandé.



Corr. 4 Prédiction d'une attaque

La réaction d'oxydation d'un métal par un acide a pour équation-bilan



Pour qu'elle soit thermodynamiquement possible et **cinétiquement probable**, on doit avoir

$$E(\text{M}^{2+}/\text{M}) < \underbrace{E(\text{H}^+/\text{H}_2)}_{-0,06\text{pH}=0 \text{ V}} + \eta_c$$

Or pour le couple $\text{M}^{2+} + 2e^- = \text{M}$,

$$E(\text{M}^{2+}/\text{M}) = E^0(\text{M}^{2+}/\text{M}) + 0,03 \log \frac{[\text{M}^{2+}]}{c^0}$$

Le critère d'attaque dépend du choix de $[\text{M}^{2+}]$ à partir de laquelle on considère l'attaque effective. **Ce choix est libre** et on prend ici le critère $[\text{M}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (choix habituel pour l'étude de la corrosion). On trouve alors les valeurs

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,31 \text{ V} > \eta_c = -0,48 \text{ V},$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,62 \text{ V} < \eta_c = -0,40 \text{ V} \text{ et}$$

$$E(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,02 \text{ V} > \eta_c = -0,08 \text{ V}.$$

Conclusion avec ce critère : seul le fer est attaqué en solution acide de pH nul.

Remarque : Attention, on n'a pas considéré le contre-ion de H^+ apporté par l'acide et qui peut aussi intervenir s'il a des propriétés oxydantes suffisantes (exemple classique de l'acide nitrique sur le cuivre, attaqué à cause du couple NO_3^-/NO).

Si on met un fil de platine en contact avec un morceau de plomb dans une solution acide à $\text{pH} = 0$, on peut avoir oxydation du plomb $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$ et réduction de l'eau $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ car cette dernière peut se faire au contact du fil de platine (les électrons circulent alors du plomb vers le platine), i.e. le plomb est attaqué par la solution d'acide !