

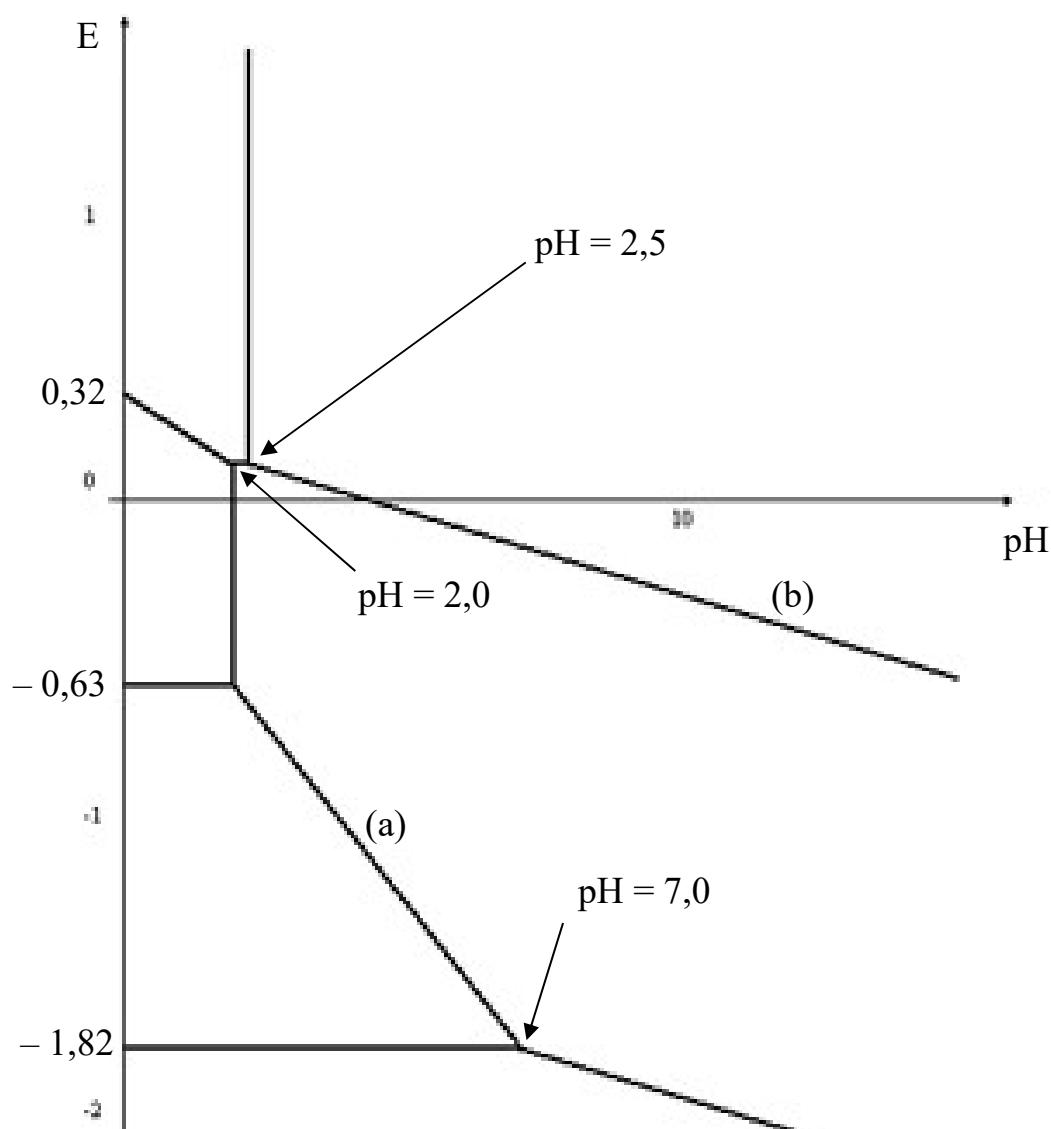
OXYDO-REDUCTION – ELECTROCHIMIE

Ox 1 : Diagramme E - pH de l'uranium. (*Mines Télécom*)

On étudie le diagramme potentiel-pH de l'uranium. La concentration en uranium prise pour le tracé est $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces ayant été prises en compte pour tracé sont :

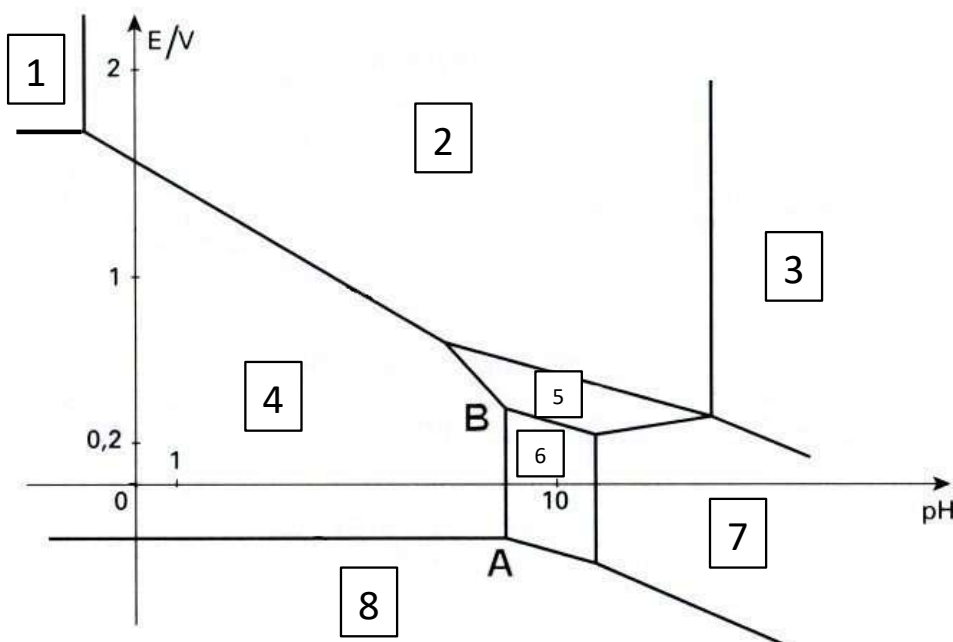
$U_{(s)}$, UO_2^{2+} , U^{3+} , U^{4+} , $UO_2(OH)_{2(s)}$, $U(OH)_{3(s)}$, $U(OH)_{4(s)}$.

- 1- Donner le nombre d'oxydation de l'uranium dans chacune des espèces considérées puis placer les espèces sur le diagramme. L'une des espèces n'apparaît pas du tout sur le diagramme : laquelle et pourquoi ?
- 2- A l'aide du diagramme, déterminer le produit de solubilité de $UO_2(OH)_{2(s)}$.
- 3- Déterminer de même les potentiels standard des couples U^{4+}/U^{3+} et U^{3+}/U .
- 4- Déterminer l'équation du segment de droite (a) ainsi que la pente de la frontière (b) et comparer ces résultats au diagramme fourni.
- 5- A partir d'un certain pH, une des espèces présente sur le diagramme se dismute. Justifier brièvement cette affirmation, écrire la réaction de dismutation observée et calculer sa constante à l'aide du diagramme.
- 6- Quelles sont les espèces de l'uranium stables dans l'eau ?



Ox 2 : Diagramme E - pH du plomb et accumulateur au plomb. (Centrale)

La figure suivante donne le diagramme potentiel-pH du plomb pour des concentrations en espèces dissoutes $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces présentes dans ce diagramme sont $\text{Pb}_{(s)}$, $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Pb}^{4+}_{(aq)}$, $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{PbO}_{2(s)}$, $\text{PbO}_{(s)}$, $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$ et $\text{HPbO}_2^{-}_{(aq)}$.



- 1- Affecter les espèces dans les domaines correspondants.
- 2- Donner les domaines d'immunité, passivité, corrosion du plomb, puis écrire la réaction qui se produit si l'on fait circuler de l'eau aérée dans une canalisation en plomb.
- 3- Déterminer par calcul la pente séparant les domaines 2 et 4.
- 4- Le segment vertical AB coupe l'axe des abscisses à $\text{pH} = 9$. Calculer la valeur du produit de solubilité correspondant.

On s'intéresse maintenant à l'accumulateur au plomb qui fait intervenir les couples $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}$. Une des électrodes est constituée de plaques de plomb spongieux, et l'autre de plaques de plomb dont les alvéoles sont tapissées de PbO_2 ; l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, considéré comme un diacide fort ; enfin, le sulfate de plomb $\text{PbSO}_{4(s)}$ qui apparaît au cours du fonctionnement est un solide peu soluble de produit de solubilité $K_s = 1.10^{-8}$, qui adhère aux électrodes.

- 5- Déterminer le pH de l'électrolyte et sa concentration en ions sulfate. Justifier que l'on puisse considérer $\text{PbSO}_{4(s)}$ insoluble dans ces conditions.
- 6- Faire un schéma du montage en situation de décharge, puis de charge ; indiquer le sens du courant, la cathode et l'anode, les demi-équations aux électrodes, l'équation bilan.
- 7- A l'aide du diagramme potentiel-pH de la partie précédente, estimer les potentiels standard des couples $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb ; en déduire une estimation de la valeur de la force électromotrice de l'accumulateur chargé.
- 8- Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métallique ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

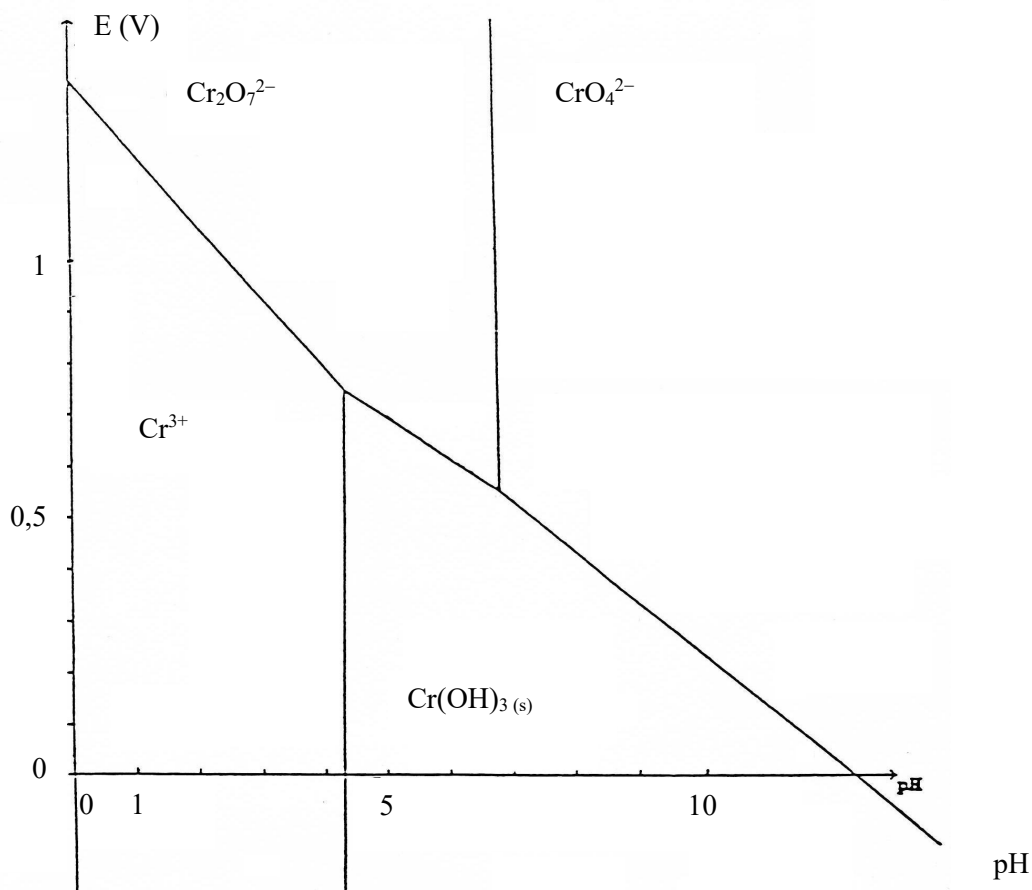
Note : La partie sur l'accumulateur au plomb a également été posée à CCINP.

Ox 3 : Dosage d'une solution d'éthanol par l'ion dichromate. (Centrale)

Les éthylotests fonctionnent par oxydation de l'éthanol par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, apporté sous forme de cristaux de dichromate de potassium. En présence de vapeurs d'éthanol, l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de couleur orangée, se transforme en ions Cr^{3+} de couleur verte. On s'intéresse ici aux propriétés de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en solution aqueuse.

Données :

- Numéro atomique du chrome : 24
- Formules chimiques :
 - * éthanal : CH_3CHO
 - * éthanol : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - * acide éthanóïque : CH_3COOH
- Constante d'acidité de l'acide éthanóïque : $pK_a = 4,8$
- Potentiels standard (à $pH = 0$) :
 - * éthanal / éthanol : $E^\circ_1 = 0,19 \text{ V}$
 - * acide éth / éthanal : $E^\circ_2 = -0,10 \text{ V}$
 - * $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $E^\circ_4 = 1,34 \text{ V}$
 - * $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $E^\circ_5 = 0,77 \text{ V}$
 - * $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$: $E^\circ_6 = -0,44 \text{ V}$
- $(RT/F) \cdot \ln(X) = 0,059 \cdot \log(X)$ à 25°C .
- On donne ci-dessous le diagramme de Pourbaix (potentiel- pH) partiel du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissout $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



I- Questions préliminaires.

- 1- Donner la configuration électronique du chrome et en déduire les nombres d'oxydation maximal et minimal pour cet élément. Donner le modèle de Lewis de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sachant qu'il comprend en son centre un groupement $\text{O} - \text{Cr} - \text{O}$.
- 2- En utilisant le diagramme fourni, déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 3- Montrer qu'il existe une espèce amphotère redox parmi les 3 suivantes : éthanal, éthanol, acide éthanóïque. Justifier que cette espèce se dismute à $pH = 0$. Est-ce encore le cas à pH plus élevé ?
- 4- Etablir le diagramme potentiel- pH relatif aux différentes espèces contenant du carbone pour des valeurs de pH allant de 0 à 4. Superposer ce diagramme à celui fourni pour le chrome.

II- Réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate.

- 1- Ecrire la réaction mise en jeu lorsqu'on verse des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dans une solution contenant l'éthanol, si on opère en solution tamponnée à un $\text{pH} < 4$. Calculer sa constante. Cette réaction peut-elle servir à un dosage ? Comment doit-on choisir le pH de la solution tampon pour réaliser ce dosage dans les meilleures conditions ?
- 2- On envisage le dosage d'une solution aqueuse d'éthanol de concentration inconnue C_2 par une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; le pH peut être considéré comme quasi nul. Comment peut-on observer visuellement l'équivalence ? Le volume de la prise d'essai de solution d'éthanol étant $V_2 = 25 \text{ mL}$, déterminer C_2 si le volume V_1 de solution de dichromate à ajouter pour atteindre l'équivalence est de $16,2 \text{ mL}$.

III- Dosage « en retour ».

En réalité, le dosage n'est pas réalisable de la façon décrite précédemment car la réaction est trop lente. On effectue donc un dosage « en retour » de la façon suivante :

Au volume V_2 précédent (toujours tamponné à $\text{pH} = 0$), on ajoute un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium de concentration C_1 , ce qui correspond à un excès. On laisse alors le mélange sous agitation pendant 30 minutes, ce qui permet d'atteindre l'équilibre.

On réalise alors le dosage « en retour » : on ajoute progressivement au mélange, en présence d'un indicateur coloré redox adapté (diphénylamine-4-sulfonate de sodium), une solution d'ions ferreux Fe^{2+} de concentration $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe alors, pour un volume versé $V_3 = 11,55 \text{ mL}$, un changement brutal de couleur de la solution caractérisant l'équivalence de ce dosage.

- 1- Exprimer en fonction de C_1 , C_2 , V_1 et V_2 la concentration en ions dichromate dans la solution à la fin des 30 minutes d'agitation.
- 2- Quelles autres espèces la solution contient-elle avant l'addition des ions ferreux ? Indiquer, en justifiant qualitativement, la réaction prépondérante qui se produit lors de l'addition des ions ferreux. Expliquer le nom : dosage « en retour ».
- 3- Déterminer C_2 , d'abord littéralement en fonction de C_1 , C_3 , V_1 , V_2 et V_3 , puis numériquement.

Ox 4 : Dosage du glucose. (X)

Le glucose, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, peut être oxydé en acide gluconique $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ ou en sa forme basique, l'ion gluconate $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$. C'est la fonction aldéhyde du glucose qui est oxydée, aussi utiliserons-nous les notations suivante : R-CHO pour le glucose, R-COOH pour l'acide gluconique et R-COO^- pour l'ion gluconate ; R désigne le radical $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$. Dans cet exercice, on s'intéresse à l'oxydation en solution aqueuse du glucose par le dioxygène dissout $\text{O}_{2(\text{aq})}$, avec formation d'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$.

Données :

- Constante d'acidité de l'acide gluconique : $\text{p}K_a = 3$
- Potentiel standard de $\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ à $\text{pH} = 0$: $0,69 \text{ V/ENH}$
- Potentiel standard de $\text{R-COO}^- / \text{R-CHO}_{(\text{aq})}$ à $\text{pH} = 7$: $-0,74 \text{ V/ENH}$
- $(RT/\mathcal{F}).\ln(X) = 0,06.\log(X)$ à 25°C .

- 1- Ecrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$.
- 2- Calculer le potentiel standard apparent de ce couple à $\text{pH} = 7$.
- 3- Ecrire les demi-équations électronique associées aux couples $\text{R-COOH}_{(\text{aq})} / \text{R-CHO}_{(\text{aq})}$ et $\text{R-COO}^-_{(\text{aq})} / \text{R-CHO}_{(\text{aq})}$.
- 4- Ecrire l'équation d'oxydation du glucose par le dioxygène dissout à $\text{pH} = 7$ puis calculer la constante apparente de cette réaction à ce même pH .
- 5- Cette réaction peut-elle servir à un dosage ?
- 6- L'eau oxygénée est oxydante dans le couple $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$ de potentiel standard à $\text{pH} = 0$ égal à $1,77 \text{ V/ENH}$. Commenter.

Ox 5 : Etude d'une pile. (CCP)

Une pile électrochimique est constituée de deux électrodes reliées par un pont électrolytique. Le premier compartiment contient une électrode de platine en équilibre avec une solution d'acide phosphorique de $\text{pH} = 1,7$ et un mélange gazeux à 90 % d'hydrogène et 10 % d'azote sous une pression de 1 atm. Le second compartiment est constitué d'une lame de nickel plongeant dans une solution de sulfate de nickel, NiSO_4 , avec une activité a des ions Ni^{2+} égale à 0,001. L'ensemble est à 25°C .

Données : Acide phosphorique H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,2$ - $\text{pK}_{a2} = 7,2$ - $\text{pK}_{a3} = 12,4$.
 $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$; $(RT/\mathcal{F}).\ln(X) = 0,06.\log(X)$ à 25°C .
Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- 1- Calculer les potentiels respectifs des deux électrodes.
- 2- Ecrire l'équation globale de la réaction spontanée en précisant la fonction de chacune des électrodes lorsque la pile débite du courant.
- 3- Calculer la *f.e.m* de la pile.

Note : Cette pile est un objet totalement théorique qui n'a aucune existence pratique (d'ailleurs, sa fem théorique de 0,25 V ne présente aucun intérêt).

Ox 6 : Nickelage. (Centrale)

On plonge une plaque de fer dans une solution de sulfate de nickel NiSO_4 et une plaque de nickel dans une solution de sulfate de fer FeSO_4 .

- 1- On observe une fine couche de nickel qui se dépose sur la plaque de fer et rien sur la plaque de nickel. Pourquoi ?
- 2- On observe que la couche de Nickel ne dépasse pas quelques nanomètres. Pourquoi ?

On effectue une électrolyse d'une solution de sulfate de nickel pour produire du nickel. On utilise comme cathode un disque de fer de diamètre D et d'épaisseur e et comme anode un métal inerte. Cette méthode utilisée industriellement est appelée nickelage.

Caractéristiques de l'électrolyse :

Cathode : $e = 0,5 \text{ mm}$; $D = 10 \text{ cm}$; masse initiale : 30,866 g ; masse finale : 32,051 g .
Courant d'électrolyse : $I = 2,4 \text{ A}$; durée de passage du courant : $\Delta t = 65 \text{ min}$.

- 3- Calculer l'épaisseur de la couche de Nickel ainsi produite.
- 4- Calculer la masse de nickel qu'on aurait obtenu si le rendement avait été maximal. En déduire le rendement de cette expérience. Pourquoi ce rendement n'est pas maximal ?
- 5- Peut-on estimer la tension d'électrolyse ? Discuter les paramètres dont dépend cette tension en vous appuyant sur le tracé de courbes intensité-potentiel.
- 6- Calculer l'énergie massique dépensée pour l'électrolyse, si la tension vaut 2,5 V.

Données :

Masse molaire de Ni : $M = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$
Charge élémentaire : $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$
 $(RT/\mathcal{F}).\ln(X) = 0,06.\log(X)$ à 25°C
Potentiels standard E^0 à 25°C (en V) :

Masse volumique de Ni : $\rho = 8,09.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Constante d'Avogadro : $N = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0,77 - Fe^{2+}/Fe : -0,44
 Ni^{2+}/Ni : -0,26 - $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: 1,23

Ox 7 : Protection de l'aluminium. (Centrale)

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium III (l'alumine) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse. Pour réaliser cette opération, on immerge la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable dans une solution concentrée d'acide sulfurique, puis on applique entre les deux électrodes une différence de potentiel suffisante pour maintenir un courant de 1 A.dm^{-2} . On observe alors une épaisseur d'oxyde $6,5 \mu\text{m}$ au bout de 30 minutes.

On donne la masse molaire et la masse volumique de l'alumine : 102 g.mol^{-1} et $3,95 \text{ g.cm}^{-3}$.

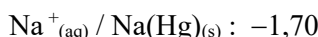
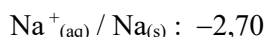
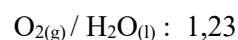
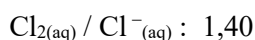
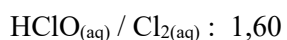
On rappelle que $1 \text{ faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

- 1- Donner la formule chimique de l'alumine et l'équation bilan de l'oxydation.
- 2- Ecrire les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse et déterminer l'épaisseur d'oxyde que l'on peut théoriquement obtenir en 30 minutes. Discuter les éventuels écarts avec les résultats expérimentaux.
- 3- Calculer le volume molaire de l'alumine et commenter, sachant que le volume molaire de l'aluminium est de $9,98 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- 4- La couche d'alumine est poreuse. Quel avantage et quel inconvénient cela présente-t-il ?

Ox 8 : Production de l'eau de javel, du dichlore et de la soude. (Centrale)

Données : • $(RT/F) \cdot \ln(X) = 0,06 \cdot \log(X)$ à 25°C . • $1 \text{ faraday} = 96\,500 \text{ C}$

- Potentiels standard E^0 à 25°C et $\text{pH} = 0$ (en Volt) :

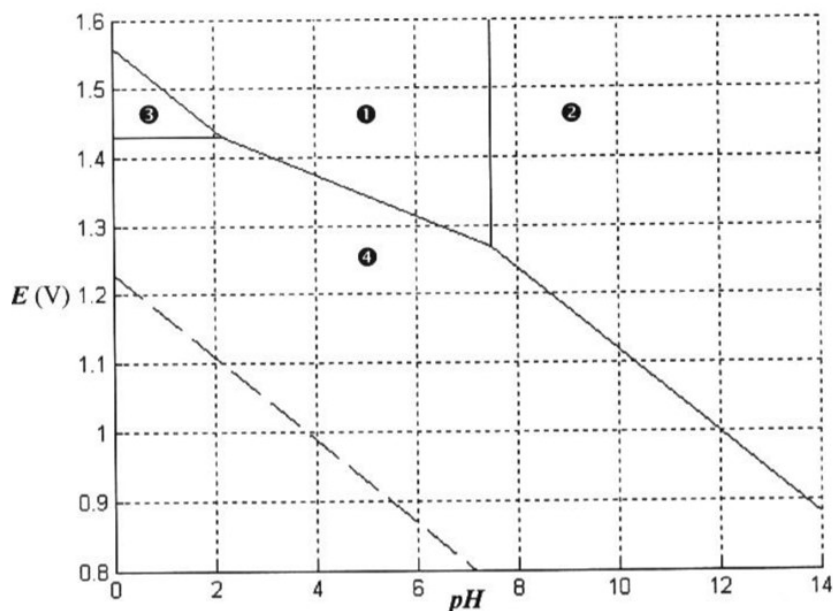


- Surtension cathodique de $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ sur graphite : $-0,70 \text{ V}$

1- Le diagramme $E\text{-pH}$ du chlore est tracé ci-contre, à 298 K , pour une concentration atomique en chlore dissout égale à $c_T = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, en se limitant aux espèces $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ (acide hypochloreux) et $\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}$ (ion hypochlorite). On suppose l'équirépartition des atomes de chlore aux frontières.

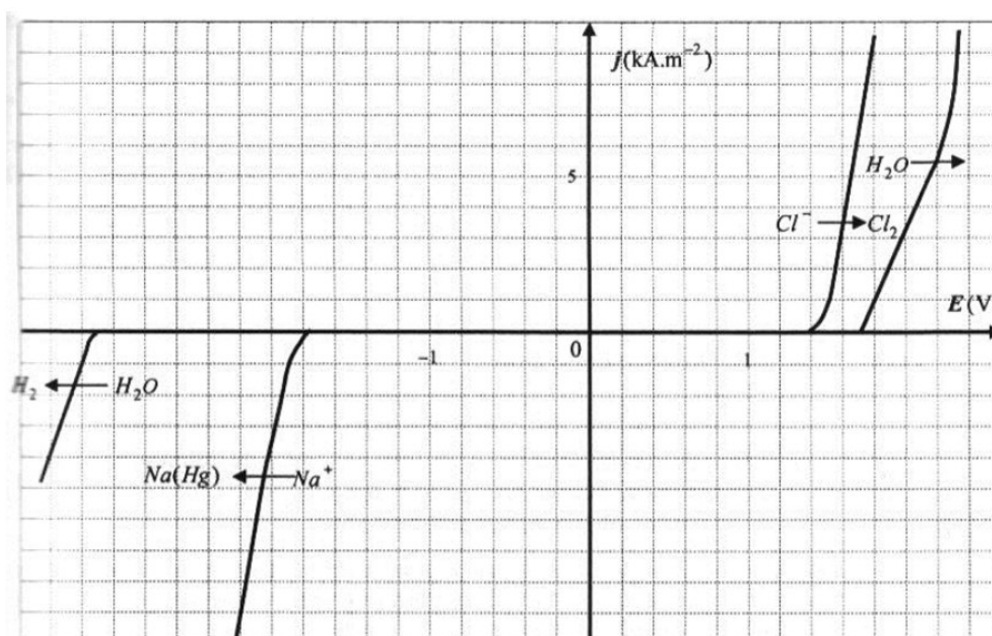
- 1a- A partir du diagramme, déterminer $\text{p}K_a$ ($\text{HClO}/\text{ClO}^{-}$) ainsi que la constante K_d de la réaction de dismutation du dichlore en milieu acide. Vérifier la valeur de K_d par un calcul thermodynamique.

- 1b- L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium préparée par réaction entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ?



- 2- Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium préalablement purifiée et tamponnée en milieu acide à un pH de 4. D'après les valeurs des potentiels standard, quelle devrait être la réaction d'électrolyse ?

- 3- Le « procédé au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné de manière à extraire les dépôts cathodiques. Na(Hg) représente le sodium amalgamé par le mercure.
- 3a- D'après les courbes intensité-potentiel du diagramme ci-dessous, prévoir les réactions anodique et cathodique ainsi que le bilan de l'électrolyse. Estimer la tension minimale d'électrolyse.
- 3b- L'industriel applique en réalité une tension de 4 V : pourquoi cet excès de tension ? Estimer alors la densité de courant qui circule dans le circuit.
- 3c- Sachant que la masse molaire du sodium est de 23 g.mol^{-1} , calculer la masse de sodium amalgamé en 1h par une nappe de mercure de 30 m^2 .
- 3d- Expliquer pourquoi le bain est tamponné à $\text{pH} = 4$.
- 3e- Estimer la surtension anodique à courant nul pour $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ sur le titane, et la surtension cathodique à courant nul pour $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ sur mercure.
4. L'amalgame Na(Hg) s'écoule par gravité sur le plan incliné et est envoyé dans un décomposeur (cylindre garni à l'intérieur de morceaux de graphite) où il réagit avec l'eau. A l'aide des courbes intensité-potentiel, déterminer les produits qui sortent du décomposeur.



Ox 9 : Préparation du manganèse par électrolyse. (CCINP)

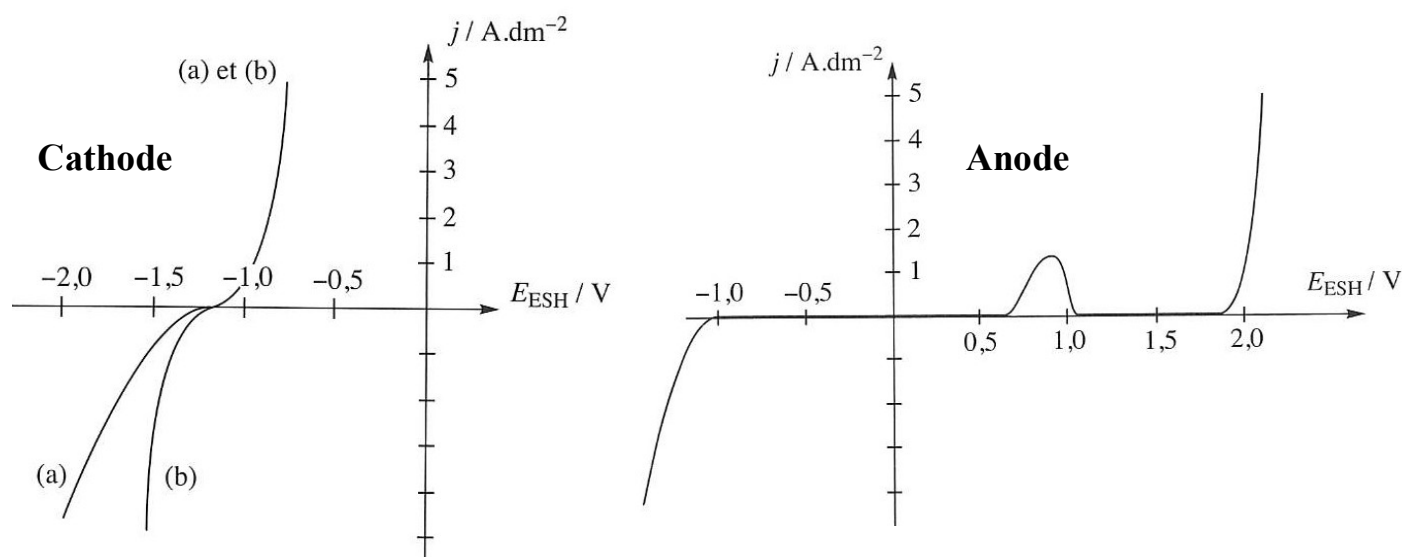
Données à 298 K :

Couple	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb(s)}$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-1,17	0,00	0,63	1,23

Masse molaire de Mn : 55 g.mol^{-1} ; 1 faraday = 96 500 C.

L'électrolyseur possède la structure suivante. Les deux compartiments sont séparés par un diaphragme, l'anode est un alliage à base de plomb que l'on assimile à une électrode en plomb. Elle plonge dans une solution (appelée solution A) de sulfate de manganèse acidifié ($\text{pH} = 1,0$). La cathode est en acier ; le manganèse qui s'y dépose est enlevé par martelage ; on peut donc considérer que cette électrode est en manganèse. Elle plonge dans une solution (appelée solution B) de sulfate de manganèse ajustée à $\text{pH} = 6,0$ par une solution de sulfate d'ammonium. On considère que les ions sulfate et les ions ammonium sont, dans ces conditions, indifférents aux échanges électroniques. Les deux figures suivantes décrivent les courbes intensité-potentiel mesurées aux électrodes, avec en ordonnée j , la densité surfacique de courant et en abscisse E_{ESH} , le potentiel de l'électrode de travail dont la valeur est rapportée à l'électrode standard à hydrogène.

Pour la figure suivante, l'électrode est en manganèse. L'étude (a) a été faite pour un électrolyte constitué par la solution de sulfate d'ammonium (pH = 6,0). L'électrolyte de l'étude (b) est la solution B.



Industriellement, la densité de courant est de 3 A.dm^{-2} . La chute ohmique de tension aux bornes des électrodes est de 800 mV

- 1- Commenter ces courbes et décrire le fonctionnement de l'électrolyseur.
- 2- Evaluer la tension à appliquer aux bornes de la cellule. Donner la valeur des surtensions anodique et cathodique (les ions Mn^{2+} sont à la concentration de 1 mol.L^{-1} dans la solution B, la pression en dioxygène est prise égale à 1 bar)
- 3- Tout courant qui traverse la cathode contribue-t-il à l'obtention de manganèse ? En fait, le rendement n'est que de 5/6.
- 4- La surface d'une électrode est de 2 m^2 et l'installation comporte 50 cellules identiques disposées en parallèles ; déterminer la production journalière de manganèse, exprimée en kg.
- 5- Quelle est l'énergie dépensée par kg de manganèse obtenu ?

Ox 10 : Corrosion différentielle du fer et statue de la liberté. (CCINP)

On réalise une pile de mesure constituée de la façon suivante : deux béchers identiques (1) et (2), reliés par un pont salin, contiennent chacun une même solution de chlorure de sodium à 3% en masse, de pH égal à 7 ; dans chaque bécher est plongée une lame de fer et les deux lames sont reliées par un voltmètre haute impédance ; dans le bécher (1), on fait barboter du dioxygène sous une pression de 1 bar.

On constate alors l'apparition d'une *fém* d'environ 1 V aux bornes de la pile, le pôle positif étant la lame de fer plongée dans le bécher (1) ; si l'on cesse de faire barboter le dioxygène, la *fém* diminue puis s'annule.

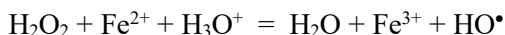
Données :

- Potentiels standard à 25°C : $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$: $-0,44 \text{ V}$; $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: $1,23 \text{ V}$
- Surtension cathodique de $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ sur fer : $-0,5 \text{ V}$ environ
- $(RT/F) \cdot \ln(X) = 0,06 \cdot \log(X)$ à 25°C .

- 1- Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réaction aux électrodes, demi équations électroniques, sens du courant dans le circuit, transfert de charges en solution.
- 2- Tracer schématiquement les courbes intensité-potentiel permettant de comprendre le fonctionnement, puis expliquer la valeur de la *fém* mesurée. Faire figurer le courant de court-circuit sur les courbes précédentes ? On adoptera $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3- La Statue de la Liberté à New York, soumise à la pluie et aux embruns, a présenté une corrosion au niveau de sa charpente en acier. Expliquer ce phénomène en utilisant les résultats précédents. Comment pourrait-on évaluer le courant de corrosion ?

Ox 11 : Traitement des polluants par PAO.

Fenton a découvert en 1894 les propriétés oxydantes du mélange $\{H_2O_2 + Fe^{2+}\}$, appelé depuis « réactif de Fenton ». En milieu acide de pH inférieur à 3, la réaction rapide de H_2O_2 avec Fe^{2+} conduit à la formation du radical $HO^\bullet$ selon la réaction :



Le radical $HO^\bullet$, très oxydant, dégrade les polluants. Cette méthode de dépollution est appelée « procédé d'oxydation avancée » (POA). Nous étudions ici une mise en œuvre particulière du POA, appelée « procédé électro-Fenton », qui consiste à produire le réactif de Fenton in situ à partir du dioxygène dissout et d'ions fer III, de manière électrochimique.

- 1- Dispositif expérimental : la solution aqueuse contenant les polluants organiques est placée dans une cuve d'électrolyse après addition d'acide sulfurique, de sulfate de fer III et de sulfate de sodium. On place alors au contact de la solution trois électrodes : une cathode en carbone, une anode en platine, et une électrode référence permettant de contrôler le potentiel de la cathode. De l'air est insufflé continuellement dans la solution.

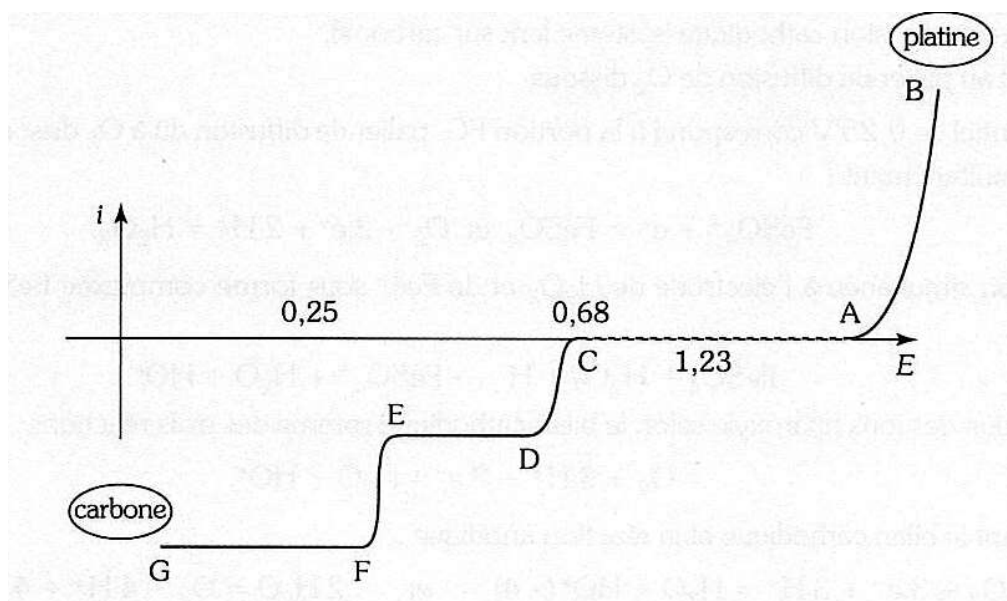
Effectuer un schéma du montage, en précisant la position du générateur alimentant l'électrolyse. Citez le nom d'une électrode référence couramment employée. Pourquoi l'électrode de référence ne peut-elle pas servir d'anode ? Dans quelle situation expérimentale avez-vous déjà rencontré ce type de montage ?

- 2- On donne ci-dessous les courbes intensité-potentiel relatives à l'anode et à la cathode, ainsi que quelques informations complémentaires.

Couple $O_{2(aq)} / H_2O_{2(aq)} : E^0 = 0,69 \text{ V}$; lent sur électrode de carbone.

Couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)} : E^0 = 0,77 \text{ V}$; dans l'électrolyte, ces ions sont complexés par SO_4^{2-} et le couple effectif est $FeSO_4^+_{(aq)} / FeSO_4_{(aq)} : E^0 = 0,68 \text{ V}$; rapide sur électrode de carbone.

Courbes intensité-potentiel :

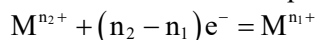


- 2a- Analyser ces courbes en précisant la (les) réaction(s) électrochimique(s) ayant lieu dans chaque portion de courbe (AB, CD, etc...)
- 2b- Sachant qu'on impose un potentiel de $0,25 \text{ V}$ à la cathode, mettre en évidence la formation du radical $HO^\bullet$ à cette électrode.
- 2c- En supposant le réactif de Fenton formé dans les proportions stœchiométriques, déterminer la réaction globale ayant lieu à la cathode, puis le bilan global de l'électrolyse et commenter.

Ox 12 : Diagramme de Frost. (X)

- 1- Soit M un métal pouvant donner plusieurs cations de la forme M^{n_k+} , k étant un indice repérant le cation et n_k sa charge en unités de charge élémentaire.

On considère la demi-équation électronique entre deux cations quelconques, numérotés (1) et (2) :



Rappeler les définitions de l'enthalpie libre standard conventionnelle $\Delta_r G_{2/1}^0$ et du potentiel standard $E_{2/1}^0$ qui lui sont associés.

- 2- Montrer que pour chacun de ces deux cations, on peut définir un potentiel E_k^0 tel que :

$$(n_2 - n_1)E_{2/1}^0 = n_2E_2^0 - n_1E_1^0$$

- 3- Généraliser à tout élément chimique, même non métallique.

- 4- Avec les notations précédentes, on appelle diagramme de Frost d'un élément le graphe d'abscisse n_k et d'ordonnée $n_k \times E_k^0$ où figurent toutes les espèces comportant l'élément.

Tracer le diagramme de Frost de l'azote pour les espèces : N_2 , NH_4^+ , NH_3OH^+ , HNO_2 , NO_3^- .

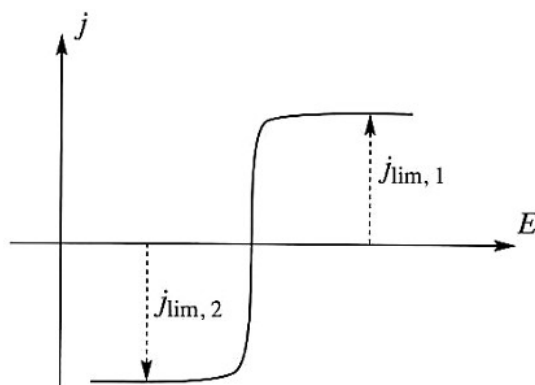
On donne les potentiels standard suivants, en Volt :

$$* NO_3^- / NH_3OH^+ : 0,73 \quad * NO_3^- / HNO_2 : 0,94 \quad * HNO_2 / N_2 : 1,41 \quad * NH_3OH^+ / NH_4^+ : 1,34$$

- 5- Montrer que ce diagramme permet de visualiser très simplement les espèces qui se dismutent et celles qui sont stables.

Ox 13 : Equation d'une courbe i - E .

Une électrode indicatrice inattaquable (par exemple en platine plongée dans une solution contenant un couple Ox/Red échangeant n faradays par mole, aux concentrations respectives $[Ox]$ et $[Red]$), est intégrée à un montage à trois électrodes, qui permet l'enregistrement de la courbe intensité-potentiel. Son potentiel E est imposé par rapport à une électrode de référence et le courant qui la traverse est mesuré dans un circuit comportant une électrode auxiliaire. Le courant est conventionnellement pris comme positif si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, comme négatif si elle fonctionne en cathode. L'allure de la courbe expérimentale donnant la densité de courant j ($A.m^{-2}$) en fonction de E est représentée à la figure suivante.



- 1- Quel intérêt pratique y-a-t-il à convertir l'intensité du courant mesuré en densité de courant j ? Pourquoi au regard de la courbe expérimentale le système oxydant-réducteur étudié peut-il être considéré comme rapide dans ces conditions opératoires ? A quels phénomènes physiques est reliée l'existence de deux paliers sur la courbe de la figure proposée ? Que peut-on dire de la concentration à l'interface électrode-solution de l'espèce responsable de la limitation du courant ?

- 2- Quelle serait l'allure de la courbe $j = f(E)$ en présence de l'oxydant seul ? En présence du réducteur seul ?
L'équation de la courbe $j = f(E)$ peut dans certaines situations se mettre sous la forme :

$$j = F \frac{[\text{Red}] e^{(1-\alpha)n\phi} - [\text{Ox}] e^{-\alpha n\phi}}{\frac{e^{(1-\alpha)n\phi}}{k_{\text{red}}} + \frac{e^{-\alpha n\phi}}{k_{\text{ox}}}} \quad \text{avec} \quad \phi = \frac{F}{RT} (E - E^\circ)$$

- E est le potentiel d'électrode traversée par la densité de courant algébrique j ;
 - E° est le potentiel standard du couple Ox/Red qui échange n électrons ;
 - A est un coefficient dit de transfert compris entre 0 et 1 ;
 - k_{ox} et k_{red} sont des constantes de vitesse électrochimiques, qui s'expriment dans une unité différente (distance par unité de temps) de leurs homologues en solution homogène : cela provient du fait que la vitesse de réaction électrochimique est définie relativement à une surface et non à un volume ;
 - [Red] et [Ox]
sont les concentrations respectives du réducteur et de l'oxydant dans la solution
- 3- Déterminer le potentiel à courant nul en fonction de E° et des concentrations [Ox] et [Red]. Commenter votre résultat.
- 4- Donner une expression de $j_{\text{lim,ox}}$ et $j_{\text{lim,red}}$ densités de courant limites et les identifier sur la figure (la notation $j_{\text{lim,a}}$ indique une limitation du courant due à l'espèce a)