

T.D. χ_6 : Courbes intensité-potentiel

Exercice 1 Tracé d'une courbe $I = f(V)$

- On souhaite tracer la courbe $I(V)$ pour le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; on utilise un montage à trois électrodes : faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées.
 - On introduit dans la cellule, 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. On enregistre la courbe ci-contre, les potentiels étant mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé.
 - Sur l'électrode utilisée, le couple étudié est-il rapide ou lent ? Justifier la réponse à partir des résultats expérimentaux.
 - Calculer le potentiel pour lequel $I = 0$. Vérifier la compatibilité avec l'expérience.
 - Indiquer les réactions électrochimiques correspondant aux différentes parties de la courbe $I(V)$.
 - À quoi sont dus les paliers observés ?
 - On reprend l'expérience en utilisant 50 mL de la solution d'hexacyanoferrate (III), mais 5 mL de la solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium et 45 mL d'eau. Représenter l'aspect de la courbe $I(V)$ en commentant les différences avec la courbe correspondant à la première expérience.
 - On répète l'expérience du 2), mais on élargit l'intervalle de potentiel exploré. On observe alors que :
 - quand $V_{\text{tr}} - V_{\text{réf}}$ atteint $-0,95 \text{ V}$ environ, l'intensité du courant se remet à croître (en valeur absolue), tandis que des bulles de gaz apparaissent sur l'électrode de travail ;
 - quand la d.d.p. atteint $1,6 \text{ V}$ environ, l'intensité du courant se remet à croître tandis que des bulles de gaz apparaissent sur l'électrode de travail.
- Interpréter ces observations, qualitativement et quantitativement, sachant que le pH de la solution est voisin de 6.

Données : On travaille à température ambiante avec $RT\ln 10/F = 0,06 \text{ V}$. Potentiels standard $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)) = 0,00 \text{ V}$; $E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,35 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Le potentiel de l'électrode au calomel saturé en KCl est $E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$.

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

Le document ci-contre fournit les courbes $I = f(V)$ pour une électrode d'argent au contact de différentes solutions :

- courbe (a) : solution de nitrate d'argent AgNO_3 à $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et d'acide perchlorique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- courbe (b) : solution de bromure de potassium à $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et d'acide perchlorique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une agitation assure l'uniformité de la composition.

- Préciser, dans chaque cas, la (ou les) réaction(s) électrochimique(s) mise(s) en jeu. Justifier l'existence de paliers.
- Vérifier par le calcul les coordonnées des points remarquables des deux courbes.

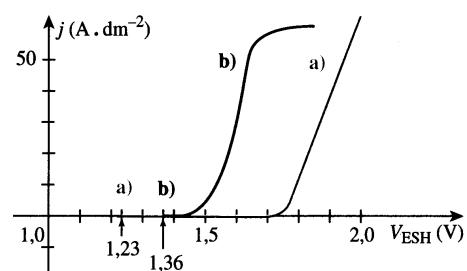
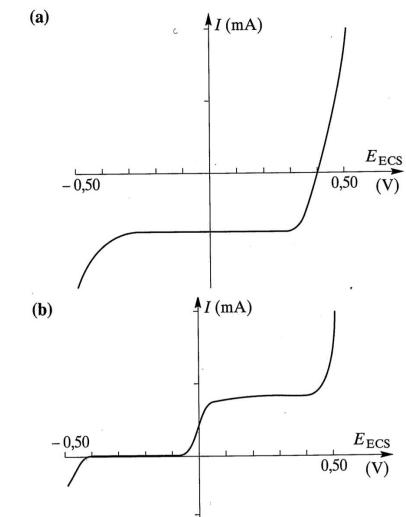
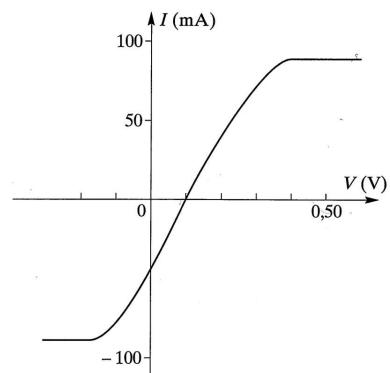
Données : En solution aqueuse, les ions NO_3^- et ClO_4^- ne sont pas électroactifs pour la réduction. Potentiels redox standard : $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)) = 0,00 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$. Potentiel de l'électrode au calomel saturé en KCl $E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$. Produit de solubilité de AgBr : $K_s = 5,0 \cdot 10^{-13}$. L'acide perchlorique est un acide fort.

Exercice 3 Réactions concurrentes

Il arrive que plusieurs réactions électrochimiques soient en compétition au niveau d'une même électrode. La figure donnée représente l'allure des courbes $j(V)$ enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et, comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} (cas a) ou une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} (cas b).

On donne les potentiels standard $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ et $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,08 \text{ V}$.

- Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.
- Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dichlore d'autre part, sur le platine métal. Celles-ci sont-elles constantes ?
- Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution d'acide chlorhydrique quand V varie jusqu'à 2 V .



Exercice 4 Prévision d'une attaque

On donne le potentiel standard des couples rapides $M^{2+}M_{(s)}$ et la surtension cathodique de H_2 sur $M_{(s)}$. Lequel de ces métaux est réellement attaqué par une solution acide de pH nul ? Que se passe-t-il si on met un morceau de plomb dans une telle solution, et qu'on le met en contact avec un fil de platine ?

M	Pb	Fe	Pt
E° (V)	-0,13	-0,44	1,20
η_{c0} (V)	-0,48	-0,40	-0,08

Quelques indications ou solutions...

Exercice 1

C'est vraiment très proche du cours !

Exercice 2

Le couple AgBr/Ag a son importance...

Exercice 3

Pas d'indication.

Exercice 4

Il faut choisir un critère d'attaque...