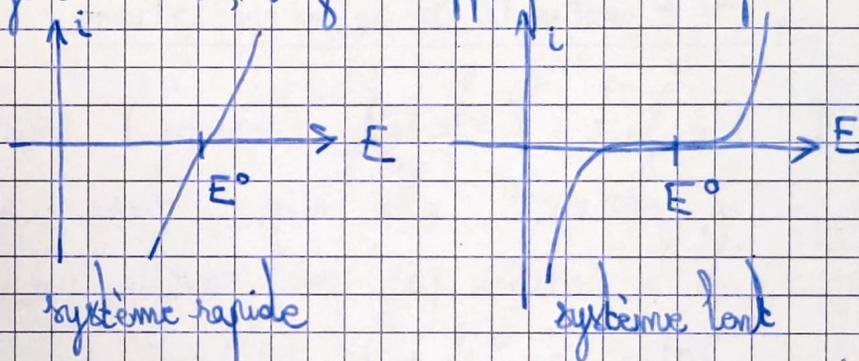


TD 15 - Correction

I - Tracé de courbes $i(E)$

1 - Potentiométrie

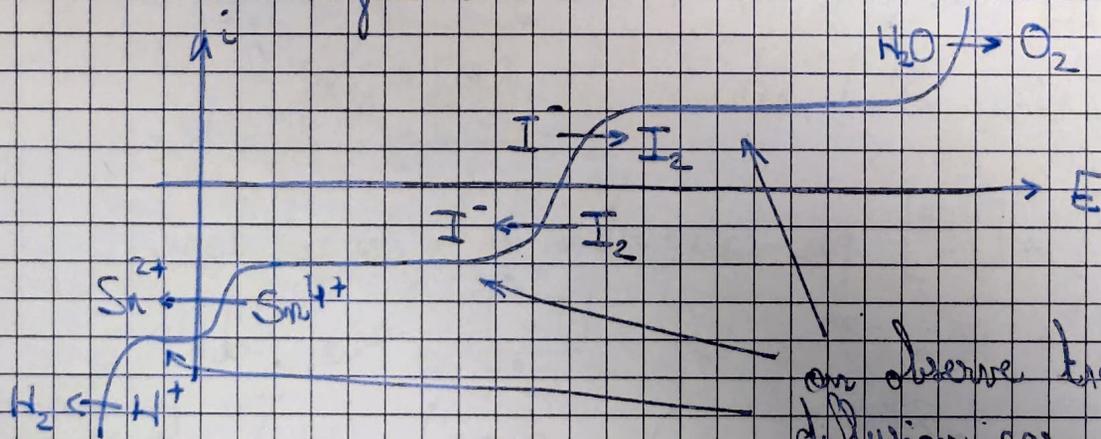
1. Un système est dit rapide si l'application d'un potentiel différent du potentiel d'équilibre conduit directement à une réaction. Pour un système lent, il faut appliquer un surpotentiel non nul.



2. Les couples en jeu sont : * $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ mais seul Sn^{4+} est présent donc on ne peut voir que la réduction à $E \approx 0,15\text{V} - 0,1\text{V}$

* I_2 / I^- à $0,62\text{V}$ avec l'oxydation et la réduction (sur tension à vide la douse comparés sont présents)

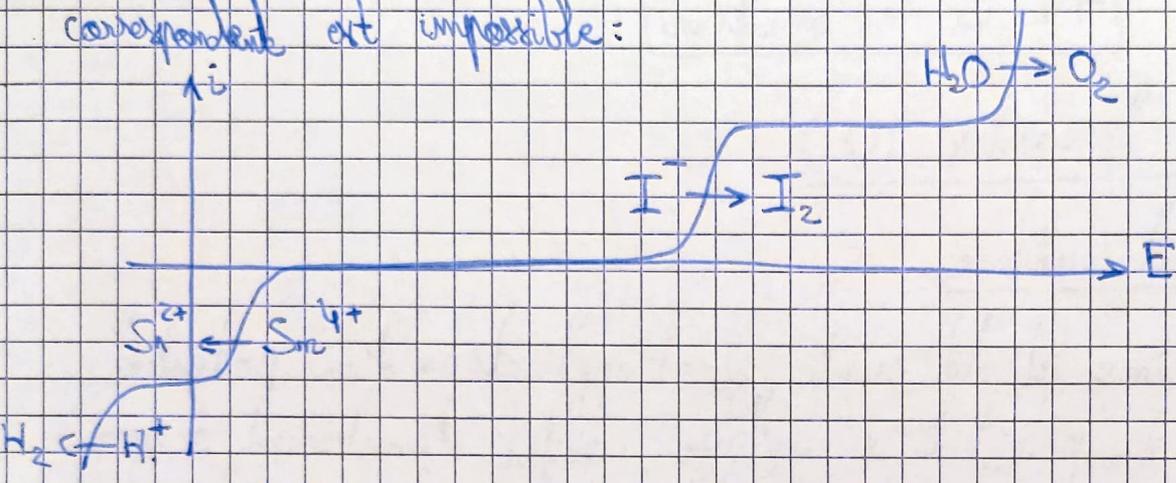
* Et l'oxydation et la réduction de l'eau.



on observe trois paliers de diffusion car I_2 , I^- et Sn^{4+} sont des espèces en solution

3. Dans ce cas il n'y a pas de I_2 et la réaction de réduction

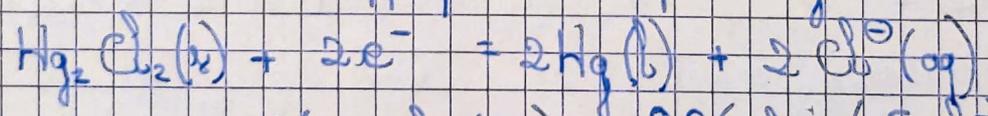
correspondant est impossible:



2. - Electrode au calomel saturée

1. En fait, l'électrode correspond uniquement à la partie conductrice en mercure, elle baigne dans une solution reliée au reste de la solution par une pastille poreuse jouant le rôle de pont salin \Rightarrow "électrode au calomel saturée" = électrode + solution de KCl saturée + pont salin ce qui correspond à une demi-pile.

2. Par la loi de Nernst appliquée au couple $Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$.



Donc $E_{ECS} = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cl^-]^2}{C^{0,2}} \right)$

Mais la solution étant saturée $\frac{[Cl^-][K^+]}{C^{0,2}} = K_s$

Et $[Cl^-] = [K^+]$ par conservation de la charge donc :

$$[Cl^-]^2 = K_s \times C^{0,2} \Rightarrow \frac{[Cl^-]^2}{C^{0,2}} = K_s \text{ et :}$$

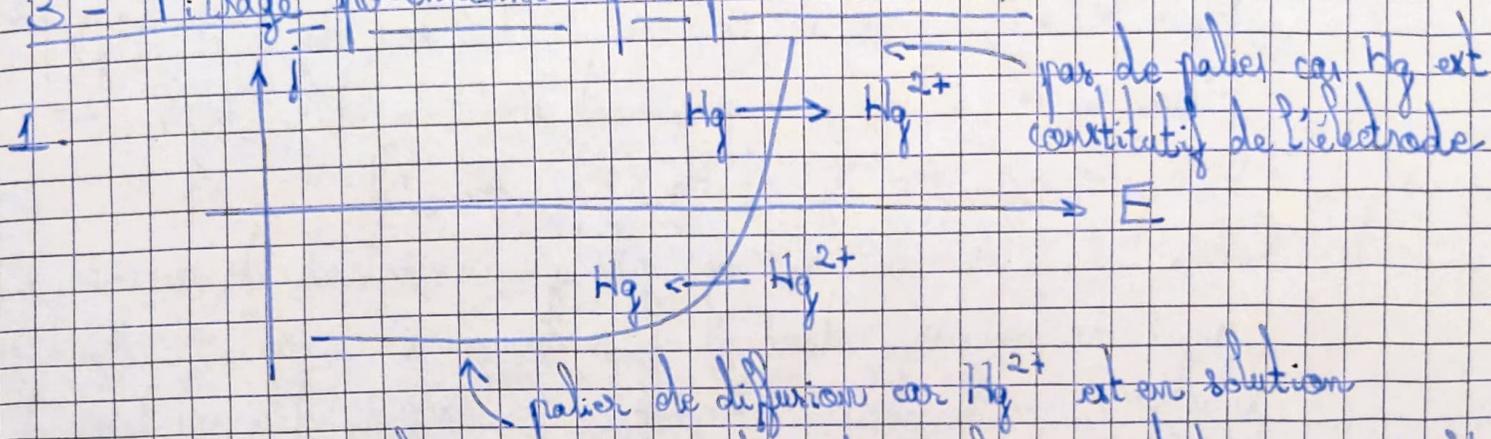
$$E_{ECS} = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) - 0,03 \log(K_s) = \boxed{0,245V}$$

Le potentiel de l'électrode est bien constant.

3. On ne peut pas faire circuler de courant à travers l'électrode de

référence dans pour cela on utilise une contre-électrode qui sert principalement à fermer le circuit.

3 - Titrage potentiométrique par l'EDTA

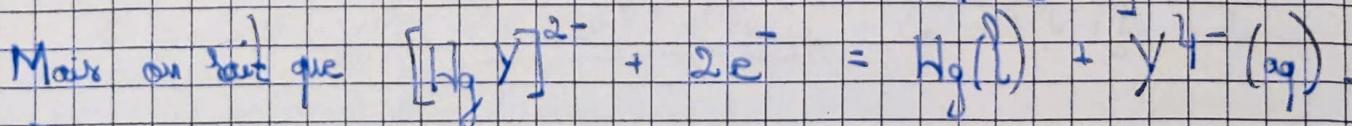


2. a. La complexation va fortement réduire la concentration en Hg^{2+} et donc déplacer l'équilibre dans le sens direct (cela va diminuer le quotient de réaction). Donc la complexation favorise l'oxydation du mercure. Inversement, la réduction des ions mercuriques est défavorisée.

b.
$$E = E^{\circ}(Hg^{2+}/Hg) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]}{C^{\circ}}$$

Où $[Hg^{2+}]$ vérifie : $K_1^{\circ} = \frac{[HgY]^{2-}}{[Y^{4-}][Hg^{2+}]}$ d'où :

$$E = E^{\circ}(Hg^{2+}/Hg) + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[HgY]^{2-}}{K_1^{\circ} [Y^{4-}]} \right)$$



Donc :

$$E = E^{\circ}([HgY]^{2-}/Hg) + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[HgY]^{2-}}{[Y^{4-}]} \right)$$

Par identification : $E^{\circ}([HgY]^{2-}/Hg) = E^{\circ}(Hg^{2+}/Hg) - 0.03 \log K_1^{\circ}$

$$\boxed{E^{\circ}([HgY]^{2-}/Hg) = 0,14V}$$

En présence de $[HgY]^{2-}$, le potentiel de l'électrode va aussi dépendre de $[Y^{4-}]$ et donc permettre de mesurer cette concentration.

3. a. Pour $\alpha = 0$ on a uniquement Hg^{2+}
 Pour $\alpha = 0,5$ on a environ moitié de Hg^{2+} et $[HgY]^{2-}$
 Pour $\alpha = 1$ on a quasiment uniquement $[HgY]^{2-}$
 Pour $\alpha > 1$ on a $[HgY]^{2-}$ et Y^{4-} .

b. Dans tous les cas si on plonge l'électrode de mercure on a aussi du mercure donc il y a toujours 2 ou 3 espèces en solution. On observe toujours la vague d'oxydation de Hg en Hg^{2+} , la plus à droite, de plus on voit :

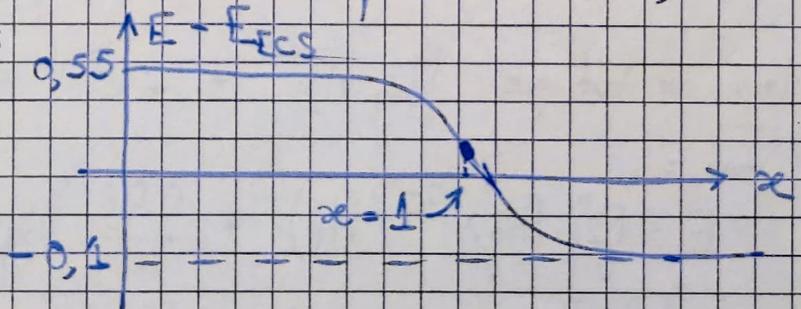
* Pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,5$: réduction $Hg^{2+} \rightarrow Hg$ à $E = 0,8V$

* Pour $\alpha = 0,5$ et $\alpha = 1$ et $\alpha > 1$: réduction $[HgY]^{2-} \rightarrow Y^{4-}$
 à $E = 0,15V$

* Pour $\alpha > 1$: oxydation $Y^{4-} \rightarrow [HgY]^{2-}$ à $E = 0,15V$

D'où l'allure des courbes obtenues.

4. Le potentiel à courant nul est proche de $0,8V$ si $\alpha < 1$ et $0,15V$ si $\alpha > 1$, pour $\alpha \approx 1$ on a un saut de potentiel. Par rapport à l'ECS ce sont des potentiels de $0,55V/ECS$ et $-0,1V/ECS$:



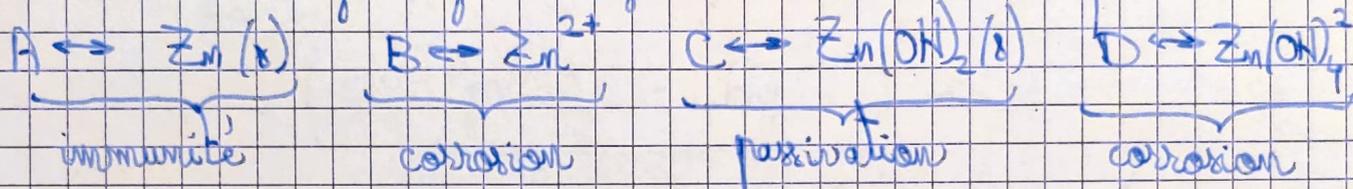
II - Corrosion

4 - Corrosion du zinc

1. En prenant n.o. (H) = +I et n.o. (O) = -II on trouve:

Espèce	Zn(s)	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂ (s)	Zn(OH) ₄ ²⁻
n.o. (Zn)	0	+II	+II	+II

Par ailleurs les hydroxydes se forment en milieu basique donc:



2. On a $E_1 = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right)$ = $\frac{C_{\text{trace}}}{C^\circ}$ à la frontière

$= E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log \left(\frac{C_{\text{trace}}}{C^\circ} \right)$

$= -0,94 \text{ V}$

À la frontière B/C: $K_s(\text{Zn(OH)}_2) = \frac{1}{C^\circ} \times [\text{HO}^-]^2 [\text{Zn}^{2+}]$

$= C_{\text{trace}}$

et $K_e = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}^+]}{C^\circ}$ d'où: $K_s = \frac{C^\circ C_{\text{trace}} K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$

Donc $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{C^\circ C_{\text{trace}}}{K_s} K_e}$ et $\text{pH}_1 = -\log \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} = -\log \left(\sqrt{\frac{C_{\text{trace}}}{C^\circ} \frac{K_e}{K_s}} \right)$

Soit $\text{pH}_1 = 14 - \frac{1}{2}(-6 + 16,3) = \boxed{8,9}$

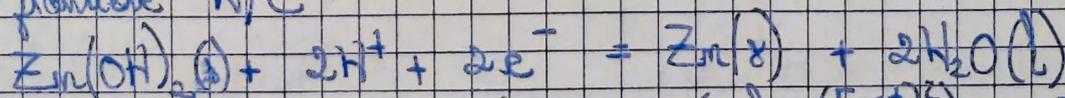
De même le calcul est similaire à la frontière C/D:

$K^\circ = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] C^\circ}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{C_{\text{trace}} C^\circ}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{C_{\text{trace}}}{C^\circ} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2}$

D'où $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K^\circ C^\circ}{C_{\text{trace}}}} \times K_e$ et $\text{pH}_2 = -\log \left(\sqrt{\frac{K^\circ C^\circ}{C_{\text{trace}}}} \cdot K_e \right)$

$\text{pH}_2 = 14 - \frac{1}{2}(-1,64 + 6) = \boxed{11,8}$

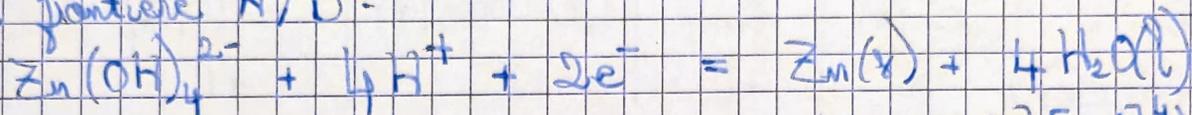
À la frontière A/C:



Donc $E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{C^\circ} \right) = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$

et la pente est de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$

À la frontière A/D:



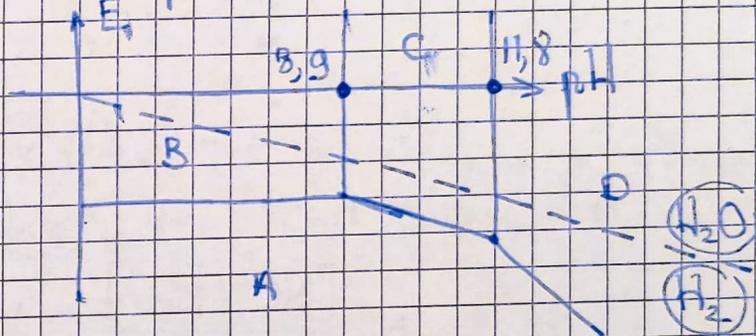
$$E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{C^{0,5}} \right)$$

$$= E^\circ - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log \left(\frac{C_{\text{tracé}}}{C^\circ} \right)$$

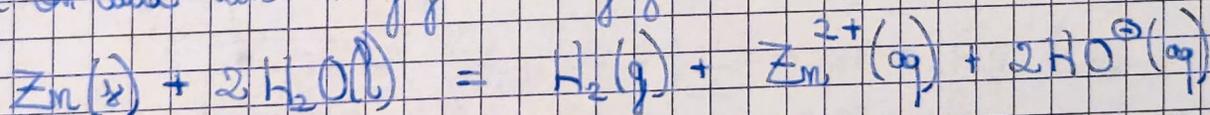
La pente est de $-0,12 \text{ V/unité de pH}$

3. À $\text{pH} = \text{pH}_1 = E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH}_1 = -0,53 \text{ V} > E^\circ$.

D'où le tracé suivant:

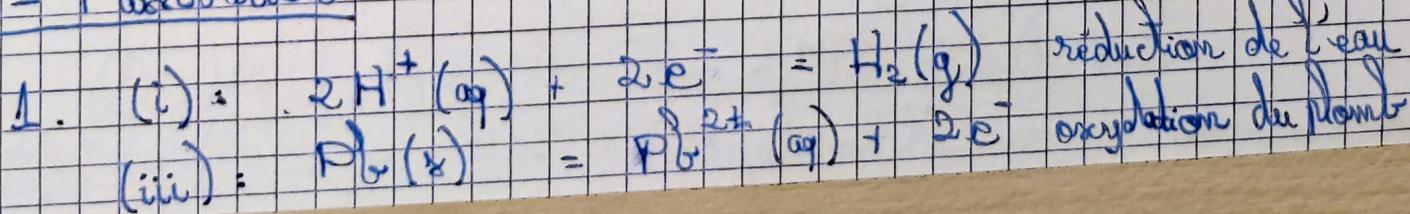


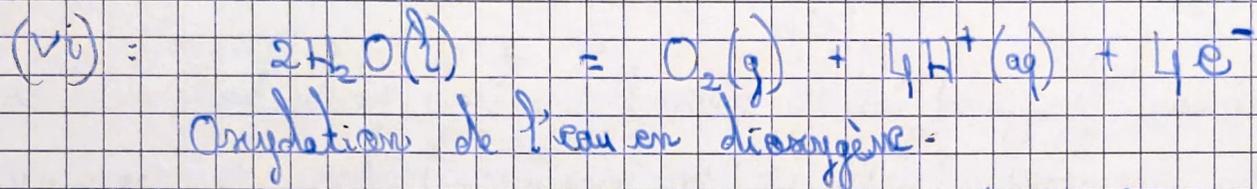
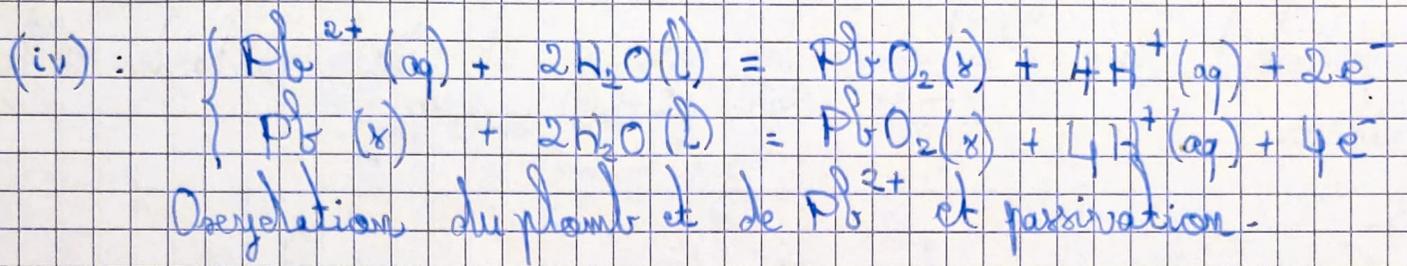
4. À $\text{pH} = 6$, Zn va réagir avec H_2O pour former $\text{H}_2(\text{g})$ et Zn^{2+} donc on aura un dégagement gazeux:



5. En réalité il y a un surpotentiel à vide non nul pour la réduction de l'eau si bien que le potentiel mixte est tel que le courant est nul: il n'y a pas de réaction (réaction cinétiquement bloquée). Sachant que Zn/Zn^{2+} est rapide on se trouve forcément dans le domaine d'immunité: $E < E_{\text{H}_2}$.

5- Passivation





2. En (ii) aucune réaction ne se produit car toutes les espèces présentes sont stables.

En (v) on n'a pas de réaction car la réaction est cinétiquement bloquée par passivation : une couche de $\text{PbO}_2(\text{s})$ s'est formée à la surface du plomb.

3. Il y a passivation de l'électrode, donc on peut la porter à des potentiels élevés sans risquer la corrosion.

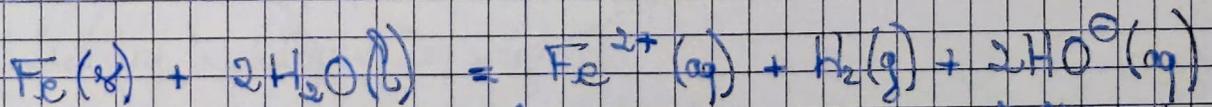
De plus on voit une forte surtension à vide pour l'oxydation de l'eau ($\eta \approx 2 - 1,23 \approx 0,8\text{V}$) ce qui permet d'agrandir le domaine d'inertie électrochimique du solvant et de produire des oxydants puissants.

6 - Protection d'une chaudière par anode sacrificielle

1. Les domaines de prédominance de $\text{Cu}(\text{s})$ et H_2O se chevauchent donc le cuivre n'est pas attaqué. En revanche le fer est attaqué car $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06\text{pH}$

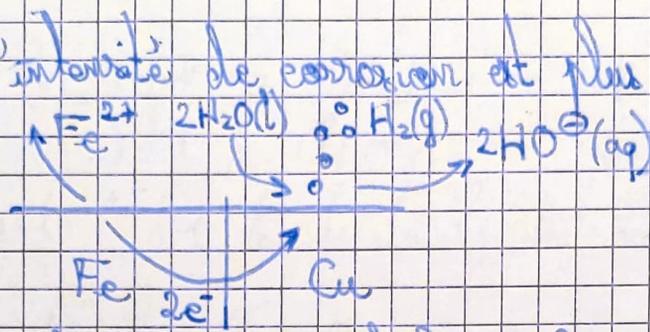
$$= -0,42\text{V à pH}=7$$

La réaction de corrosion est :



2. La réduction de l'eau se fait sur le cuivre essentiellement car

à potentiel fixe l'intensité de corrosion est plus importante sur le cuivre.

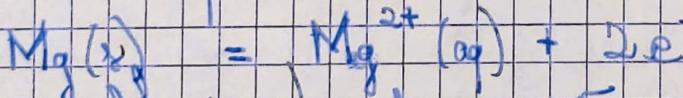


3.

Au niveau des jonctions le courant lié à la réduction de l'eau est plus important (il se fait sur le cuivre) donc la corrosion est plus rapide.

4. Le magnésium étant plus réducteur que le fer, il va réduire l'eau (plutôt que le fer) et imposer un potentiel mixte plus dans la zone d'immunité du fer. L'anode est dite sacrificielle car le magnésium va partir en solution et devra être remplacé régulièrement.

5. La réaction se produisant à l'électrode de magnésium est :



La charge libérée est de $-2F$ pour 1 mol de Mg.

Donc : $n_{\text{Mg}} \times 2F = I \Delta t$ avec $n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}}$

D'où : $I = \frac{2F m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}} \Delta t} = \frac{2 \times 96500 \times 0,75 \times 500}{24,3 \times 5 \times 10^7}$
1 an en secondes

AN: $I = 19,0 \text{ mA}$

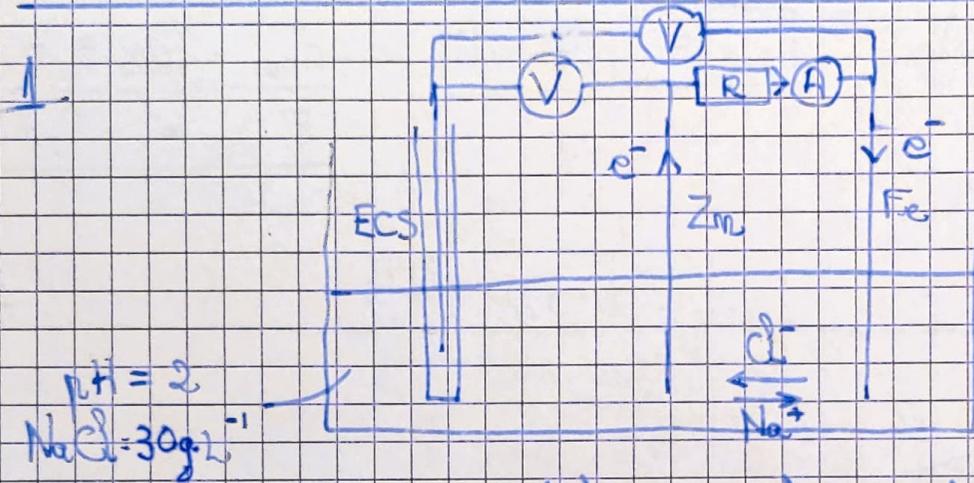
6. Si le magnésium n'avait pas été consommé, la même quantité de fer l'aurait été (en supposant I constant) :

$$m_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} \times n_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} \times n_{\text{Mg}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Mg}}} \times m_{\text{Mg}}$$

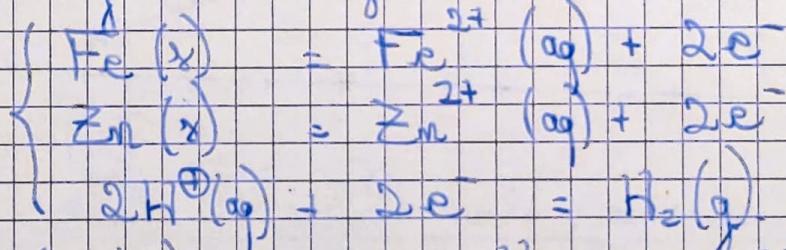
← égale par hypothèse (dit autre...)

AN: $m_{\text{Fe}} = \frac{55,8}{24,3} \times 0,75 \times 500 = 861 \text{ g}$

7 - Corrosion de deux métaux en contact

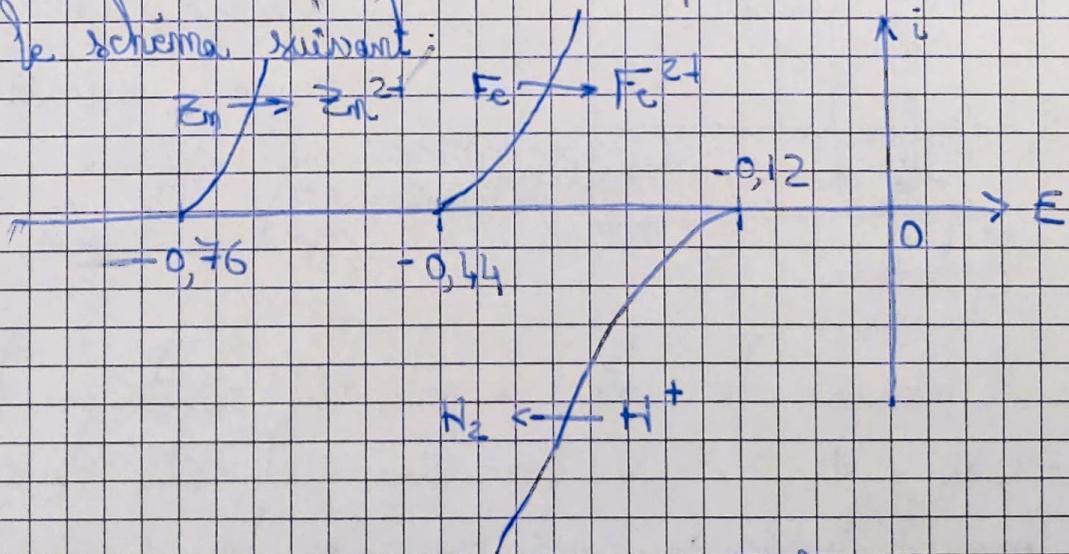


2. On peut avoir oxydation du fer et du Zinc et réduction de l'eau =



À $\text{pH} = 2$: $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} = -0,12 \text{ V}$.

D'où le schéma suivant :



Les réactions qui vont se produire sont alors $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ et $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (Le potentiel mixte ne permettra pas $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

3. À l'électrode de zinc on a oxydation donc c'est l'anode. À la cathode on a réduction de l'eau, c'est l'électrode de fer. Les électrons vont de l'anode à la cathode (cf schéma).

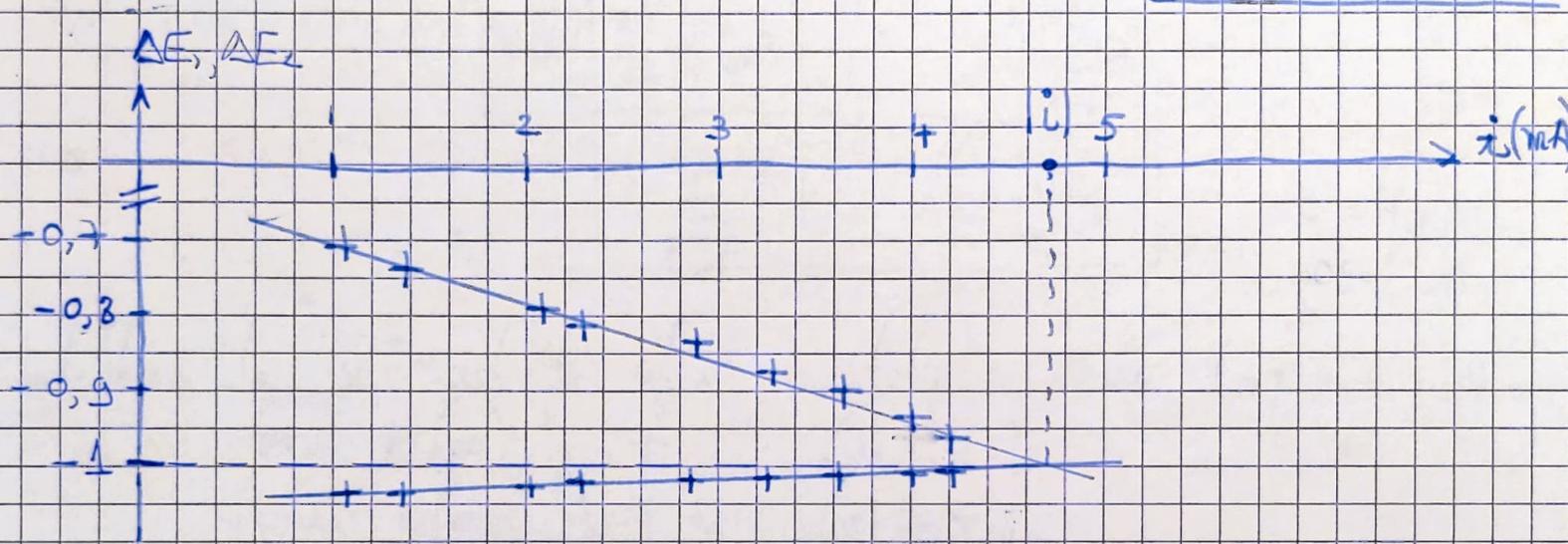
4. On doit avoir un unique potentiel lorsque les électrodes sont

en contact donc $\Delta E_1 = \Delta E_2$ donc le courant de corrosion est à l'intersection des courbes:

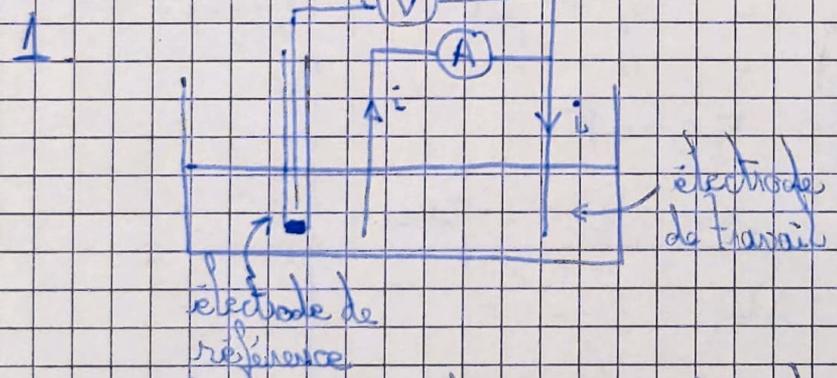
$$i_{\text{corr}} = 4,7 \text{ mA}$$

$$E_{\text{corr}} - E_{\text{SS}} = -1 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{corr}} = -0,75 \text{ V}$$



8 - Corrosion d'un alliage Al-Cu



On ne peut pas faire passer de courant à travers l'électrode de référence, la contre-électrode sert à fermer le circuit.

2. En l'absence de cuivre, le potentiel mixte se trouve entre $-1,84 \text{ V}$ et $-1,66 \text{ V}$ avec une intensité de corrosion nulle donc l'aluminium ne peut pas s'oxyder.

De même pour le cuivre, on a un potentiel mixte entre $-0,94 \text{ V}$ et $0,34 \text{ V}$ et une intensité de corrosion nulle.

Mais si on met les deux métaux en contact, alors on a corrosion avec $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ sur Al et $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ sur Cu: c'est le phénomène de figure. Le cuivre n'est pas un réactif mais permet la réaction cinétiquement: c'est un catalyseur.



4. Pour la formule de Nernst on utilise toujours la formule équilibrée avec H^+ :

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot p^\circ}{C^{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \right)$$

$$= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} \quad \text{pour une pression de trace de 1 bar}$$

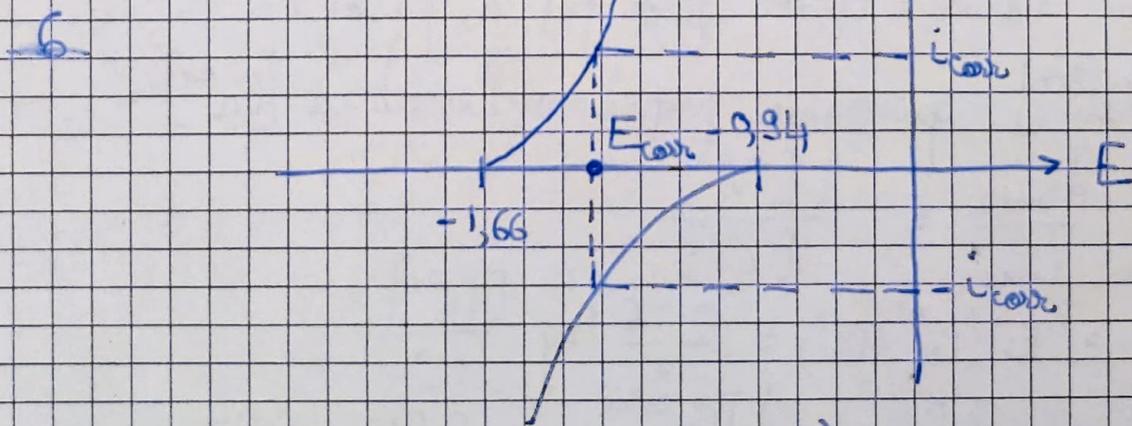
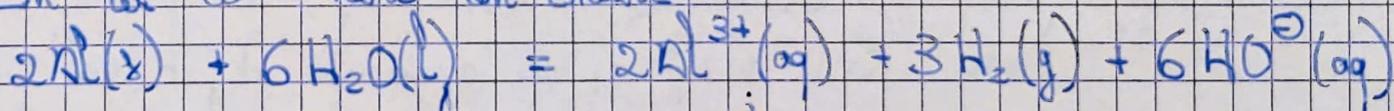
$$= -0,06 \text{ pH} \quad (0 \text{ par convention})$$

À $\text{pH} = 14$: $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,84 \text{ V}$.

On voit que $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ est un couple lent avec un surpotentiel à vide de 0,1V sur Cu et de 1V sur Al ce qui correspond bien aux données.

5. L'autre demi-réaction est $\text{Al}(\text{s}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$

En la combinant on trouve :

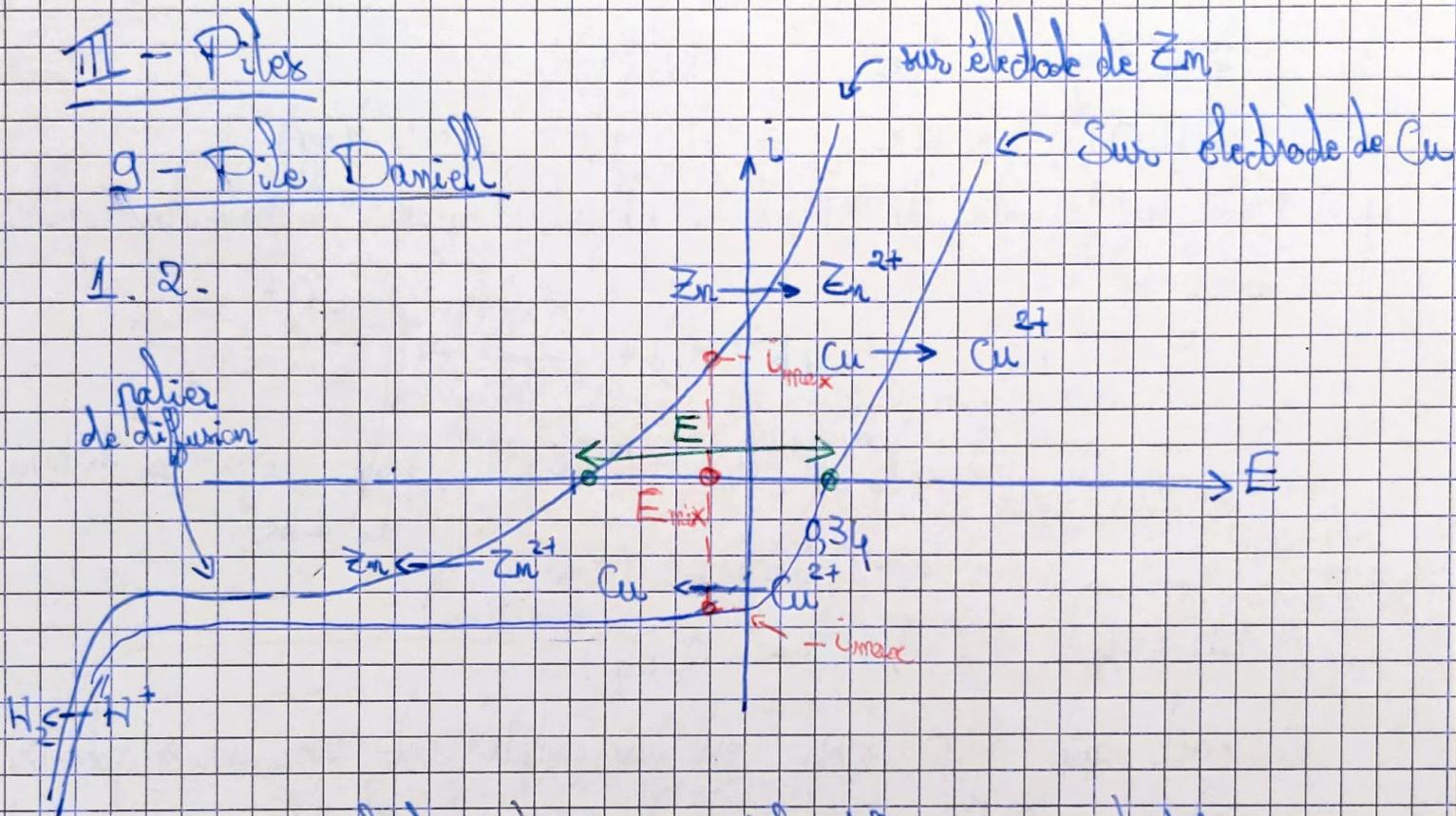


Le potentiel de corrosion est obtenu pour une intensité totale nulle, on a alors une pile de corrosion car l'oxydation et la réduction ne se font pas au même endroit.

III - Piles

9 - Pile Daniell

1. 2.



La force électromotrice E est la différence de potentiel pour $i = 0$.
 i_{max} est le courant limite à différence de potentiel nulle.

3. Dans ce cas on a consommé des ions Cu^{2+} et produit des ions Zn^{2+} donc $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ a augmenté et $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ a diminué.
 i_{max} va varier : il est fixé par le palier de diffusion donc par $[\text{Cu}^{2+}]$ qui varie proportionnellement à $[\text{Cu}^{2+}]$:

$$\frac{di_{max}}{i_{max}} = \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

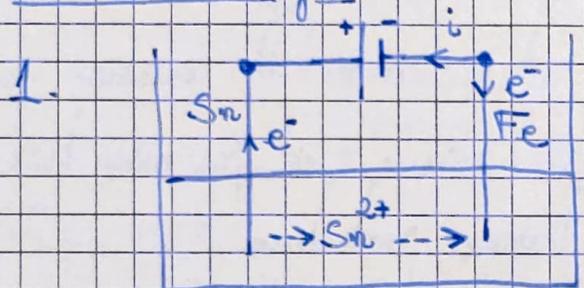
$$\text{Or : } E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^{\circ}}$$

$$\Rightarrow \frac{dE}{E} = \frac{0,06}{nE} \times \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \frac{0,06}{nE} = \frac{0,03}{2 \times (0,34 + 0,76)}$$

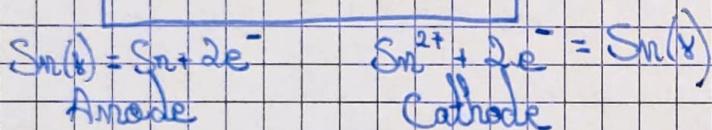
On constate donc que $\frac{dE}{E} \ll \frac{di_{max}}{i_{max}}$. C'est i_{max} qui va le plus varier à cause du palier de diffusion.

IV - Electrolyse

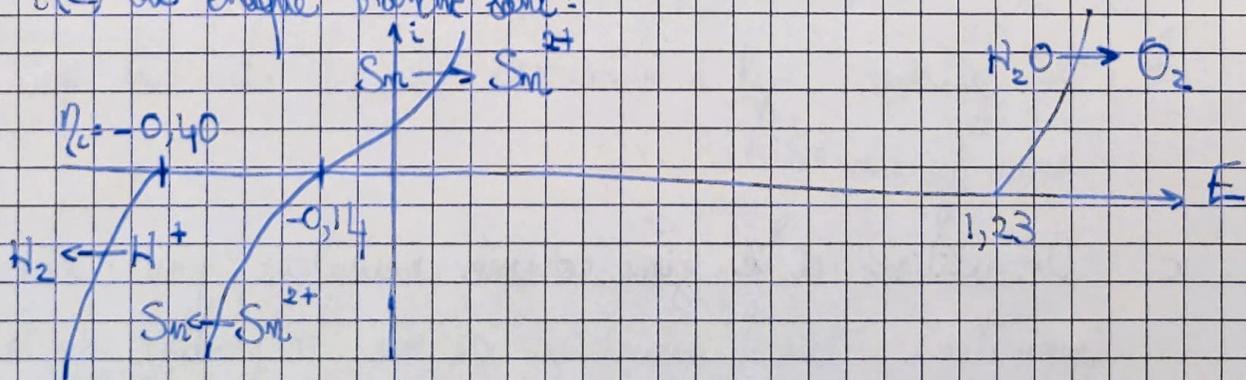
10 - Étamage



On dissout l'étain au niveau de l'anode et on le dépose sur la cathode.

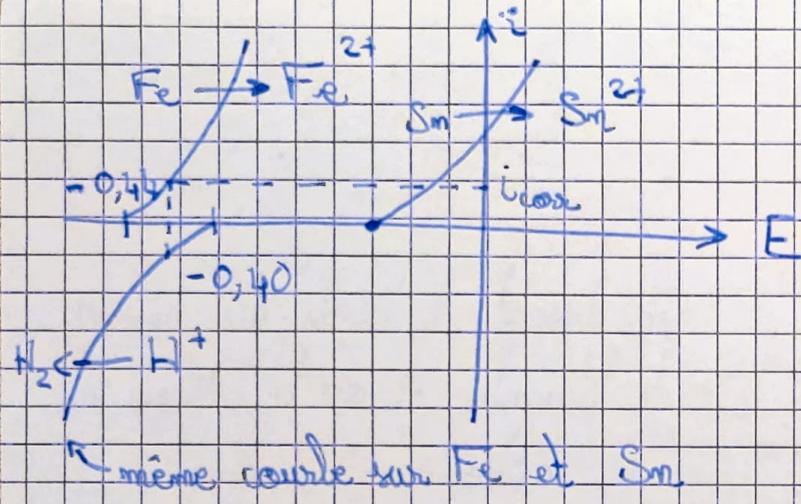


2. a. Il s'agit de dihydrogène, lié à la réduction de l'eau
- b. À l'anode on a oxydation de l'étain (+ mass du soudé) et à la cathode réduction de l'étain et mass du soudé. On ne peut pas avoir le couple Fe^{2+}/Fe qui intervient, car le fer est à la cathode où il n'y a que des réductions. Les courbes $i(E)$ de chaque branche sont :



3. On a 2e^- échangés. $i \times \Delta t = 2 F \times n_{\text{Sn}} = \frac{2 F \cdot m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}}$
- D'où $m_{\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Sn}} \times i \Delta t}{2 F} = \frac{118 \times 1 \times 4 \times 60}{2 \times 96500} = 0,15 \text{ g.}$

4. Si le métal est rayé on a du fer qui devient apparent et on a alors corrosion du fer.



On va avoir corrosion du fer avec un potentiel misé et un courant de corrosion i_{corr}
 \Rightarrow l'étain n'est pas une très bonne protection.

II - Hydrométallurgie du zinc

1. a. On constate que le zinc solide va spontanément réduire les impuretés:

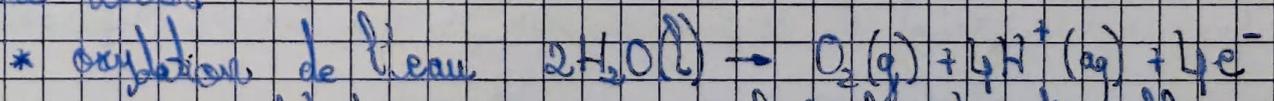
$$\begin{cases} \text{Zn}(s) + \text{Cd}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cd}(s) \\ \text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}(aq) \\ \text{Zn}(s) + \text{Ni}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Ni}(s) \end{cases}$$

Les impuretés vont donc venir se déposer sur la poudre de zinc alors qu'une partie de cette poudre va passer en solution.

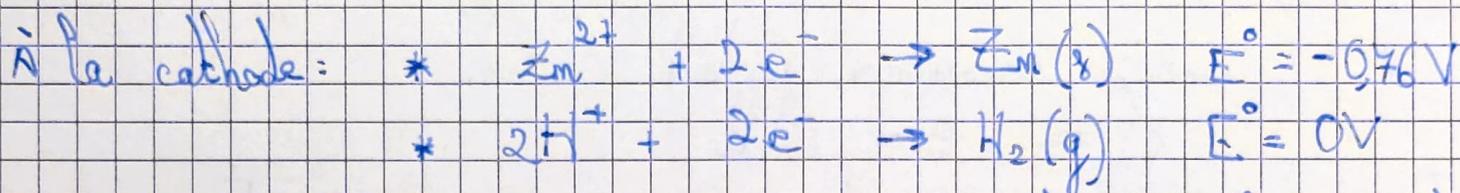
b. Le filtrage sert à éliminer Cu, Ni et Cd qui sont passés sous forme solide.

c. On utilise ici le zinc comme réducteur, pour éliminer les impuretés. Mais l'avantage est que le produit de la réaction étant déjà du zinc, on n'a pas besoin de l'éliminer. (Ce serait plus compliqué si on avait besoin de purifier un métal moins réducteur)

2. a. Lors de l'électrolyse on a éliminé les impuretés. À l'anode on peut avoir:



* on nous dit dans l'énoncé que le plomb est inattaquable.



L'oxydant le plus puissant réagit avec le réducteur le plus puissant donc thermodynamiquement on devrait avoir réduction de l'eau ce qui ne permet pas de produire $Zn(s)$.

b. En réalité la surtension est telle que c'est $Zn^{2+} \rightarrow Zn(s)$ qui se produit, pour des raisons cinétiques : c'est lié au surpotentiel à vide donc au transfert de charges entre la solution et l'électrode.

c. Pour production ($Zn^{2+} \rightarrow Zn$) = $500A \cdot m^{-2}$ on lit au même potentiel que production ($H^+ \rightarrow H_2$) = $50 A \cdot m^{-2}$ donc on a une réaction parasite, la densité totale est de $550 A \cdot m^{-2}$.

d. On perd $50 A \cdot m^{-2}$ donc le rendement faradique est :

$$\rho = \frac{500}{550} = 91\%$$

e. On regarde la différence de potentiel pour production ($Zn^{2+} \rightarrow Zn$) = $500A \cdot m^{-2}$

et oxydation ($H_2O \rightarrow O_2$) = $550 A \cdot m^{-2}$, on lit $E = 3,50V$

L'écart est dû à la chute ohmique dans l'électrolyte.

$$q = i \Delta t = j \times S \times \Delta t = n_{Zn} \times 2 \times F = \frac{M_{Zn}}{M_{Zn}} \times 2F$$

↑
nb. e échangés

Donc :

$$\frac{M_{Zn}}{S} = \frac{M_{Zn} j \Delta t}{2F} = \frac{65,4 \cdot 500 \cdot 3600}{2 \times 96500}$$

$$\frac{M_{Zn}}{S} = 610 \text{ g} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

Pour 24h et 100 cathodes de $1,5 m^2$:

$$M_{Zn} = 610 \times 100 \times 1,5 \times 24 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ g} = \boxed{2,2 \text{ tonnes}}$$

g. L'énergie consommée pendant Δt est :

$$E = E \times j S \Delta t$$

D'où : $E = E \times \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} \times 2F$ et $\frac{E}{m_{Zn}} = \frac{2F E}{M_{Zn}}$

AN : $\frac{E}{m_{Zn}} = \frac{2 \times 96500 \times 4,2}{0,065} = \boxed{12,5 \text{ MJ}}$

C'est une production très énergivore.