

Examen

I. Développez la relation de la vitesse d'oxydation d'une espèce Red. (réactif) ?

(04p.)

$$\text{Red} \rightarrow \text{OX} + n\bar{e}$$

$$n_{\text{Red}} \qquad n_{\text{OX}}$$

$$t=0 \quad (n_{\text{Red}})_0$$

$$t \quad (n_{\text{Red}})_t = (n_{\text{Red}})_0 - N \quad N$$

$$1 \text{ mol (Red)} \rightarrow n \text{ mol (e)}$$

$$\frac{1}{F} \text{ mol} \rightarrow nF \text{ mol (e)}$$

$$q \leftarrow N$$

$$q = N \cdot nF \Rightarrow N = \frac{q}{nF}$$

$$(n_{\text{Red}})_t = (n_{\text{Red}})_0 - N = (n_{\text{Red}})_0 - \frac{q}{nF}$$

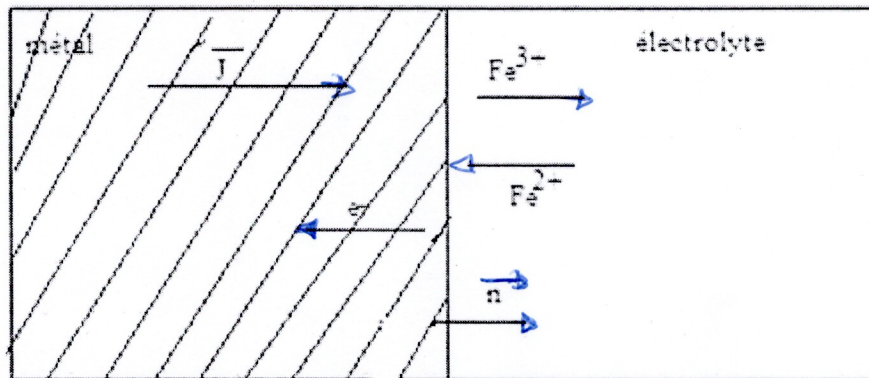
$$v(t) = \frac{1}{F} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{d}{dt} \left((n_{\text{Red}})_0 - \frac{q}{nF} \right)$$

$$v(t) = \frac{1}{F} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dq}{dt}$$

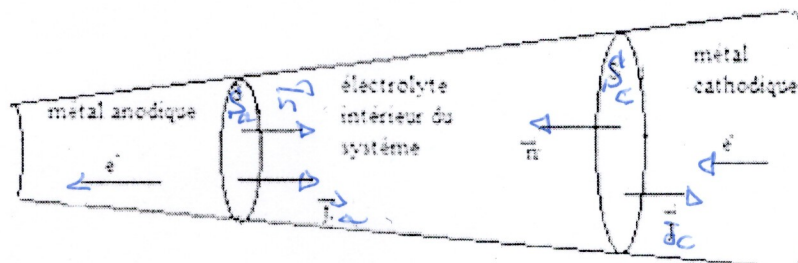
$$i = \frac{dq}{dt} \left(\frac{1}{F} \right) \quad v = \frac{i(t)}{nF}$$

II. Complétez les schémas : (03p.)

a) oxydation



b) la convention de signe du courant dans un système électrochimique (03p.)

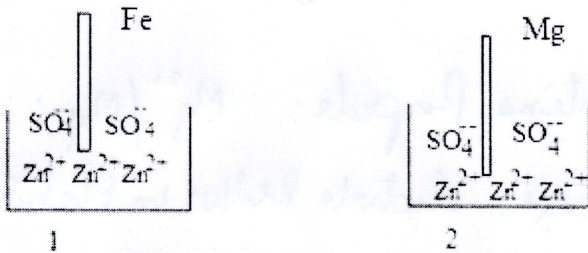


I_a par convention
 le courant "entre" dans le système
 normale orientée dans le même
 sens que la densité de courant

I_c par convention
 le courant "sort" du système
 normale orientée dans le sens
 opposé à celui de la densité de
 courant

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 $\eta=0.5\text{mV}$



		E (VESH)
O_2	H_2O	1.23
Ag^+	Ag	0.8
Cu^{2+}	Cu	0.34
H_2O	H_2	0
Fe^{2+}	Fe	-0.44
Zn^{2+}	Zn	-0.76
Al^{3+}	Al	-1.3
Mg^{2+}	Mg	-2.37

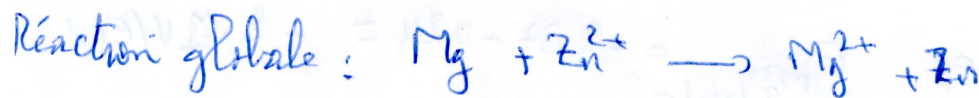
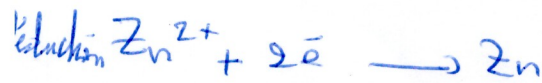
expériences (1) : $\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ = -nF [E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ]$

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

Réaction impossible

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

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



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

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

* Le potentiel mixte $[] = 1 M$

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

(1) + (2)

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

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

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

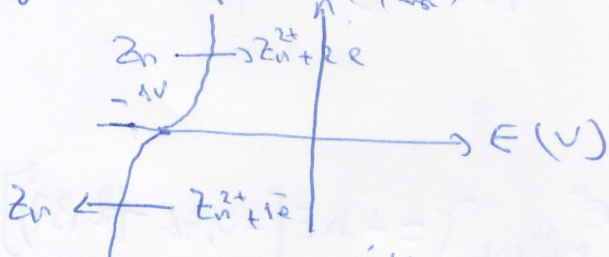
$$= \frac{1}{2} [-0.76 + -2.37] = \frac{3.13}{2} = 1.565 V$$

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

Systeme a trois electrode: ECS. electrode Red/Ox en Platine, contre electrode Pt

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

Systeme Rapide $i(A/cm^2)$



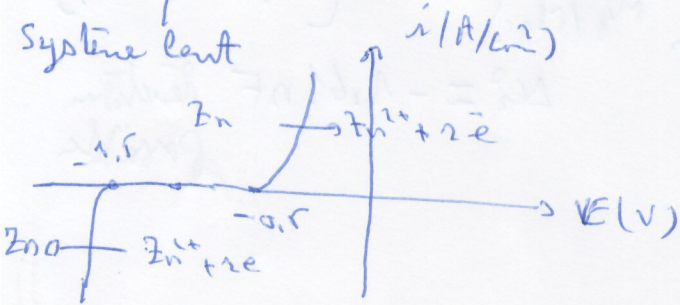
$$E_{Zn^{2+}/Zn/ECS} = -0.76 - 0.24 = -1 V/ECS$$

Systeme lent $\eta = 0.15 V$

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

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

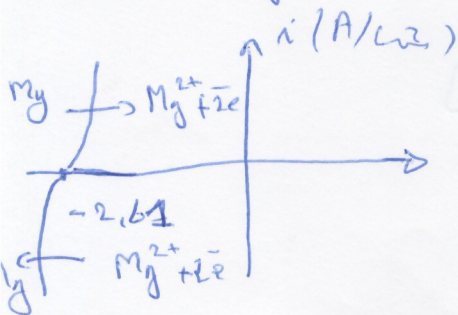
Systeme lent



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

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

Systeme Rapide:



Systeme lent $i(A/cm^2)$

