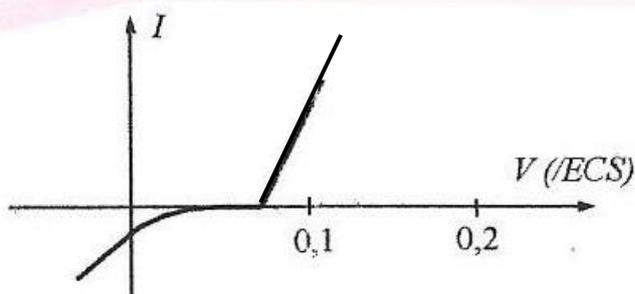


TD Chimie N°2 - Courbes $i(E)$

EXERCICE 1 : Courbe courant-tension d'un système du cuivre



La courbe ci-dessus correspond au système $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$.

La solution de sulfate de cuivre a une concentration de 0.1 mol/L.

On donne $E^\circ = 0,34 \text{ V}$; $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V}$.

Indiquer les différents phénomènes que l'on peut mettre en évidence par analyse de la courbe.

Quelle est la valeur de E_{Nernst} ? discuter de cette valeur par rapport à l'allure de la courbe : existence de surtension anodique ? Cathodique ? Valeurs ?

Si l'on augmente ou que l'on diminue la tension appliquée, observe-t-on des paliers de diffusion ? Les murs du solvant ?

EXERCICE 2 : Analyse de courbes $i(E)$

A. Réduction du lithium et du sodium par l'eau

On donne les potentiels standards des différents couples mis en jeu :

- $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = - 3,04 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = - 2,71 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Les courbes ci-dessous (figure 1) représentent les courbes intensité/potentiel, à $\text{pH} = 7$, pour des concentrations de Li^+ et de Na^+ de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, des systèmes électrochimiques étudiés.

1. Calculer pour chacune de ces courbes le potentiel de Nernst correspondant (noté $E_{\text{N},i}$). Les pressions partielles des gaz seront conventionnellement prises égales à 1 bar.
2. Identifier les systèmes lents et les systèmes rapides.
3. Pourquoi aucune de ces courbes ne présente-t-elle de palier ?
4. Le sodium est-il oxydé par l'eau ? Et le lithium ?

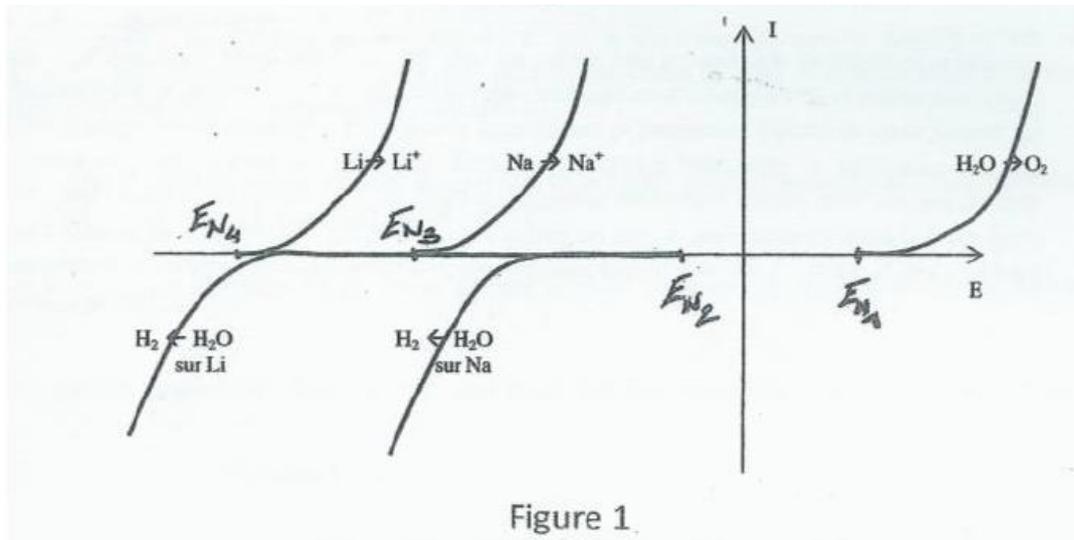


Figure 1.

B. Amalgame de cuivre

La réduction sur une cathode de mercure (Hg) des ions Cu^{2+} donne un alliage Cu/Hg appelé amalgame.

La figure 2 donne les courbes intensité-potential, sur Hg, pour :

- une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide sulfurique à 0.01 mol.L^{-1} - **courbe (a)** ;
- Une solution d'acide sulfurique à 0.01 mol.L^{-1} - **courbe (b)** ;

Les ions sulfates n'ont pas d'activité électrochimique.

1. **Courbe (b)** : Quelle est la réaction responsable du courant observé entre A et B ? entre C et D ?
2. **Courbe (a)** : Expliquer la différence avec la courbe (b). Quelle est l'origine du palier observé ?
3. On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; en vous servant du potentiel lu sur la courbe, $E = 0,1 \text{ V}$, donner la valeur de la surtension cathodique du système Cu^{2+}/Cu sur mercure.

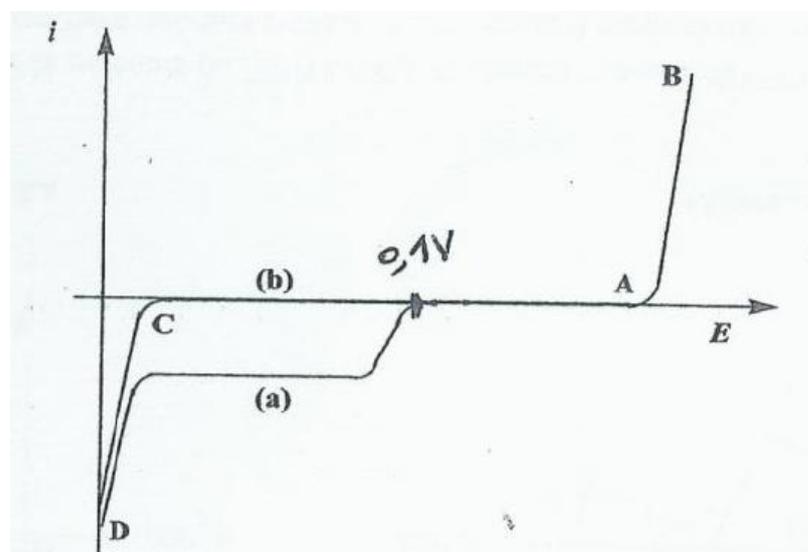


Figure 2