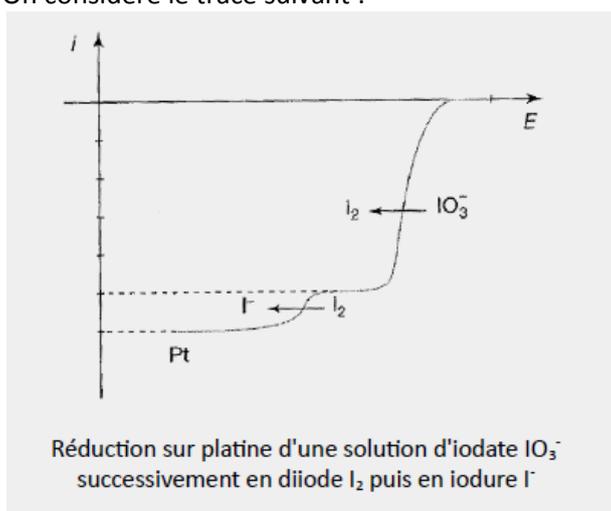


PSI* 2014 - 2015
TD CHIMIE N°2
Courbes courant-tension

Exercice 1 : Tracés d'allures de courbes $i(E)$

Tracer l'allure des courbes courant-tension pour les systèmes électrochimiques suivants (ne pas oublier les couples du solvant) :

- I_2/I^- ; électrode de graphite, système lent ; $[I_2] = [I^-] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$; $E^\circ(I_2/I^-) = 0.69 \text{ V}$; $\eta_A = + 0.4\text{V}$ et $\eta_C = - 0.2\text{V}$
- Ce^{4+}/Ce^{3+} ; électrode de platine, système rapide ; $[Ce^{4+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ce^{3+}] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$.
 $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.40 \text{ V}$.
On supposera que les ions Ce^{4+} et les ions Ce^{3+} ont la même diffusivité dans le milieu.
- On considère le tracé suivant :



Commenter ces courbes, notamment l'existence des paliers et la différence de hauteur des deux vagues d'intensité (on pensera à écrire les demi-équations redox des couples mis en jeu).

Exercice 2 : Potentiel mixte

Deux électrodes, l'une de fer et l'autre de zinc plongent dans une solution de chlorure de sodium (dont le seul rôle est d'assurer la conduction électrolytique).

Ces deux électrodes sont court-circuitées. On observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer et l'apparition d'un précipité blanc au niveau de l'électrode de zinc.

Interpréter ces observations à l'aide de courbes intensité-potentiel et évaluer le potentiel mixte de la solution.

Données : $E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = - 0.44\text{V}$; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn_{(s)}) = - 0.76\text{V}$; $pK_s(Zn(OH)_2_{(s)}) = 17$.

Surtension sur le fer pour le couple $H^+/H_{(2g)}$: $- 0.2\text{V}$; On prendra $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ et $pH = 7$.

Exercice 3 : Couple du Plomb

On donne $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = - 0,13 \text{ V}$

- Une lame de plomb décapée est plongée dans une solution aqueuse désaérée d'acide chlorhydrique à 0.1 mol.L^{-1} ; quelle réaction s'attend-on à observer ? En réalité on ne met en évidence qu'un très faible dégagement gazeux. Tracer qualitativement les courbes courant-tension rendant compte de ce comportement.
- Si, dans les mêmes conditions, on touche la lame de plomb avec un fil de platine, on observe un abondant dégagement gazeux et une attaque de la lame. Expliquer, toujours en traçant qualitativement des courbes intensité-potentiel.

Exercice 4 : Electrolyse d'une solution de zinc acidifiée

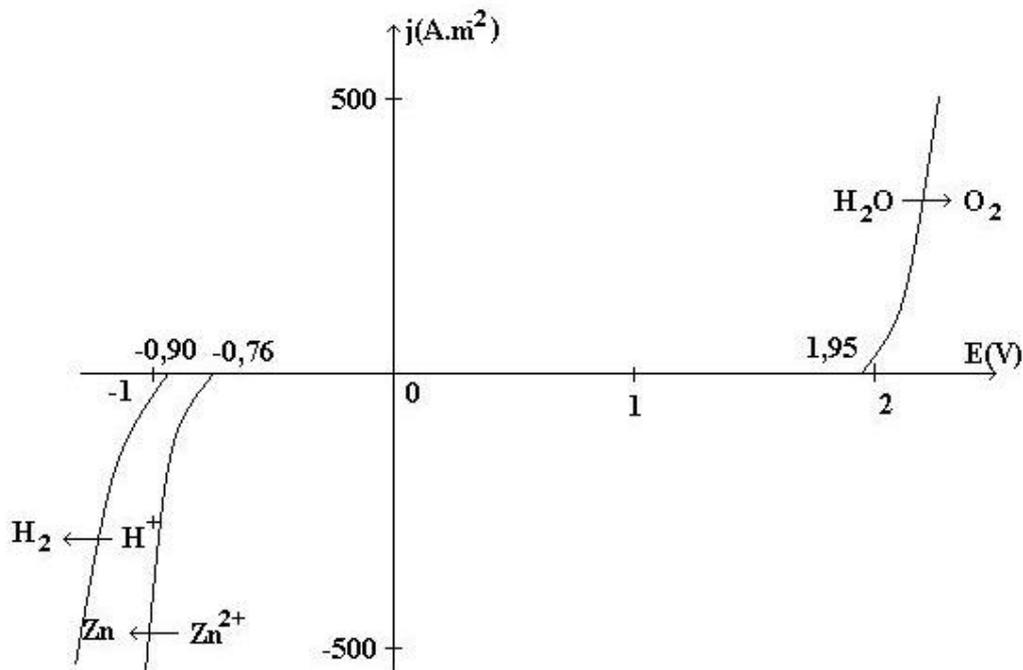
On considère une solution de sulfate de zinc à 1 mol.L^{-1} que l'on acidifie par de l'acide sulfurique. Le pH de la solution sera considéré égal à 0.

Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathode en aluminium et anode en plomb inattaquable en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

- 1- Les ions sulfates ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? à l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer pour une électrolyse à courant nul?
- 2- A l'aide la figure 6 donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. A quoi sont dus les changements par rapport à la prévision précédente ? On interprétera soigneusement les valeurs des différents potentiels relevés sur la courbe.
- 3- Si on impose une densité de courant de 500 A.m^{-2} , quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ?
- 4- La différence de potentiel est en réalité de 3,5 V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.

Potentiels standard E° à 298 K (à pH=0):

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$



Courbes intensité-potential pour l'eau et les ions zinc