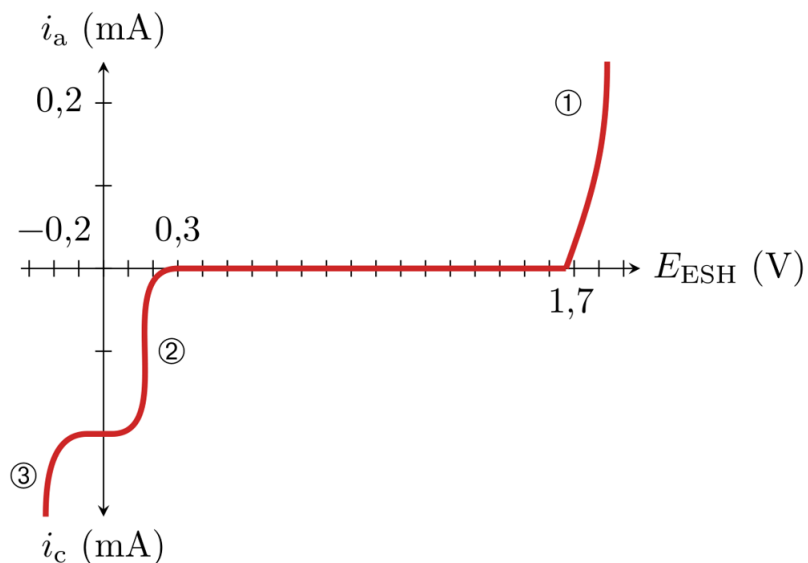


## Allure d'une courbe intensité-potentiel [cuivre]

On dispose de 100 mL d'une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  initialement à la concentration  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $pH$  nul. La courbe ci-dessous est obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes sur une électrode de travail en platine.



Données :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier la réponse.

- 1) La vague 1 correspond à la réduction du solvant.
- 2) La vague 2 est associée à la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 3) La vague 3 ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée.
- 4) La réduction des ions cuivre (II) sur platine est un système rapide.
- 5) Avec une solution à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le courant cathodique de diffusion serait de 0,1 mA.
- 6) Le surpotentiel anodique est voisin de 0,5 V.



Correction

---

## Correction

---

Commençons par un inventaire des espèces présentes afin d'anticiper les réactions électrochimiques à considérer. D'après l'énoncé, seuls  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont à considérer.  $\text{Cu}^{2+}$  est un oxydant, qui ne peut qu'être réduit. L'eau en revanche peut être oxydée et réduite.

- 1) **Faux.** La vague 1 présente un courant positif, elle concerne donc une oxydation. Comme seule l'eau peut être oxydée, cette vague est celle du couple  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ .
- 2) **Vrai.** Cette vague est une réduction, qui pourrait être celle de l'eau ou de  $\text{Cu}^{2+}$ . Comme elle se termine par un palier de diffusion, elle concerne un soluté, et c'est donc bien  $\text{Cu}^{2+}$  qui est réduit.
- 3) **Faux.** L'électrode en platine est inattaquable. Cette vague ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'eau, c'est-à-dire le solvant, qui est réduite.
- 4) **Vrai.** Si le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est rapide, alors la réduction démarre dès que  $E = E_{\text{Nernst}}$ , donné par :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ}\right) = 0,25 \text{ V}$$

On observe que la vague 2 de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  démarre dès 0,25 V : il n'y a donc pas de surpotentiel pour ce processus sur l'électrode de platine.

- 5) **Faux.** Si la concentration en soluté est doublée, alors le courant limite de diffusion doit doubler et non pas être divisé par deux.
- 6) **Vrai.** Le terme de surpotentiel « anodique » indique qu'il faut considérer la vague d'oxydation, c'est-à-dire la vague 1. D'après la loi de Nernst, elle devrait démarrer pour

$$E = E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right) = 1,23 \text{ V}$$

en prenant  $\text{pH} = 0$  et  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$  (pression atmosphérique). La courbe montre que l'oxydation ne démarre que vers 1,7 V, il y a donc bien un surpotentiel de l'ordre de 0,5 V.