

Session : 1

EPREUVE :

Méthodes électrochimiques d'analyse

Durée : 01h30 – (calculatrice autorisée)

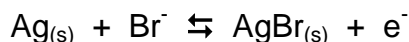
I – Soit une électrode disque tournante de platine de faible surface dans une solution de Br^- en milieu tampon phosphorique 0,1 M (pH = 1,8) où a lieu la réaction électrochimique :



On suppose que cette réaction est rapide, que le processus est limité par la diffusion, et que, dans la gamme de concentration considérée, Br_2 est soluble.

- a) Ecrire les réactions anodiques et cathodiques susceptibles de se dérouler.
Calculer les potentiels d'équilibre correspondants ou leur valeur approchée.
Donner une raison qui justifie la nette apparition de la vague d'oxydation des bromures sur platine à ce pH.
- b) Donner l'équation de la courbe intensité-potential relative au système Br_2/Br^- .
Représenter cette courbe en précisant la nature des limitations du domaine de potentiel.
- c) Donner l'expression du $E_{1/2}$ et calculer sa valeur numérique en admettant que $[\text{Br}^-] = 10^{-3} \text{ M L}^{-1}$ et que les coefficients de transfert de masse (m) des différentes entités sont égaux.
- d) Quel est le paramètre expérimental dont la variation permet de vérifier que le courant est effectivement limité par la diffusion. Décrire cette variation.

II- L'électrode à disque tournant de platine est remplacée par une électrode tournante d'argent. La réaction électrochimique devient :



Cette réaction est supposée rapide.

- a) Calculer le potentiel standard de cette réaction.
Donner l'équation de la courbe intensité-potential correspondante.
Représenter cette courbe et préciser la nature des limitations de la fenêtre de potentiel.
- b) Donner l'expression du $E_{1/2}$ et calculer sa valeur numérique en admettant que $[\text{Br}^-] = 10^{-3} \text{ M.L}^{-1}$.

Données :

$\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}$, système rapide, $E^\circ = 0,80\text{V} / \text{ENH}$

$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$, système rapide , $E^\circ = 1.07\text{V} / \text{ENH}$

$K_{s,\text{AgBr}} = 10^{-12}$

$\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$, $E^\circ = 0.00 \text{ V} / \text{ENH}$

$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1.23 \text{ V} / \text{ENH}$

La surtension du dégagement de dioxygène sur le platine sera prise égale à +0,35 V.