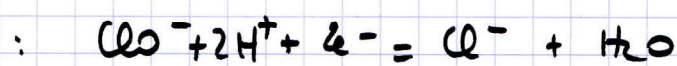


Exercice 1

Atelier "théorique" (E) prévision thermodynamique

①

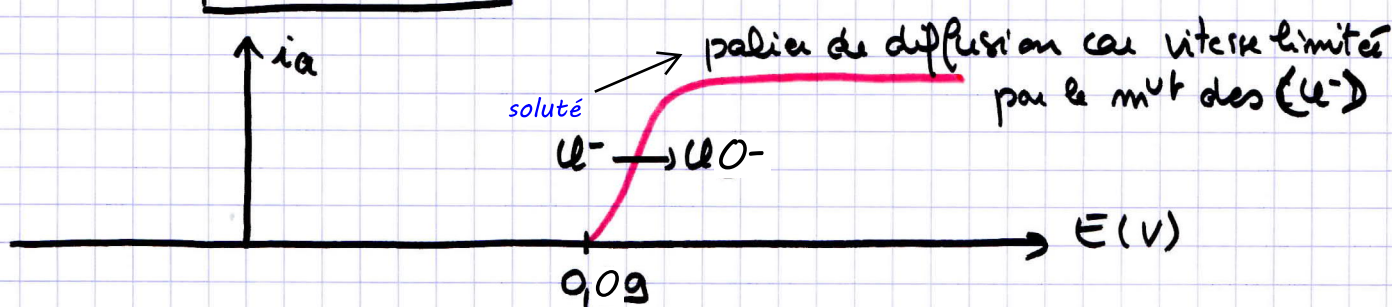
$$\Rightarrow E_{\text{seuil}} = E_N, \text{ comme si rapide}$$

Couple : $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ 

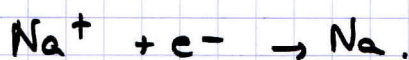
$$E_N = E^\circ_{\text{Cl}} + 0,03 \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{AN: } E_S = E_N = 0,88 + 0,03 \log \frac{10^{-6} \cdot 10^{-20}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_S = 0,09 \text{ V}}$$

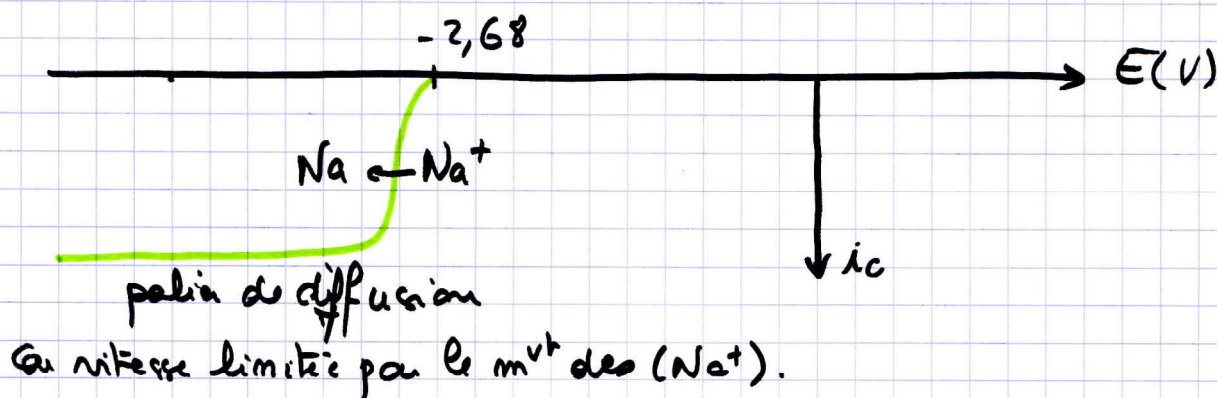


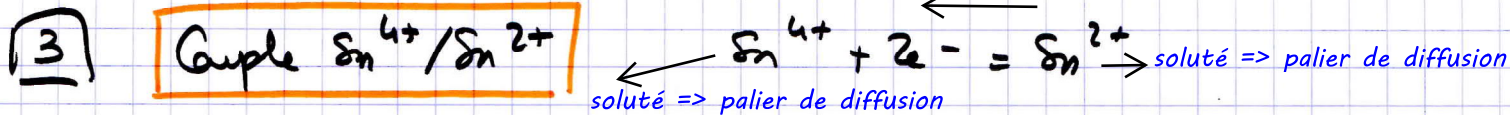
②

Couple Na^+ / Na 

$$E_N = E^\circ_{\text{Na}^+ / \text{Na}} + 0,06 \log [\text{Na}^+]$$

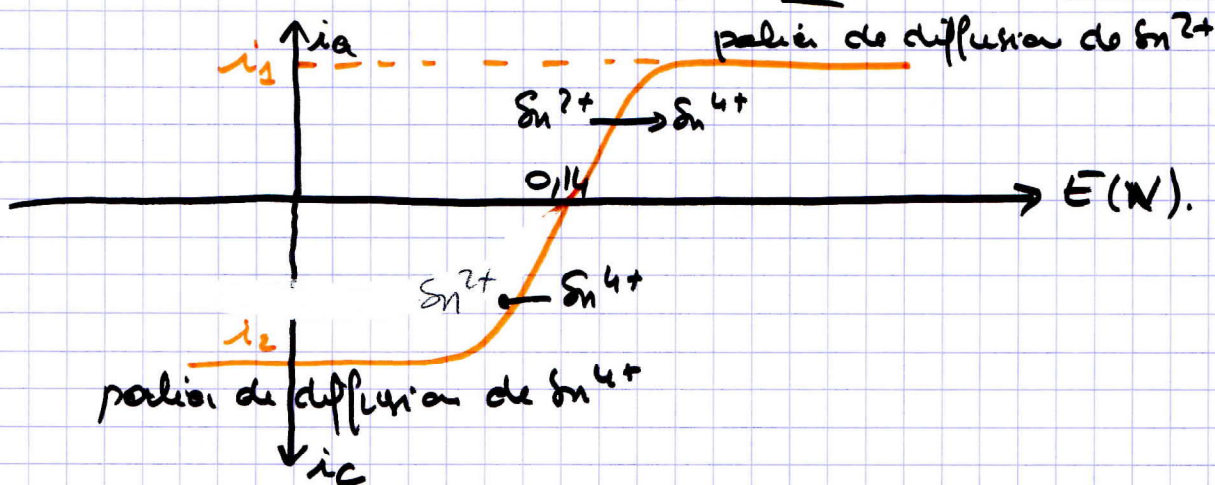
$$\text{AN: } \boxed{E_S = E_N = -2,7 + 0,06 \log 2 = -2,68 \text{ V}}$$



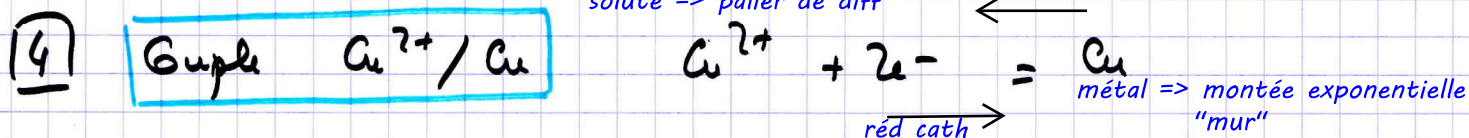


$$E_N = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Equimolaire $\Rightarrow [\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] \Rightarrow \boxed{E_S = E_N = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}$

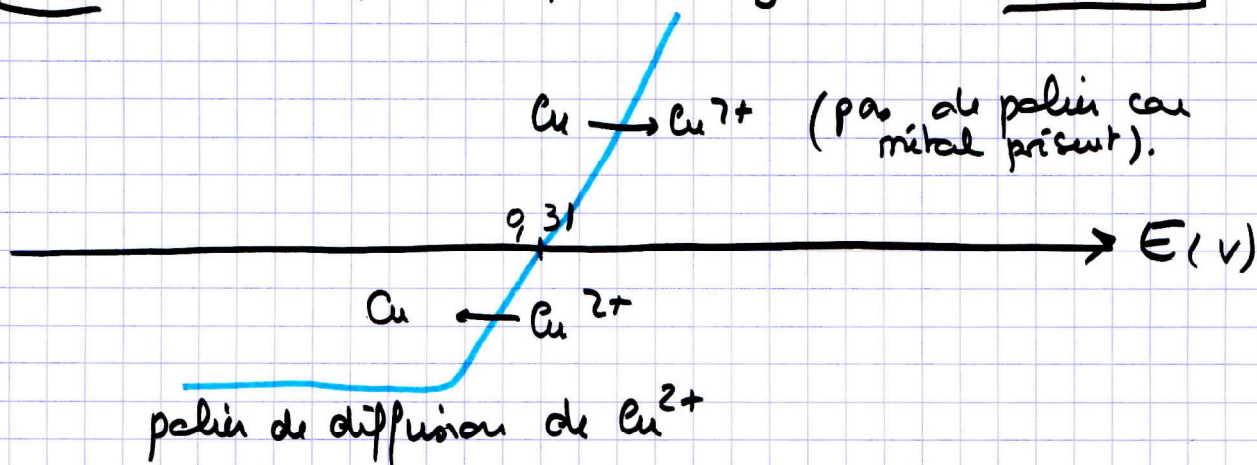


⚠ i_1 peut être différent de i_2 , ces deux valeurs dépendent, non seulement de la concentration en ion (ici identiques), mais aussi de leur conductivité molaire partielle, $\neq$.



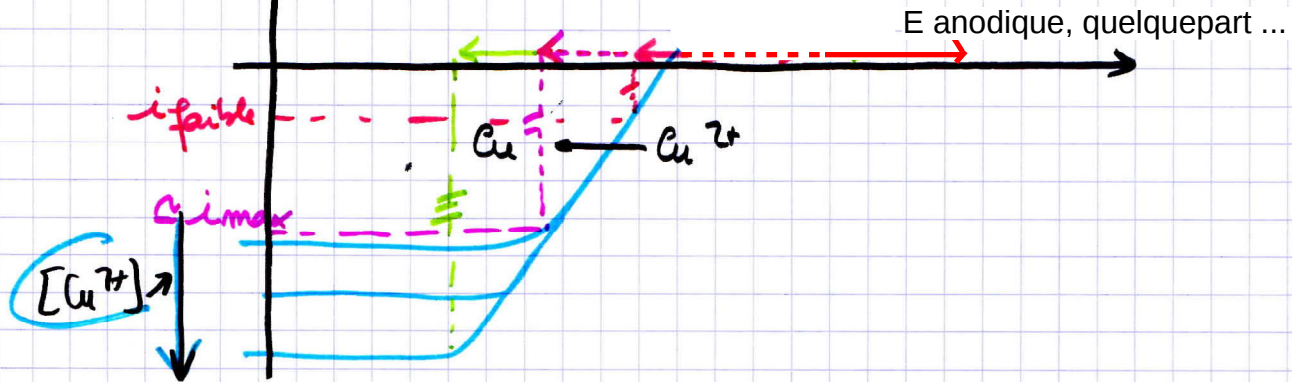
$$E_N = E^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ avec } [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$\Rightarrow \boxed{E_S = E_N = 0,34 + 0,03 \times \log 10^{-1} = 0,31 \text{ V}}$



Exercice 2-1

Reprenons le schéma précédent (ex 7).
(partie cathodique)

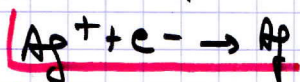


↔ ddp faible $\Rightarrow$ faible courant

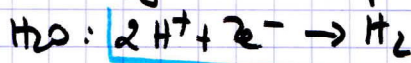
- $\Rightarrow$ on peut augmenter la ddp de façon à atteindre le courant maximum lié au palier de diffusion.
- On peut augmenter la $[Cu^{2+}]$ de façon à augmenter i_{max} , proportionnel à la concentration. Il faut alors parallèlement encore augmenter la ddp.
- On peut augmenter la surface de l'électrode pour augmenter le flux d'électrons et le courant collecté, et donc la production de cuivre.

Exercice 2-2

a) Espèces susceptibles d'être réduites : Ag^+ et H_2O .



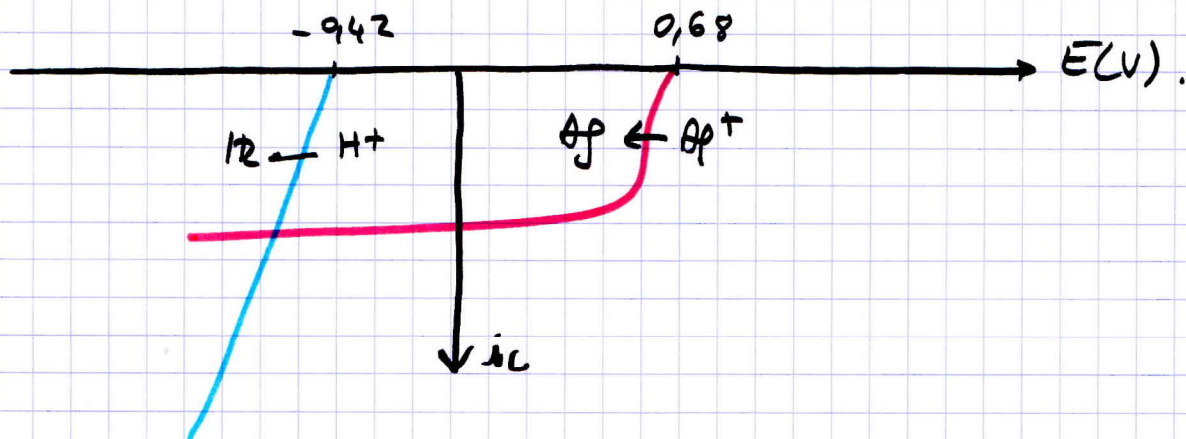
$$E_s = E_N = 0,80 + 0,06 \log 10^{-2} = \underline{0,68 \text{ V}}$$



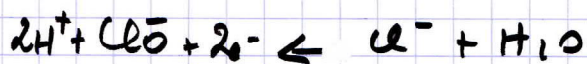
couple du solvant

$$E_s = E_N = -0,06 \text{ pH} = \underline{-0,42 \text{ V}}$$

couples rapides $\approx$ neutre

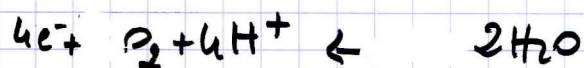


b) Espèces susceptibles d'être oxydées : $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$



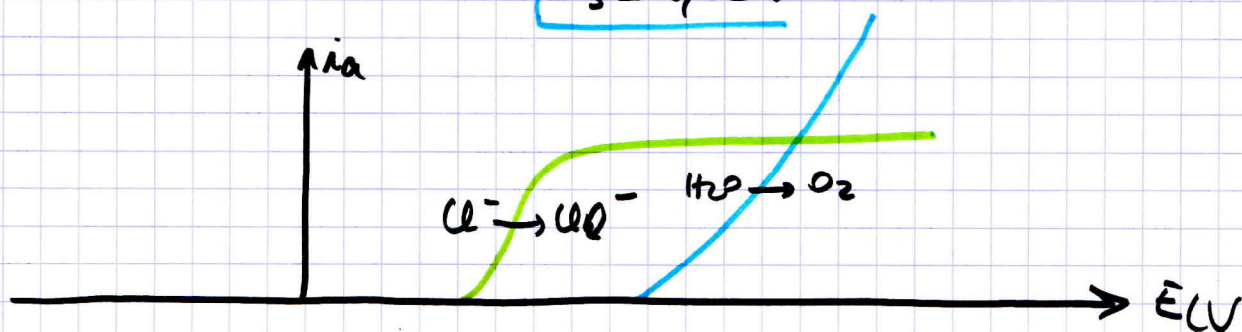
$$E_s = E_N + 0,2 = 0,88 + 0,03 \log \frac{10^{-6} \cdot (10^{-10})^2}{2} + 0,2$$

$$= \underline{E_s = 0,29 \text{ V}}$$

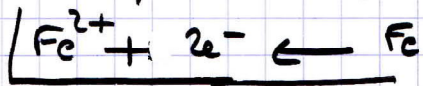


$$E_s = E_N = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,6$$

$$\underline{E_s = 0,63 \text{ V}}$$



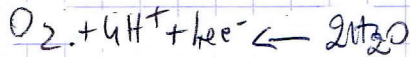
c) Espèces susceptibles d'être oxydées : Fe, H₂O.



$$E_S = E_N = -0,44 + 0,03 \log(10^{-6})$$

$$\Rightarrow E_S = -0,62 \text{ V}$$

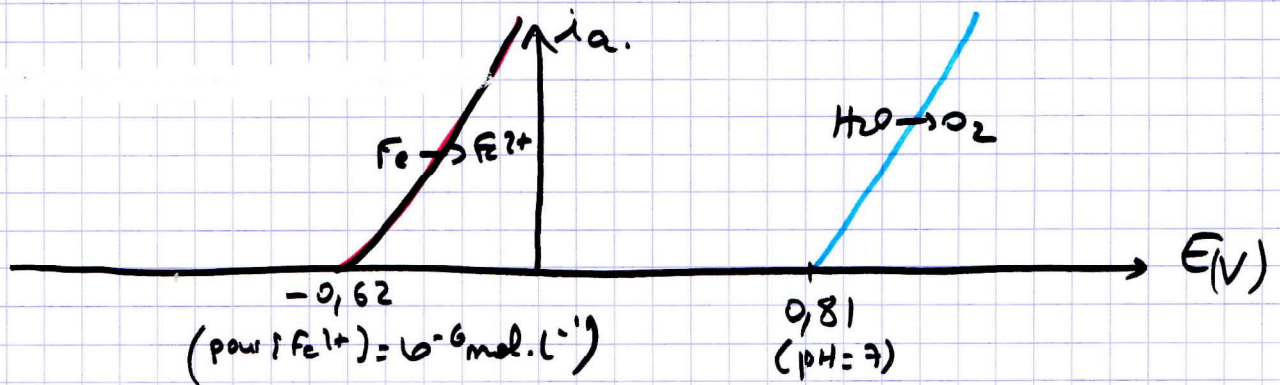
↑
valeur limite
proposée en
oxydation.



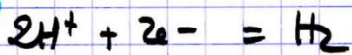
$$E_S = E_N = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ V}$$

solution ≈ neutre.

(en l'absence de données les couples sont supposés rapides).



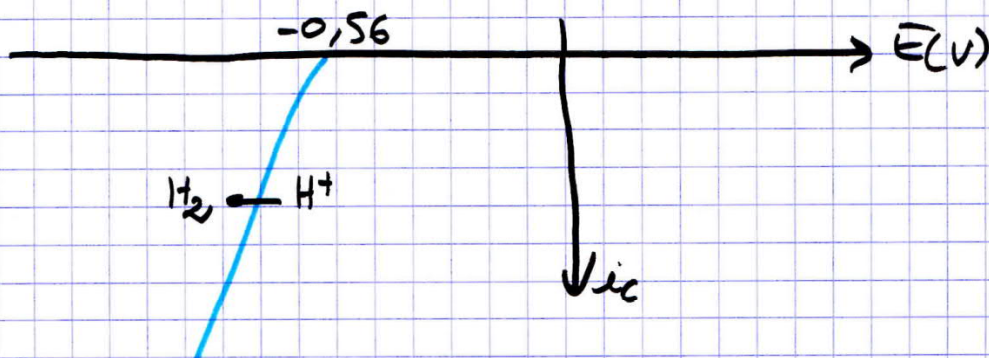
d) Seule espèce susceptible d'être réduite : H₂O.



$$E_S = E_N - 0,5 = -0,06 \times 1 - 0,5$$

surpotentiel

$$\Rightarrow E_S = -0,56 \text{ V}$$

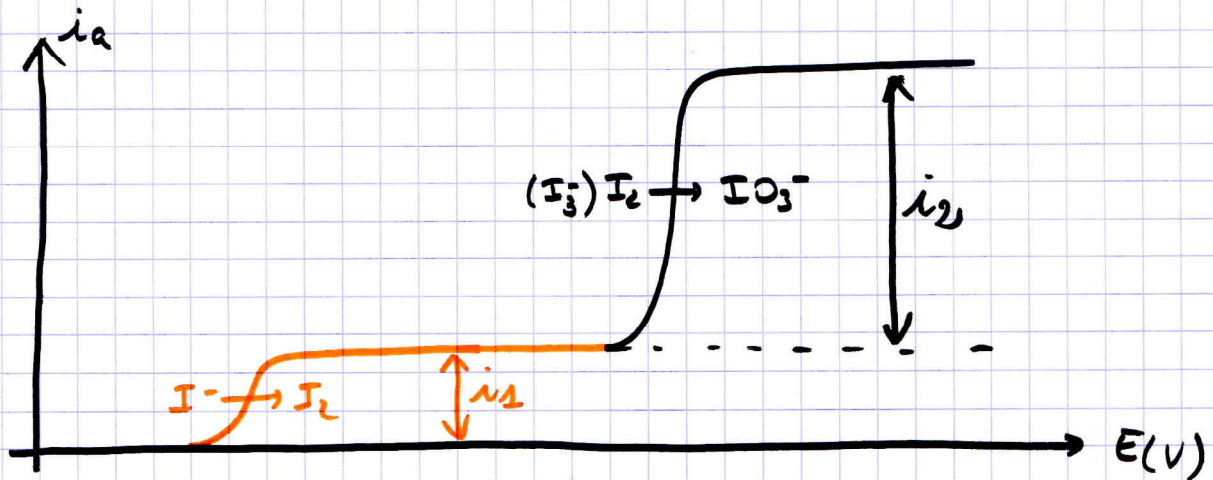


$E_N(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH}$ (équation frontière du diagramme E/pH de l'eau) $P(\text{O}_2) = 1\text{bar}$

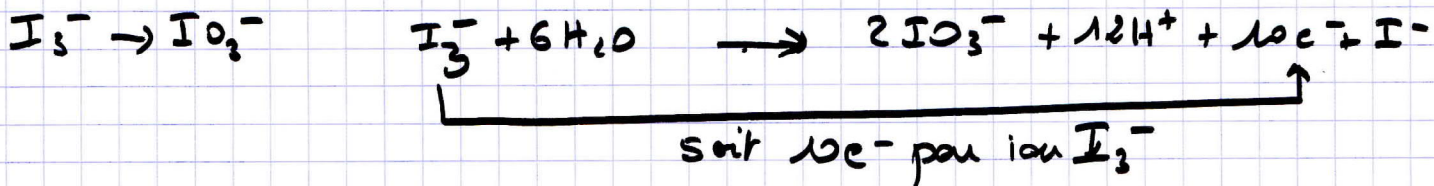
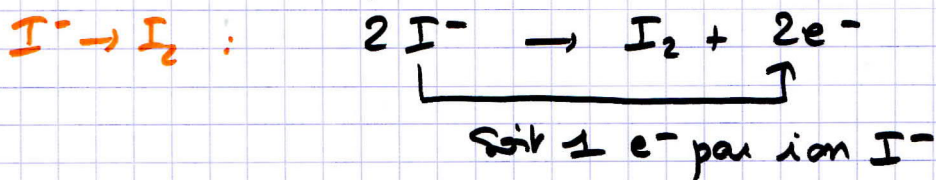
$E_N(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,06\text{pH}$ (équation frontière du diagramme E/pH de l'eau) $P(\text{H}_2) = 1\text{bar}$

Exercice 2-3

des ions iodure sont oxydés en I_2 , mais I_2 et I_3^- sont tous oxydables en IO_3^-



les réactions d'oxydation sont:



Si les ions I_3^- et les ions I^- avaient la même conductivité molaire, alors $i_2 = 10 \cdot i_1$, à concentration identique

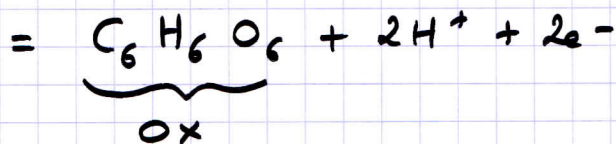
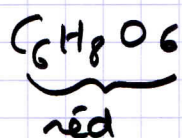
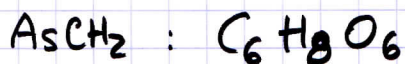
MAIS : d'une part $\lambda_{I^-} \neq \lambda_{I_3^-}$

d'autre part $[I^-] \neq [I_3^-]$

$\Rightarrow$ il est impossible de comparer les courants de diffusion.
 Toutefois on peut imaginer que malgré $[I_3^-] < [I^-]$
 et $\lambda_{I_3^-} < \lambda_{I^-}$, l'échange
 de $10 e^-$ au lieu de 1 rend $i_2 > i_1$.

Exercice 2-4

Q1 Equilibrons la transformation $\text{AsCH}_2 \rightarrow \text{AsC}$:

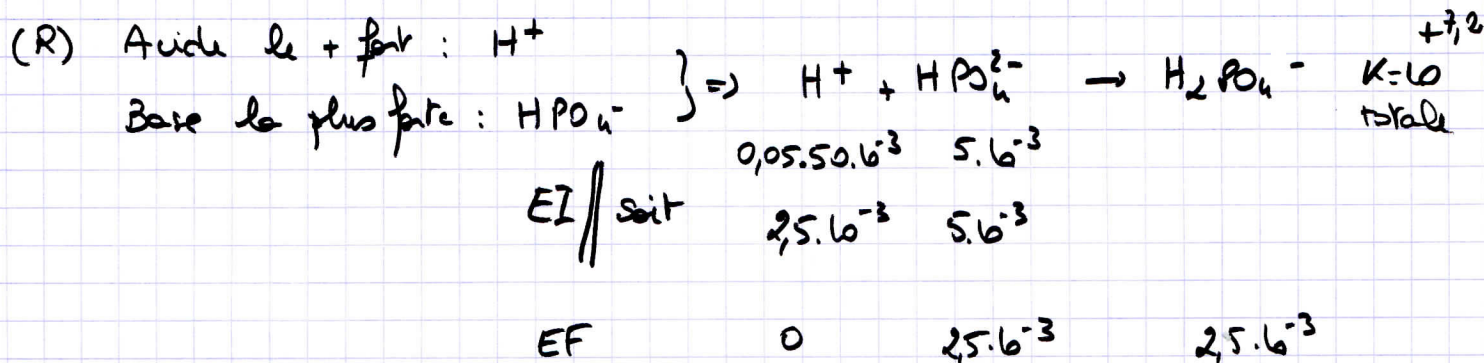


Couple redox : $\text{AsC} / \text{AsCH}_2$
ox réd.

Q2 AsCH_2 est donc un réducteur de $E^\circ = 0,48\text{V}$: il peut éliminer les oxydants de potentiel supérieur, comme $\text{OH}^\bullet$ par exemple. AsCH_2 sera un anti-oxydant pour tous les réducteurs du corps dont les potentiels sont supérieurs à $0,48\text{V}$.
En ce sens, il est un anti oxydant.

Q3 Voir cours Critique des processus redox p 2

Q4 d'électrolyte contient : H^+, Cl^- $0,050\text{ mol.L}^{-1}$ - 50 mL
 $\text{HPO}_4^{2-}, \text{Na}^+$ $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.}$
 Na^+, Cl^- $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.}$



Réq. $\Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_{A_2} = 7,2}$ (tampon hydrogène phosphate)

Démonstration rigoureuse (pas nécessaire !)

(R) suivante : Acide le plus fort : $H_2PO_4^-$
Base le plus forte : HPO_4^{2-} } $\rightarrow H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} = \text{idem}$

de (R) suivante NE modifie PAS l'EF précédent

$\Rightarrow$ le rapport $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ impose le pH : $pH = pK_{A_2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$

or les nbr de moles sont égaux

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_{A_2} = 7,2}$$

Pour ailleurs, la solution contient donc

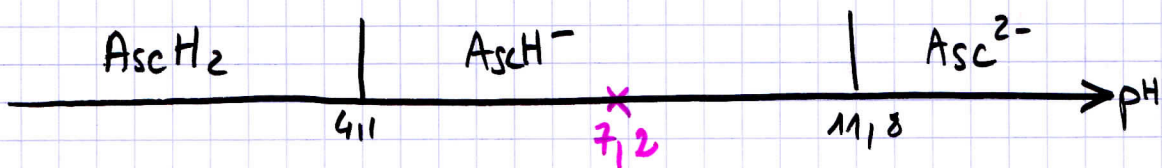
$$\boxed{[Cl^-]} = \frac{0,050 \cdot 50 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\boxed{[Na^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{10^{-2} \text{ mol}}$$

$$\boxed{[HPO_4^{2-}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\boxed{[H_2PO_4^-]} = \quad " \quad = \frac{0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\boxed{pH = 7,2} \Leftrightarrow [H^+] = 10^{-7,2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



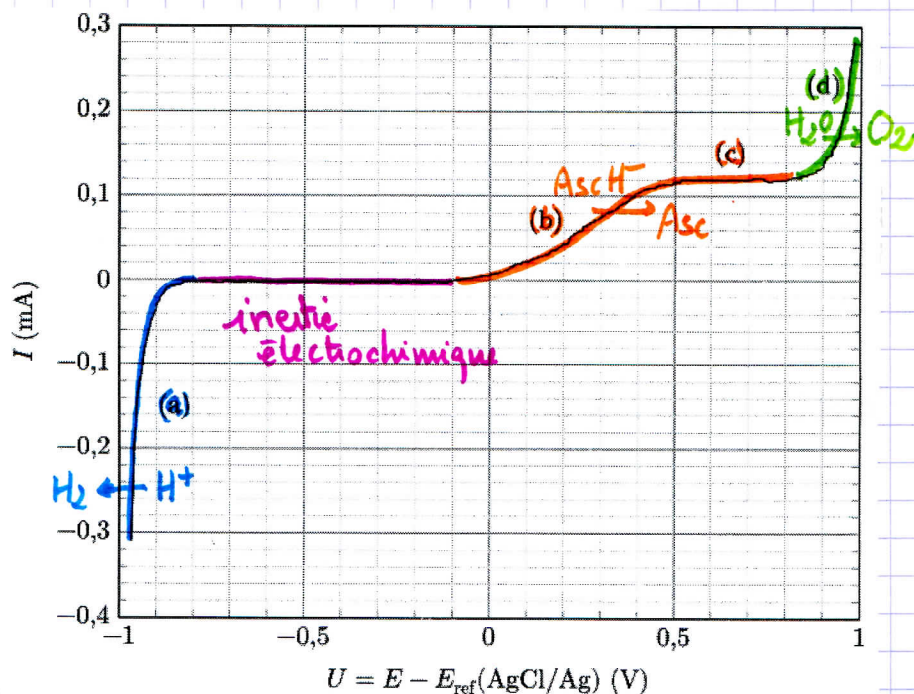
la forme majoritaire est AsCH^-

- Q 5** On donne 2 "murs" du solvant (a) réduction cathodique de l'eau : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
(c) oxydation anodique de l'eau : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

(b) et (c) : oxydation de AsCH^- en AsC

(b) : vitesse limitée par le transfert d' e^- à l'électrode

(c) : vitesse limitée par la DIFFUSION de AsCH^- en solution.



(c) palier de diffusion
(b) intensité limitée par le transfert d'e-

Q 6) $E_{\text{N}_{\text{H}^+/\text{H}_2}} = 0 - 0,06 \text{ pH} = -0,06 \times 7,2 = -0,432 \text{ V}$

$E_{\text{semp}} = -0,85 = E_{\text{N}} - \eta_{\text{c}} \Rightarrow \eta_{\text{c}} = E_{\text{N}} + 0,85$
 ↑
 lecture sur le graphe

$\Rightarrow \eta_{\text{c}} = -0,432 + 0,85$

$\Rightarrow \boxed{\eta_{\text{c}} \approx 0,42 \text{ V}}$

$E_{\text{N}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \times 7,2 = 0,80 \text{ V}$

$E_{\text{semp}} = 0,80 \text{ V} = E_{\text{N}} \Rightarrow \boxed{\eta_{\text{a}} = 0 \text{ V}}$
 ↑
 lecture sur le graphe

Q 7) La méthode repose sur la PROPORTIONNALITÉ du courant de diffusion avec la concentration de l'espèce électroactive concernée, ici AsCH^- - le premier faisceau de courbes permet le tracé d'une droite d'étalonnage. Le dernier couple permet la détermination de la $[\text{AsCH}^-]$ dans la solution inconnue.

→ Calcul des concentrations en solutions étalon $i \in [1, 6]$

$$[AsCH^-]_i = \frac{i \times 1.6^{-3} \times 20.6^{-3}}{(50+i).6^{-3}} = \frac{20xi}{50+i} \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Car pour un échantillon i , on a versé i fois $1 \text{ mL} = 1.6^{-3} \text{ L}$ de solution à $20 \text{ mmol. L}^{-1} = 20.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, dans la solution initiale de 50 mL , le volume devenant donc $(50+i) \text{ mL} = (50+i).6^{-3} \text{ L}$.

→ Lecture des courants de diffusion pour chaque ajout $\Rightarrow$

i	1	2	3	4	5	6	Unité
$[AsCH^-]$	$3,92.10^{-4}$	$7,69.10^{-4}$	$1,13.10^{-3}$	$1,48.10^{-3}$	$1,82.10^{-3}$	$2,14.10^{-3}$	mol. L^{-1}
I	0,045	0,087	0,132	0,172	0,215	0,26	mA

→ Régression linéaire : $\Rightarrow I = 122,3 [AsCH^-] + 5,78.10^{-3}$
 donc I est bien proportionnel à $[AsCH^-]$ négligeable

→ Valeur de I pour la solution avec 40 mg du comprimé dans 50 mL .

$$\boxed{I = 0,159}_{\text{mA}} \Rightarrow \boxed{[AsCH^-] = 1,35.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}}$$

$$\Rightarrow m_{AsCH^-} = 1,35.10^{-3} \times 50.10^{-3}$$

$$\Rightarrow m_{AsCH^-} = 6,74.10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{AsCH_2} = 6,74.10^{-5} \times 176 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{AsCH_2} = 0,0119 \text{ g} \leftrightarrow 40.10^{-3} \text{ g de cachet}$$

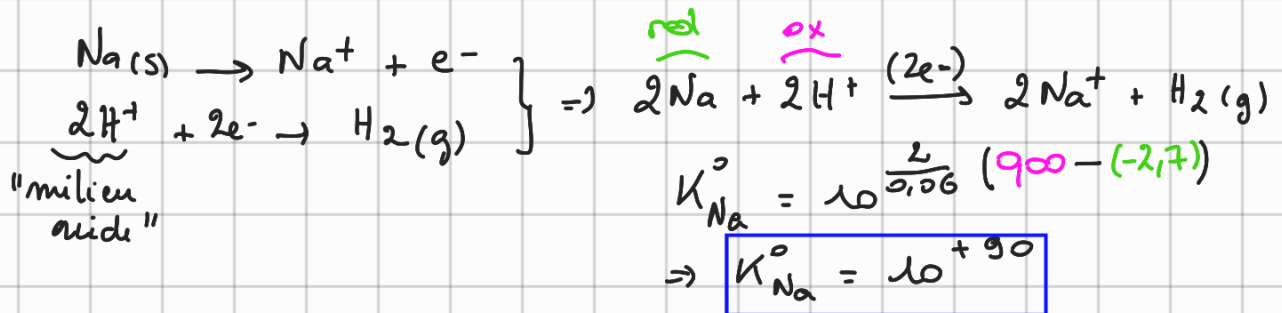
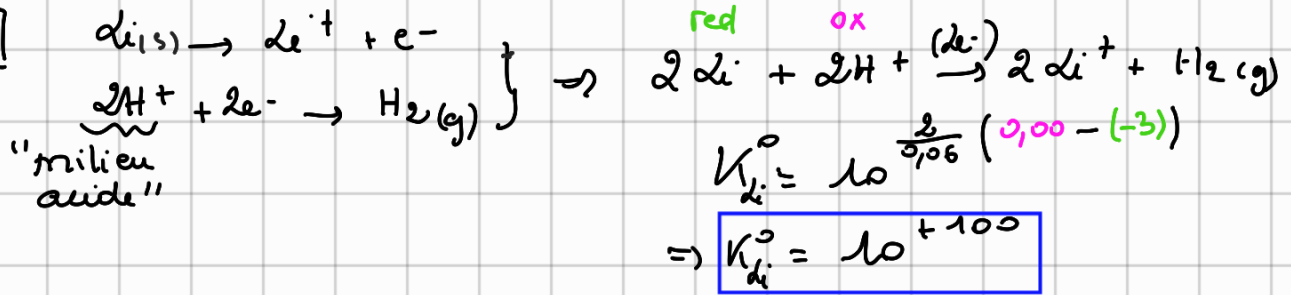
$$\Rightarrow \text{dans } 1,825 \text{ g (1 cachet)} \Rightarrow m_{\text{AsCH}_2 \text{ de 1 cachet}} = \frac{0,0119}{40.10^{-3}} \times 1,825$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{AsCH}_2 \text{ de 1 cachet}} = 0,543 \text{ g} = 543 \text{ mg}}$$

Les 500 mg annoncés sur l'emballage sont donc cohérents avec le résultat de l'analyse

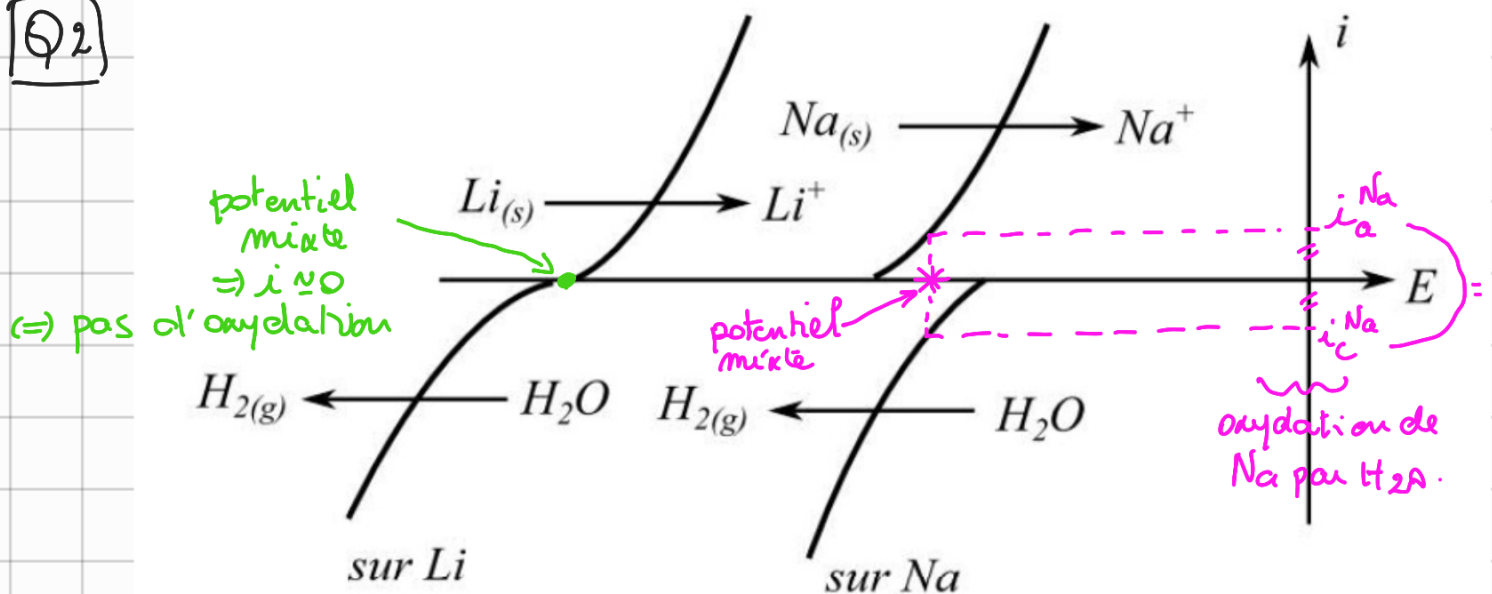
Exercice 3

Q1



A priori, d'un point de vue THERMODYNAMIQUE, le lithium est plus réactif que le sodium avec l'eau, les 2 réactions étant très avancées.

Q2



Pour chercher le point de fonctionnement de la réaction de chaque alcalin sur l'eau, on cherche un point de potentiel tel que $i_a = i_c$, en tenant compte de la courbe cathodique sur l'alcalin étudié.

D'après le diagramme i/E proposé, le surpotentiel du couple de l'eau sur le lithium est tel que l'oxydation du lithium n'aurait pas lieu, ou alors à une vitesse trop faible pour être décelable sur ce schéma.

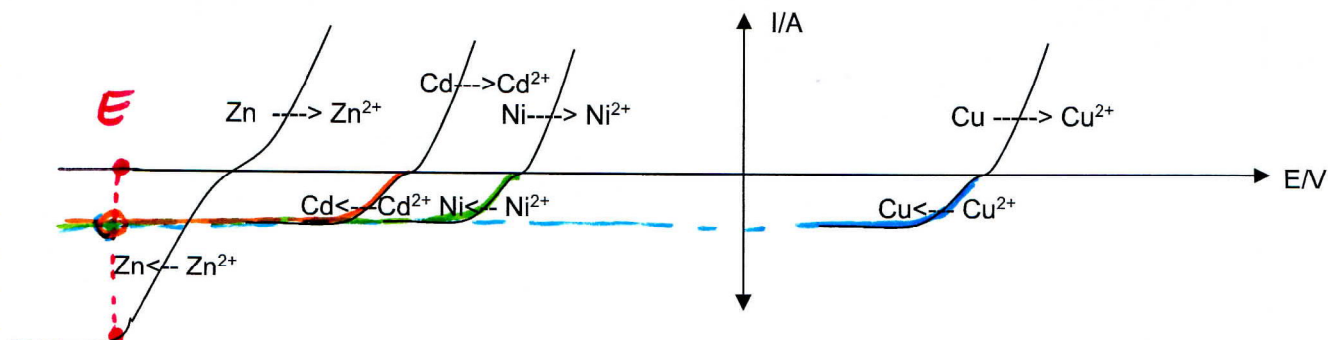
Ainsi la réalité CINETIQUE empêche la précision thermodynamique, malgré une constante très élevée.

Par contre, un courant est mesurable au potentiel mixte mentionné par * : le sodium est bien oxydé par l'eau avec un dégagement de $H_2(g)$.

Cinétique et thermodynamique conduisent à la même conclusion.
- son : Na est oxydé dans l'eau.

Exercice 4

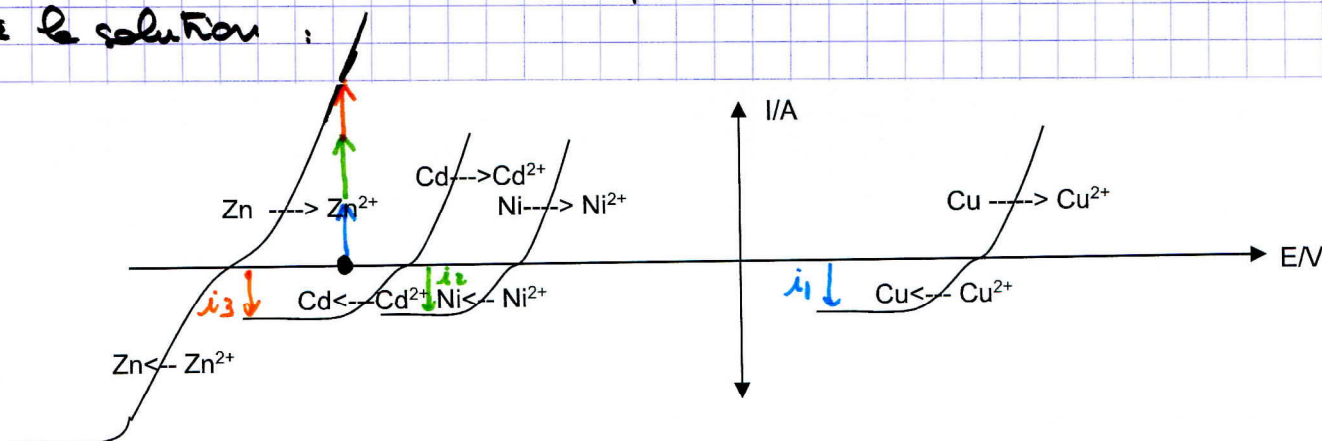
1) Pour électrolyse on souhaite obtenir du Zn (métal)



le potentiel E est le potentiel nécessaire à l'obtention de $Zn(s)$ cathodique

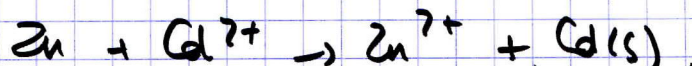
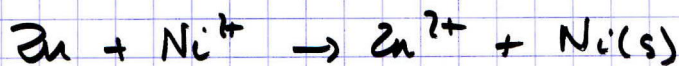
Or à ce potentiel tous les autres métaux (Cd, Ni, Cu) seront aussi formés $\Rightarrow$ le métal produit sera impur.

2) Pour procéder à la purification, on ajoute du $Zn(s)$ à la solution :



Un potentiel est adopté en solution qui permet les réductions mixtes

des 3 cations métalliques, par oxydation du $Zn(s)$ introduit
 Zn est suffisamment réducteur pour tous les réduire :



disparaissent

déposés au fond $\rightarrow$ éliminés

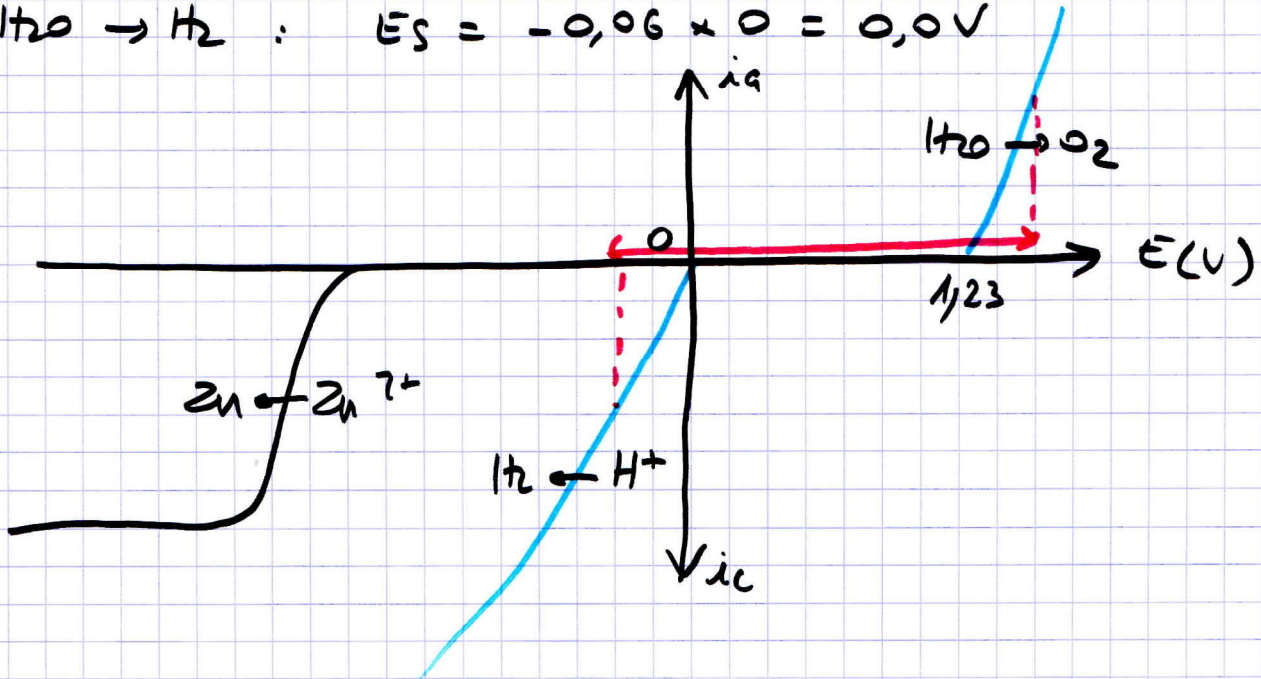
$\rightarrow$ enrichissement en Zn^{2+}

[3] D'un "point de vue thermodynamique", $E_S = E_N$ (pas de surpotentiels)

On est en milieu aqueux : $H_2O \rightarrow O_2$ ou $\rightarrow H_2$.

$$H_2O \rightarrow O_2 : E_S = 1,23 - 0,06 \times 0 = 1,23V$$

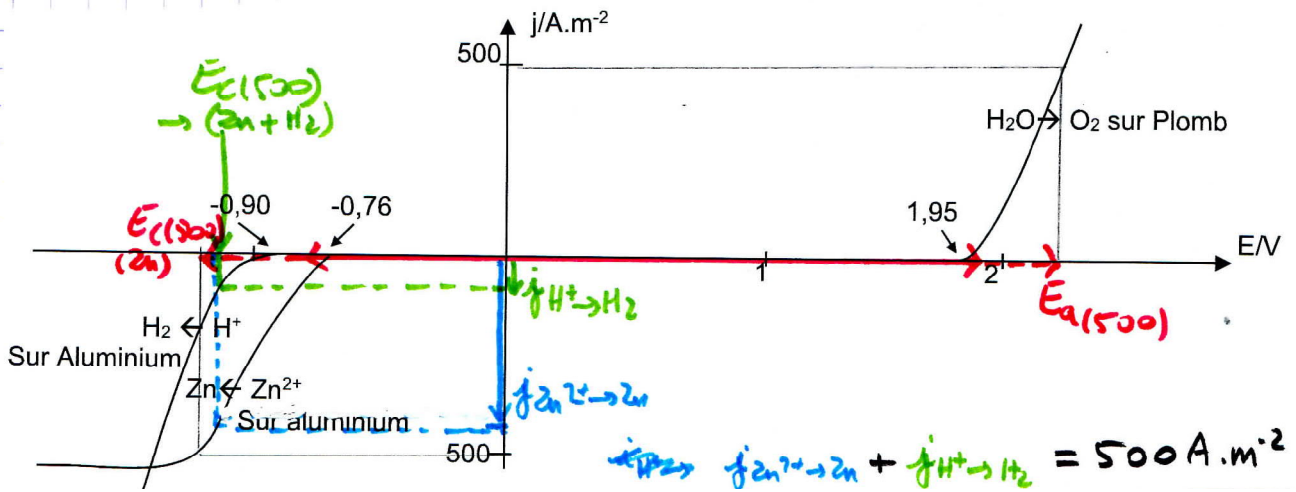
$$H_2O \rightarrow H_2 : E_S = -0,06 \times 0 = 0,0V$$



D'un point de vue thermodynamique, il se produirait l'ELECTROLYSE de l'EAU...

$$ddp \approx 1,23 V (i \approx 0)$$

4



Par application d'une ddp minimale conduisant à une électrolyse on observe à l'anode $H_2O \rightarrow O_2$ et à la cathode $Zn^{2+} \rightarrow Zn$

En effet, $E_S(H^+ \rightarrow H_2)$ est passé de $0,00 \text{ V}$ (EN) à $-0,90 \text{ V}$, grâce à un surpotentiel ($\eta_c = -0,90 \text{ V}$) intervenant sur la cathode en aluminium, permettant ainsi à la réduction souhaitée d'être prioritaire.

On peut augmenter la ddp de telle sorte que la densité de courant soit optimale (valeur du courant de diffusion de Zn^{2+}). On lit une ddp environ: $2,3 - (-1) \approx 3,3 \text{ V}$.

Toutefois, à ce potentiel, H_2 est aussi produit. Il faut donc réduire le potentiel de la cathode peu peu la somme des courants de réduction de H_2 et de Zn fasse 500 . $\Rightarrow E_c \text{ réel}$

À ce potentiel tel que $j_{H^+ \rightarrow H_2} + j_{Zn^{2+} \rightarrow Zn} = 500 \text{ A.m}^{-2}$

on lit que $j_{Zn^{2+} \rightarrow Zn} \approx 5 \times j_{H^+ \rightarrow H_2} \Rightarrow j_{Zn^{2+} \rightarrow Zn} = \frac{5}{6} j_{\text{tot}}$

de rendement faradique $\approx \frac{5}{6} = 83\%$

5 $3,5 \text{ V} > 3,3 \text{ V}$ déjà trop grand. Il faut compenser la chute ohmique liée à la résistance non négligeable de la sol.