

Programme de colle

Semaine 16 (du 19/01 au 23/01)

Les colles se déroulent en trois parties : une (au moins, il peut y en avoir plusieurs) question de cours tirée de la liste ci-dessous, puis un exercice imposé parmi ceux listés et enfin, si le temps le permet, un exercice au choix du collé.

Partie 1 – Questions de cours

Cinétique électrochimique

- Rappels d'oxydoréduction de MPSI (couples Ox/Red, demi-équations, loi de Nernst, diagrammes $E-pH$).
- Établir le lien entre la vitesse de réaction et l'intensité du courant
- Décrire le montage à trois électrodes permettant le tracé des courbes courant-potentiel
- Courbes courant-potentiel :
 - Identifier les branches anodique/cathodique, puis la nature des réactions
 - identifier un système rapide ou lent
 - Définir le courant limite de diffusion et donner les paramètres d'influence
 - Expliquer le mur du solvant
 - Tracer ou analyser des vagues successives

Phénomènes de corrosion humide

- Thermodynamique de la corrosion uniforme : définir les domaines de corrosion, passivation, immunité
- Cinétique de la corrosion uniforme : définir le potentiel de corrosion, l'intensité de corrosion et identifier les facteurs aggravants
- Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu (écrouissage, contact entre deux métaux, aération différentielle au choix) : représenter le schéma d'expérience, interpréter à l'aide des équations de réaction et des courbes courant-potentiel
- Présenter et expliquer les méthodes de protection contre la corrosion (revêtement, anode sacrificielle, passivation, courant imposé)

Conversion et stockage d'énergie électrochimique

- Établir que $\Delta G \leq W_e$ pour tout convertisseur électrochimique (rappeler les hypothèses)
- Étude des piles (ou décharge d'accumulateurs) :
 - Citer la relation sur $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \leq -n\mathcal{F}U \leq 0$
 - Définir la capacité d'une pile, son rendement
 - Représenter le schéma électrique équivalent, lister les paramètres influençant la résistance interne, courant de court circuit
 - Illustrer le fonctionnement à l'aide des courbes courant-potentiel
- Étude des électrolyseurs (ou recharge d'accumulateurs) :
 - Citer la relation $0 \leq \Delta_r G = n\mathcal{F}e \leq n\mathcal{F}U$
 - Représenter le schéma électrique équivalent
 - Illustrer le fonctionnement à l'aide des courbes courant-potentiel

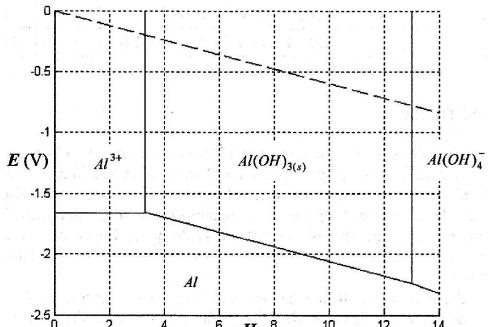
Partie 2 – Exercices imposés

Exercice 1 Comportement de l'aluminium

Interpréter les quatre observations suivantes, à partir du diagramme $E-pH$ de l'aluminium fourni et/ou en produisant l'allure des courbes courant-potentiel nécessaires à leur compréhension.
On comparera les expériences 1 et 2, 2 et 3 puis 2 et 4.

- Aucune réaction apparente ne se manifeste si un fil d'aluminium non décapé est plongé dans une eau désaérée.
- Ce fil, décapé au préalable, plongé dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est le siège d'un faible dégagement gazeux.
- En touchant, dans la solution acide, le fil d'aluminium par un clou en fer, le dégagement gazeux s'intensifie sur le clou, et le fil disparaît progressivement. Le fer n'est en revanche pas attaqué.
- Lorsque le fil d'aluminium est plongé dans la soude concentrée, il se forme un abondant dégagement gazeux.

Données : $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$. Al(OH)_3 forme très rapidement de l'alumine Al_2O_3 , qui est un isolant électrique.



Exercice 2 Corrosion de l'étain

On s'intéresse à l'action d'une solution acide désaérée de $pH = 1$ sur l'étain Sn. On prendra pour les applications numériques une concentration en ions métallique de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{aq})/\text{Sn}_{(s)} = -0,14 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{aq})/\text{Zn}_{(s)} = -0,76 \text{ V}$. Les surtensions cathodiques du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ sont de $0,0 \text{ V}$ sur platine, $-0,4 \text{ V}$ sur l'étain et $-0,9 \text{ V}$ sur le zinc.

- On plonge un fil d'étain dans la solution acide. Qu'observe-t-on ?
- On touche le fil d'étain avec un fil de platine. Qu'observe-t-on ?
- On touche le fil d'étain avec un fil de zinc. Qu'observe-t-on ?
- On reprend la première manipulation mais la solution n'a pas été désaérée. Il y a donc du dioxygène dissous en solution (dont la réduction sur l'étain est rapide). Qu'observe-t-on ?

Exercice 3 Pile argent-zinc

Considérons une pile argent/zinc dont les demi-piles sont décrites ci-dessous :

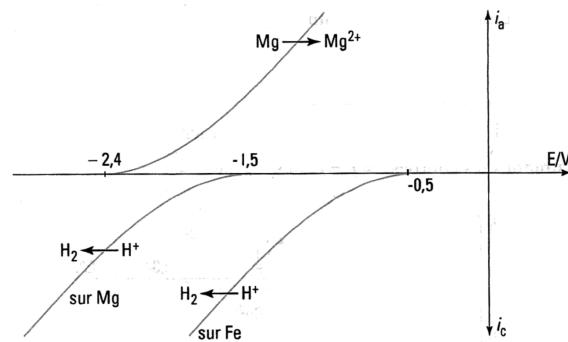
- demi-pile (1) : électrode Ag, électrolyte de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant Ag^+ à la concentration $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- demi-pile (2) : électrode Zn, électrolyte de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$ contenant Zn^{2+} à la concentration $c_0 = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 9,65 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déterminer la f.e.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
- Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée.
- Déterminer la capacité de la pile en coulombs puis en $\text{mA} \cdot \text{h}$.

Exercice 4] Anode sacrificielle en magnésium

On fournit les courbes intensité-potentiel suivantes :



1. Relever la surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur le magnésium puis sur le fer sachant que la solution a un pH nul.
2. Quelle est la concentration en Mg^{2+} sachant que $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,4 \text{ V}$?
3. On plonge une lame de magnésium dans une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu. Qu'observe-t-on ?
4. On touche la lame de magnésium avec un clou en fer. Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu. Qu'observe t-on ?
5. Expliquer alors le titre de l'exercice sachant que $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$.

Partie 3 – Exercices supplémentaires**Cinétique électrochimique**

- Tracé de l'allure qualitative de courbes courant-potentiel à partir de données expérimentales
- Analyse de courbes courant-potentiel
- Applications diverses

Phénomènes de corrosion humide

- Rappels sur les diagrammes $E-\text{pH}$
- Étude des diagrammes $E-\text{pH}$ pour déterminer la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction entre deux espèces (calcul de constante standard de réaction).
- Analyse de courbes courant potentiel pour déterminer un potentiel mixte (de corrosion) et l'intensité de corrosion.
- Exploitation de données expérimentales pour expliquer le principe de la protection contre la corrosion.

Conversion et stockage d'énergie électrochimique (exercices simples)

- Détermination de grandeurs standards d'après l'étude des piles
- Utilisation de courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile et prévoir la valeur de la tension à vide
- Utilisation de courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur ou la recharge d'un accumulateur