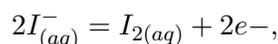


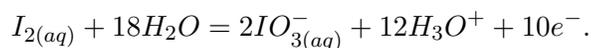
Exercices d'électrochimie

Exercice 1 Paliers de diffusion

Soit l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium conduite dans un milieu de $\text{pH} = 3$. Dans ces conditions de pH , l'étude du diagramme potentiel- pH de l'iode montre qu'il y a trois espèces envisageables : l'ion iodure qui peut s'oxyder en diiode selon :



cet ion pouvant ensuite être oxydé en ion iodate IO_3^- selon :



Donner l'allure de la courbe anodique.

Donner de même l'allure de la courbe cathodique obtenue dans le cas de l'électrolyse d'une solution contenant des ions iodate.

Exercice 2 Corrosion du fer

Expliquer, à l'aide de courbes $i - E$, pourquoi la vitesse de corrosion du fer par l'acide chlorhydrique augmente avec la concentration de l'acide.

Exercice 3 Action de HCl sur le zinc

Interpréter à l'aide de courbes intensité-potentiel :

1. La non-attaque du zinc pur par l'acide chlorhydrique
2. l'attaque du zinc pur par HCl lorsqu'on le met en contact avec un fil de platine

Donnée : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76\text{V}$

Exercice 4 Raffinage électrolytique du cuivre

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées sur la figure 1.

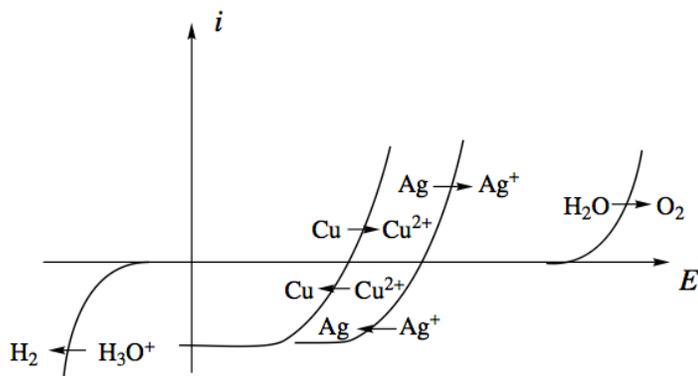


Figure 1 : Courbes intensité-potential des couples en présence

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.
2. À l'aide des courbes intensité-potential, prévoir si cette réaction est rapide ou lente.
3. Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 2. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, et E_C celui de la cathode.

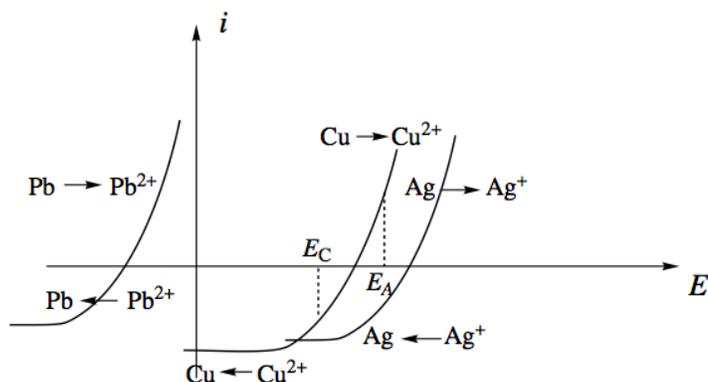


Figure 2 : Courbes intensité-potential des couples plomb, cuivre et argent

Écrire la(les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.

4. Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})=0,80\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})=0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)})=-0,13\text{V}$

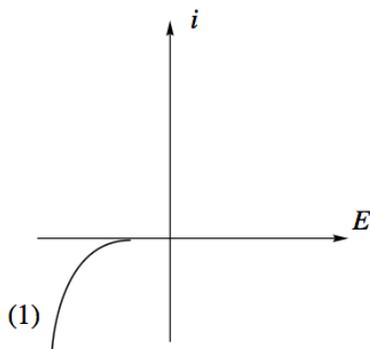
Exercice 5 Nickelage d'une pièce métallique

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger une pièce en fer à revêtir dans une solution de sulfate de nickel(II) et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée à la cathode ; l'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites. Compte rendu d'expérience :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 min
- Masse finale : 32,051 g

1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?
2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?
3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.
4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?
5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ou N_2H_4 . Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA). L'agent réducteur est une forme protonée de l'hydrazine : N_2H_5^+ , mise en jeu dans le couple $\text{N}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{H}_5^+$;



Le diagramme intensité-potentiel de la figure ci-contre, tracé à $\text{pH} = 4$, présente la courbe (1) de réduction de $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb). La courbe d'oxydation de N_2H_5^+ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé autocatalytique).

6. Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de N_2H_5^+ dans les deux situations suivantes :
 - Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+} ;
 - Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+} .

Données à 298 K : Masse molaire : $M(\text{Ni}) = 58,71 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Constante de FARADAY : $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masse volumique du nickel métallique : $\rho(\text{Ni}) = 8,90 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Exercice 6 Corrosion du zinc en milieu acide

1. Donner l'allure de la courbe densité de courant-potentiel (j, E) pour l'oxydation et la réduction du couple Zn^{2+}/Zn . Ce système est rapide. Le potentiel standard du couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ est égal à $-0,76$ V et on prendra la concentration initiale d'ions zinc(II) égale à 1 mol.L^{-1} .
2. La courbe intensité-potentiel du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquer succinctement pourquoi.
3. On envisage l'oxydation du zinc par les ions H^+ . Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique j_a (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique j_c), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \quad \text{et} \quad j_c = -A_c \exp(-b_c E).$$

La constante b_a (resp. b_c) est positive et caractéristique de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant et du réducteur.

4. On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces des électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction. Quelle est la relation entre les intensités anodique et cathodique ? Que peut-on en conclure pour les densités de courant anodique et cathodique ?
5. Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en A.cm^{-2}) et le potentiel d'électrode E (en V) mesuré par rapport à l'ESH :
oxydation du zinc : $E = 0,0774 \log(j_a) - 0,1956$
réduction de H^+ sur zinc : $E = -0,0780 \log(-j_c) - 0,778$.
Calculer la densité de courant de corrosion j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .
6. La vitesse de corrosion v_{corr} de la pièce métallique est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de FARADAY F , de la masse molaire M_{Zn} du zinc et de sa masse volumique ρ . Application numérique : calculer v_{corr} .
On donne $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 7140 \text{ kg.m}^{-3}$ et $F = 96490 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 7 Etude du zinc

La figure suivante représente le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc. Il a été tracé pour une concentration totale en élément zinc de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

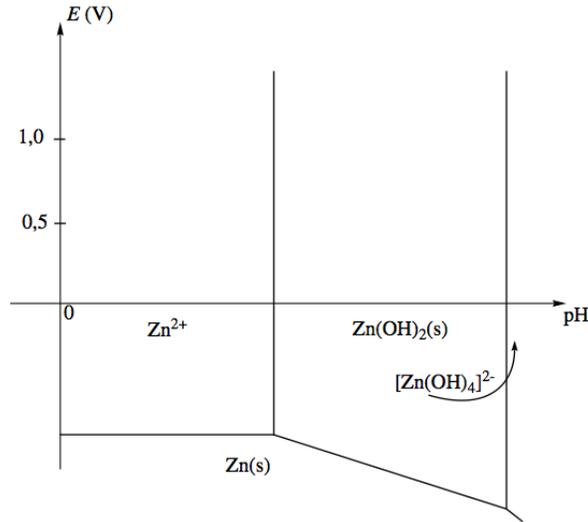
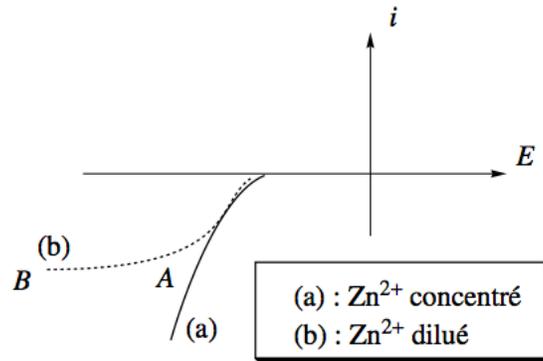


Diagramme potentiel-pH simplifié du zinc

1. Quelle est l'équation-bilan de la réaction relative au couple des complexes du zinc : $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$? Calculer la constante d'équilibre. En déduire l'équation de la droite séparant les domaines de prédominance ou d'existence de ces deux espèces.
2. Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potentiel relative au couple Zn^{2+}/Zn peut avoir des allures différentes. Comment s'appelle la portion AB ? Expliquer sa présence.

Dans le processus hydrométallurgique, après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.



Courbe intensité-potentiel du couple Zn^{2+}/Zn en fonction de la concentration

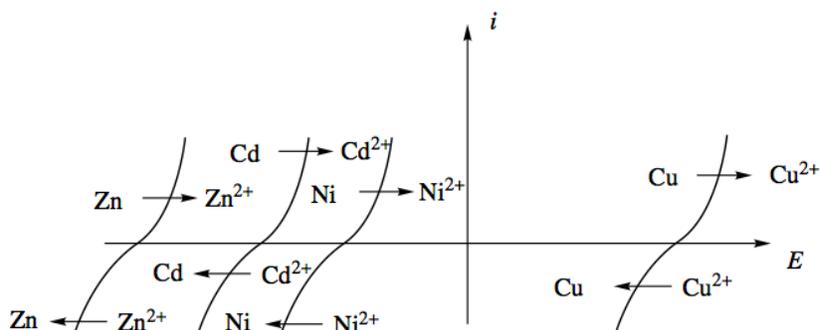
3. Écrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Exercice 8 Etude du zinc (suite)

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Cet ajout a pour effet d'oxyder l'élément fer. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

4. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène (cette réaction fournit Fe^{3+}).

Le fer est ensuite éliminé par précipitation sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes : Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

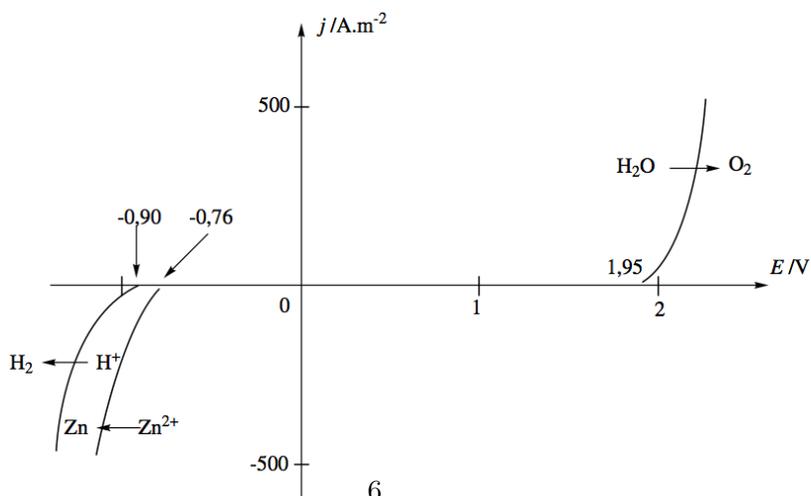


Courbes intensité-potential des couples zinc, cadmium, nickel et cuivre

5. À l'aide de la figure, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

On obtient une solution de sulfate de zinc à 2 mol.L^{-1} que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution sera considéré égal à 0. Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathodes en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

6. Nous considérerons dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? À l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer ?
7. À l'aide la figure suivante donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. À quoi sont dus ces changements ? Si on impose une densité de courant de 500 A.m^{-2} , quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ?



Courbes intensité-potential lors de l'électrolyse du sulfate de zinc

Exercice 8 Étude du zinc (suite)

8. La différence de potentiel est en réalité de 3,5 V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.

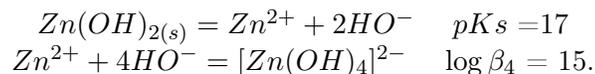
Utilisations du zinc

On réalise les expériences suivantes :

- Un clou (assimilé à du fer) est plongé dans une solution aqueuse gélifiée contenant du chlorure de sodium, de la phénolphtaléine (indicateur incolore qui devient rose en présence d'ions HO^-) et de l'hexacyanoferrate(III) de potassium (indicateur incolore qui devient bleu en présence d'ions Fe^{2+}). On observe une coloration bleue autour de la tête et la pointe et une coloration rose autour de la partie centrale du clou. On suppose que du dioxygène dissous est présent dans la solution gélifiée.
 - On refait la même expérience en enroulant un ruban de zinc autour de la partie centrale du clou. Il n'y a pas de coloration bleue mais un voile blanchâtre autour du zinc.
9. Dans quels cas des zones différentes d'une même pièce métallique peuvent-elles avoir un comportement électrochimique différent ?
10. Expliquer le phénomène observé dans la première expérience en écrivant les différentes réactions qui ont lieu dans la solution.
11. Que se passe-t-il dans la deuxième expérience ? En déduire une utilisation du zinc dans la vie courante.

Données à 298 K :

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}))=0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O})=1,23\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s}))=-0,44\text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77\text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s}))=-0,76\text{ V}$.



Exercice 9 Préparation du manganèse par électrolyse

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 figures suivantes décrivent les courbes intensité-potentiel mesurées aux électrodes, avec en ordonnée j , la densité surfacique de courant et en abscisse V_{ESH} , le potentiel de l'électrode de travail dont la valeur est rapportée à l'électrode standard à hydrogène. Pour la figure 1, l'électrode est en manganèse. L'étude (a) a été faite pour un électrolyte constitué par la solution de sulfate d'ammonium ($\text{pH} = 6,0$). L'électrolyte de l'étude (b) est la solution B.

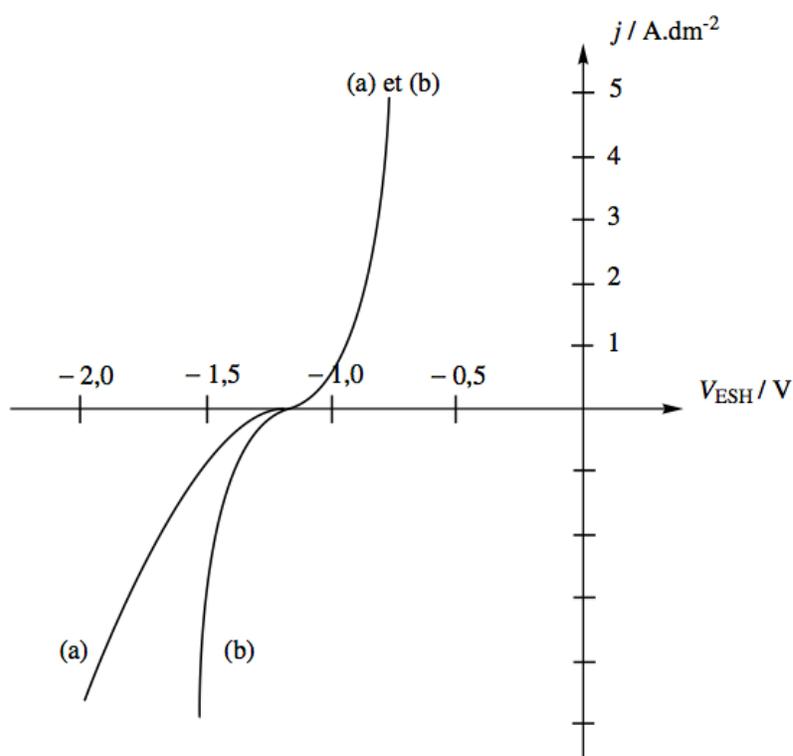


Figure 1 : Courbes intensité-potentiel sur électrode de manganèse

Exercice 9 Préparation du manganèse par électrolyse (suite)

1. Dans le cas (a), déterminer la réaction intervenant dans la partie anodique. Déterminer la réaction intervenant dans la partie cathodique.
2. Dans le cas (b), pourquoi trouve-t-on la même réaction dans la partie anodique que lors de l'étude (a) ? Déterminer la (les) réaction(s) intervenant dans la partie cathodique. Pour la figure 2, l'électrolyte est la solution A et l'électrode est en plomb. On ne s'intéresse qu'à la partie anodique de la courbe.

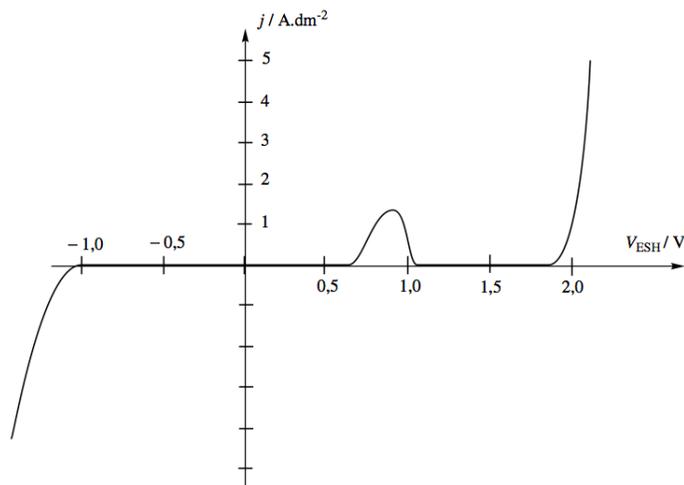


Figure 2 : Courbes intensité-potential sur électrode de plomb

3. Quand dit-on qu'un métal est passivé ? Quelle est la réaction qui passive l'électrode en plomb ? Industriellement, la densité de courant est de $3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. La chute ohmique de tension aux bornes des électrodes est de 800 mV.
4. Écrire la réaction-bilan de l'électrolyse qui conduit au manganèse.
5. Évaluer 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 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la solution B).
6. Tout courant qui traverse la cathode contribue-t-il à l'obtention de manganèse ? En fait, le rendement n'est que de 5/6.
7. La surface d'une électrode est de 2 m^2 et l'installation comporte 50 cellules identiques disposées en parallèle ; déterminer la production journalière de manganèse, exprimée en kg.

Données : La température est prise égale à 298K.

Potentiels standard : $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17\text{V}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63\text{V}$

Masse molaire : $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 10 Oral X

Données : $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$,

$E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$,

$E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 \text{ V}$,

$E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 \text{ V}$

1. Le nickel est situé sur la 4^{ème} ligne et la 10^{ème} colonne de la classification périodique.

- (a) Donner sa configuration électronique.
- (b) A quels degrés d'oxydation peut-on s'attendre ?

2. Methode de purification du Nickel

On veut purifier une barre de nickel en faisant une électrolyse. L'anode est la barre de nickel à purifier, contenant également du cuivre et du cadmium. La cathode est une électrode de nickel pur. Le tout est plongé dans une solution contenant du sulfate de sodium.

- (a) Faire un schéma du montage. A quoi sert la solution de sulfate de sodium ?
- (b) En supposant que les couples concernés constituent des systèmes rapides, tracer les courbes intensité-potentiel pour chacune des électrodes. Que se passe-t-il à l'anode ? A la cathode ?
- (c) Comment doit-on choisir la tension aux bornes du générateur ? On placera le potentiel de chaque électrode sur le graphique précédent. Comment déterminer le courant à l'anode et à la cathode ?

3. Pile

On étudie maintenant la pile suivante :



- (a) Faire un schéma de la pile. Pourquoi est-il nécessaire de séparer les compartiments contenant l'anode et la cathode par une paroi perméable aux ions ?
- (b) Ecrire les demi-équations mises en jeu à chaque électrode. Déterminer celui qui correspond à l'anode, à la cathode.
- (c) fem de cette pile.
- (d) Equation bilan.