

TD C5

Cinétique des réactions d'oxydoréduction

A. Réduction de l'eau

En solution aqueuse, la réduction de l'ion H^+ (proton) du couple de l'eau est possible, mais la surtension cathodique dépend de la nature du métal utilisé comme électrode.

Le graphe 1 présente la courbe expérimentale obtenue lors du tracé de la courbe cathodique d'une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'électrode auxiliaire est en platine et la référence est une électrode au calomel saturé ($E_{ECS} = 0,24 \text{ V}$). L'électrode de travail est en cuivre ou fer ou platine. Les pressions partielles des gaz sont de 1 bar.

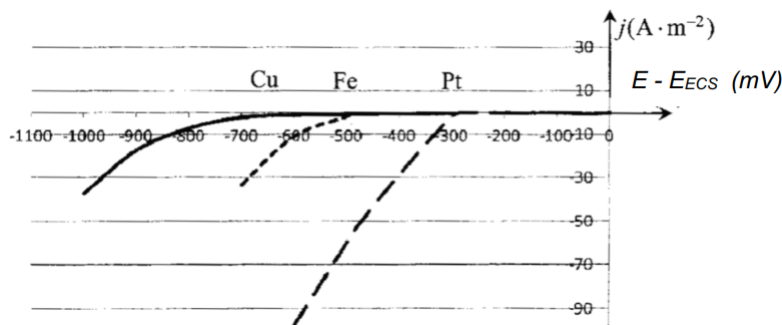


FIGURE 1 – Réduction de l'eau sur 3 électrodes différentes

1. L'acide sulfurique est un acide fort. Calculer le pH de la solution.
2. Montrer que la réduction de l'eau en dihydrogène et la réduction de l'ion H^+ en dihydrogène correspondent à la même réaction d'oxydoréduction.
3. Par lecture graphique, déterminer les surtensions cathodiques (de seuil) du couple H^+ / H_2 sur chaque électrode.
4. Sur quelle électrode, la réaction est-elle la plus rapide?

B. Système au mercure

On s'intéresse à la courbe $j = f(E)$ enregistrée pour le couple $Hg^{2+} / Hg_{(l)}$ dont le potentiel standard vaut $E^\circ = 0,80 \text{ V}$, sur une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ions Hg^{2+} à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Identifier les branches anodique et cathodique, et préciser les réactions s'y produisant.
2. Le système est-il rapide ou lent?
3. Que vaut le potentiel à courant nul?
4. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier sur la partie droite de la courbe?

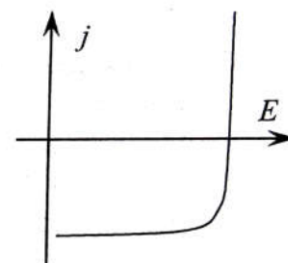


FIGURE 2 – Couple au mercure

C. Système avec des ions fer complexés

On réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine platiné d'une solution de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ chacune à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution est proche de 5. Lorsque la différence de potentiel appliquée est suffisamment importante, un dégagement gazeux apparaît à l'anode et à la cathode.

On donne $E^\circ (\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,45 \text{ V}$

1. Interpréter la courbe $i - E$ correspondante.
2. Que devient cette courbe pour une solution $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

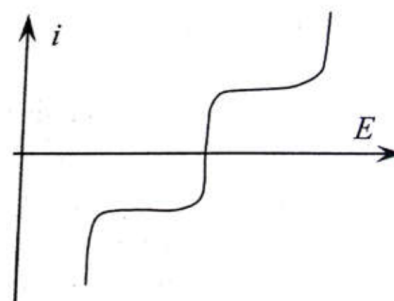
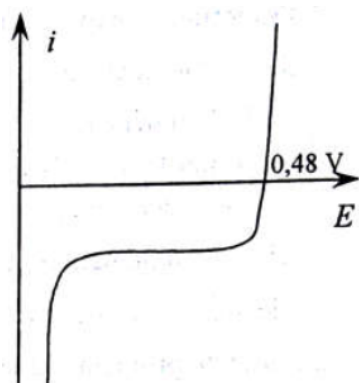


FIGURE 3 – Système avec des ions fer complexés

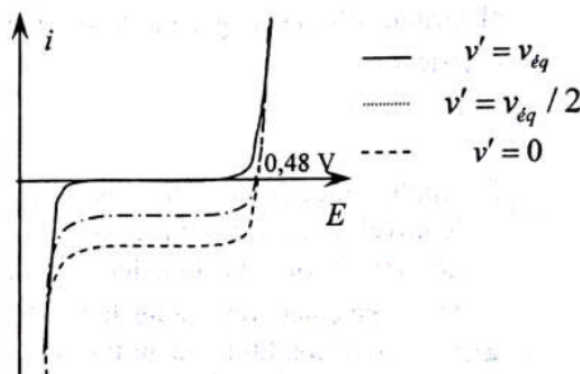
D. Dosage ampérométrique du diiode

On donne, sur la figure 4a, la courbe courant-potential enregistrée pour le couple $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ sur une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse de I_3^- , $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ préparée dans une solution acidifiée d'iodure de potassium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Pourquoi n'observe-t-on pas palier sur la partie droite de la courbe ?
2. Que peut-on dire de la rapidité du système $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ sur électrode de platine ? Déterminer le potentiel standard du couple $\text{I}_3^- / \text{I}^-$.



(a) Système $\text{I}_3^- / \text{I}^-$



(b) Ampérométrie

FIGURE 4 – Courbes relatives au couple $\text{I}_3^- / \text{I}^-$

Lors du titrage de la solution de I_3^- , par une solution concentrée de thiosulfate, on enregistre les courbes courant-potential (figure 4b) à différents stades du dosage, pour différents volumes V de solution de thiosulfate versé et on obtient le réseau de courbes ci-contre obtenues pour : $v' = 0$, $v' = v_{\text{eq}}/2$, $v' = v_{\text{eq}}$ en notant v_{eq} le volume versé à l'équivalence. Le système $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est supposé électroinactif.

3. Justifier l'allure de ces trois courbes.
4. Quelle est l'allure des courbes après le point équivalent ?
5. Un dosage ampérométrique est réalisé en imposant une différence de potentiel entre l'électrode de travail en platine et une électrode de référence. Soit E , le potentiel de l'électrode de platine. Tracer, dans ce cas, l'allure de la courbe $i = f(v')$ où v' est le volume de thiosulfate ajouté.
6. Expliquer pourquoi une potentiométrie à intensité nulle (mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de travail en platine et une électrode de référence) ne convient pas pour le suivi de ce dosage.