

* Zn potentiel mixte $[] = 1 M$

$$E = E_{eq} = E_{Zn^{2+}/Zn} \quad (1)$$

$$(1) + (2)$$

$$2E_{eq} = E_{Zn^{2+}/Zn} + E_{Mg^{2+}/Mg}$$

$$E = E_{eq} = E_{Mg^{2+}/Mg} \quad (2)$$

$$E = E_{eq} = \frac{1}{2} \left[E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + 0.03 \log [Zn^{2+}] + E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + 0.03 \log [Mg^{2+}] \right]$$

$$= \frac{1}{2} [-0.76 + -2.37] = \frac{3.13}{2} = 1.565 V$$

Réponse électrochimique système Rapide: Mg^{2+}/Mg , Zn^{2+}/Zn

système à trois électrode: ECS, électrode Red/Ox en Platine, contre électrode Pt

$$E_{eq}(Zn^{2+}/Zn)_{eq} = -0.76 V/ESH$$

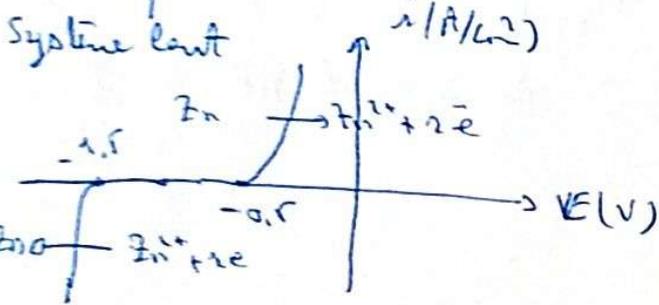
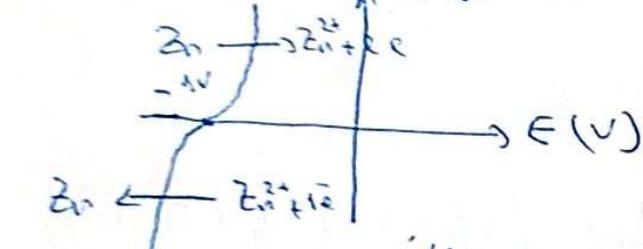
$$E_{Zn^{2+}/Zn/ECS} = -0.76 - 0.24 = -1 V/ECS$$

Système Rapide $i(A/cm^2)$

Système lent $\eta = 0.15 V$

$$\eta_a = E_{app} - E_{eq} \Rightarrow E_{app} = +0.1 + (-1) = -0.9 V$$

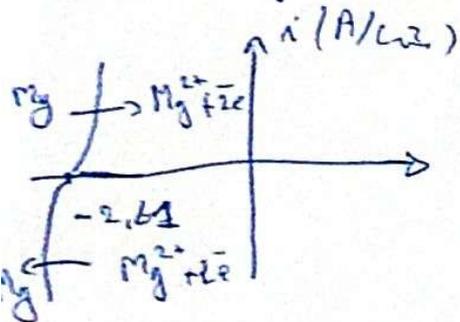
$$\eta_c = -0.1 - 1 = -1.1 V$$



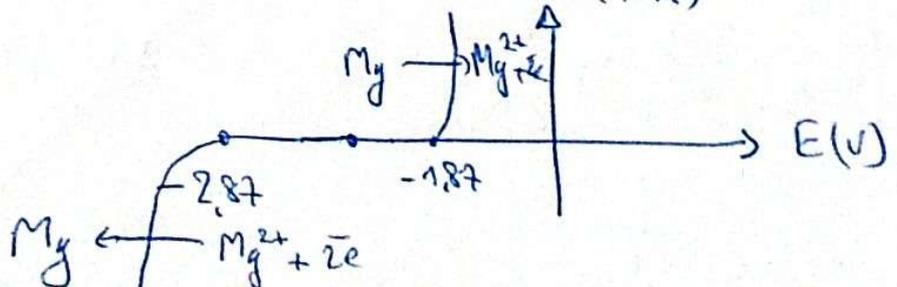
$$E_{eq}(Mg^{2+}/Mg) = -2.37 V/ESH$$

$$E_{Mg^{2+}/Mg/ECS} = -2.37 - 0.24 = -2.61 V/ECS$$

Système Rapide:



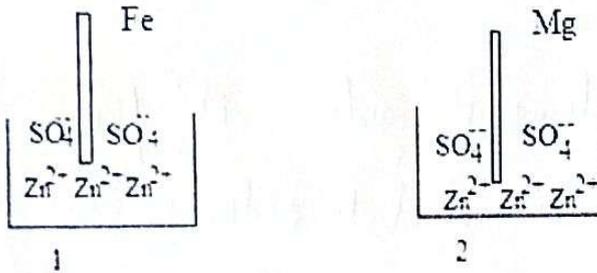
Système lent



En veut expliquer le phénomène d'oxydoréduction dans les expériences 1 et 2 ? (10p.)

- Ecrire les réactions :- d'oxydation, réduction, réaction globale ?
- La relation de potentiel d'équilibre pour chaque réaction ?
- Calculer le potentiel mixte la concentration finale 1M ?
- Tracer la réponse électrochimique dans le cas d'un système Rapide, lent $\eta=0.5mV$

		E (V/ESH)
O ₂	H ₂ O	1.23
Ag ⁺	Ag	0.8
Cu ²⁺	Cu	0.34
H ₂ O	H ₂	0
Fe ²⁺	Fe	-0.44
Zn ²⁺	Zn	-0.76
Al ³⁺	Al	-1.3
Mg ²⁺	Mg	-2.37



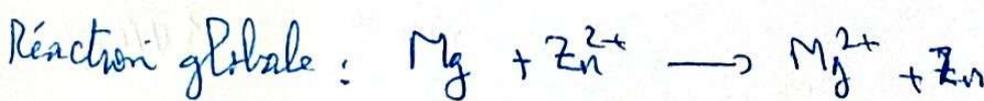
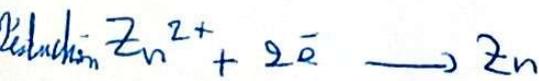
expérience (1) : $\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ} = -nF [E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} - E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ}]$

$= -nF [-0.76 - (-0.44)] = 0.32nF > 0$

Réaction impossible

expérience (2) : $\Delta G^{\circ} = -nF [E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} - E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ}] = -nF [-0.76 - (-2.37)]$

$\Delta G^{\circ} = -1.61nF$ Réaction possible



$E_{Mg^{2+}/Mg} = E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]}{[Mg]} = E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + 0.03 \log [Mg^{2+}]$

$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + 0.03 \log [Zn^{2+}]$

* Z_n potentiel mixte $[] = 1 M$

$$E_{mixte} = E_{Zn^{2+}/Zn} \quad (1)$$

$$E_{mixte} = E_{Mg^{2+}/Mg} \quad (2)$$

(1) + (2)

$$2E_{eq} = E_{Zn^{2+}/Zn} + E_{Mg^{2+}/Mg}$$

$$E_{mixte} = \frac{1}{2} \left[E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + 0.03 \log [Zn^{2+}] + E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + 0.03 \log [Mg^{2+}] \right]$$

$$= \frac{1}{2} [-0.76 + -2.37] = \frac{3.13}{2} = 1.565 V$$

Réponse électrochimique système Rapide: Mg^{2+}/Mg , Zn^{2+}/Zn .

système à trois électrode: ECS. électrode Red/Ox en Platine, contre électrode Pt

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)_{eq}} = -0.76 V/ESH.$$

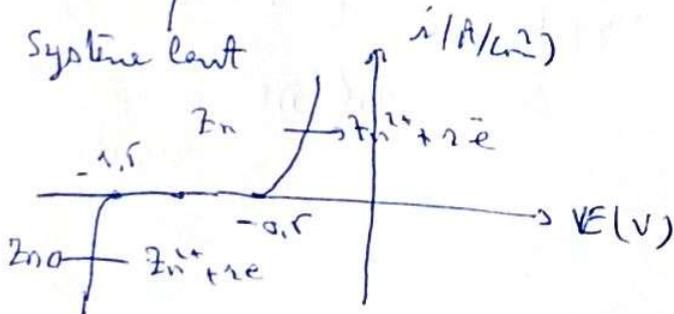
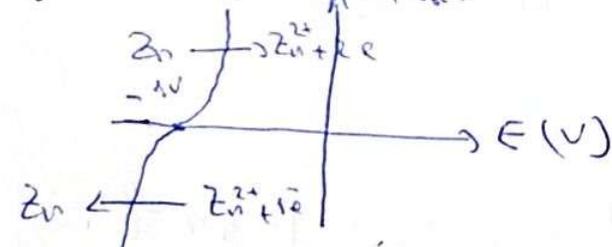
$$E_{Zn^{2+}/Zn/ECS} = -0.76 - 0.24 = -1 V/ECS$$

Système Rapide $i(A/cm^2)$

Système lent $\eta = 0.15 V$

$$\eta_a = E_{app} - E_{eq} \Rightarrow E_{app} = 0.1 + (-1) = -0.9 V$$

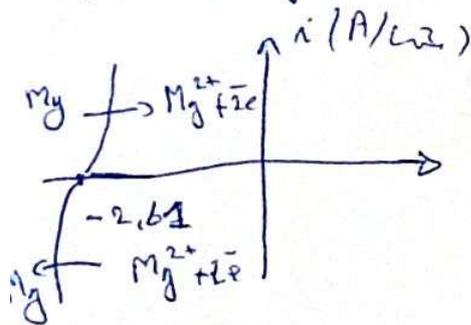
$$\eta_c = -0.1 - 1 = -1.1 V$$



$$E_{eq}(Mg^{2+}/Mg) = -2.37 V/ESH$$

$$E_{Mg^{2+}/Mg/ECS} = -2.37 - 0.24 = -2.61 V/ECS$$

Système Rapide:



Système lent

