

Concours TECH 2018

- Potentiels redox standard (à pH = 0) :

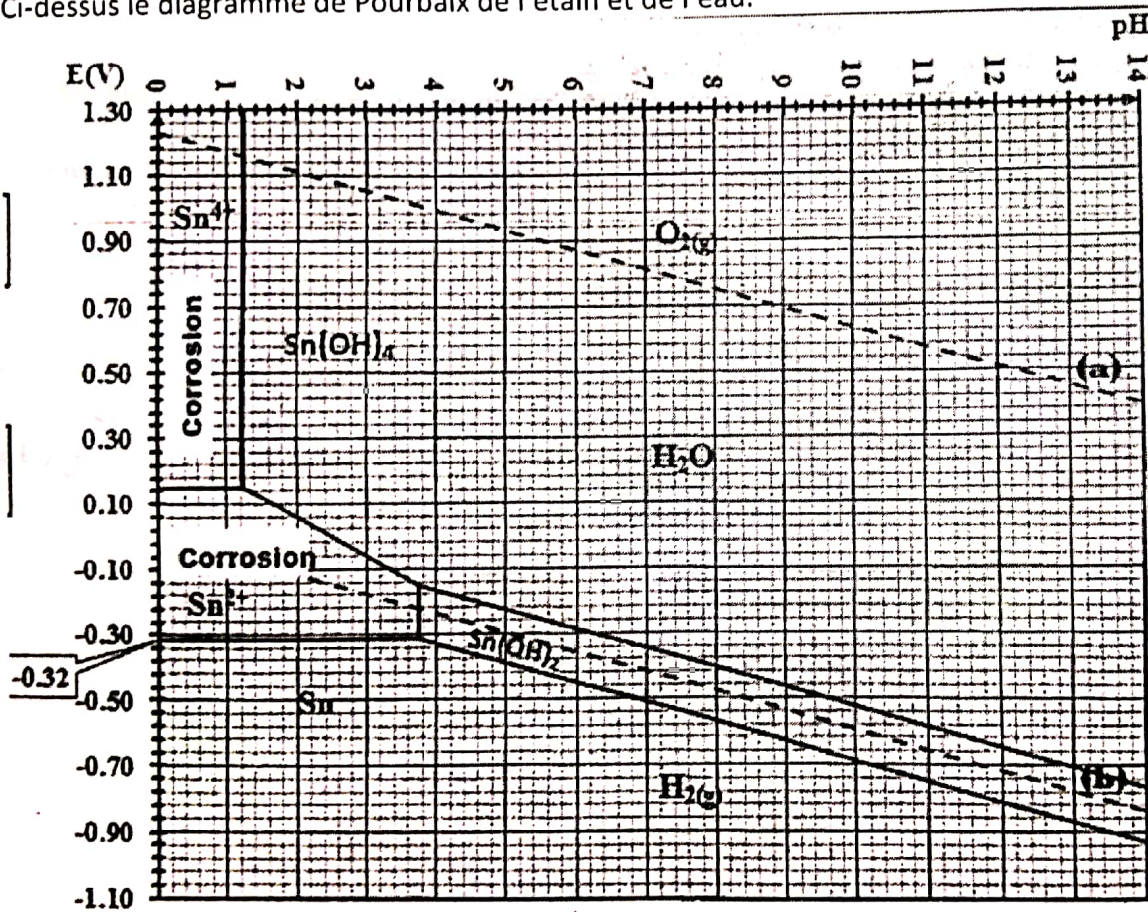
Couples	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn(OH)}_4/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn(OH)}_4/\text{Sn(OH)}_2$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	0,15	-0,14	-0,12	0,08	0	1,23

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).
- Surtension cathodique sur l'étain : $\eta_{e,0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,40 \text{ V}$.
- Surtension cathodique sur platine : $\eta_{e,0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,10 \text{ V}$.

On suppose que le système Sn^{2+}/Sn est rapide.

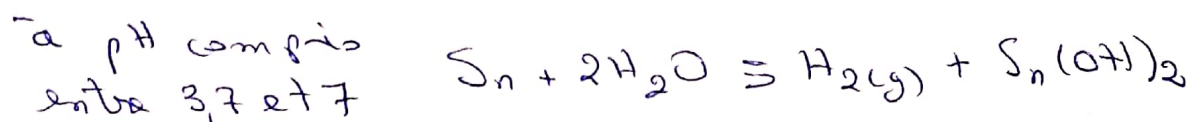
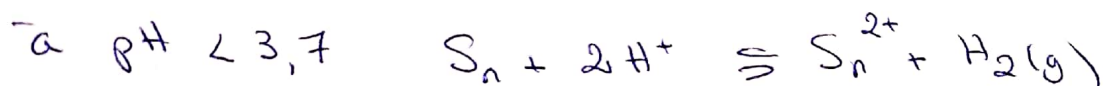
II) Etude thermodynamique : Diagramme de Pourbaix

Ci-dessus le diagramme de Pourbaix de l'étain et de l'eau.



7-b) Que dire de la stabilité de l'étain « Sn » vis-à-vis de l'eau à pH < 7 ? Ecrire les équations bilan des réactions éventuelles.

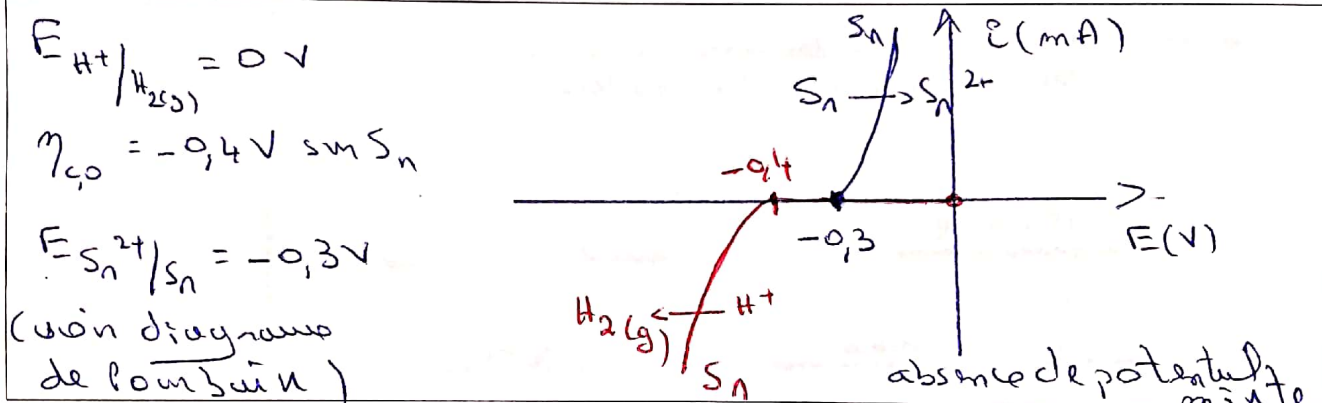
L'étain est instable ds l'eau sur toute la gamme des pH car son domaine est disjoint de celui de l'eau.



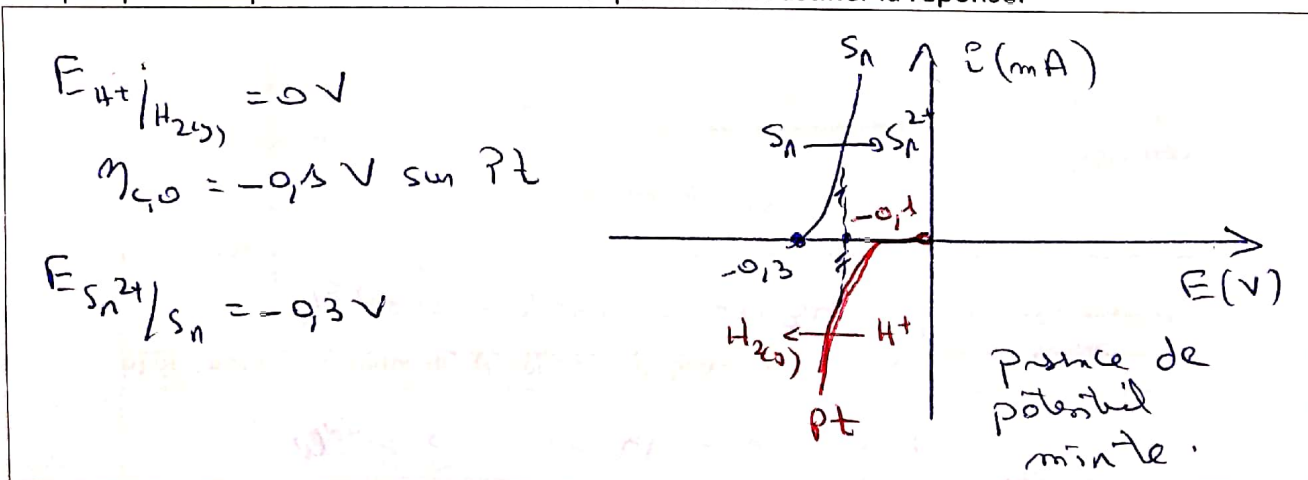
III) Etude cinétique : courbes i-E

L'expérience montre qu'une lame d'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+) à pH = 1

III-1) Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par cette solution.



III-2) Que se passe-t-il si on touche la lame d'étain de la question précédente par un fil de platine ? Indiquer pour chaque électrode les réactions qui ont lieu. Justifier la réponse.



Concours PC 2019

Étude du comportement du couple redox $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$:

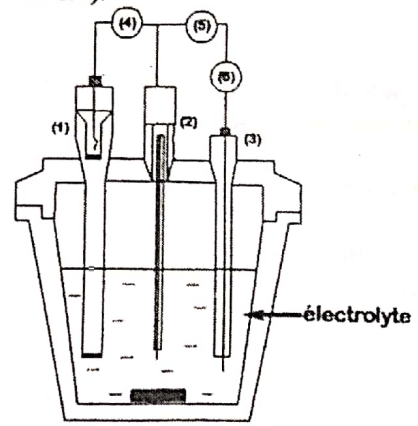
Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé ($E = 0,244 \text{ V/ESH}$).
- L'électrode (2) est une électrode de tellure.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

7) Indiquer le nom :

- des électrodes (1), (2) et (3).

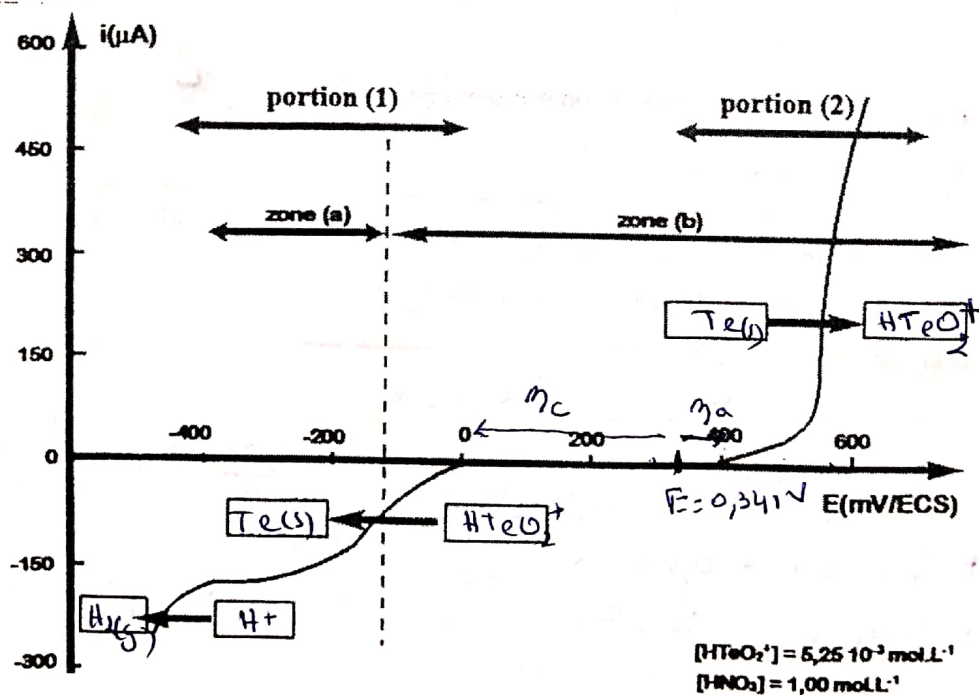
Électrode (1) : *de référence*
 Électrode (2) : *de travail*
 Électrode (3) : *auxiliaire ou contre-électrode*



- des appareils électriques (4), (5) et (6) reliés à ces électrodes.

(4) : *m. voltmètre*
 (5) : *générateur (potentiostat)*
 (6) : *ampèremètre*

On a enregistré, à l'aide du montage ci-dessus, la courbe courant-potentiel d'une électrode de tellure plongeant dans une solution aqueuse acide nitrique à $(1,00 \text{ mol.L}^{-1})$ pour une concentration en HTeO_2^+ de $5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



8) Indiquer pour chaque zone de la courbe le phénomène cinétiquement limitant.

Zone (a): transfert de matière limitant ($i \gg 0$)

Zone (b): " " charge " (i faiblement supérieur à 0)

9) Indiquer pour chaque portion de la courbe, le nom de la demi-réaction prépondérante.

Portion (1): réduction

Portion (2): oxydation

10) Identifier les demi-réactions électrochimiques mises en jeu et placer les entités électroactives dans leurs cases convenables sur la figure de la page 10.

une oxydation ($i > 0$) $\text{Te(s)} \rightarrow \text{HTeO}_2^-$

2 réductions ($i < 0$) $\text{HTeO}_2^- \rightarrow \text{Te(s)}$

$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

11) Quels sont les phénomènes responsables de l'apparition des paliers (plateaux) sur une courbe i - E ?

A i élevée, le transfert de charge s'est élevé et la matière au niveau de l'électrode se renouvelle plus difficilement = plateau de diffusion

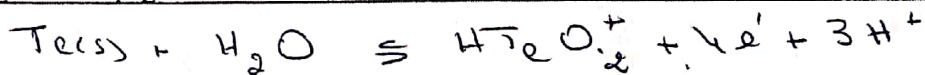
12) De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur de ces paliers?

concentration de l'espèce dissoute, nature du solvant et nature de l'espèce et le nombre d'échange e^-

13) Est-il possible de déduire graphiquement la valeur du potentiel d'équilibre à courant nul $E_{i=0}(\text{HTeO}_2^+/\text{Te})$? Justifier la réponse.

Non vu la présence de surtension ($i=0$ sur une large gamme de E)

14) Prévoir la valeur du potentiel $(E_{i=0}(\text{HTeO}_2^+/\text{Te}))_{\text{mes}}$ obtenue expérimentalement sachant que le potentiel standard d'électrode du couple $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$ vaut $E^\circ(\text{HTeO}_2^+/\text{Te}) = 0,551 \text{ V / ESH}$. Placer la valeur trouvée sur la figure de la page 10.



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{4} \log \frac{1}{[\text{HTeO}_2^+][\text{H}^+]^3} = E^\circ - \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{1}{5,25 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$= 0,517 \text{ V} = E(\text{V / ESH})$$

$$\text{ou } E(\text{V / ESC}) = E - E_{\text{référence}} = 0,517 - 0,244 = 0,273 \text{ V}$$

15) En déduire, à courant nul, la valeur de la :

a) Surtension anodique $\eta_{0,a}$ ($\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$) de l'oxydation de Te

$$\eta_{0,a} = 0,400 - 0,273 = 0,127 \text{ V}$$

b) Surtension cathodique $\eta_{0,c}$ ($\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$) de la réduction de HTeO_2^+ .

$$\eta_{0,c} = 0 - 0,273 = -0,273 \text{ V}$$