

Rappel : le numéro d'anonymat est obligatoire.

Durée de l'épreuve : 1 h 30 Nombre de pages d'énoncé : 2

Aucun document supplémentaire autorisé. Calculatrice autorisée.

On donne la constante des gaz parfaits $R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et la constante de Faraday $F=96500\text{C}$.

Exercice 1 :

Considérons une solution de NaCl de concentration 10^{-3}M .

1. Calculer la conductivité de cette solution et les nombres de transport des deux ions présents.

2. Une électrode plongée dans cette solution a une charge surfacique $\sigma=0.02 \text{ C/m}^2$.

Représenter qualitativement sur un schéma les distributions de potentiel électrique et de concentration en chlorures dans la solution au voisinage de l'électrode.

3. On ajoute un électrolyte support KNO_3 de concentration 0.1M dans la solution. Comment les distributions de potentiel électrique et de concentration en chlorures sont-elles affectées ?

On donne $\lambda_{\text{Na}^+} = 50 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} = 75 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$

Exercice 2 :

Une électrode de zinc est plongée dans une solution aqueuse à 25°C , désoxygénée, contenant $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique HCl et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de ZnCl_2 .

1. Calculer les valeurs des potentiels thermodynamiques des couples Zn^{2+}/Zn et H^+/H_2 dans cette solution. On admettra que de petites bulles de dihydrogène gazeux à la pression de 1 bar sont présentes à la surface de l'électrode.
2. Quelles réactions se produisent à la surface de l'électrode de zinc ? Comment évoluent avec le temps les concentrations des différentes espèces avec le temps ?
3. Que peut-on en dire quant à la tension d'abandon de l'électrode de Zn ?
4. On mesure la tension d'abandon de l'électrode de zinc par rapport à une électrode de référence au calomel saturé et on trouve $E_0 = -0.79\text{V}$. Quelles informations sur la cinétique peut-on en déduire ?
5. Que se passe-t-il si on applique à l'électrode de zinc
 - une tension $E > E_0$?
 - une tension $E < E_0$?
 Tracer les courbes courant-potentiel.
6. Que se passe-t-il si de l'oxygène dissous est présent en solution ?

On donne : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$

Exercice 3 :

On étudie l'oxydation du Ferrocène Fe^{II} suivant l'équation $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + e^-$ sur une électrode à disque tournant en régime stationnaire. Initialement la concentration de Fe^{II} est égale à la concentration de Fe^{III} . On suppose que les coefficients de diffusion des espèces Fe^{II} et Fe^{III} sont égaux et que la cinétique de réaction est rapide.

1. Tracer l'allure de la courbe courant potentiel pour deux vitesses de rotation de l'électrode ω et $\omega/4$.
2. On impose un potentiel à l'électrode de travail correspondant au courant limite cathodique I_{lc} . Représenter les profils de concentrations en fonction de la distance à l'électrode de travail pour ces deux vitesses de rotations.