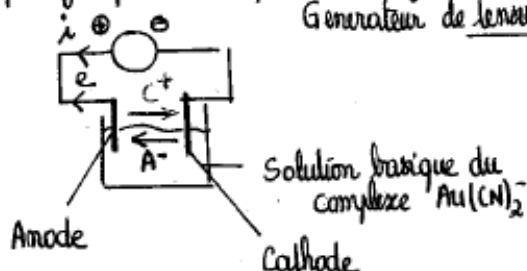


CCINP, PC, 2023.

1. Dispositif expérimental pour l'électrolyse

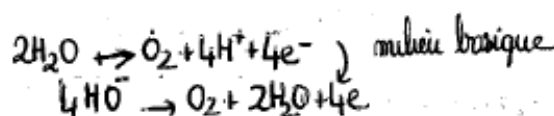
Générateur de tension continue



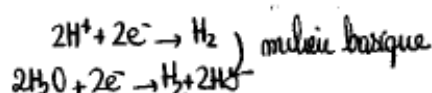
Anode = électrode positive (associée au potentiel le plus élevé)

Cathode : électrode négative (associée au potentiel le plus faible).

2. A l'anode : oxydation
 $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$



A la cathode : réduction
 $Au(CN)_2^- + e^- \rightarrow Au + 2CN^-$



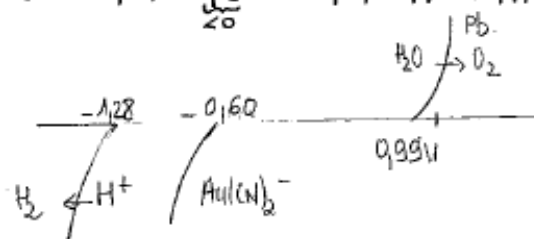
3. Grâce des courbes intensité-potentiel

Pour les couples relatifs à l'eau : O_2/H_2O $E = E^\circ - 0,06pH$ en supposant $P_{O_2} = 1\text{bar}$
A l'anode $E(pH=14) = 1,23 - 0,06pH = 0,39V$
et sur plomb $E = E_{eq} + \eta_a = 0,39 + 0,6 = 0,99V$

A la cathode H_2O/H_2 $E_{eq} = -0,06pH$ en supposant $P_{H_2} = 1\text{bar}$
 $E(pH=14) = -0,84V$

et sur acier $E = -0,84 + \frac{\eta_c}{20} = -0,84 - 0,4 = -1,24V$

le plomb est surpassé électrochimiquement
et $Au(CN)_2^-/Au$: rapide



Electrolyse avec formation d'or :

$$\begin{aligned} U_{imp} &> 0,99 - (-0,60) = 1,59 \approx 1,6V \\ \text{faute} \quad U_{imp} &< 0,99 + 1,28 = 2,27V \end{aligned}$$

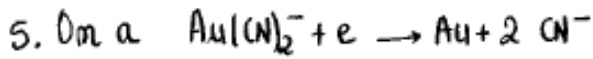
mais pour éviter la réduction de H^+ , il
soit $1,6 < U_{imp} < 2,3V$
cohérent avec 1,7V.

4. La laine d'acier est constituée de filaments. Pour un filament, la surface est plus faible que pour une plaque : la vitesse des réactions électrochimiques augmente

Choix de l'anode en plomb.

$\eta_a(O_2/H_2O)$ sur acier $>$ $\eta_a(O_2/H_2O)$ sur plomb : la tension à imposer est plus faible avec le plomb.

Remarque: l'intérêt d'une électrode de plomb est aussi qu'elle se passive et n'est donc pas consommée.



alors si le rendement est de 100% $m(Au) = m(e)$

Le rendement étant de 90%, on a $m(Au)_{formé} = 0,90 m(Au)_{attendue}$

Soit

$$m(Au)_{formé} = 0,90 m(e) = 0,90 \frac{i \Delta t}{F}$$

$$\Delta t = \frac{F}{0,90 i} m(Au)_{formé}$$

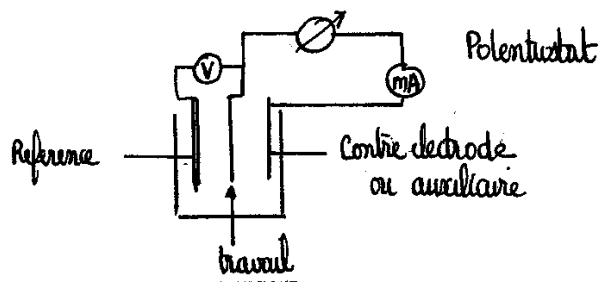
$$M(Au) = 197 \text{ g mol}^{-1}$$

Pour former 1 g: $m(Au) = \frac{1}{197} = 5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$i = 20 \text{ mA}$$

$$\Delta t = 272136 \approx 7,5 \text{ heures}$$

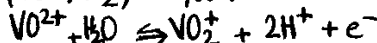
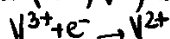
Q11. Montage à 3 électrodes



Q12. Pour $i > 0$, on observe une oxydation, pour $i < 0$ on observe une réduction.

Données : $E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) = -0,35V$

$E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) = 1,00V$



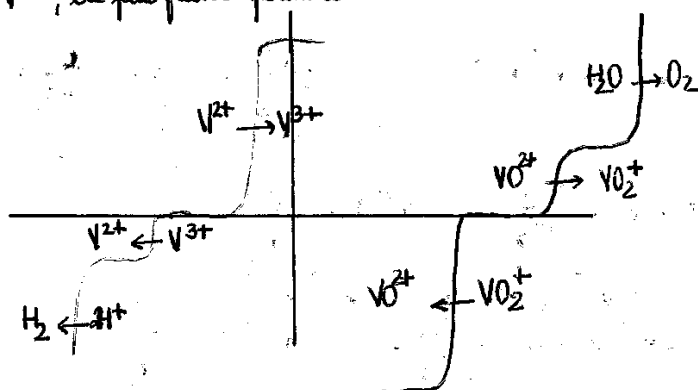
Dans chacun des compartiments, les espèces sont en solution aqueuse. Aussi, on peut aussi observer l'oxydation ou la réduction de l'eau

En supposant le milieu acide : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (cathode)

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (anode)

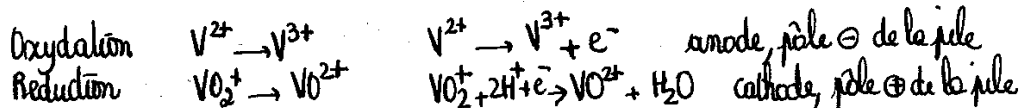
Les paliers de diffusion ne peuvent être observés que pour des espèces électroactives se trouvant en faible concentration ; ils n'existent pas pour le solvant.

En se basant sur les E° , la courbe de gauche est associée au comportement concernant le couple V^{3+}/V^{2+} , de plus faible potentiel standard



En mode pile, la réaction de fonctionnement doit être thermodynamiquement favorisée : les courbes $i(E)$ doivent se positionner de telle sorte qu'une réaction soit possible.

On en déduit

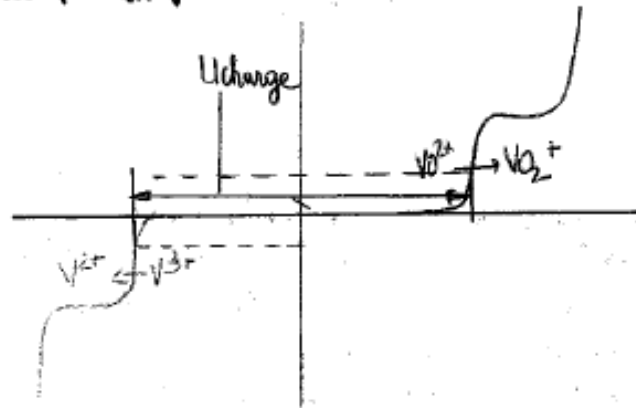


Q13. Pour les couples du vanadium, autour de E_{eq} , on n'observe pas une variation importante de i : c'est la caractéristique des systèmes lents.

Q14. En mode charge, la cellule électrochimique se comporte comme un dipôle récepteur

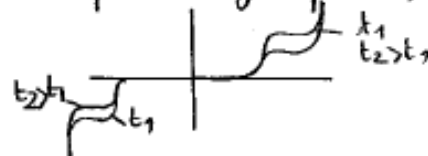
Pour les couples du vanadium, on considère les réactions inverses de celles observées pour le fonctionnement en mode pile c'est à dire

Oxydation de VO^{2+} en VO_2^+
 Réduction de V^{3+} en V^{2+}



Bien vérifier
 que $i_a = -i_c$

L'intensité limite des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive. Aussi, au fur et à mesure que la charge se produit, cette intensité diminue en valeur absolue:



Q15. Lors de la décharge : $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + e^-$: $-\frac{dn(\text{V}^{2+})}{dt} = \frac{dn(e)}{dt} = \frac{dq}{Fdt} = \frac{i dt}{F dt}$
 et $\frac{dn(\text{V}^{3+})}{dt} = \frac{dn(e)}{dt} = \frac{i}{F}$

On en déduit $\boxed{[\text{V}^{2+}] = C_0 - \frac{i \Delta t}{FV} ; [\text{V}^{3+}] = \frac{i \Delta t}{FV}}$

Dans l'autre compartiment $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 De même $\boxed{[\text{VO}_2^+] = C_0 - \frac{i \Delta t}{FV} ; [\text{VO}^{2+}] = \frac{i \Delta t}{FV}}$

Lors de la charge, on a les réactions inverses, soit en ne considérant que les réactifs initialement présents :

$$\boxed{[\text{V}^{3+}] = C_0 - \frac{i \Delta t}{FV} , [\text{V}^{2+}] = \frac{i \Delta t}{FV} ; [\text{VO}_2^+] = \frac{i \Delta t}{FV} , [\text{VO}^{2+}] = C_0 - \frac{i \Delta t}{FV}}$$

Q16. Si on considère la décharge (mode de fonctionnement en pile), la tension aux bornes de la cellule s'exprime selon : $U_d = E(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})$

A partir de la relation de Nernst

$$U_d = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + 906 \log \frac{(C_0 - \frac{i \Delta t}{FV})(C_0 - \frac{i \Delta t}{FV})}{\frac{i \Delta t}{FV} \cdot \frac{i \Delta t}{FV}} - 0,12 \text{ pH}$$

$$U_d = E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) + 0,12 \log \left[\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right] - 0,12 pH$$

A pH fixé, si Δt augmente, $\log \left(\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right)$ diminue et alors U_d diminue

Pour la charge, on a $U_c = E(V^{3+}/V^{2+}) - E(VO_2^+/VO^{2+})$

$$\text{et par analogie } U_d = E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) - E(VO_2^+/VO^{2+}) - 0,12 \left[\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right] - 0,12 pH$$

De même si Δt augmente, U_c augmente

Ces prévisions sont compatibles avec les courbes de la figure 5.

$$U_d = E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) + 0,12 \log \left[\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right] - 0,12 pH$$

A pH fixé, si Δt augmente, $\log \left(\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right)$ diminue et alors U_d diminue

Pour la charge, on a $U_c = E(V^{3+}/V^{2+}) - E(VO_2^+/VO^{2+})$

$$\text{et par analogie } U_d = E^\circ(V^{3+}/V^{2+}) - E(VO_2^+/VO^{2+}) - 0,12 \left[\frac{C_0 F V}{i \Delta t} - 1 \right] - 0,12 pH$$

De même si Δt augmente, U_c augmente

Ces prévisions sont compatibles avec les courbes de la figure 5.

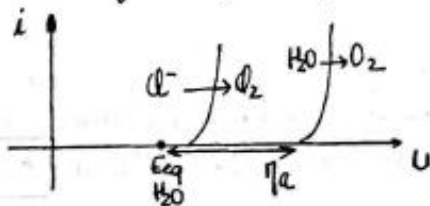
945. La solution électrolytique est une solution aqueuse de NaCl; on peut alors dresser le bilan des oxydants présents ainsi que des réducteurs

Oxydants	Reducteurs
Na^+ H_2O	Cl^- H_2O
Réactions à la cathode $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Réactions à l'anode $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

A la cathode, la réduction privilégiée est celle de l'oxydant le plus fort, c'est l'oxydant associé au potentiel le plus élevé : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

A l'anode, l'oxydation privilégiée est celle du réducteur le plus fort, c'est-à-dire celui avec le potentiel le plus faible : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$.

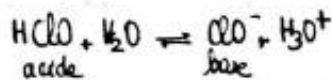
Q46. L'oxydation des ions chlorure suppose que la courbe relative au couple Cl_2/Cl^- se situe dans le domaine d'inertie du solvant. Comme $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, on peut par conséquent envisager un fort surpotentiel anodique pour l'eau.



Q17. Une frontière non verticale sépare deux espèces de degrés d'oxydation différents pour le chlore et le do augmente lorsque le potentiel augmente.

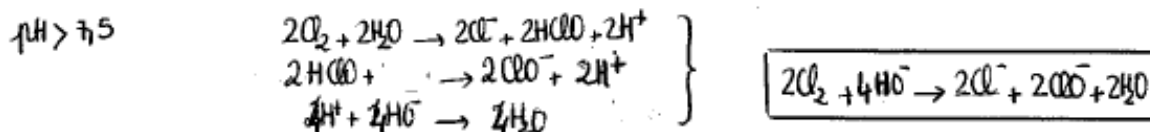
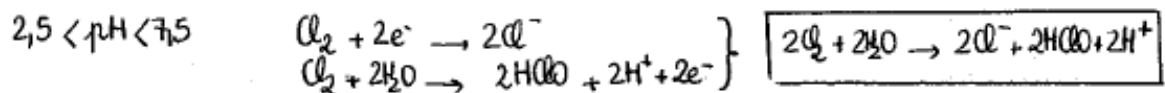
Une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation pour le chlore et l'espèce la plus brève se trouve à droite de la frontière.

espèce	Cl^-	Cl_2	HClO	ClO^-
$\text{do}(\text{Cl})$	-I	0	+I	+I
domaine	A	B	C	D



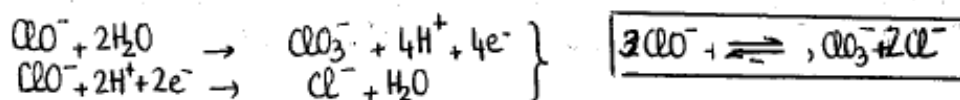
Q48. Pour la frontière associée au couple O_2/H^+ (A/B), l'équation s'écrit $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}^+}^2} \right)$
soit $E = E^\circ - 0,06 \log \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}^+}}$. Sur le graphique on lit $E = 1,42\text{V}$ d'où $\left| \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}^+}} = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \right|$

Q49. L'observation de 3 droites concourantes conduit à un phénomène de dimutation



Q50. Dans le diagramme de la figure 11, les ions ClO^- se trouvent dans deux domaines disjoints, d'où leur instabilité.

Ils réagissent pour donner les ions chlorate ClO_3^- et les ions chlorure Cl^- (domaine A)



La constante d'équilibre vérifie à 25°C $0,06 \log K^\circ = 4(E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}} - E^\circ_{\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-})$
 $\log K^\circ = 27$

Q51. Pour la réaction de précipitation, $\Delta_r H^\circ = -397,7 + 252,4 + 104 = -41,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est favorisée par une diminution de T

Q52. Par définition, la solubilité est la quantité de KClO_3 que l'on peut dissoudre dans 1 litre d'eau. Ainsi, si on considère une solution saturée considérée par la réaction $\text{KClO}_3(s) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$, en l'absence d'évolution des ions, on peut écrire $s = [\text{ClO}_3^-] = [\text{K}^+]$ et $\boxed{K^\circ = s^2}$

Reste à déterminer la valeur de K° aux 2 températures:

$$-RT \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (\text{Approximation d'Ellingham})$$

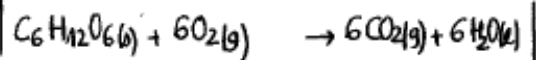
$$\Delta_r H^\circ = +41,3 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta_r S^\circ = +121,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{array}{lll} \text{A } T = 10^\circ\text{C} : & \Delta_r G^\circ(283\text{K}) = 6859 \text{ J mol}^{-1} & K^\circ(283) = 5,42 \cdot 10^{-2} \quad \Delta(10^\circ\text{C}) = 9233 \text{ mol L}^{-1} \\ \text{A } T = 75^\circ\text{C} & \Delta_r G^\circ(348\text{K}) = -1052 \text{ J mol}^{-1} & K^\circ(348) = 1,44 \quad \Delta(75^\circ\text{C}) = 1,200 \text{ mol L}^{-1} \end{array}$$

$$M(\text{KClO}_3) = 122,6 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta_m(10^\circ\text{C}) \approx 28,6 \text{ g L}^{-1} \quad \Delta_m(75^\circ\text{C}) = 147,1 \text{ g L}^{-1}}$$

Q4. En respectant la conservation des éléments, on obtient :



A partir des données fournies $\Delta_r H^\circ = 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,6) + 1274 = -2800,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Q5. L'énergie nécessaire à la sortie s'exprime selon $E = P_{\text{méca}} \Delta t$

Cette énergie est apportée par la combustion du glucose dans les muscles.

$$E = - \frac{m_{\text{glucose}} \Delta_r H^\circ}{\eta}$$

Par identification $m_{\text{glucose}} = -\eta \frac{P_{\text{méca}} \Delta t}{\Delta_r H^\circ}$ et $m_{\text{glucose}} = -\eta \frac{P_{\text{méca}} \Delta t}{\Delta_r H^\circ} M_{\text{gluc}}$

A.N: $\Delta t = 4 \text{ heures}$ à convertir en secondes: $\Delta t = 4 \times 3600$

$$m_{\text{glucose}} \approx 42 \text{ g}$$

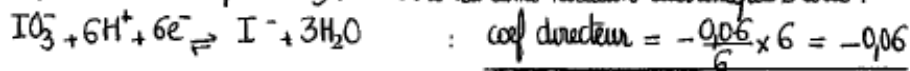
Dosage du glucose contenu dans une boisson

Q6. Une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation

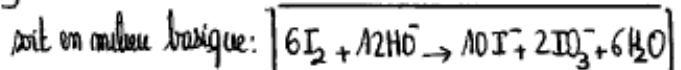
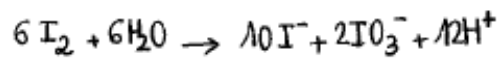
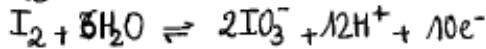
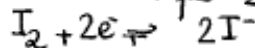
Une frontière non verticale sépare deux espèces de degrés d'oxydation différents et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel

espèce	I^-	I_2	IO_3^-
do(I)	-I	0	V
domaine	I	II	III

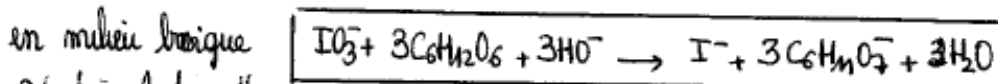
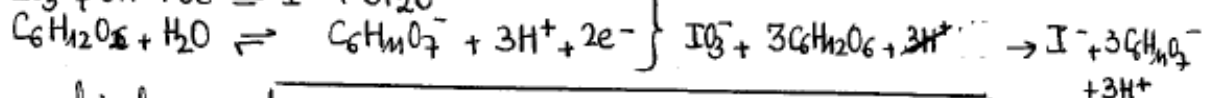
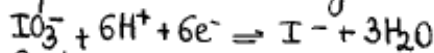
Q7. La frontière BD est associée au couple $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ dont la demi réaction électronique s'écrit :



Q8. En milieu basique I_2 se diminue

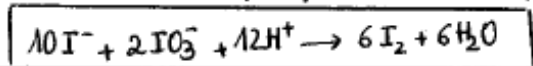


Q9. Il se produit la réaction d'oxydation du glucose contenu dans la boisson par les ions iodate :

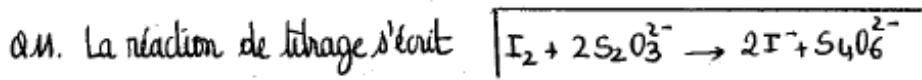


Réaction lente d'ou 20min -

Q10. Il se produit la médiamulation qui reforme le diode à partir de l'iodate en excès



Q11. La réaction de titrage s'écrit



Sa constante d'équilibre vérifie

$$0,06 \log K^\circ = 2(E^\circ_{\text{I}} - E^\circ_{\text{S}})$$

$$\text{A.N. } \log K^\circ = 19,7$$

Qualitativement: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) > E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$

Q12. Au niveau de l'opération 3, $m_{\text{glucose}} = \frac{C_0}{10} V_2$

Opération 1: $m(\text{I}_2) = V_1 C_1$

Opération 2: $m(\text{IO}_3^-) = \frac{m(\text{I}_2)}{3}$ dimmulation supposée totale

Opération 3: les ions iodate sont supprimés en excès; après réaction avec le glucose, il en reste: $\frac{m(\text{I}_2)}{3} - \frac{m_{\text{glucose}}}{3}$

Opération 4: $m'(\text{I}_2) = 3 m_{\text{exc}}(\text{IO}_3^-) = m(\text{I}_2) - m_{\text{glucose}}$

et enfin $m(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 m'(\text{I}_2)$

d'où: $C_3 V_{\text{eq}} = 2 \left(C_1 V_1 - \frac{C_0 V_2}{10} \right)$

$$C_0 = \frac{10}{V_2} \left(C_1 V_1 - \frac{C_3 V_{\text{eq}}}{2} \right)$$

1. La détermination des pôles positif et négatif suppose de comparer les potentiels redox des deux compartiments A et B

Compartiment A : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$E_A = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

Compartiment B : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

$$E_B = E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$$

$$E_B = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{6} \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cr}^{3+}]} \right) - \frac{0,06 \times 14}{6} \text{pH}$$

$$E_B = 1,33 - 0,01 \log(0,06) = 1,34 \text{ V}$$

$E_B > E_A$:

Compartiment A : pôle $\ominus$ Compartiment B : pôle $\oplus$

Et $e = E_B - E_A$

$e = 1,34 - 0,77 = 0,57 \text{ V}$

2. Lors du fonctionnement , on observe une réduction au pôle positif (cathode) et une oxydation au pôle négatif (anode)

Cathode : compartiment B $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Anode : compartiment A $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

Réaction de fonctionnement : **$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$**

3. On a **$\Delta_r G^\circ = - 6 F (E_{\text{Cr}^\circ} - E_{\text{Fe}^\circ})$**

Et $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$

A 25° C : $0,06 \log K^\circ = 6 (E_{\text{Cr}^\circ} - E_{\text{Fe}^\circ})$ A.N **$\log K^\circ = 56$**

4. Lorsque la pile est usée ($e=0$) , le système chimique a atteint son état d'équilibre .

On pose $C_0 = 0,06$ la concentration initiale commune aux espèces électroactives .

Si x désigne l'avancement volumique de la réaction de fonctionnement à l'équilibre , on peut dresser le bilan de matière suivant :

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 14 \text{H}^+$	$+ 6\text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow$	2Cr^{3+}	$+ 6 \text{Fe}^{3+}$	$+ 7 \text{H}_2\text{O}$
Initialement	C_0		C_0		C_0		C_0
Equilibre	$C_0 - x$		$C_0 - 6x$		$C_0 + 2x$		$C_0 + 6x$

la réaction de fonctionnement étant quantitative et Fe^{2+} étant le réactif limitant , on a

$$C_0 - 6x = 0 \quad \text{ou} \quad x = 0,01 \text{ molL}^{-1}$$

On en déduit

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ molL}^{-1} \quad [\text{Cr}^{3+}] = 0,08 \text{ molL}^{-1} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 0,12 \text{ molL}^{-1}$

Partie E .

5. A 808 nm , l'absorbance présente une valeur maximale , on pourra ainsi avoir des valeurs significatives même si les concentrations en ions cuivriques sont faibles .

6. la droite observée est compatible avec la **loi de Beer Lambert** : $A = \epsilon \ell C$

7. Le coefficient directeur de la droite s'identifie à $\epsilon \ell$; ainsi , pour $\epsilon \ell = 1 \text{ cm}$, on peut déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire :

$$\epsilon = 12 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$$

8 . Pour $A = 0,62$, on peut évaluer la concentration molaire en ions cuivrique à $C_{\text{Cu}} = 0,62 / 12,033 = 0,052 \text{ molL}^{-1}$

9. On a $n(\text{Cu}^{2+}) = C_{\text{Cu}} V_{\text{solution}} = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $m_{\text{Cu}} = 0,26 \cdot 10^{-3} \cdot 63,5 \simeq 17 \text{ mg}$
Le pourcentage massique du cuivre vaut alors $17 / 24 = 0,71$

Pourcentage massique du cuivre : 71 % et pourcentage massique du zinc : 29 %

Partie F .

10 . On observe une variation importante de l'intensité pour un potentiel différent du potentiel d'équilibre (potentiel tel que $i = 0$) : les deux systèmes Ag^+ / Ag et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ peuvent être considérés comme rapides . Pour les couples de l'eau il faudrait connaître les valeurs des potentiels pour lesquels i devient non nulle : le graphe ne permet pas de conclure .

11. Un palier est observé lorsque la diffusion de l'espèce électroactive devient le processus limitant . , c'est le cas pour les ions Ag^+ et Cu^{2+} .

12. Pour Ag , Cu matériau d'électrode , il n'y a pas de transport de matière à considérer : il ne peut pas y avoir de palier de diffusion dans la branche anodique .

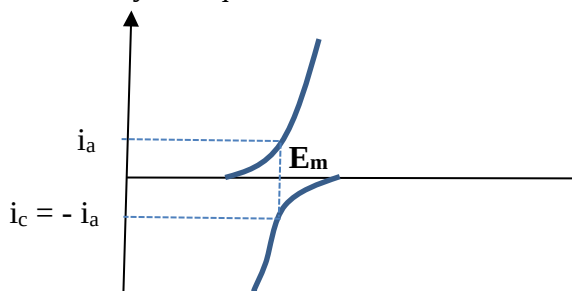
Pour l'eau , espèce électroactive largement présente dans la solution électrolytique , il existe toujours un gradient de concentration entre la solution et le voisinage de l'électrode : la diffusion ne peut pas être limitante .

13. On observe l'oxydation du cuivre par les ions argent : **$\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$**

14. Sa constante d'équilibre à 25° vérifie $0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}})$: **$\log K^\circ = 15,3$** .

La réaction est thermodynamiquement favorisée . Elle est quantitative .

15.



La réaction se fait avec une vitesse proportionnelle à i_a ... en l'absence de valeur , difficile de dire si elle est rapide ou lente