

Electrochimie des solutions

série 1

Exercice n°1

Soit une solution aqueuse de 10 mL (pH = 7) constituée de $K_4[Fe(CN)_6]$ à 1 M ($E^0 = 0,360$ V (vs ESH)). La solution est soumise à une électrolyse sur électrodes de platine.

Faire le bilan des espèces présentes en solution.

Quel élément chimique est siège du transfert d'électron dans $K_4[Fe(CN)_6]$? Quel est son degré d'oxydation ?

Le transfert électronique fait-il intervenir une orbitale atomique ou moléculaire ?

$K_4[Fe(CN)_6]$ est-il un oxydant ou un réducteur ?

Combien d'électron(s) peut échanger cette espèce ?

Suite au transfert électronique, obtient-on un radical cation, un radical anion, un cation ou un anion ?

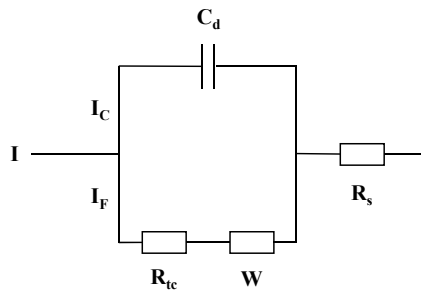
Ecrire l'équation rédox attachée à $K_4[Fe(CN)_6]$.

Sur une frise horizontale en potentiels, classer par ordre croissant les différents couples rédox en présence en fonction de leurs potentiels standards (vs ESH).

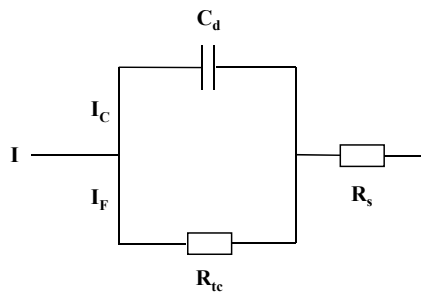
Déterminer les réactions anodique et cathodique lorsque l'on applique une tension de 1 V entre les deux électrodes de platine.

Exercice n°2

Soit une solution aqueuse de 10 mL ($\text{pH} = 7$) constituée d'un réducteur R à 2 mM et d'un électrolyte support 1:1. L'électrolyte et le solvant sont non électro-actifs dans le domaine de tensions considérées par la suite. Le circuit équivalent de l'anode de platine est le suivant :



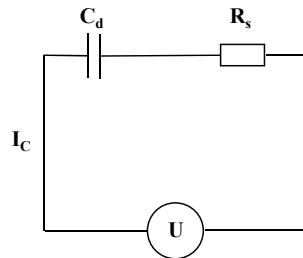
Dans le cas où la cinétique du transfert électronique gouverne le processus électrochimique, on peut alors négliger l'élément de Warburg et le circuit devient :



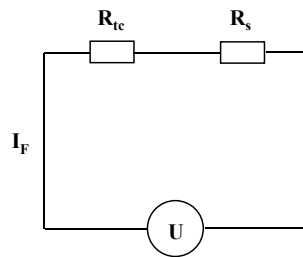
Les données sont les suivantes : $C_d = 25 \mu\text{F}$, $R_s = 1 \Omega$ et $R_{ct} = 12,85 \Omega$.

En appliquant une tension U aux bornes du circuit, on peut décomposer ce dernier en deux sous-circuits auxquels la tension appliquée U sera la même car ce sont deux circuits en parallèle.

Circuit 1 :



Circuit 2 :



En considérant le circuit 1, exprimer la charge $Q_C(t)$ en fonction de C_d , R_s et U

Donner l'équation qui décrit l'évolution du courant capacitif I_C en fonction du temps.

On applique à cette électrode une tension constante de 1V.

Calculer le temps τ nécessaire pour que C_d soit chargée à 99,99%.

Calculer la valeur du courant capacitif I_C à $t = 0$ s et à $t = \tau$.

Calculer la valeur du courant faradique I_F à $t = 0$ s et à $t = \tau$.

Peut-on considérer que le schéma électrique équivalent 2 est représentatif lorsque $t > \tau$?

Lorsque $t \gg \tau$, quelle est la tension vue par l'espèce électro-active et celle vue par la solution électrolytique ? Que peut-on en conclure ?

En considérant un transfert mono-électronique, calculer la concentration de O généré à l'anode en appliquant une tension de 1 V pendant 10 secondes. Doit-on prendre en compte la charge de la double couche dans ce calcul ?