

EPREUVE : Electrochimie – 2h

Remarques préalables :

- 1- La calculatrice est autorisée
- 2- Vous veillerez à justifier vos réponses

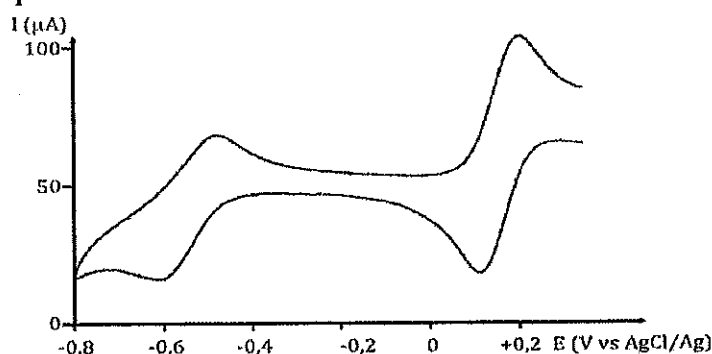
I- Mesure de potentiels redox (/10)

A- On se propose de mesurer le potentiel standard de réduction du couple Cu^{2+}/Cu .

- 1- Proposer un montage expérimental pour mesurer ce potentiel en utilisant comme électrode de référence l'électrode AgCl/Ag .
- 2- Ecrire la chaîne de Galvani (ou chaîne électrochimique) correspondante.
- 3- Exprimer la différence de potentiel E mesurée en fonction des potentiels standard de réduction des couples Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag par rapport à l'électrode normale à hydrogène et des activités des espèces présentes.
- 4- Quelle est/quelles sont, la/les condition(s) pour que E corresponde à la valeur du potentiel standard de réduction du couple Cu^{2+}/Cu par rapport à l'électrode $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$ saturée ?
- 5- Exprimer le potentiel standard de réduction du couple Cu^{2+}/Cu par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Donnée : $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl saturée})_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$

B- Voltammétrie cyclique



A partir du voltammogramme cyclique ci-dessus obtenu avec une solution, non agitée, contenant du ferrocène (signal compris entre 0 et +0,3 V) et une quinone substituée (signal compris entre -0,7 et -0,4 V) déterminer le potentiel standard de réduction du couple p-benzoquinone/dihydroquinone par rapport à AgCl/Ag , puis par rapport au couple ferrocène/ferricinium, et enfin par rapport à l'électrode normale à hydrogène?

Donnée : $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag})_{\text{ENH}} = +0,20 \text{ V}$

II- Chronoampérométrie (/10)

Considérons une solution électrolytique aqueuse, non agitée, contenant de la p-benzoquinone (BQ) susceptible de se réduire en p-dihydroquinone (H_2Q) à la surface d'une électrode de travail, en gagnant deux électrons et deux protons.

- 1) Que se passe-t-il lorsqu'une tension constante E inférieure au potentiel standard de réduction du couple BQ/ H_2Q est appliquée à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ?
- 2) Dans les conditions de la question 1), donner l'allure de la courbe intensité = $f(\text{temps})$.
- 3) Quels sont les paramètres dont dépend le courant lors de cette réaction ?
- 4) Sur un graphe, représenter le profil des concentrations C_{H_2Q} et C_{BQ} des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode de travail, et leur évolution avec le temps. Expliquer.
- 5) Si maintenant on effectue un balayage de potentiel entre 0 V et les valeurs négatives de E , et si l'électrode de travail est une électrode tournante, tracer la courbe intensité = $f(\text{potentiel})$?

Données : $E^0(BQ/H_2Q)_{ECS} = -0,70 \text{ V}$