

DEC1

SF1

* Calcul de E_N :

$$\text{On a } \text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag} \quad \text{donc } E_N = E^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ = \underline{0,62 \text{ V}}$$

* Pour de l'eau

→ la courbe $i-E$ de l'argent n'aura pas de palier côté oxydation car c'est l'argent qui s'oxyde

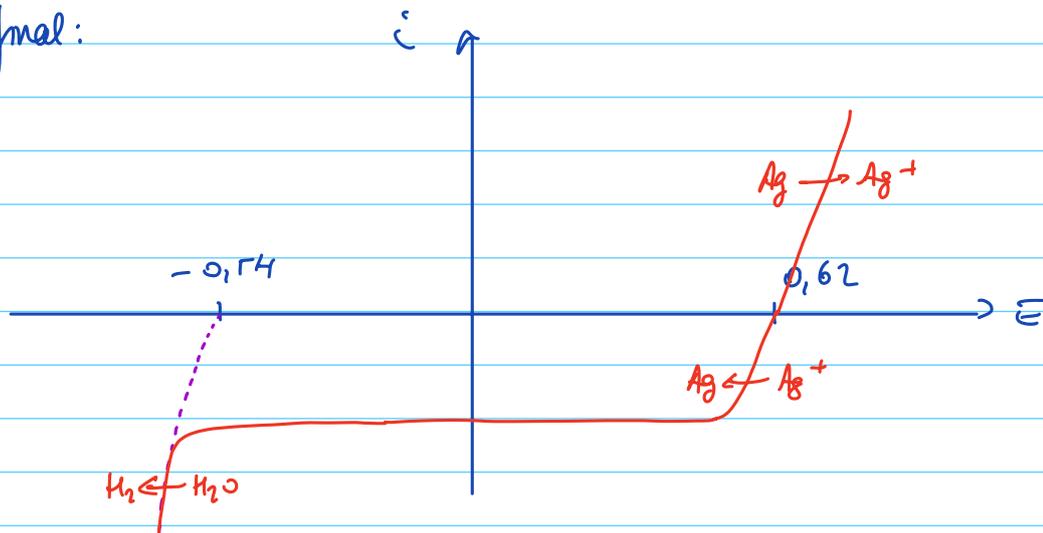
⇒ pas besoin de regarder le mu du solvant côté oxydation

→ côté réduction, la courbe commencera à

$$E_{N_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}} = 0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} \right) = -0,24 \text{ V}$$

avec le potentiel à vide, la courbe quitte l'axe des abscisses à $-0,174 \text{ V}$.

Au final:



SF2

- ① Faux, $i > 0$ on est donc sur une courbe d'oxydation.
- ② Vrai: il s'agit bien d'une réduction et on a bien un palier de diffusion (ce qui exclut que ce soit la courbe de réduction de l'eau)
- ③ Faux: il s'agit de la réduction de l'eau (ou mieux de l'eau)
- ④ Vrai: on a $E_N = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([Cu^{2+}]) = 0,25V$
- La courbe de réduction de Cu^{2+} commence bien à 0,25V, il n'y a donc pas de surpotentiel à vide.
- ⑤ Faux. Si on double la concentration, on double le palier de diffusion (ou ne le double pas par 2)
- ⑥ Vrai. (le sujet devrait dire "surpotentiel à vide")

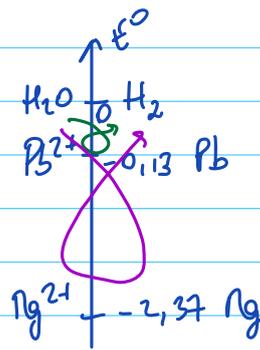
On a normalement
$$E_{NO_2/H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_{O_2} [H^+]^4}{p^\circ}\right)$$

si $pH = 0$ et $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ (atm), alors $E_{NO_2/H_2O} = 1,23V$

Si, la courbe commence à 1,7V, soit un surpotentiel à vide anodique de 0,5V.

SF3

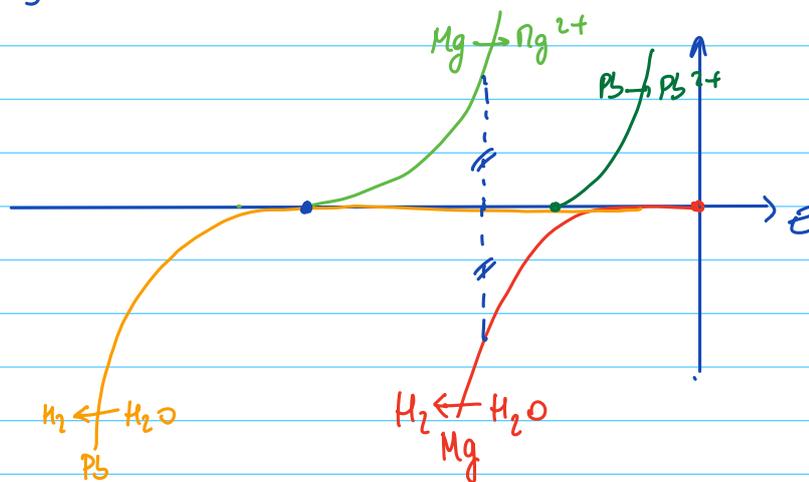
1) On a



Dans les 2 cas, le plomb et le magnésium ont des réactions favorisées avec l'eau.

2) Trasons les courbes $i-E$:

et 3)

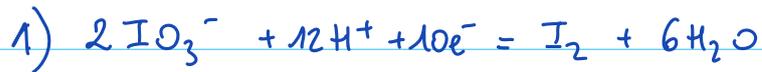


la réaction $Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$ aura lieu car l'intensité atteinte pour que le potentiel soit celui du milieu est clairement non nulle

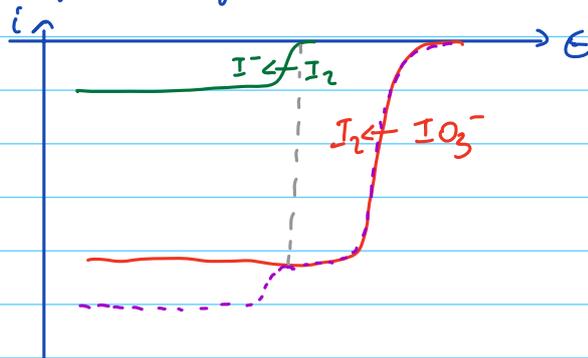
En revanche, $Pb + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2$ n'aura pas lieu car l'intensité atteinte pour l'égalité des potentiels est nul

(on peut aussi se dire que sa courbe de réduction est à droite de celle de l'eau, donc stable dans l'eau)

Exercice 3



2) Il s'agit de vagues successives. En réalité, on a :



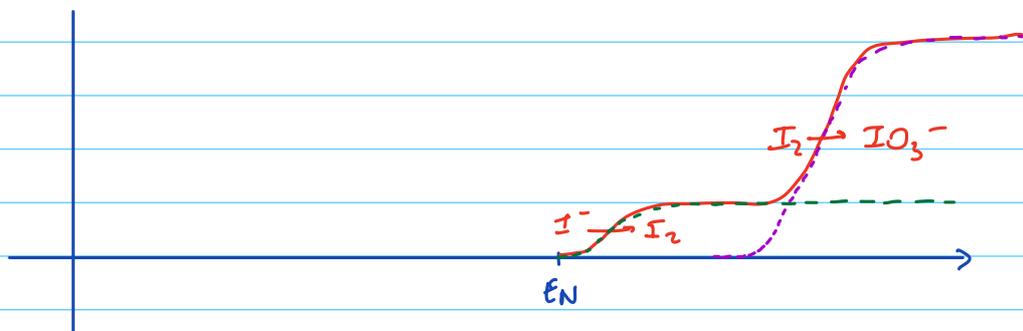
* On voit que le palier de I_2/I^- est plus petit que celui de IO_3^-/I_2

Si on avait $C_0 = [\text{IO}_3^-]$, on a produit du I_2 en concentration $\frac{C_0}{2}$

La concentration est plus faible, il est donc logique que le palier soit plus petit.

* Par ailleurs, on sait que $i \propto n$ et il y a 10e^- échangés pour IO_3^-/I_2 contre 2e^- pour I_2/I^-

3)

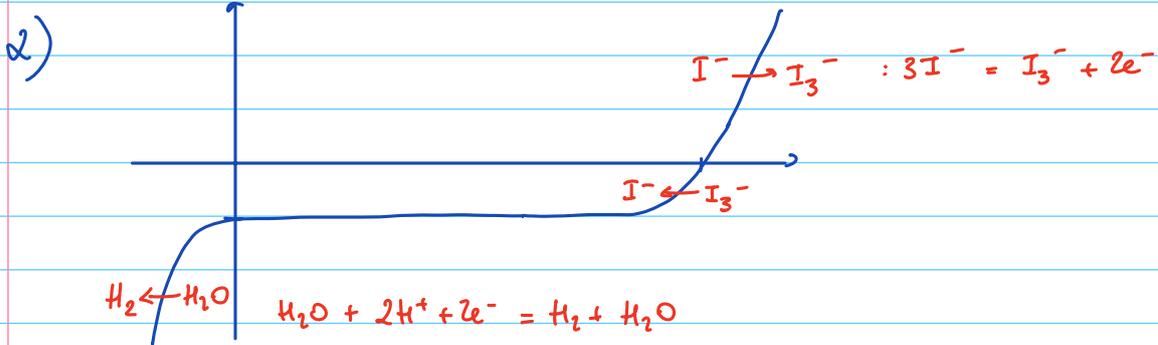


4) Roupage à 3 électrodes (cours)

Exercice 4

- 1) ① contre-électrode
② électrode de travail
③ électrode de référence

④ et ⑤: ampèremètre et générateur
⑥: voltmètre.



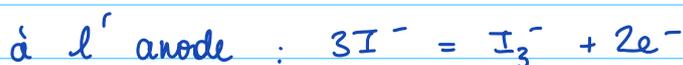
Rq: pas de palier de diffusion visible pour $I^- \rightarrow I_3^-$ car $[I^-] \gg [I_3^-]$
en changeant l'échelle, on verrait un palier.

3) le couple I_3^- / I^- est rapide sur l'électrode de travail choisie
car sa courbe $i-E$ coupe franchement l'axe des abscisses

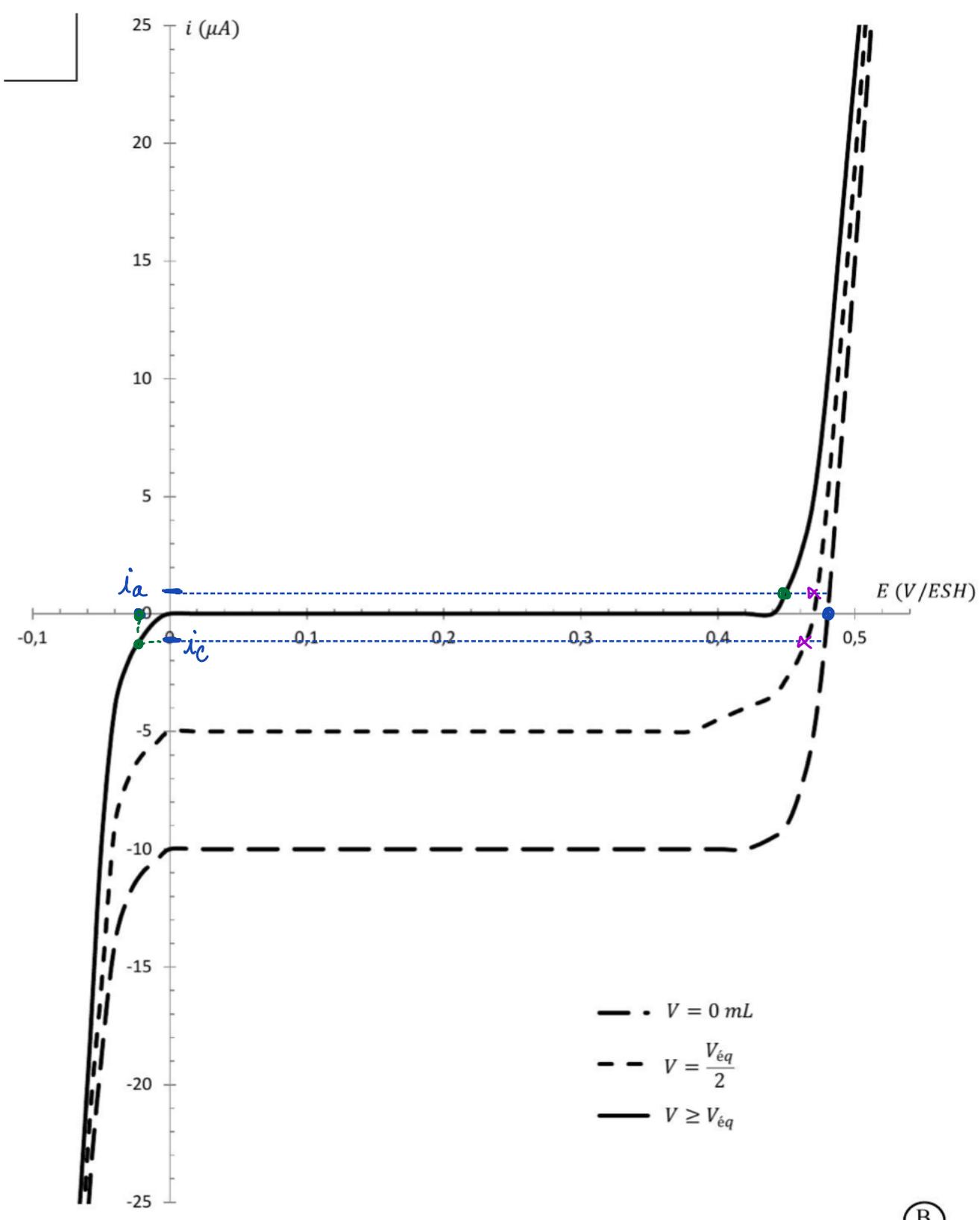
4) Il s'agit du phénomène de diffusion / transport de matière.

$$\begin{aligned} 5) E(i=0) = E_N &= E^\circ(I_3^- / I^-) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right) \\ &= 0,14 + 0,03 \times \log\left(\frac{10^{-2}}{15}\right) \\ &= \underline{0,48V} \quad \text{OK.} \end{aligned}$$

6) cf page suivante
d'énoncé dit que le courant est imposé à $1 \mu A$

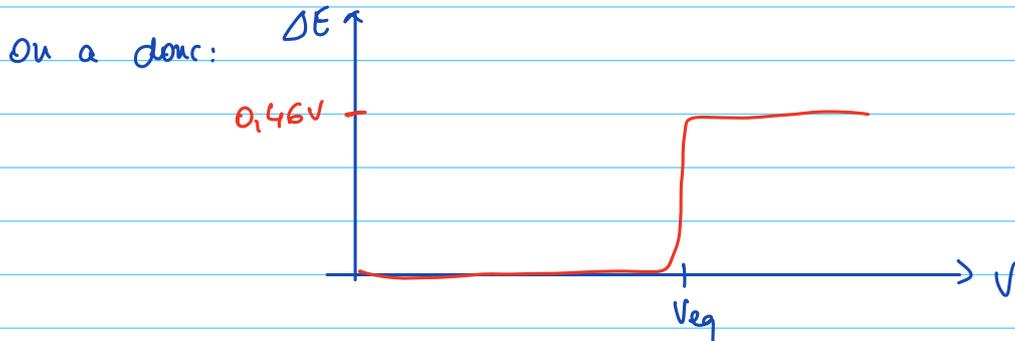


On lit $\Delta E_{V=0ml} = 0$



7) $\Delta E_{V < V_{eq}} \approx \underline{0 V}$

$\Delta E_{V > V_{eq}} = 0,44 - (-0,02) = \underline{0,46 V}$

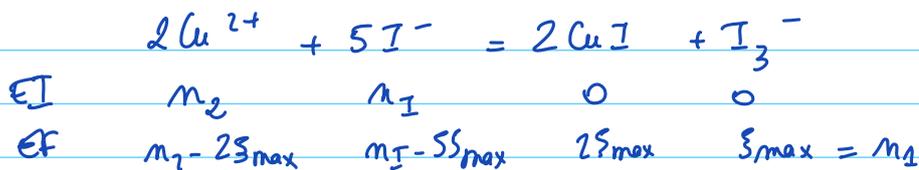


8) Classique dosage!

⊛ à l'équivalence I_3^- et $S_2O_3^{2-}$ sont dans les proportions stœchiométriques:

$$n_1 = \frac{C \times V_{eq}}{2} \quad \text{où } n_1 \text{ est la q.ti de } I_3^- \text{ au début de l'étape 3.}$$

⊛ Par ailleurs, la réaction de l'étape 2 est totale



Cu^{2+} doit être limitant pour que le dosage indirect soit valide, donc

$$S_{max} = \frac{n_2}{2}$$

Ainsi $n_1 = \frac{n_2}{2}$

⊛ Or $n_2 = V_S \times C_S$ où C_S est la concentration de Cu^{2+} dans S

on a $C_S = \frac{m_{Cu}}{V_{pole}}$ où m_{Cu} est la quantité de matière de cuivre dans la masse m .

$$\text{ainsi } m_{Cu} = C_S \times V_{pole} = \frac{n_2}{V_S} \times V_{pole} = \frac{2n_1}{V_S} \times V_{pole} = \underline{\underline{\frac{C V_{eq} V_{pole}}{V_S}}}$$

$$D'_{Si} \quad \omega = \frac{m_{Cu} \times \rho_{Cu}}{m} = \frac{C_{V_{eq}} V_{hole} \rho_{Cu}}{V_S m}$$

$$= \frac{10^{-1} \times 10 \cdot 10^{-5} \times 1 \times 63,7}{20 \cdot 10^{-5} \times 15,9} = \frac{4}{20} = \underline{0,2} \quad \text{✓} \quad \text{''}$$