

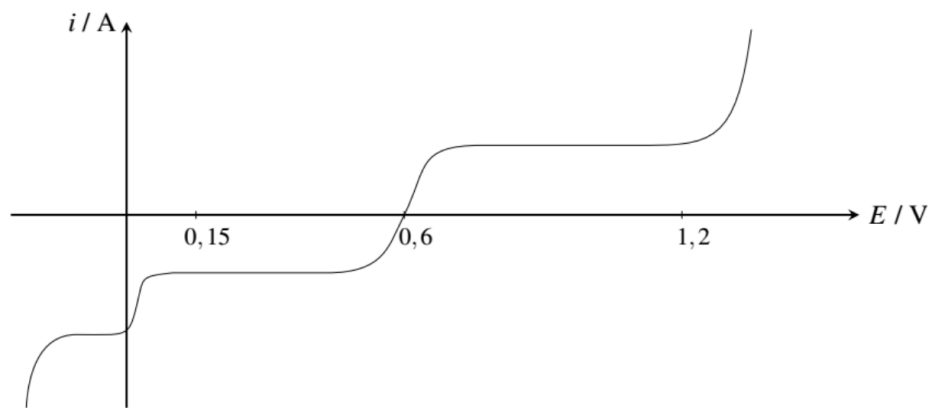
Cinétique électrochimique

Chapitre 15

I - Tracé de courbes $i(E)$

1 Potentiométrie

Un montage à trois électrodes permet le relevé de courbes intensité-potentiel de systèmes électrochimiques, l'électrode de travail est une électrode de platine. Par convention, un courant anodique est positif et un courant cathodique est négatif.



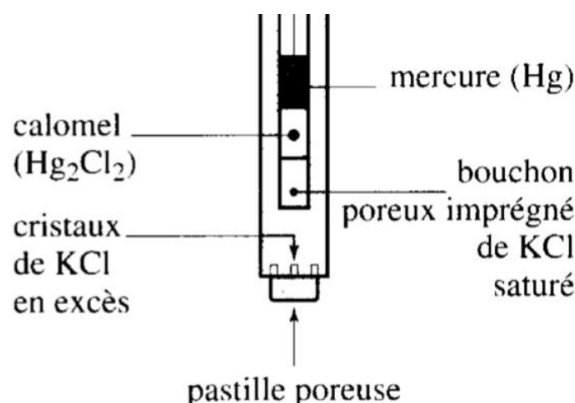
1. Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? Système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes $i(E)$ correspondantes.
2. Lorsque la solution aqueuse contient comme espèces électroactives H^+ , I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i(E)$ est présentée ci-dessus. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.
3. Donner l'allure de la courbe $i(E)$ lorsque la solution aqueuse (à $pH=0$) contient comme espèces électroactives uniquement H^+ , I^- et Sn^{4+} (en concentrations comparables).

Données :

- $E^\circ(Sn^{4+}(aq)/Sn^{2+}(aq)) = 0,15\text{ V}$; système lent avec surtensions à vide de l'ordre de 0,1 V
- $E^\circ(I_2(aq)/I^-(aq)) = 0,62\text{ V}$; système rapide
- $E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23\text{ V}$; système lent avec surtensions à vide de l'ordre de 0,1 V
- $E^\circ(H^+(aq)/H_2(g)) = 0,00\text{ V}$; système rapide

2 Électrode au calomel saturée

Une électrode au calomel saturée est composée des éléments suivants :



1. Pourquoi peut-on dire que l'expression "électrode au calomel saturé" est impropre ? Montrer qu'il s'agit en fait d'une partie de pile dont on identifiera les différents éléments.
2. Montrer que le potentiel au niveau de l'électrode est constant et peut servir de référence. Calculer sa valeur E_{ECS} .
3. Rappeler pourquoi une électrode de référence et une contre-électrode sont nécessaires dans le montage à trois électrodes.

Données :

- $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) = 0.271 \text{ V}$
- $K_s(\text{KCl}(\text{s})) = 7.0$

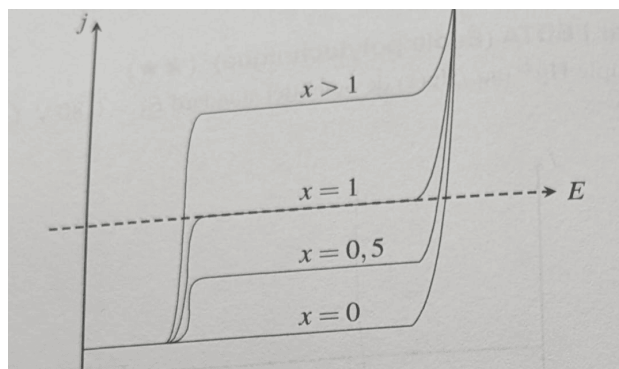
3 Titration potentiométrique par l'EDTA

On considère le couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$ de potentiel standard $E_1^\circ = 0.80 \text{ V}$. La température est prise égale à 298 K.

1. Dessiner l'allure de la courbe $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ions mercurique Hg^{2+} de concentration $c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sachant qu'il s'agit d'un couple rapide sur électrode de mercure. Observe-t-on un palier de diffusion pour l'oxydation ? Pour la réduction ?
2. On ajoute progressivement dans la solutions d'ions mercurique de l'EDTA¹, noté symboliquement Y^{4-} . L'EDTA forme avec l'ion Hg^{2+} un complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ avec la constante de formation $K_1^\circ = 10^{22}$. L'ion Y^{4-} n'est pas électroactif.

¹acide éthylènediaminetétraacétique

- (a) Quelle est qualitativement l'influence de la complexation sur l'oxydation du mercure ? Sur la réduction des ions mercuriques ?
- (b) Calculer le potentiel standard E_2° du couple $[\text{HgY}]^{2-}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$. Indiquer pourquoi, en présence de $[\text{HgY}]^{2-}$ en solution, une électrode de mercure est dite indicatrice de la concentration en ions Y^{4-} .
3. Soit x le degré d'avancement de la réaction de complexation tel que $x = \frac{n_{\text{Y}^{4-}}}{n_{\text{Hg}^{2+}}}$ où $n_{\text{Y}^{4-}}$ est la quantité de matière en EDTA ajoutée et $n_{\text{Hg}^{2+}}$ la quantité de matière initiale en ions Hg^{2+} .
- (a) Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $x = 0$; $x = 0.5$; $x = 1$ et $x > 1$?
- (b) Interpréter l'allure des courbes de la figure suivante obtenues pour différentes valeurs de x . On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu sur les différentes composantes et précisera l'origine des vagues d'oxydation et de réduction successives.
4. Pour suivre le titrage complexométrique, on envisage de mesurer la différence de potentiel à courant nul, notée ΔE entre une électrode au calomel saturé ($E_{\text{ECS}} = 0.24 \text{ V}$) et une électrode indicatrice de mercure. Quelle sera l'allure de la courbe de titrage potentiométrique $\Delta E = f(x)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel autour du point d'équivalence. On négligera la dilution.



II - Corrosion

4 Corrosion du zinc

Le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc est donné ci-dessus pour une concentration en espèces dissoutes $c_0 = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont Zn , Zn_2^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

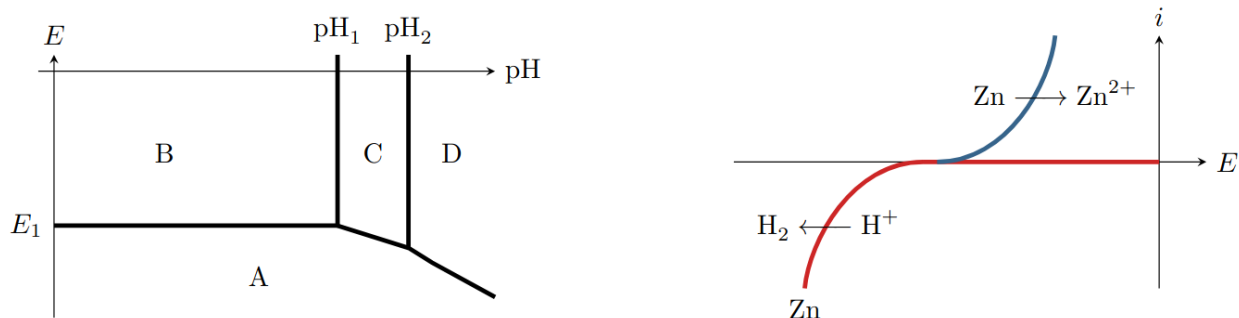


Figure 1: Diagramme E-pH du zinc (à gauche) et courbes intensité-potential pour la corrosion du zinc (à droite).

1. Placer les différentes espèces sur ce diagramme, en justifiant. Identifier les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du zinc.
2. Retrouver les valeurs remarquables du diagramme (E_1 , pH_1 et pH_2) et les pentes des droites frontières A/C et A/D.
3. Compléter le tracé en ajoutant la frontière relative au couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ et en précisant la zone de prédominance de chacune des deux espèces.
4. Une tôle en acier électrozinguée est plongée dans une solution désaérée à pH 6. Montrer à l'aide du diagramme E-pH que l'on s'attend à observer un dégagement gazeux. Écrire la réaction mise en jeu.
5. En réalité, aucun dégagement n'est observé. Expliquer ce constat à l'aide de la courbe intensité-potential donnée. En supposant rapide l'oxydation du zinc, dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?

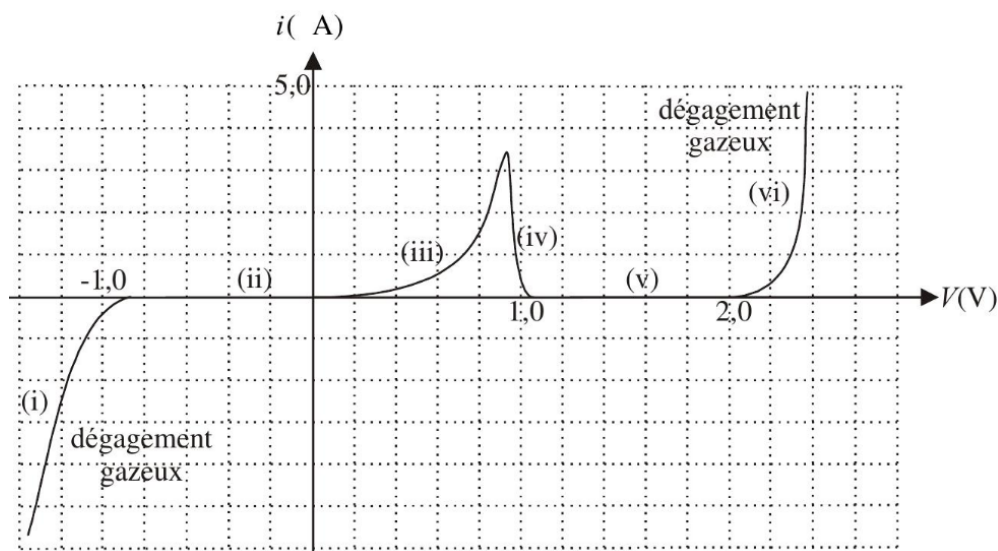
Données :

- $E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.42 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})) = 0.46 \text{ V}$
- $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})) = -16.3$
- La réaction $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-1.64}$

5 Passivation

La courbe intensité-potential obtenue avec une électrode de travail en plomb plongeant dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à pH nul est reproduite ci-dessus.

1. Identifier les processus électrochimiques ayant lieu sur les parties de la courbe d'intensité non nulle. Préciser la demi-équation de ces processus.



- Interpréter les phénomènes (différents) à l'origine de la nullité de l'intensité sur les parties (ii) et (v).
- Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.

Données :

- $E^\circ(\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})) = -0.13 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})) = 0.63 \text{ V}$

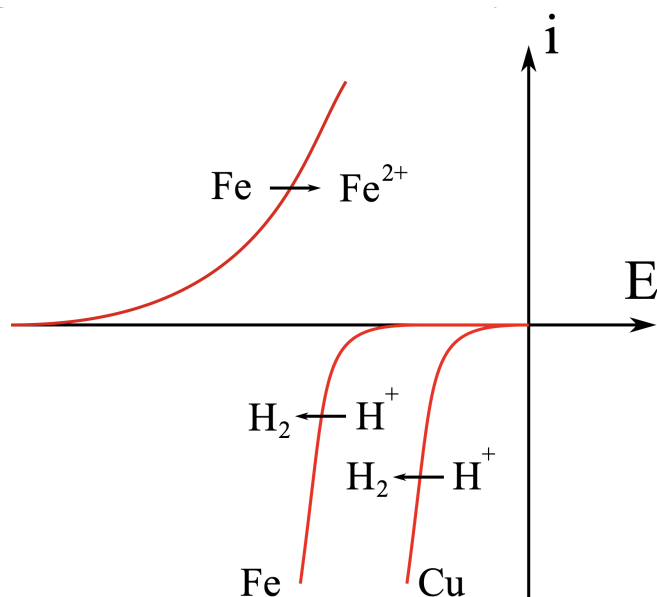
6 Protection d'une chaudière par anode sacrificielle

Dans une installation de chauffage domestique, la corrosion se manifeste principalement au niveau des jonctions entre les tuyaux en cuivre et les radiateurs en fer ou en fonte, toujours du côté du radiateur.

Des phénomènes analogues peuvent avoir lieu dans les chauffe-eau, c'est pourquoi tous les ballons d'eau chaude sont équipés d'une anode de protection permettant de les protéger contre la corrosion.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.37 \text{ V}$, $M_{\text{Fe}} = 55.8 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Mg}} = 24.3 \text{ g mol}^{-1}$ et la constante de Faraday $\mathcal{F} = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

- Justifier que la corrosion attaque le radiateur et non pas la canalisation. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.
- À partir des courbes ci-dessus, identifier le métal sur lequel a lieu la réduction de l'eau.



- Représenter sur un schéma la jonction entre le radiateur et la canalisation. Indiquer le lieu des deux réactions électrochimiques et le déplacement des électrons. Préciser alors pourquoi la corrosion se manifeste davantage à la jonction que sur le reste du radiateur. Les anodes de protection des ballons d'eau chaude domestique sont souvent faites en magnésium et ont une masse de l'ordre de $m = 500$ g. Elles doivent être remplacées lorsque 75 % de leur masse a été consommée. La durée de vie d'une anode dépend fortement de la dureté de l'eau, mais peut être estimée à environ $\Delta t = 5$ ans pour une eau "moyenne".
- Justifier que l'utilisation d'une anode en magnésium permet de protéger le fer de la cuve du ballon d'eau chaude contre la corrosion. Pourquoi est-elle qualifiée d'anode sacrificielle ?
- Déterminer la relation donnant l'intensité moyenne du courant de corrosion reçu par l'électrode de magnésium en fonction notamment de la masse m de l'électrode et de sa durée de vie. Calculer sa valeur numérique.
- En déduire la masse de fer qui a été épargnée par la corrosion grâce à l'usage de l'anode de magnésium.

7 Corrosion de deux métaux en contact

La mise en contact de deux métaux différents dans une solution aqueuse se traduit par l'oxydation du métal le plus réducteur et la réduction du solvant sur l'autre. On considère ici le cas du fer et du zinc.

Données : $E_{\text{ECS}} = 0.25 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$

Pour mener l'étude expérimentale, on introduit 3.00 g de chlorure de sodium et 100 mL d'eau dans un bécher. On ajuste à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée le pH à 2. On mesure la tension entre l'électrode de fer et l'électrode au calomel saturé d'une part et entre l'électrode de zinc et l'ECS d'autre part. Les électrodes de zinc et de fer sont reliées entre elles par une résistance variable et un milliampèremètre permettant de mesurer le courant qui circule entre ces deux électrodes.

En agitant la solution, on mesure pour des valeurs décroissantes de la résistance du circuit reliant les électrodes de fer et de zinc, les différences de potentiels $\Delta E_1 = E_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}}$ et $\Delta E_2 = E_{\text{Zn}} - E_{\text{ECS}}$ ainsi que l'intensité i du courant circulant dans le circuit.

ΔE_1 (V)	0.963	-0.928	-0.897	-0.878	-0.836	-0.809	-0.790	-0.739	-0.712
ΔE_2 (V)	-1.005	-1.008	-1.010	-1.013	-1.019	-1.022	-1.024	-1.027	-1.030
i (mA)	4.25	3.96	3.65	3.32	2.92	2.33	2.12	1.39	1.04

1. Schématiser le dispositif expérimental.
2. Écrire les réactions de transfert d'électron possibles. Donner l'allure des courbes intensité-potential associées pour conclure sur les réactions ayant lieu.
3. Définir l'anode et la cathode et le sens de circulation des différents porteurs de charge dans le circuit sur le schéma précédent.
4. En traçant les courbes $\Delta E_1 = f(|i|)$ et $\Delta E_2 = f(|i|)$, on peut déterminer le point de fonctionnement du circuit lorsque les électrodes de fer et de zinc sont en contact.
 - (a) Tracer ces courbes.
 - (b) Expliquer en quoi leur tracé permet de déterminer les paramètres de corrosion. Déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} ainsi que le courant de corrosion i_{corr} .

8 Corrosion d'un alliage Al–Cu

L'alliage utilisé dans le domaine aéronautique est relativement sensible à la corrosion, en particulier en milieu salin (dans le cas des aéroports situés en bord de mer, les avions rentrent en contact avec des gouttelettes d'eau de mer en suspension dans la basse atmosphère). La figure suivante présente de façon schématique le processus de corrosion par piqûres en milieu marin (pH environ égal à 8).

L'étude de la corrosion de l'alliage passe par le tracé des courbes courant-potential pour les métaux concernés (aluminium et cuivre).

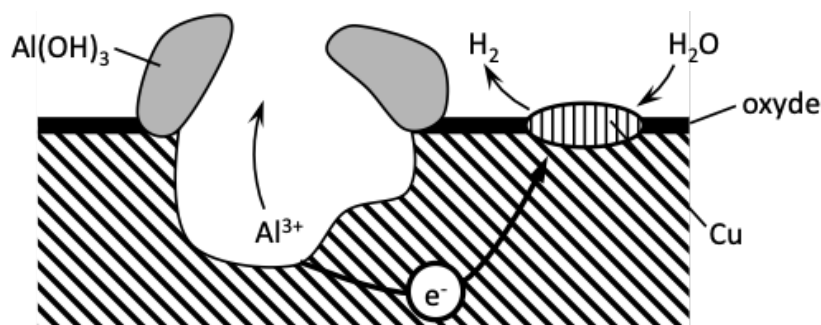


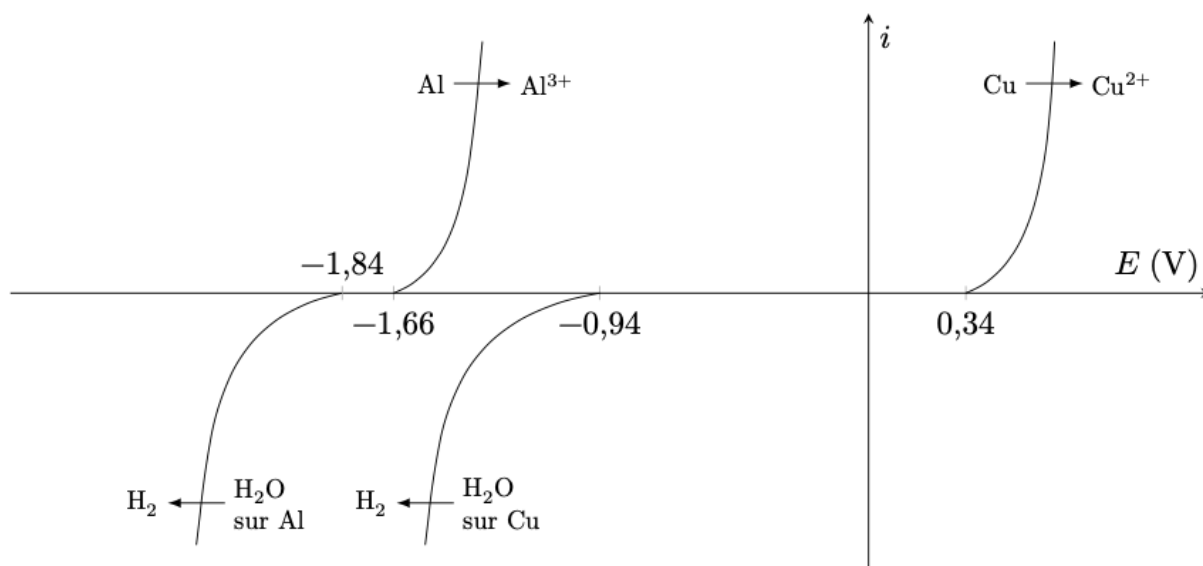
Figure 2: Phénomène de corrosion par piqûre (d'après *Techniques de l'ingénieur, Corrosion des alliages d'aluminium*, Reboul M.)

1. Donner le schéma de principe du montage à trois électrodes utilisé, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées et expliquer la nécessité d'utiliser trois électrodes plutôt que deux.
2. Les courbes courant-potentiel obtenues ont l'allure représentée dans la figure ci-dessous. Justifier, à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies, que de l'aluminium pur ne pourrait s'oxyder dans l'eau. Faire de même pour du cuivre pur. Expliquer ensuite, toujours à l'aide des courbes, le phénomène de piqûre évoqué dans l'énoncé. Quel est alors le rôle du cuivre dans cette transformation ?
3. Écrire la demi-équation électronique associée au couple de l'eau H^+/H_2 en milieu acide, puis en milieu basique.
4. Calculer le potentiel apparent à $pH = 14$ d'oxydoréduction du couple H_2O/H_2 et justifier a posteriori le tracé des courbes courant-potentiel correspondantes.
5. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée lors du phénomène de corrosion par piqûres pour l'aluminium.
6. Après avoir reproduit schématiquement les branches anodique et cathodique impliquées dans le processus, placer le potentiel de corrosion et indiquer comment relever la valeur du courant de corrosion. Justifier l'appellation de pile de corrosion.

Données : Potentiels standard redox :

- $Al^{3+}/Al_{(s)}$: -1.66 V
- $H^+/H_{2(g)}$: 0.00 V
- $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$: 0.34 V

Surtensions à vide : $\eta_{c0}(H_2O/H_2)$: -0.1 V sur Cu, et -1 V sur Al.



III - Piles

9 Pile Daniell

On considère une pile constituée :

- d'une électrode de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les systèmes sont rapides. On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$.

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potential. Indiquer la position des éventuels paliers de diffusion et des murs du solvant.
2. Repérer sur la courbe la force électromotrice de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{max} qui peut être débitée.
3. On considère un avancement de la réaction valant $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Par rapport à la question précédente quelle grandeur a le plus varié (en termes de variation relative) : la force électromotrice ou i_{max} ?

IV - Electrolyse

10 Etamage

Une application importante de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger. Une expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de fer de

surface totale $S = 240 \text{ cm}^2$. L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydrobenzènesulfonique et d'une solution d'ions Sn^{2+} ; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude par le couple rédox $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}(\text{s})$.

On utilise une électrode d'étain et une électrode de fer, et on impose entre les deux une différence de potentiel de $E = 3 \text{ V}$.

1. Faire un schéma de la manipulation, en indiquant bien le sens de passage du courant, le sens de la tension appliquée, la cathode et l'anode.
2. La surtension cathodique du couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ ($\eta_c = -0.40 \text{ V}$) est la même sur le fer et sur l'étain. Le couple $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}(\text{s})$ est rapide sur le fer et sur l'étain, l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique est considéré comme inerte.
 - (a) Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode de fer. De quel gaz s'agit-il ?
 - (b) Ecrire les échanges électroniques au niveau de chaque électrode et représenter les courbes intensité-potentiel correspondantes.
3. Exprimer puis calculer la masse m d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est $i = 1.0 \text{ A}$ et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.
4. Que se passe-t-il si le métal est rayé ? L'étain forme-t-il une bonne protection contre la corrosion ?

Données :

- $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = -0.44 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})) = -0.14 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0.00 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1.23 \text{ V}$

11 Hydrométallurgie du zinc

Cet exercice s'intéresse à l'hydrométallurgie du zinc, c'est-à-dire l'obtention de zinc métallique et solide par des transformations en solution aqueuse.

Données : potentiel standard $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$; masse molaire du zinc $M_{\text{Zn}} = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$; constante de Faraday $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

Le procédé étudié se décompose en plusieurs étapes :

- **Lixivation** : le minerai contenant des sulfures et oxydes de zinc (ZnS et ZnO) est broyé puis solubilisé dans l'acide sulfurique, dans lequel les sulfures et oxydes se dissolvent. On obtient alors une solution contenant des ions Zn^{2+} accompagnés de diverses impuretés cationiques ;
- **Cémentation** : pour éliminer les impuretés, on procède à un ajout de poudre de zinc solide dans la solution, qui est ensuite filtrée ;
- **Electrolyse** : après cémentation, on obtient une solution de sulfate de zinc, qui est fortement acidifiée puis électrolysée. Les cathodes sont en aluminium et les anodes en plomb, inattaquables en milieu sulfurique. Le zinc est finalement récupéré par grattage mécanique des cathodes.

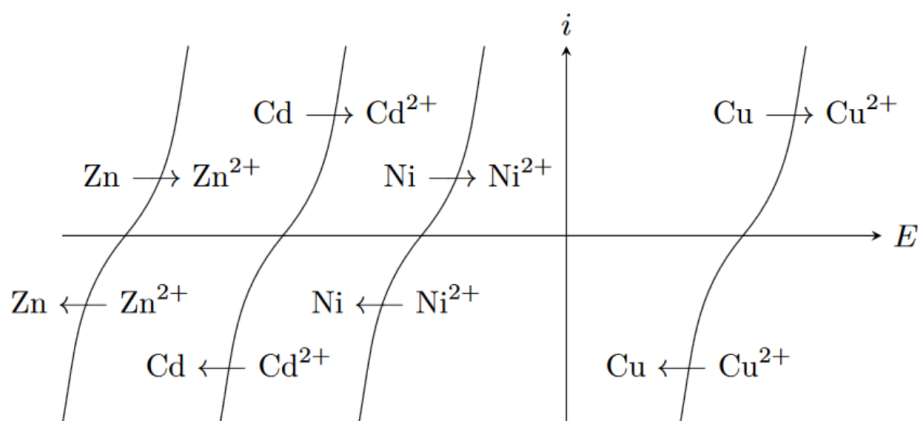


Figure 3: Courbes intensité-potential pour l'étape de cémentation.

1. Analysons l'étape de cémentation. Les principales impuretés à éliminer sont les ions cadmium Cd^{2+} , cuivre Cu^{2+} et nickel Ni^{2+} .
 - (a) À l'aide de la figure ci-dessus, justifier le procédé de cémentation en écrivant les équations bilans des réactions qui ont lieu. Sous quelle forme se trouvent les impuretés à l'issue de la cémentation ?
 - (b) À quoi sert le filtrage de la solution ?
 - (c) Utiliser de la poudre de zinc métallique pour produire du zinc métallique peut sembler contre-intuitif. Pourquoi l'idée est-elle en fait astucieuse ?
2. Lors de l'électrolyse, nous ferons l'hypothèse dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction.
 - (a) Lister les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'anode et à la cathode. En déduire la réaction d'électrolyse qui aurait lieu si seule la thermodynamique entrerait en compte. Pourrait-on produire du zinc métallique de la sorte ?

- (b) À l'aide de la figure ci-dessous identifier la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu. Quelle en est l'origine électrochimique ?
- (c) On souhaite une densité de courant de 500 A m^{-2} pour la réduction de Zn^{2+} . Justifier que pour une telle intensité deux réactions d'électrolyse concurrentes ont lieu. Quelle est la densité de courant totale ?
- (d) En déduire le rendement faradique ρ de l'électrolyse, c'est-à-dire la proportion de la charge transférée d'une électrode à l'autre permettant de réellement déposer du zinc à la cathode.
- (e) Quelle tension faut-il appliquer entre les électrodes ? La différence de potentiel nécessaire est en réalité de 4.2 V . À quel phénomène cet écart est-il dû ?
- (f) Déterminer la masse de zinc déposée par m^2 d'électrode et par heure d'électrolyse. Une installation industrielle peut compter jusqu'à une centaine de cathodes de 1.5 m^2 . Quelle est sa production quotidienne ?
- (g) Déterminer l'énergie nécessaire à la production de 1 kg de zinc.

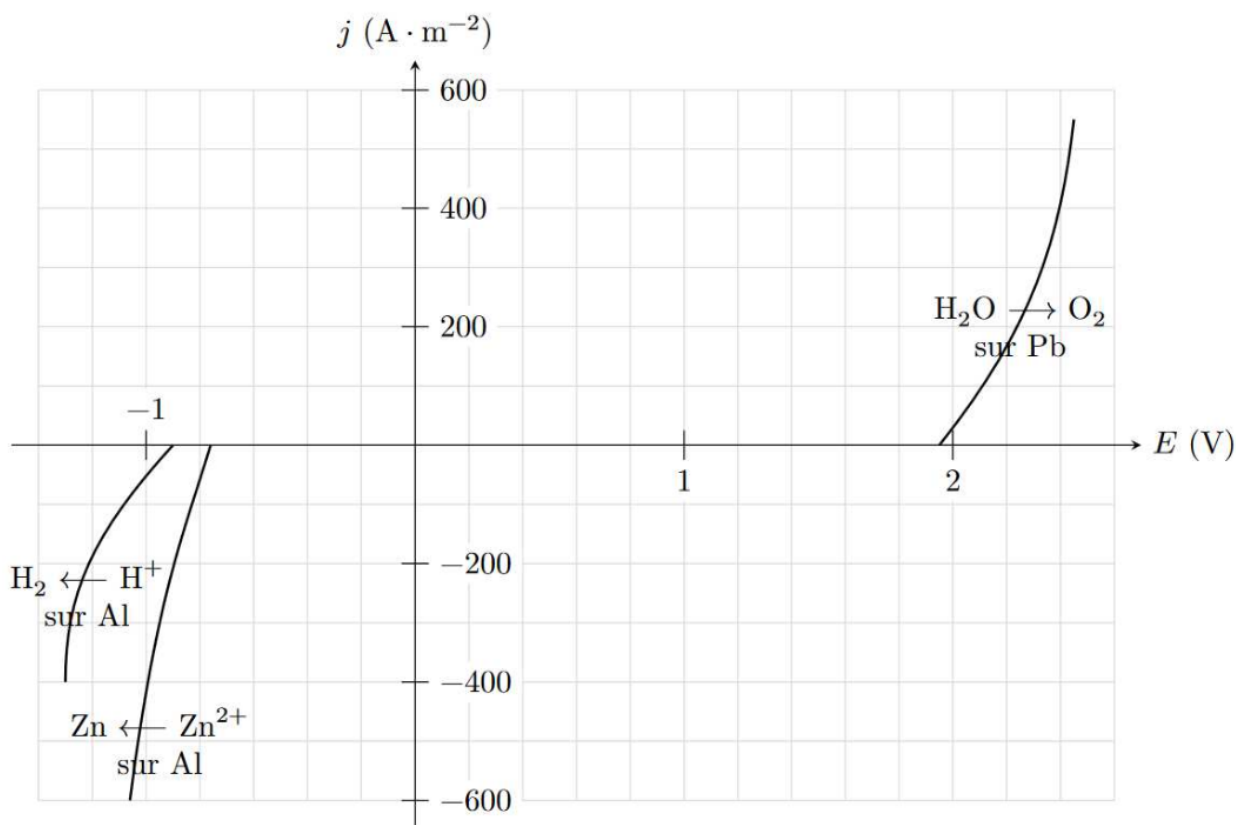


Figure 4: Courbe intensité-potential pour l'électrolyse.