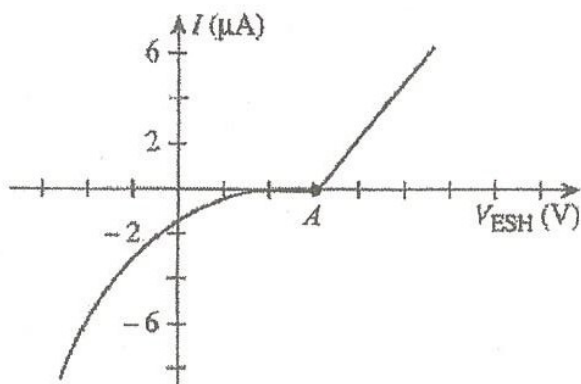


1 Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$

Le document ci-dessous fournit la courbe intensité - potentiel pour une électrode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+}; \text{SO}_4^{2-}$) à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ à 25°C .



1. Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu dans les branches anodique et cathodique de la courbe.
2. Quelle est la valeur numérique du potentiel du point A ?
3. Pour une tension éloignée de A on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.

2 Système IO_3^-/I_2

Une électrode de platine plonge dans une solution aqueuse contenant IO_3^- et dont le pH est maintenu égal à 5.

1. Écrire la demi-équation rédox associée au couple IO_3^-/I_2 . Les deux espèces sont dissoutes.

2. Quelle est la valeur du potentiel à partir duquel la réduction de IO_3^- devient détectable ? Le couple est rapide sur le platine et son potentiel standard vaut $E^0 = 1,19 \text{ V}$.
3. Tracer l'allure schématique de la courbe I-V associée à cette électrode.

3 Couples de l'eau

Une électrode de zinc plonge dans une solution dégazée dont le pH est maintenu à 7. On donne pour les deux couples de l'eau, à 25°C :

- $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$: $E^0 = 1,23 \text{ V}$; surtension anodique sur Zn : $\eta_a = 0,62 \text{ V}$.
- $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$: surtension cathodique sur Zn : $\eta_c = -0,20 \text{ V}$

On utilise une électrode de référence au calomel pour laquelle : $E_{\text{réf}} = 0,24 \text{ V}$ à 25°C .

1. Tracer l'allure de la courbe I-V pour cette électrode. On ne tiendra compte que des couples de l'eau.
2. Même question si on fait barboter du dioxygène gazeux dans la solution de façon à maintenir sa pression partielle égale à 0,2 bar (pression partielle en dioxygène dans l'air).

4 Réactions concurrentes

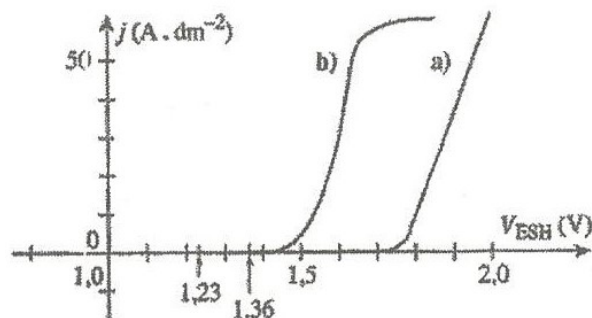
On réalise deux expériences :

- a) Une électrode de platine plonge dans une solution dégazée de ($\text{Na}^+; \text{HSO}_4^-$) maintenue à pH = 1.
- b) Une électrode de platine plonge dans une solution dégazée de chlorure de sodium ($\text{Na}^+; \text{Cl}^-$) dont le pH vaut 1.

Données à 25°C :

Couple	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$
E^0 (V)	1,23	1,36	2,08
Surt. anodique (V)	0,60	η_0	rapide

1. Tracer sur un même graphique les allures des courbes I-V pour les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ correspondant à l'expérience a).
2. Pourquoi ne peut-on pas observer l'oxydation de HSO_4^- ?
3. Les courbes obtenues expérimentalement dans les deux expériences sont représentées sur la figure ci-dessous, superposées sur le même graphique.



- a) Indiquer les espèces et les réactions en jeu sur chaque courbe.
- b) Donner un ordre de grandeur de la surtension à vide du couple Cl_2/Cl^- sur le platine.
- c) Expliquer pourquoi il existe un palier sur la courbe b). Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution de chlorure de sodium quand V_{ESH} varie jusqu'à 2 V.

5 Production d'étain

Données :

Potentiels standards d'oxydoréduction :

Couple	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$
E^0 (V)	1,23	0,01	0

Surtensions sur le plomb :

 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}_{(s)}$: rapide ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$: $\eta_c = -1,0$ V

Surtensions sur l'aluminium :

 $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$: $\eta_a = +0,7$ VConstante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

Une technique pour obtenir de l'étain consiste à dissoudre de l'oxyde $\text{SnO}_{2(s)}$ avec de l'acide sulfurique (H_3O^+ ; SO_4^{2-}) pour obtenir Sn^{4+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ puis à réaliser l'électrolyse de la solution acide obtenue dont le pH vaut 3.

L'anode est en aluminium Al (métal inerte ici) et la cathode est en plomb. On précise que les ions sulfates SO_4^{2-} sont inertes.

1. Préciser les réactions aux électrodes.
2. Tracer l'allure des courbes intensité - potentiel compte tenu des données.
3. Préciser la réaction d'électrolyse observée et estimer la tension minimale nécessaire pour démarrer cette électrolyse.
4. Calculer la masse d'étain déposée en $\tau = 10$ minutes pour une densité de courant $j = 400 \text{ A.m}^{-2}$ et une surface d'électrode $S = 10 \text{ cm}^2$. On donne $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

6 Production du dichlore

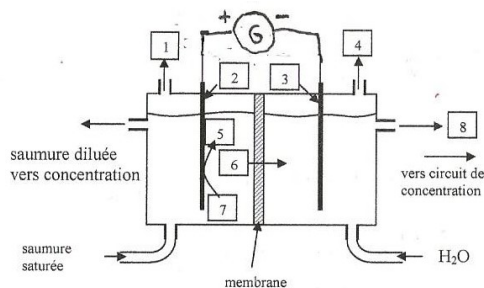
Données : potentiels standard 25°C :

Couple	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$	H^+/H_2	Na^+/Na
E^0 (V)	1,23	1,36	0	- 2,71

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). On étudie ici le procédé des cellules à membrane.

1. Le pH est maintenu à 0. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? À la cathode ?
2. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtensions au niveau des électrodes ? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

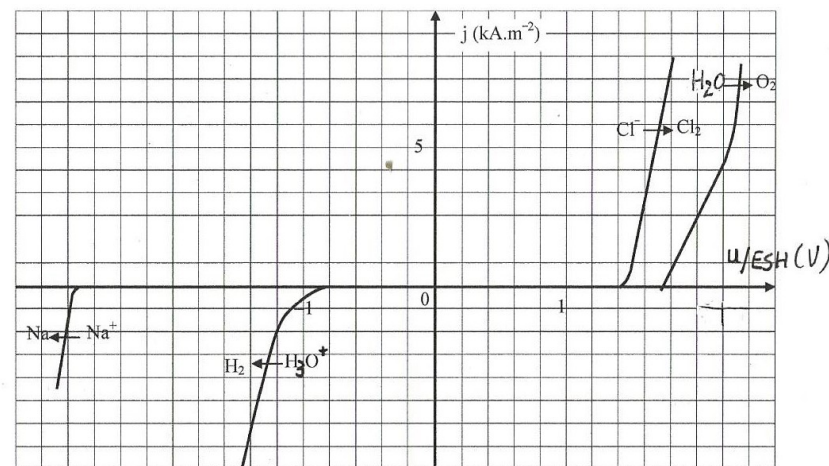
Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est donné ci-après.



L'anode est de type DSA (Dimensionally Stable Anode) en titane recouvert d'oxyde de titane et de ruthénium. La cathode est en nickel. La séparation entre les compartiments cathodique et

anodique est constituée d'une membrane cationique (perméable aux cations).

On obtient les courbes densité de courant - potentiel suivantes :



3. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de la densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
4. À l'aide des courbes densité de courant - potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 sur le schéma de principe.
5. La densité de courant j utilisée dans ce procédé est égale à 4 kA.m^{-2} . Pourquoi préfère-t-on utiliser la densité de courant plutôt que l'intensité ? Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur ?

On donne :

- Résistance interne de l'électrolyseur : $R = 0,3 \Omega$.
- Surface de chaque électrode : $S = 10 \text{ cm}^2$.