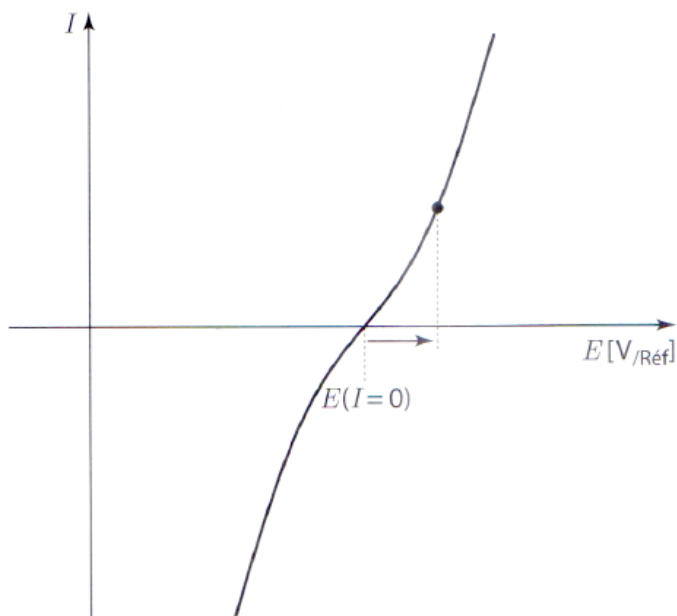


Ex1. Sur le schéma suivant

- hachurer le demi-plan correspondant à un fonctionnement anodique
- indiquer les demi-réactions dans chaque demi-plan, avec les conventions usuelles, en prenant l'exemple du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Que représente la flèche noire pour le point de fonctionnement représenté en noir ?

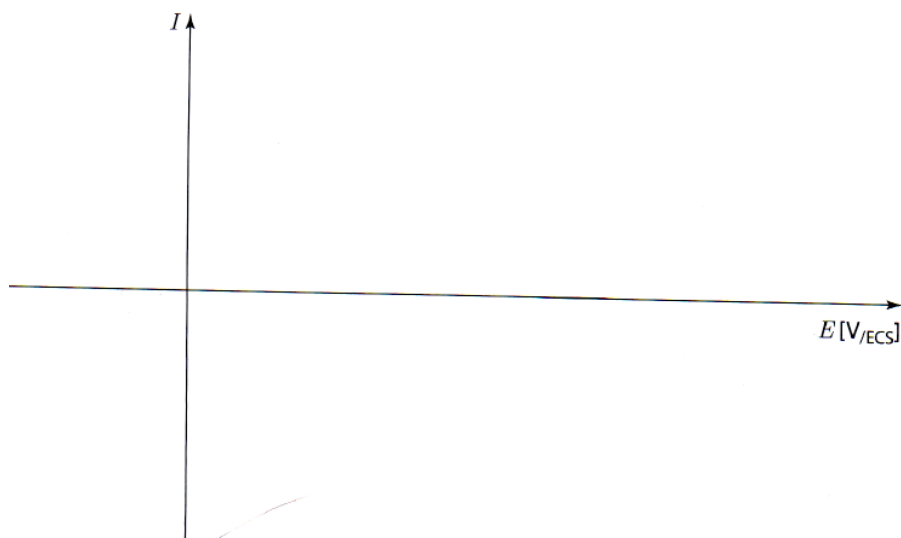


Ex2. Représenter sur le schéma suivant la courbe intensité-potentiel d'un système comprenant une électrode de travail inattaquable plongée dans une solution aqueuse désaérée contenant des ions Fe^{2+} (sans ions Fe^{3+}). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. On admettra que les murs du solvant correspondent à des réactions rapides (à $\text{pH}=0$)

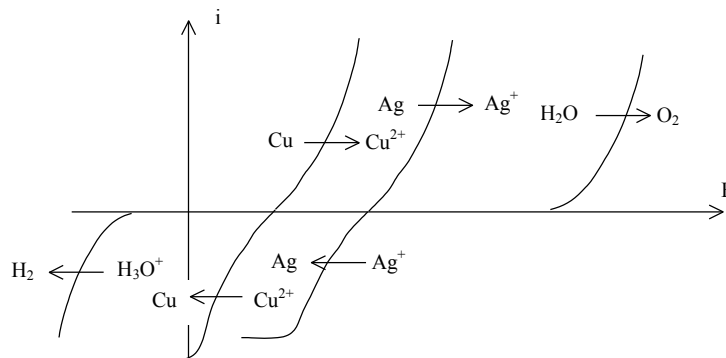
Indiquer les valeurs pertinentes du potentiel, ainsi que les réactions en jeu.

$$E(\text{ECS}) = +0,24 \text{ V}_{/\text{ESH}} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}_{/\text{ESH}}$$

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}_{/\text{ESH}} \text{ (à } \text{pH}=0) \quad E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,23 \text{ V}_{/\text{ESH}} \text{ (à } \text{pH}=0)$$

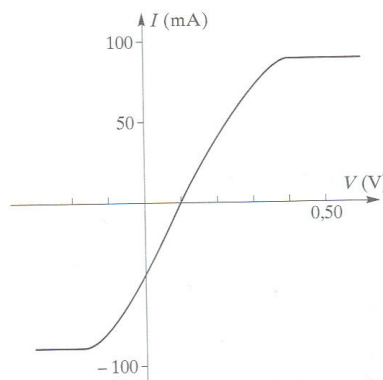


Ex3. Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous. Que se passe-t-il ? Comment relier le potentiel de la solution et la vitesse de réaction ?



Ex4. On souhaite tracer la courbe $I(V)$ pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; on utilise un montage à trois électrodes. Faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées.

- On introduit, dans la cellule, 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. On enregistre la courbe ci-dessous, les potentiels étant mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé.



Sur l'électrode utilisée, le couple étudié est-il rapide ou lent ? Justifier la réponse à partir des résultats expérimentaux.

Calculer le potentiel pour lequel $I = 0$. Vérifier la compatibilité avec l'expérience.

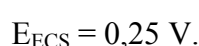
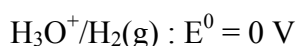
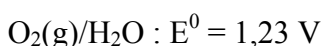
Indiquer les réactions électrochimiques correspondant aux différentes parties de la courbe $I(V)$.

A quoi sont dus les paliers observés ?

- On reprend l'expérience en utilisant 50 mL de la solution d'hexacyanoferrate (III), mais 5 mL de la solution d'hexacyanoferrate (II) et 45 mL d'eau. Représenter l'aspect de la courbe $I(V)$ en commentant les différences avec la courbe correspondant à la première expérience.
- On répète l'expérience 2, mais on élargit l'intervalle de potentiel exploré. On observe alors que :
 - quand $(V_{\text{tr}} - V_{\text{réf}})$ atteint $-0,95 \text{ V}$ environ, l'intensité du courant se remet à croître (en valeur absolue), tandis que des bulles de gaz apparaissent sur l'électrode de travail ;
 - quand la ddp atteint $1,6 \text{ V}$ environ, l'intensité du courant se remet à croître tandis que des bulles de gaz apparaissent sur l'électrode de travail.

Interpréter ces observations, qualitativement et quantitativement, sachant que le pH de la solution est voisin de 6.

Données : Potentiels standard d'oxydoréduction :



Ex5. On considère une pile constituée :

- d'une électrode de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Les systèmes sont rapides. $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

a. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.

b. Repérer sur la courbe la fem de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{max} qui peut être débitée.

c. On considère un avancement de la réaction valant $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Par rapport à la question b. quelle grandeur a le plus varié : la fem ou i_{max} ?

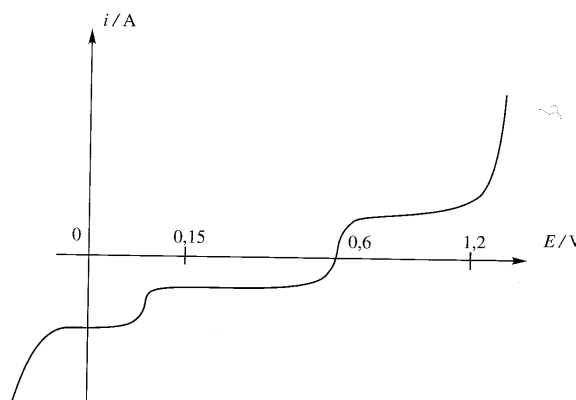
Ex6. Étude du titrage des ions Sn(II) par le diiode, suivi par potentiométrie

Potentiels redox standard en V à 25°C :

H^+/H_2 : 0 ; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: 0,15 (en milieu HCl) ; $\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$: 0,62 ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,23 V ; Les couples H^+/H_2 et $\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$ sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine. Les couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

1. On souhaite tracer la courbe $i(E)$ pour le couple rédox ; on utilise un montage à trois électrodes. Faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées. L'électrode de travail est ici une électrode de platine.

2. Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? Système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes $i(E)$ correspondantes.
3. Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i(E)$ est donnée ci-dessus. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.



4. Donner l'allure de la courbe $i-E$ lorsque la solution aqueuse (à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} sont comparables).
5. Même question si la solution (à $\text{pH} = 0$) contient : H^+ , I^- et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- et Sn^{4+} sont comparables).

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le pH de la solution est maintenu à 0.

6. Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après l'équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes $i(E)$ précédentes.

7. Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode ; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.