

TD – Electrochimie
TDC3 – Thermodynamique de l'oxydo-réduction
& TDC4 – Description des courbes $i = f(E)$
& TDC5 – Exploitation des courbes $i = f(E)$

0 Exercices classiques vus en cours :

ChC3 – C.2 & C.4.d : Détermination de la réaction chimique spontanée

ChC3 – C.3.b : Détermination d'une constante d'équilibre

ChC3 – C.3.c : Détermination d'un potentiel standard

ChC3 – C.4.b : Etablir l'inégalité entre variation d'enthalpie libre et travail électrique

ChC3 – C.4.c : Etablir l'expression de la capacité électrique d'une pile et de sa durée de fonctionnement

ChC4 – A.2 : Etablir la relation entre intensité et vitesse de réaction

ChC4 – C.3 : Déterminer la largeur minimale du domaine d'inertie électrochimique du solvant

ChC4 – D : Déduire des courbes $i=f(E)$ les caractères [spontané ou non] et [rapide ou lent ou bloqué cinétiquement] d'une réaction redox

ChC5 – A.2.a : Aspect thermodynamique : analyse de diagrammes E-pH

ChC5 – A.2.c : Aspect cinétique : corrosion en milieu neutre (ou basique) oxygéné

ChC5 – A.3.b : Aspect cinétique : corrosion par hétérogénéité du support – corrosion galvanique

ChC5 – A.4.d : Protection contre la corrosion : passivation – potentiel de Flade

ChC5 – B.2.d : Rendement faradique d'un électrolyseur

1 Relations entre constantes thermodynamiques

En exploitant les données et en introduisant l'enthalpie libre standard de (demi-) réaction, déterminer le potentiel standard $E_2^\circ = E^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})/\text{Ag}(\text{s}))$.

Données : $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$ et $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})) = 13,8$

2 Diagramme E-pH du Fer – Application à la corrosion (D'après E3A 2019)

Les espèces prises en compte sont : $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée figure 13. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

J1. Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure 13 de l'énoncé.

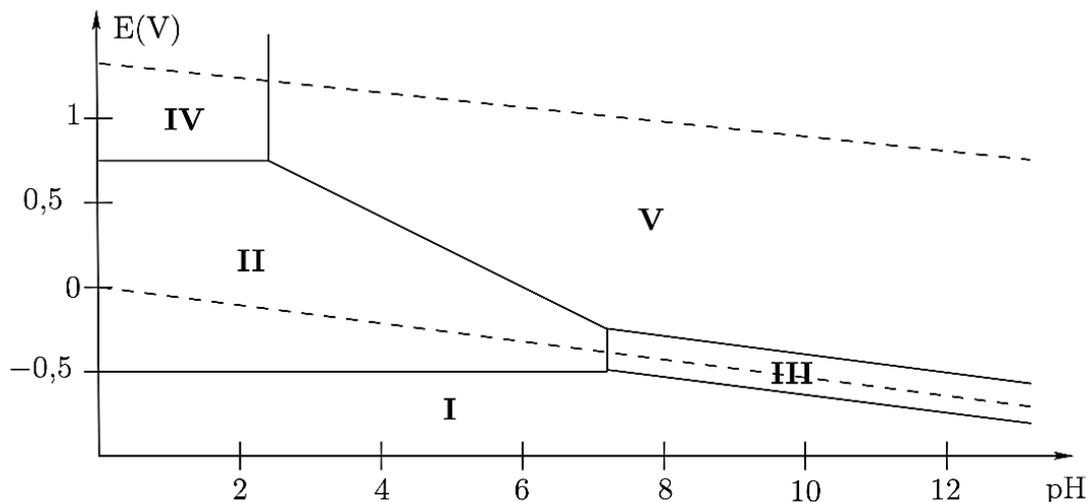


FIG. 13 – Diagramme E-pH du fer.

J2. Sur le document réponse, placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.

J3. Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.

J4. Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure 13.

Comme pour le fer, le cuivre qui constitue certains câbles classiques, peut s'oxyder par le dioxygène dissous dans l'eau. On doit donc le protéger. Pour y arriver, on utilise des anodes sacrificielles de fer.

J5. Justifier l'utilisation du fer pour protéger le cuivre.

Lorsqu'on protège du cuivre par une anode en fer (méthode de l'anode sacrificielle), un courant de protection s'établit au niveau de la surface S du câble en cuivre. Sa densité surfacique de courant moyenne vaut $j = 0,05 \text{ A.m}^{-2}$.

J6. Proposer deux autres méthodes de protection contre la corrosion en détaillant brièvement.

J7. Estimer la masse de fer nécessaire pour protéger un câble de cuivre de rayon $r = 1 \text{ cm}$ et de longueur $L = 1 \text{ km}$ pendant une durée de 10 ans.

Données : cf page suivante

Données Ex 2

- Élément fer :
 - Numéro atomique : $Z = 26$;
 - Masse molaire : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - Rayon atomique : $r_{\text{Fe}} = 124 \text{ pm}$;
- Constante de Faraday : $F = 9,7 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Produits de solubilité à 298 K :
 - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(s)) = 7,9 \times 10^{-15}$;
 - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(s)) = 6,3 \times 10^{-38}$;
- Potentiels rédox standards à 298 K :
 - $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$;
 - à 25°C, $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$;

Données Ex 3

Constantes universelles

Constante de la gravitation universelle	$G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
Constante de Planck	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Charge de l'électron	$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Électron-volt	$1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Faraday	$1 \mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard redox

Élément Ni	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : E_a^\circ = -0,24 \text{ V}$	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+} : E_b^\circ = 1,43 \text{ V}$
Élément Cd	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} : E_c^\circ = -0,40 \text{ V}$	
Couples de l'eau	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^{2+} : E_d^\circ = 0,00 \text{ V}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E_e^\circ = 1,23 \text{ V}$

Produits de solubilité

$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} : pK_{s1} = 16$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} : pK_{s2} = 14$
--	--

Produit ionique de l'eau à 25 °C

$$pK_e = 14$$

Valeurs thermodynamiques

Enthalpies standard de formation, à 25 °C.

Espèce	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}_2\text{O}_3(s)$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-285,8	-560,7	-529,7	-489,0

3 Accumulateur Cadmium-Nickel (d'après E3A MP 2023)

Disposer de sources mobiles d'énergie, pouvant être rechargées, est un enjeu majeur. Parmi les piles rechargeables figurent les accumulateurs dits " cadmium-nickel ".

III. 3 - 1 Généralités

On représente la chaîne électrochimique de façon simplifiée par :



L'électrolyte utilisé est une solution concentrée de potasse $\text{K}(\text{OH})$ de pH très proche de 14.

Les espèces chimiques contenant les éléments Ni et Cd sont à l'état solide.

Q38. Déterminer les nombres d'oxydation des éléments Ni et Cd dans les 4 espèces considérées : $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$.

Les domaines d'existence et de prédominance associés au nickel et à l'eau sont représentés sur le diagramme E-pH de la figure 14.

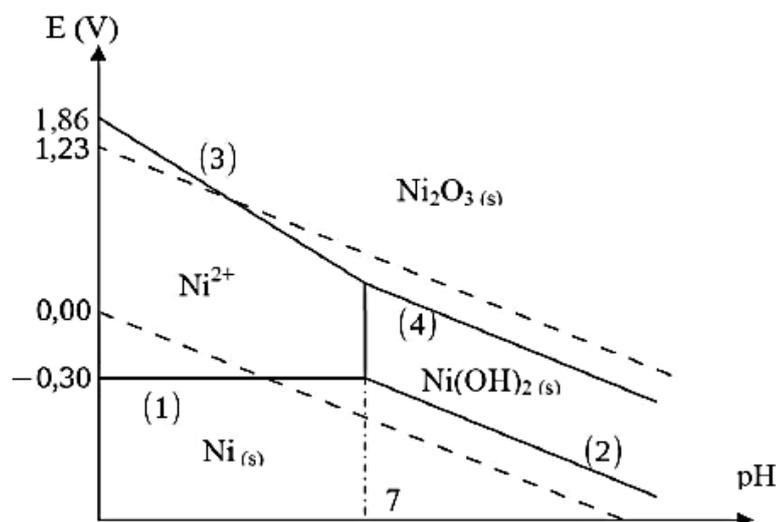


Figure 14 : diagrammes E-pH du nickel et de l'eau

On donne, pour l'élément Ni, les équations des frontières entre les différents domaines.
Les potentiels sont exprimés en volt.

$$\left\{ \begin{array}{l} (1): E_{(1)} = -0,30 \\ (2): E_{(2)} = 0,12 - 0,06\text{pH} \\ (3): E_{(3)} = 1,86 - 0,18\text{pH} \\ (4): E_{(4)} = 1,02 - 0,06\text{pH} \end{array} \right.$$

Les données sont indiquées pour la température de 25°C et une concentration d'espèces dissoutes $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q39. Tracer sur la copie le diagramme E-pH du cadmium en prenant en compte les espèces Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cd}_{(s)}$.

L'énoncé comporte dans la partie annexe, page 15, une reproduction agrandie de la figure 14 : la figure 16. La figure 16 est un support proposé pour la réflexion. On peut, par exemple, y superposer le diagramme E-pH du cadmium pour répondre aux questions se basant sur le diagramme E-pH complet. La figure 16 n'est pas à rendre avec la copie, mais elle peut être schématiquement reproduite si nécessaire.

III. 3 - 2 Étude de la décharge

Q40. Identifier l'anode et la cathode lors de la décharge de l'accumulateur. Écrire la demi-équation électronique observée à chaque électrode en milieu fortement basique. En déduire l'équation de la réaction lorsque l'accumulateur débite.

Q41. Déterminer les potentiels rédox E_+ et E_- de chaque pôle, et en déduire E_{NiCd} , différence de potentiel prévue par la thermodynamique aux bornes de la pile.

Q42. Déduire de E_{NiCd} la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction de décharge de l'accumulateur. Calculer à partir des données l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. En déduire l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

On se placera à 25 °C et on considérera que l'enthalpie standard de la réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

Q43. En déduire la variation de la tension E_{NiCd} avec la température.

L'accumulateur Cd-Ni est réputé pour délivrer une tension indépendante de la concentration en potasse K(OH) et pour sa stabilité face aux variations de température ambiante.

Q44. Les calculs précédents confirment-ils ou non ces propriétés ?

III. 3 - 3 Étude de la recharge

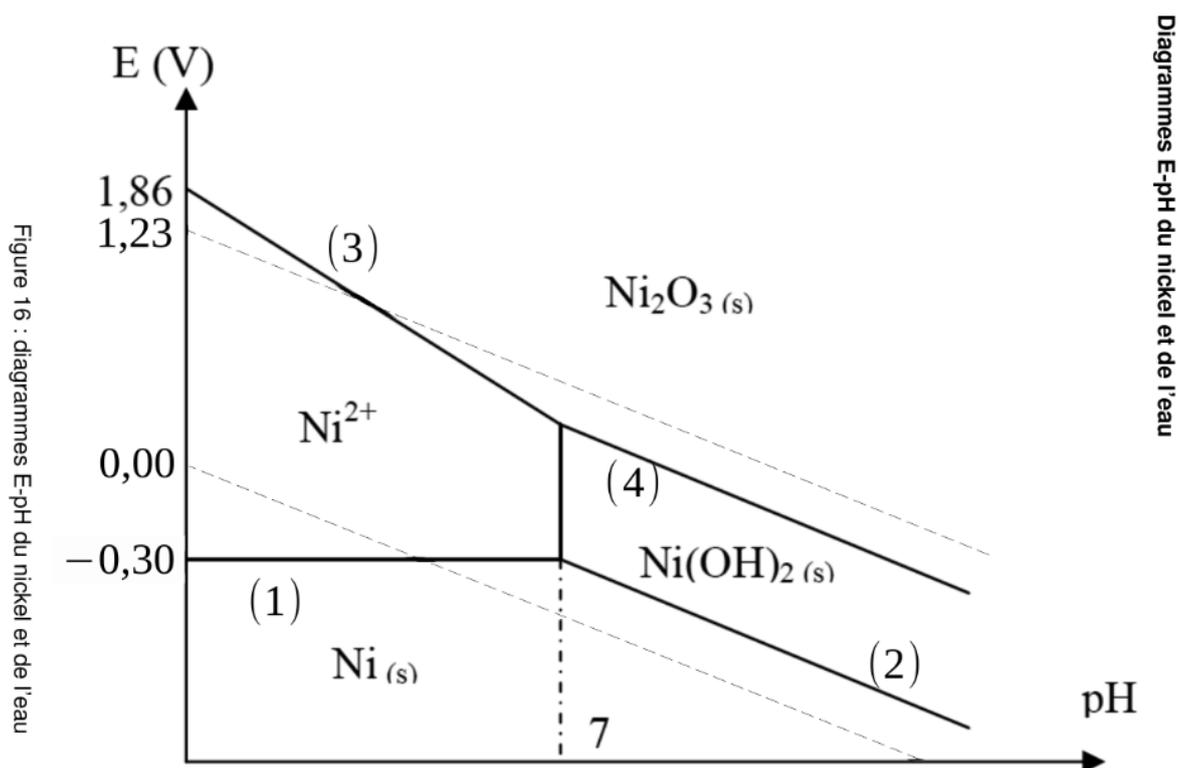
On souhaite recharger l'accumulateur.

Q45. Comment brancher un générateur externe pour recharger l'accumulateur ? On préciera clairement le signe des bornes du générateur sur un schéma.

Q46. Écrire l'équation de la réaction réalisée pendant la charge.

Q47. Quelle est la tension minimale U_{min} , prévue par des considérations thermodynamiques, nécessaire pour que le générateur puisse recharger l'accumulateur ?

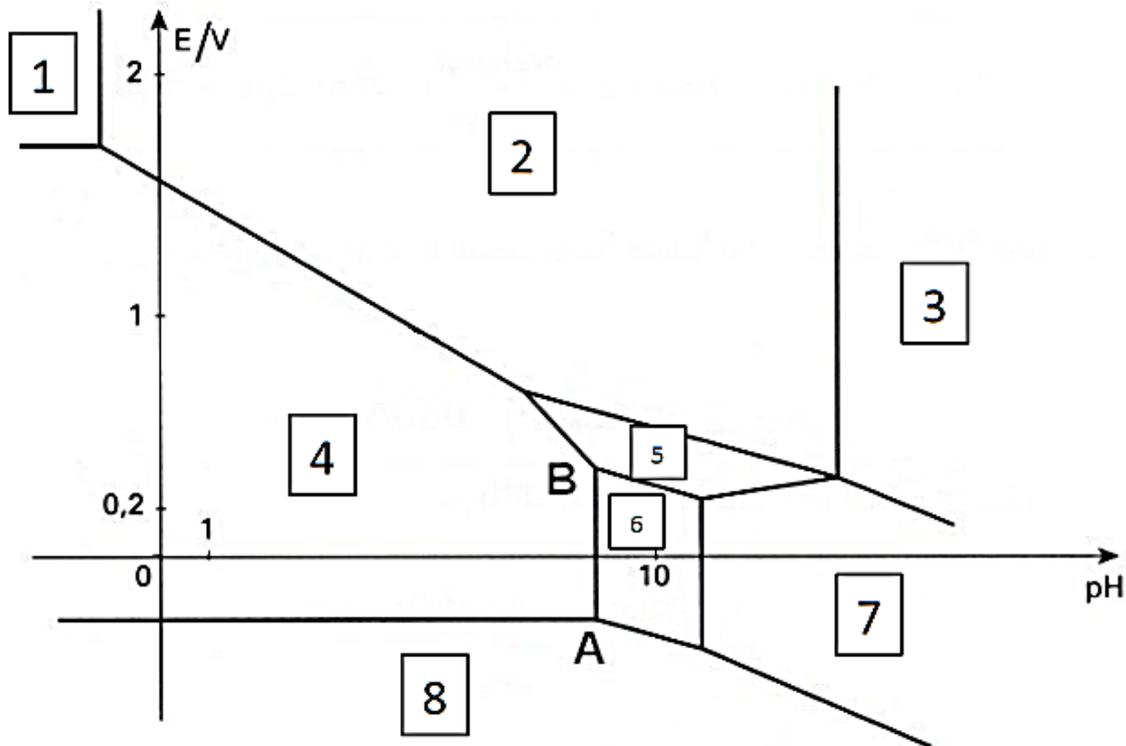
Q48. Quels phénomènes pourraient causer une augmentation significative de cette valeur ? On argumentera de façon rigoureuse.



4 Accumulateur au plomb (d'après CCMP MP 2013)

C) Diagramme potentiel-pH

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 Pb , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbO , PbO_3^{2-} et HPbO_2^- .



10- Affecter les espèces dans les domaines correspondants. On expliquera brièvement le raisonnement.

11- Déterminer par calcul la pente séparant les domaines 2 et 4.

12- Le segment vertical AB coupe l'axe des abscisses à $\text{pH} = 9$. Calculer la valeur du produit de solubilité correspondant.

D) Accumulateur au plomb.

L'accumulateur au plomb fait intervenir les couples $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$ et $PbSO_4(s)/Pb(s)$. En pratique il est constitué de plaques de plomb spongieux et de plaques de plomb dont les alvéoles sont tapissées de PbO_2 , immergées dans une solution concentrée d'acide sulfurique (pH proche de 0). On considérera que $PbSO_4(s)$ est insoluble et que l'activité des ions sulfate est égale à 1.

13- Faire un schéma du montage en situation de décharge. Indiquer les demi-équations aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, la cathode et l'anode.

14- A l'aide du diagramme potentiel-pH de la partie précédente, estimer les potentiels standard des couples PbO_2/Pb^{2+} et Pb^{2+}/Pb .

15- Estimer la valeur de la force électromotrice d'un accumulateur chargé, en expliquant la démarche et les hypothèses.

16- Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métal ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Constante de Planck : $h = 6,10^{-34} \text{ J.s}$
célérité de la lumière: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

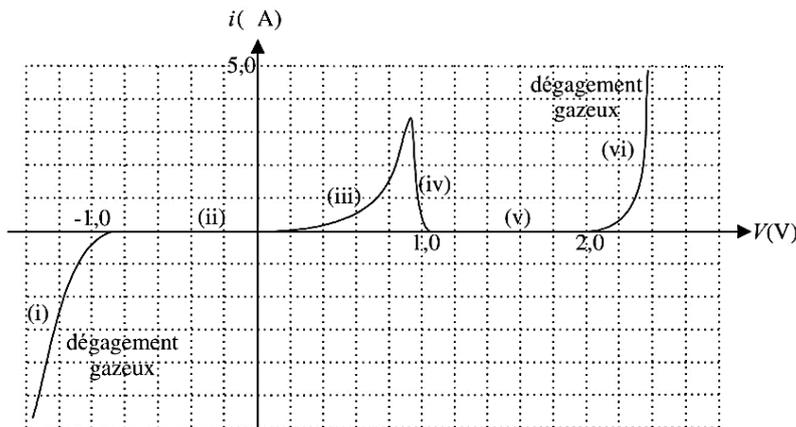
$Z(\text{Pb}) = 82$

$M(\text{Pb}) \approx 207 \text{ g.mol}^{-1}$

$K_s(\text{PbI}_2) = 1,3 \cdot 10^{-8}$

$K_s(\text{PbSO}_4) \approx 1 \cdot 10^{-8}$

5 Allure d'une courbe intensité-potentiel



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

Donnée : potentiels standard à 298 K.

▷ $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$

▷ $E^\circ(PbO_2/Pb) = 0,63 \text{ V}$

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

2 - Interpréter les phénomènes (différents) à l'origine de la nullité de l'intensité sur les parties (ii) et (v).

6 Valorisation des eaux de pluie par électrolyse en ligne (d'après CCINP MP 2023)

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

	O ₂ (gaz)	H ₂ O(liq)	H ₂ (gaz)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	-285,5	0

Potentils redox standard en V, à 298 K :

	Cl ₂ /Cl ⁻	Na ⁺ /Na	O ₂ /H ₂ O	H ⁺ /H ₂
E° (V)	1,36	-2,71	1,23	0

Surpotentiels seuils sur électrode de platine :

	Cl ₂ /Cl ⁻	O ₂ /H ₂ O	H ⁺ /H ₂
η_a (V)	0,08	0,77	
η_c (V)			-0,07

Masses molaires (en g·mol⁻¹) : M(Na) = 23,0 et M(Cl) = 35,5.

Charge par mole de charges élémentaires : 1 Faraday = \mathcal{F} = 96 500 C·mol⁻¹.

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.

$RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06$ V.

La récupération d'eau de pluie dans des bacs de stockage permet de nombreuses utilisations : arrosage, alimentation des chasses d'eau et lave-linge entre autres.

Dans l'agriculture, on l'utilise également pour le bétail au prix d'un traitement de désinfection par production de dichlore, qui peut être réalisé par électrolyse.

On considère tout d'abord l'électrolyse de l'eau pure à T = 298 K, avec deux électrodes de platine, sous l'action d'une différence de potentiel U, permettant de recueillir du dioxygène et du dihydrogène gazeux.

On donne le schéma de principe de la cellule d'électrolyse (figure 10).

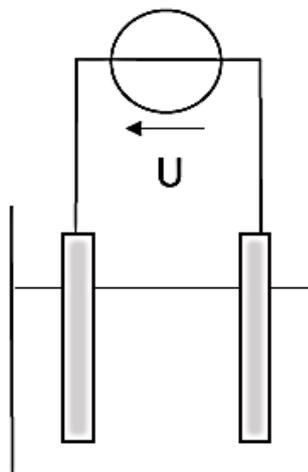


Figure 10 - Cellule d'électrolyse

- Q34. Préciser les demi-réactions électroniques qui se produisent lors de l'électrolyse de l'eau pure et en donner le bilan (pour une unité stœchiométrique d'eau). On précise que le platine des électrodes ne participe à aucune réaction.
- Q35. Calculer la constante d'équilibre K^0 de l'équation bilan ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à la température $T = 298\text{K}$.
- Q36. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à $T = 298\text{K}$. Est-il préférable de pratiquer cette électrolyse à haute température ou à basse température ? Justifier.
- Q37. Reproduire le schéma de la **figure 10** sur votre copie et faire apparaître le sens de circulation du courant et des électrons, les noms des électrodes et le sens de circulation des ions dans la solution.
- Q38. En considérant uniquement l'aspect thermodynamique, quelle tension minimale U_{\min} doit être appliquée pour que l'électrolyse démarre ? On suppose $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$.
- Q39. On constate qu'en réalité il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à $U_{\text{cin}} = 2,07\text{V}$ afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine, en raison de l'aspect cinétique de la réaction. On propose en **figure 11** les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyse. Identifier les courbes et justifier la valeur de U_{cin} par un calcul.

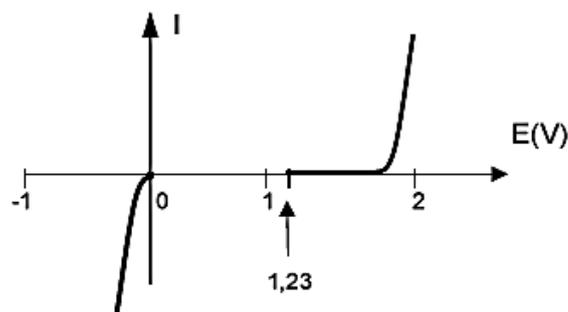


Figure 11 - Courbes intensité-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- Q40. En réalisant expérimentalement cette manipulation, on constate que le courant circulant est extrêmement faible. Pourquoi ?
- Q41. Pour traiter cette eau, on ajoute du chlorure de sodium $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ à raison de 100 g par m^3 de solution. On considère $p(\text{Cl}_2) = 1\text{ bar}$. Les demi-réactions électroniques sont-elles modifiées ? Pourquoi ? Écrire la réaction d'oxydo-réduction correspondante.
- Q42. L'intensité du courant circulant dans l'électrolyseur vaut $I = 10\text{ A}$. Quel volume de solution peut-on traiter par heure ?
- Q43. Le dichlore se décompose au contact de l'eau en acide hypochloreux HClO et en acide chlorhydrique. Écrire le bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ou une réaction redox ? Justifier.

7 Nickelage par électro-dépôt (d'après CCINP PSI 2007)

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en 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 mn
- Masse finale : 32,051 g

III.1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?

III.2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?

III.3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.

III.4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?

III.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 ?

Données à 298 K : Masse molaire : $M_{\text{Ni}} = 58,71 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de FARADAY : $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique du nickel métallique : $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Solution de sulfate de Nickel : $(\text{Ni}_{(aq)}^{2+}, \text{SO}_{4(aq)}^{2-})$

8 La pile à hydrogène PEMFC (Polymere Exchange Membrane Fuel Cell) (d'après CCS MP 2024)

La pile à hydrogène représentée figure 2 est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane polymère permettant le passage des protons H^+ , mais pas celui des électrons. Elle fonctionne avec du dihydrogène et du dioxygène gazeux et produit de l'eau sous forme liquide.

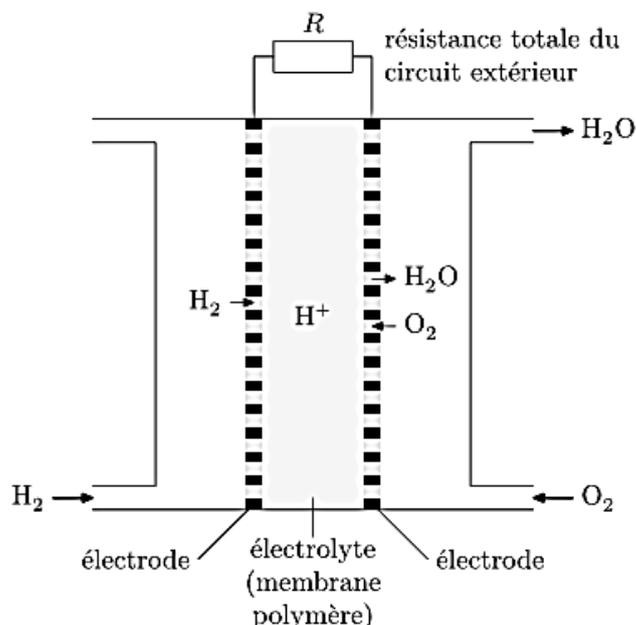
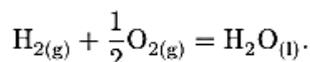


Figure 2 Schéma d'une pile à combustible

Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène, qui met en jeu les couples redox $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ s'écrit :



I.B.1)

Q 6. Définir les termes « anode » et « cathode ». Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu au niveau de chacune des deux électrodes de cette pile.

Q 7. Reproduire le schéma de la pile et y faire apparaître le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

Q 8. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K, puis la force électromotrice standard e° de la pile.

I.B.2) Le rendement η d'une pile est relié à l'énergie électrique fournie à l'extérieur, W_e et à la variation d'enthalpie ΔH du système électrochimique selon

$$\eta = -\frac{W_e}{\Delta H}$$

Q 9. Justifier la présence du signe « - » dans l'expression ci-dessus.

Q 10. À pression et température constantes, établir l'inégalité liant la variation d'enthalpie libre ΔG du système et le travail électrique fourni W_e .

Le rendement maximal est obtenu en considérant un fonctionnement isotherme, isobare et réversible de la pile, avec une tension correspondant à la force électromotrice standard e° (les activités de toutes les espèces physico-chimiques en jeu sont donc prises égales à 1) .

Q 11. Montrer que le rendement théorique maximal dans les conditions standard peut s'écrire

$$\eta_{\max} = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}.$$

Q 12. Évaluer le rendement théorique maximal de la pile PEMFC à la température de 60 °C.

Dans les conditions réelles d'utilisation, la force électromotrice de la pile à hydrogène est inférieure à la valeur théorique en raison de différents phénomènes dissipant de l'énergie : surtension d'activation due au transfert électronique (caractère plus ou moins lent des réactions électrochimiques), surtension due au transport de matière (apport des réactifs jusqu'aux électrodes et départ des produits de réaction) et enfin chute ohmique dans l'électrolyte et dans les divers matériaux conducteurs électroniques.

La figure 3 présente la caractéristique tension - courant (U, j), appelée encore « courbe de polarisation », d'une pile à hydrogène élémentaire. Le point de fonctionnement nominal de cette cellule est tel que $U_n = 0,7$ V et $j_n = 0,45 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

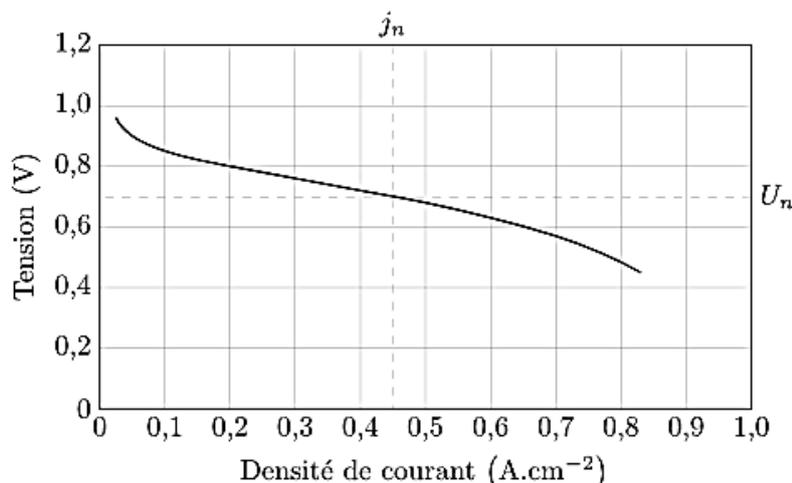


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de 100 km·h⁻¹. La pile utilisée est un ensemble de piles élémentaires montées en série développant une puissance de 200 kW sous une tension $U = 300$ V.

Q 13. Combien de cellules doivent-elles être branchées en série ? Quelle doit être la surface des électrodes d'une cellule ?

Q 14. Évaluer le débit molaire en dihydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile ainsi que la masse d'hydrogène assurant l'autonomie annoncée par le constructeur.

Données :

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse volumique de l'alliage FeTi	$\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar	$\rho_{\text{H}_2(l)} = 70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Enthalpie de combustion massique du gasoil	$\Delta_{\text{comb}} h = 46,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

	H ₂ O _(l)	H _{2(g)}	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-286	0	0
S_m° (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,070	0,131	0,205

9 Raffinage électrolytique du cuivre (d'après CCINP PC 2007)

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 9.15.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

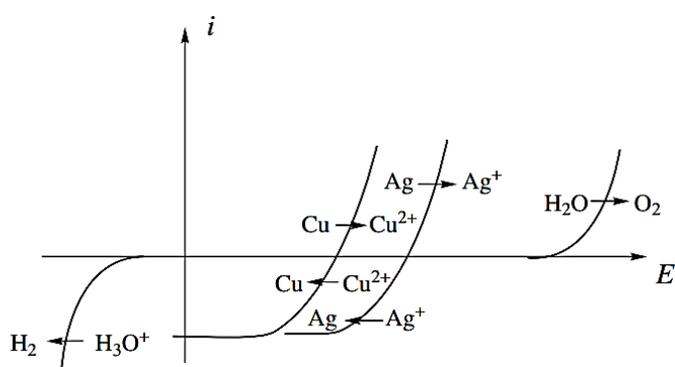


Figure 9.15 : Courbes intensité-potential des couples en présence

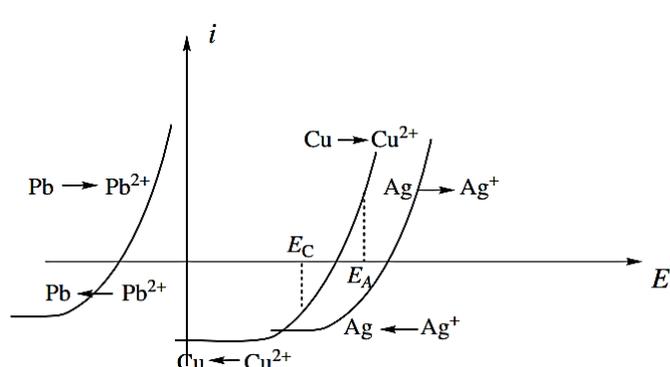


Figure 9.16 : Courbes intensité-potential des couples plomb, cuivre et argent

2. À l'aide des courbes intensité-potential, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

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 9.16. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, et E_C celui de la cathode.

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.

5. Sous quelle forme est récupéré l'argent ?

Données à 298 K :

$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ (\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb(s)}) = -0,13 \text{ V} ; \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}.$$

10 Prévention de la corrosion (d'après CCS2 MP 2022)

Depuis la fin des années 1960, la société néerlandaise Datawell développe des bouées houlographes commercialisées sous le nom de Waverider. Flottant à la surface de la mer, une telle bouée se déplace au gré des vagues de sorte qu'en enregistrant son mouvement, on accède aux caractéristiques de la houle.

La coque des bouées Waverider est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1%) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer. Dans cette partie, on étudie la corrosion de l'acier en milieu marin et le moyen choisi par Datawell pour s'en prémunir.

I.A – Thermodynamique de la corrosion du fer

La figure A du document réponse est un diagramme potentiel-pH du fer tracé pour la concentration en espèces dissoutes $C_{\text{tra}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{FeOOH}_{(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{HFeO}_2^{-}_{(aq)}$. Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.

- Q 1. Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.
- Q 2. À partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}$ et le pK_s de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$.
- Q 3. Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant Fe^{2+} et $\text{FeOOH}_{(s)}$.
- Q 4. À partir du diagramme, écrire la réaction se produisant quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7.

I.B – Cinétique de la corrosion de l'acier

Dans une étude publiée en 2016 dans la revue *Ocean Engineering*, Kim *et al.* analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potential d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$.

- Q 5. Donner précisément le schéma du dispositif permettant d'enregistrer la courbe courant-potential.
- Q 6. La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée sur la figure 2. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?

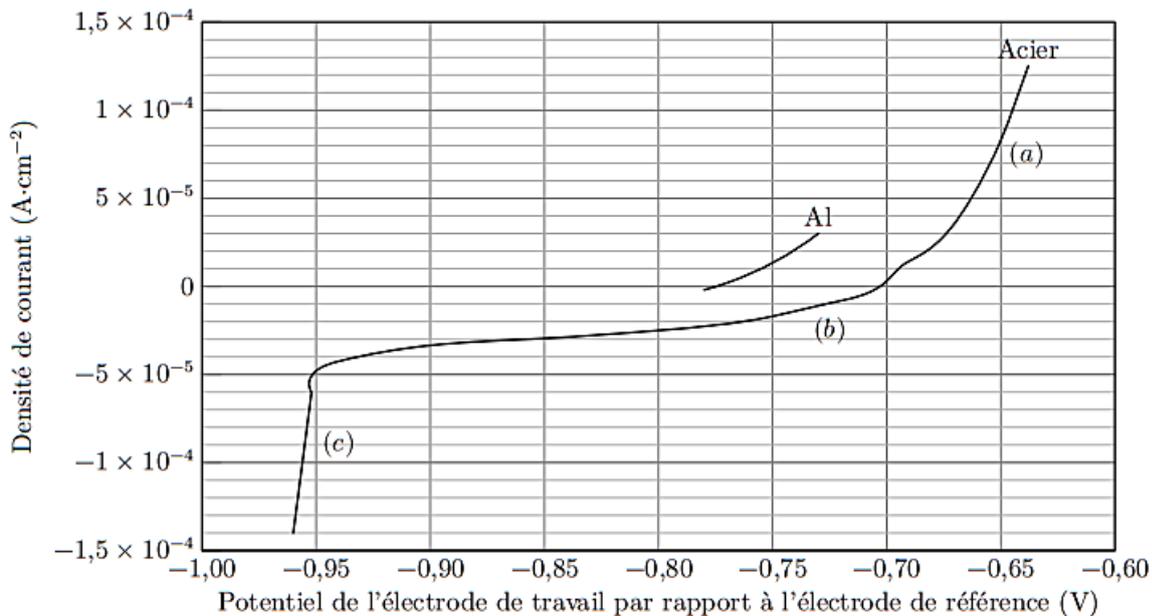


Figure 2 Courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium

- Q 7. Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple H^+/H_2 .

Dans leur étude, Kim *et al.* publient différentes courbes courant-potentiel obtenues pour le même système modèle, en modifiant la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour des électrodes (figure B du document réponse). En les exploitant, ils montrent que la densité de courant de corrosion j_{corr} dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour de l'électrode. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 où seule la vitesse d'écoulement change entre les différentes mesures effectuées.

vitesse d'écoulement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	0	2	5
densité de courant de corrosion ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$1,79 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$8,49 \times 10^{-4}$

Tableau 1 Valeurs des densités de courant de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode

Q 8. Pour chacune des courbes représentées sur la figure B, entourer la partie correspondant à un phénomène de limitation du courant lié à la cinétique de transport du dioxygène dissout dans l'eau.

Q 9. Proposer une interprétation qualitative à l'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode.

I.C – Protection par anode sacrificielle

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en Al^{3+} .

Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure 2 sur laquelle la courbe densité de courant-potentiel anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

Q 10. Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure C du document réponse en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.

On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

Q 11. Estimer numériquement la densité de courant de corrosion j_{corr} associée à cette situation, en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans ces conditions, une certaine épaisseur Δe_{Al} d'aluminium est consommée pendant une durée Δt .

Q 12. Déterminer l'expression de $\Delta e_{\text{Al}}/\Delta t$ en fonction de j_{corr} , \mathcal{F} , ρ_{Al} , M_{Al} , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

Q 13. La sphère d'acier inoxydable présente un diamètre de 70 cm et les anodes d'aluminium une surface de l'ordre de 30 cm^2 et une épaisseur de 3 cm. Le constructeur recommande de renouveler ces anodes tous les trois ans. Confronter ces données aux résultats de la question précédente et proposer une explication aux éventuelles divergences.

Données :

Masse molaire de l'aluminium	$M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'aluminium	$\rho_{\text{Al}} = 2,72 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1 \times 10^{-14}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$	

Potentils standards

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
E°	1,23 V	0 V

Document réponse :

Sous-partie I.A

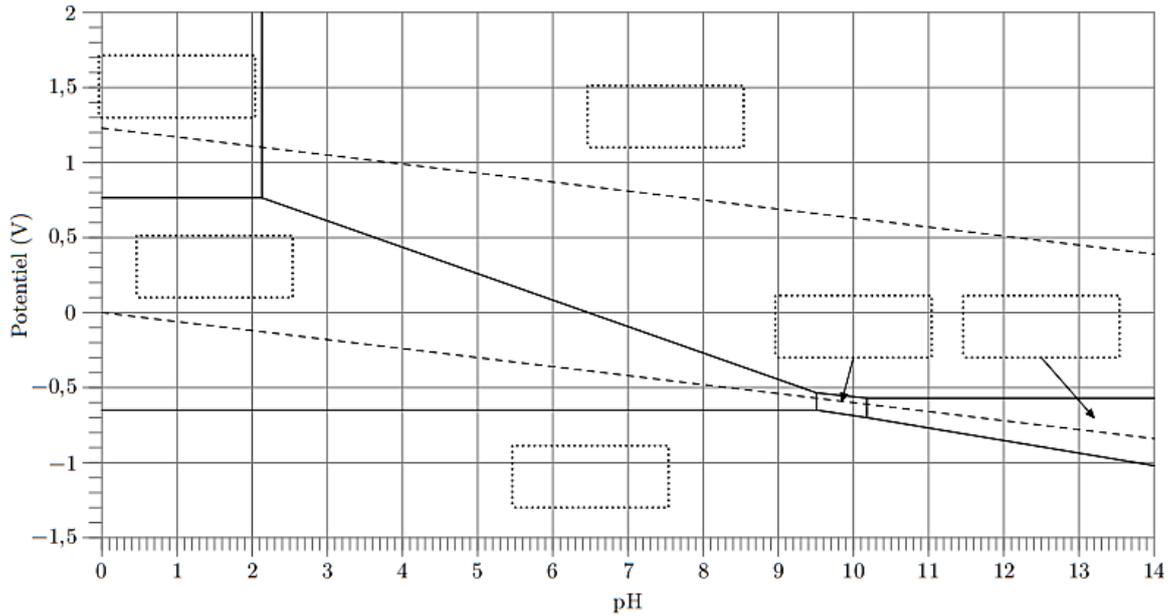


Figure A Digramme potentiel-pH du fer

Question 8

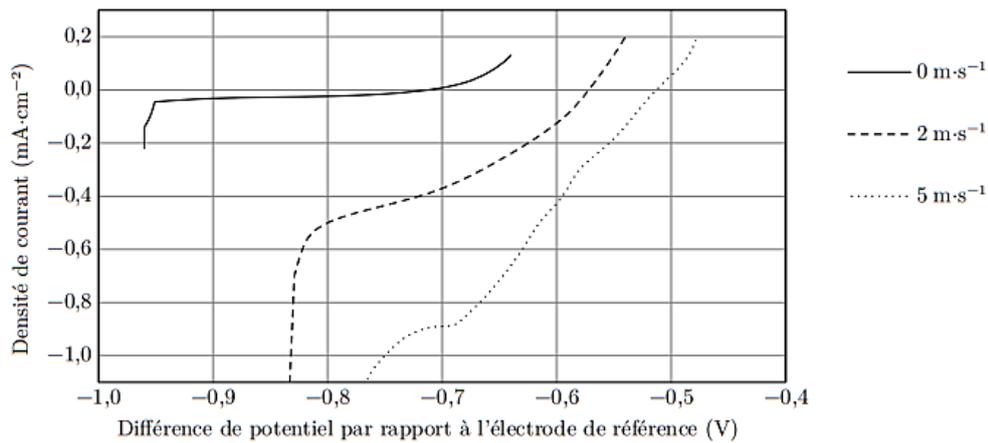


Figure B Courbes densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

Question 10

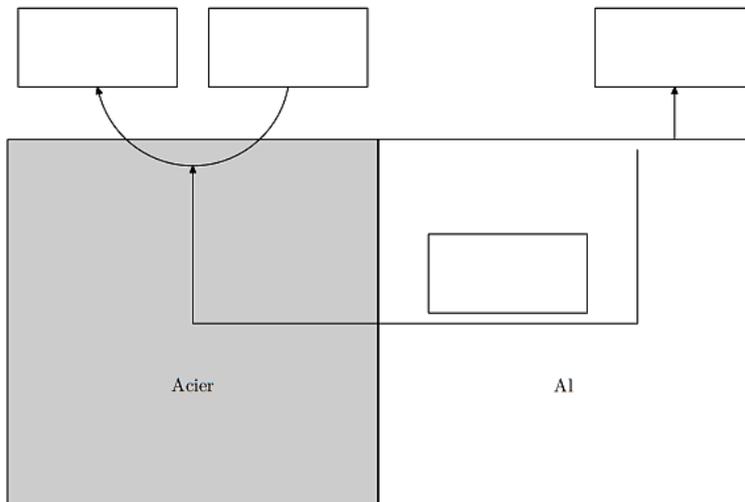


Figure C Acier et aluminium en contact dans l'eau de mer

11 Dosage des ions cuivre (II) dans une bouillie bordelaise par iodométrie (d'après PT 2016)

Etude préalable au dosage : analyse d'une courbe intensité-potentiel

Données à 298 K :

$$E^\circ(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

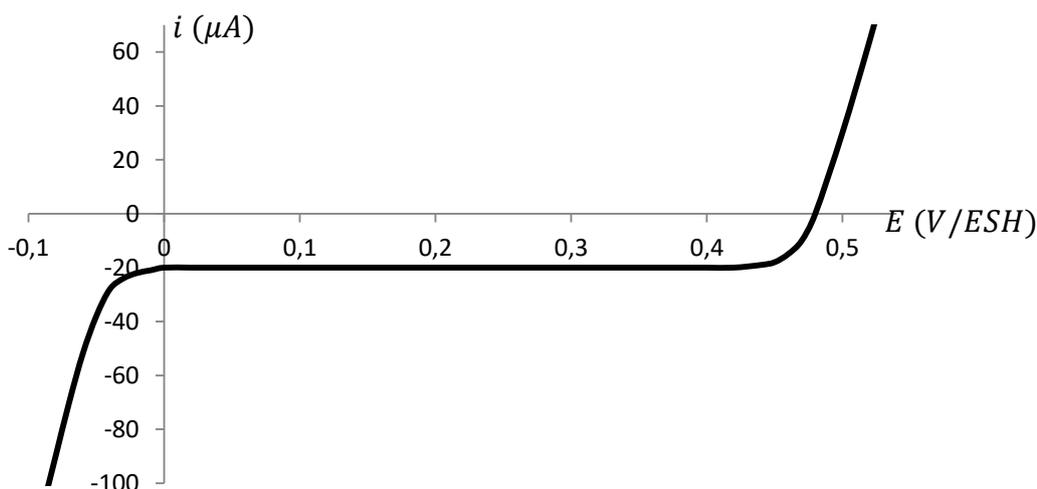
$$E^\circ(I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$;
- du triiodure de potassium ($K^+ + I_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.



Q1. Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer :

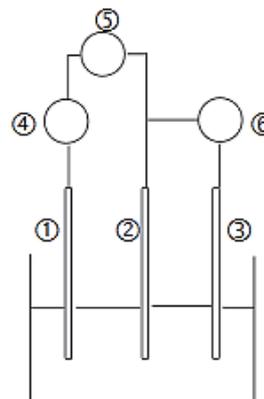
- le nom des électrodes ①, ② et ③.
- le nom des appareils électriques ④, ⑤ et ⑥ reliés aux électrodes.

Q2. Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans sens où elles se produisent.

Q3. Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple $I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$ est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

Q4. Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

Q5. Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode platine.



le

de

Dosage potentiométrique des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

Donnée : Masse molaire du cuivre : $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20% de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

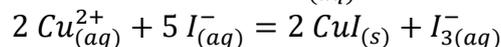
On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

Etape 1 : On dissout une masse $m = 15,9 \text{ g}$ de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)_(aq). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{\text{firole}} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)_(aq).

Etape 2 : On introduit dans un bécher :

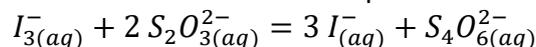
- un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
- un volume $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions cuivre (II) $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ réagissent alors les ions iodure $\text{I}_{(aq)}^-$ selon la réaction d'équation :



Etape 3 : On introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. A l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction.

On titre alors les ions triiodure $\text{I}_{3(aq)}^-$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)_(aq) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potential représentées **p.6** pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note $V_{\text{éq}}$ le volume équivalent.

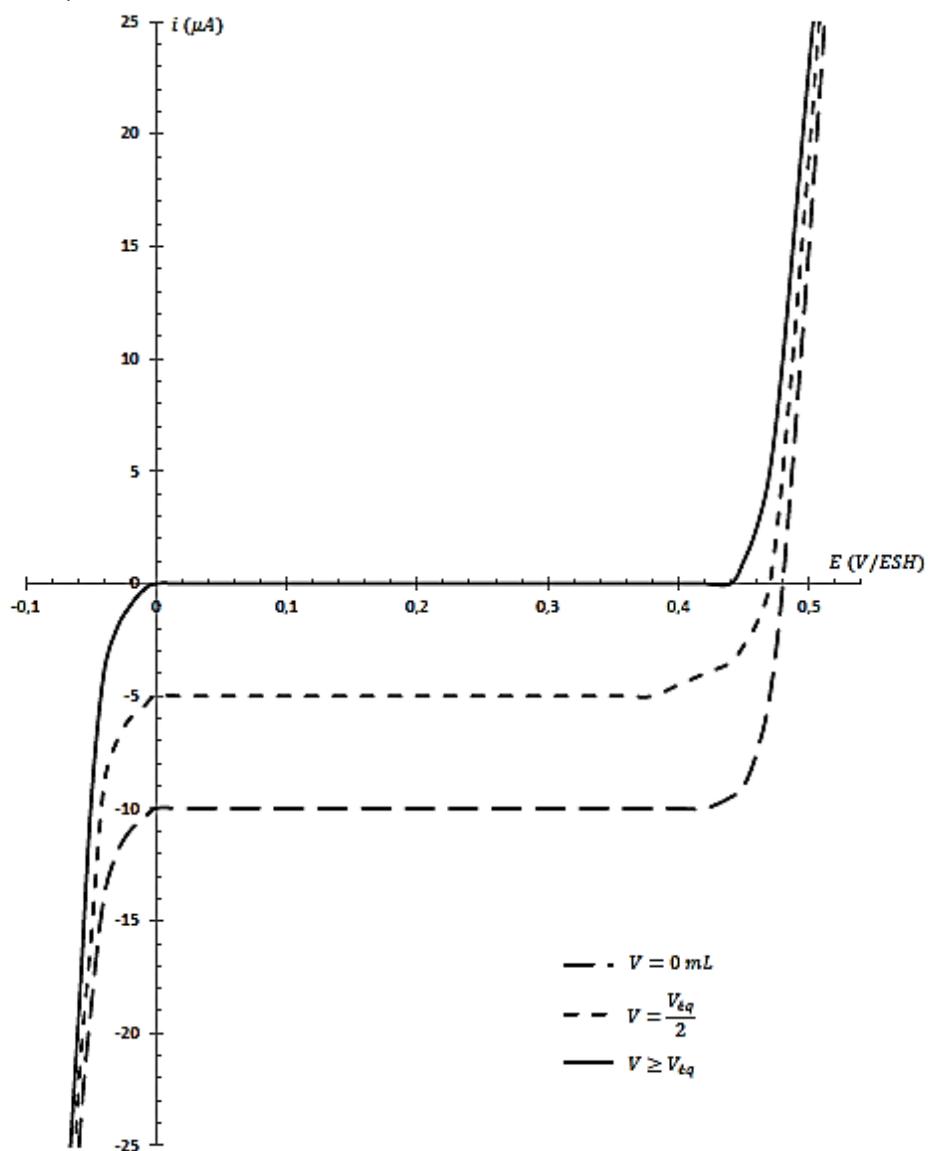
Q6. Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potential, représenter en annexe l'intensité du courant anodique i_a et l'intensité du courant cathodique i_c ; en déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$.

Q7. En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V \leq V_{\text{éq}}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{\text{éq}}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

A partir de la courbe $\Delta E = f(V)$, on obtient un volume équivalent $V_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$.

Q8. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'indication de l'étiquette (donnée : $\frac{63,5}{15,9} \approx 4,00$).

Courbes $i = f(E)$ du dosage potentiométrique



Capacités exigibles	Ch	Ex 1	Ex 2	Ex 3,6	Ex 4,8	Ex 5	Ex 7	Ex 9,11	Ex 10	TP 10
<p>Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction</p> <p>Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo- réduction.</p> <p>Relation entre enthalpie libre standard de réaction et E° des couples impliqués. Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du E° d'un couple redox à partir de données thermodynamiques.</p>	C3	•		•	•					
<p>Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel</p> <p>Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : surpotentiel ; systèmes rapides et systèmes lents ; nature de l'électrode ; courant de diffusion limite ; vagues successives ; domaine d'inertie électrochimique du Solvant. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant- potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en i par diffusion. Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, i du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels. <i>Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.</i></p>	C4			•		•		•	•	•
<p>Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques</p> <p>- Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique. Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile et $\Delta_r G$ modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.</p> <p>Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique. Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.</p> <p>- Conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur. Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations concernant le dispositif étudié.</p> <p>- Stockage et conversion d'énergie chimique. <i>Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.</i></p>	C3 C5			•	•		•	•		•
<p>Corrosion humide ou électrochimique</p> <p>Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion.</p> <p>Corrosion d'un système de deux métaux en contact. Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant- potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs favorisant la corrosion.</p> <p>Protection contre la corrosion : revêtement ; anode sacrificielle ; protection électrochimique par courant imposé. Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : la qualité de la protection par un revêtement métallique ; le fonctionnement d'une anode sacrificielle.</p> <p>Passivation. Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel. <i>Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influençant.</i></p>	C5		•						•	•