

TD – Electrochimie II

TDC5 – Exploitation des courbes $i = f(E)$

0 Exercices classiques vus en cours :

- 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

Capacités exigibles	Ch	Ex 1-3,9	Ex 4-8,10	TP 9
Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques - Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. 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. - 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. - 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>	C5		•	•
Corrosion humide ou électrochimique Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. 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. 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. 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>	C5	•		•

1 ✎ Corrosion du zinc

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

Conventions de frontière :

- ▷ il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- ▷ à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé c_0 .

Données :

- ▷ Potentiels standards

Couples	Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,76	-0,42	0,46

- ▷ $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = -16,3$.

- ▷ La réaction $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-1,64}$.

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.

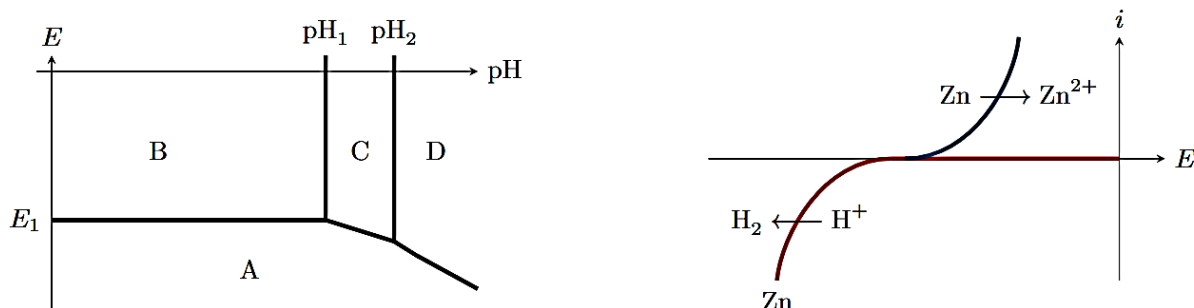


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH et courbe intensité potentiel pour la corrosion du zinc.

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 $E - \text{pH}$ que l'on s'attend à observer un dégagement gazeux. Écrire la réaction mise en jeu.

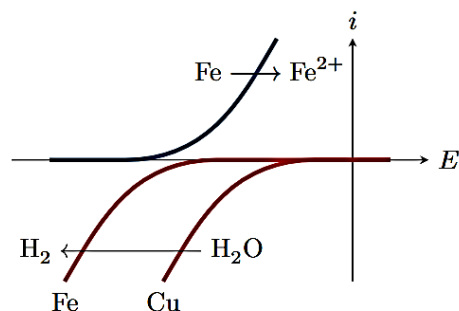
5 - En réalité, aucun dégagement n'est observé. Expliquer ce constat à l'aide de la courbe intensité-potentiel donnée. En supposant rapide l'oxydation du zinc, dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?

2 Corrosion dans les circuits d'eau chaude domestiques

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 :

- ▷ Potentiels standard : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;
- ▷ Masses molaires : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.



1 - Justifier que la corrosion attaque le radiateur et non pas la canalisation. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.

2 - À partir des courbes ci-contre, identifier le métal sur lequel a lieu la réduction de l'eau.

3 - Représenter sur un schéma la jonction entre le radiateur et la canalisation. Indiquer le lieu des deux réactions électrochimiques et le déplacement des électrons. Conclure : pourquoi la corrosion se manifeste-t-elle 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 $m = 500 \text{ g}$. 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 $\Delta t = 5 \text{ ans}$ pour une eau « moyenne ».

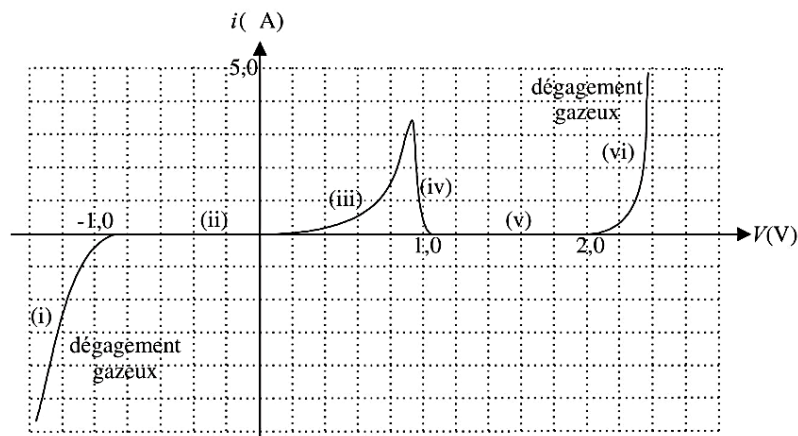
4 - Justifier que l'utilisation d'une anode en magnésium permet de protéger le fer de la cuve du ballon d'eau chaude contre la corrosion. Pourquoi est-elle qualifiée d'anode sacrificielle ?

5 - Montrer que l'intensité moyenne du courant de corrosion reçu par l'électrode de magnésium vaut

$$I = \frac{3m\mathcal{F}}{2M_{\text{Mg}}\Delta t}.$$

Calculer la valeur numérique.

3 Allure d'une courbe intensité-potential



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-contre

Donnée : potentiels standard à 298 K.

- ▷ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$
- ▷ $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$

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).

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

Données :

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

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.

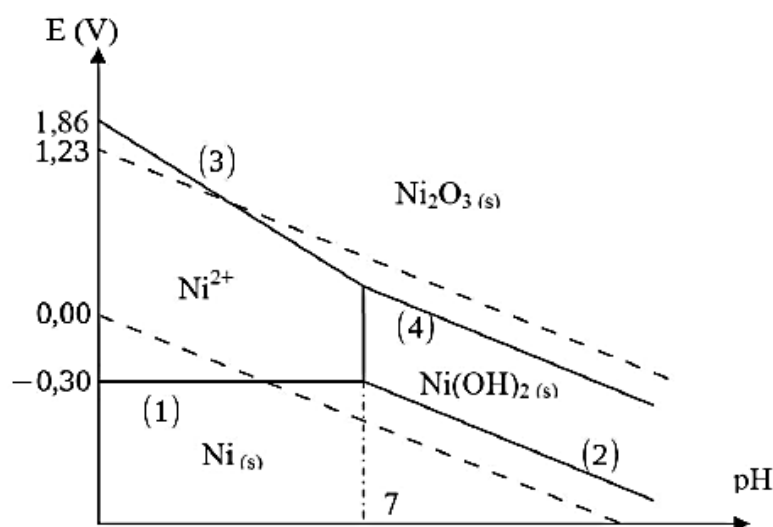


Figure 14 : diagrammes E-pH du nickel et de l'eau

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

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

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    25   C et on consid  rera 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

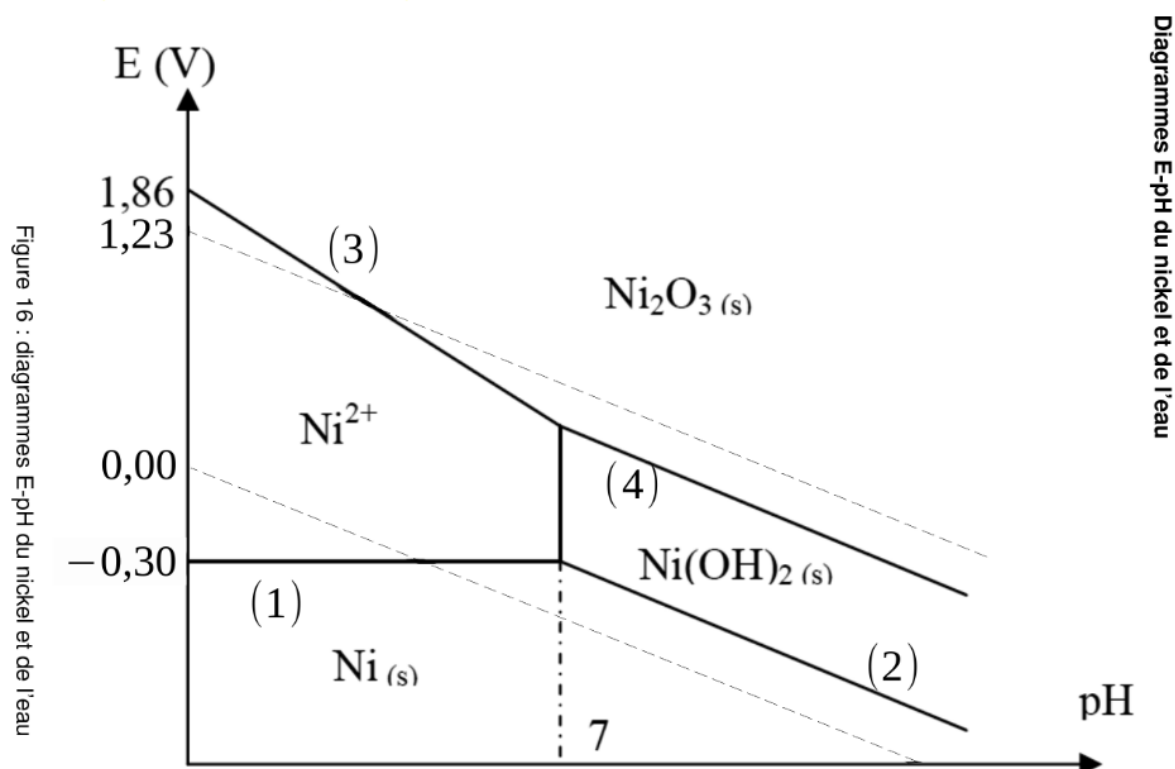
On souhaite recharger l'accumulateur.

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

Q46.   crire 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.

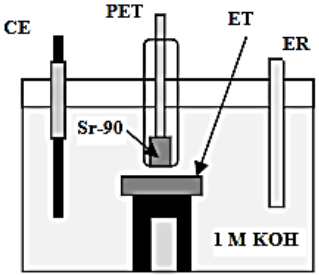
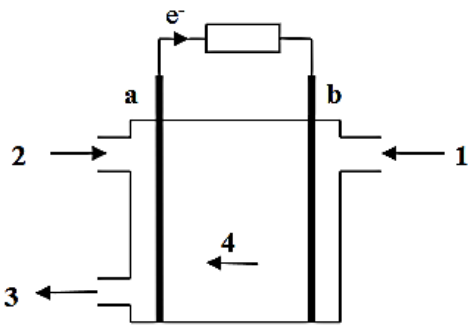


5 ✎ Batterie nucléaire à base d'eau (pile à combustible) (d'après CCMP MP 2021)

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.

« L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique *Nature*.

Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W.Kwon, « Plasmon-assisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions », *Nature* 11/06/2014.

	
<p>PET : polyethylene terephthalate(film plastique)</p> <p>Document 1 : vue schématique du dispositif</p>	<p>Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC</p>

17. Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %.

On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

18. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.
19. Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes a et b du document 2.
20. Calculer les potentiels à $\text{pH}=14$ de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?
21. Donner l'allure des courbes intensité-potential décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.
22. Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.
23. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ $20 \mu\text{A}$ et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions ?

Données à 298 K :

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

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$.

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

Constante de Nernst : $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06V$.

Equilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$: $K = 0,024$.

$P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00.10^5 \text{ Pa}$.

Potentiels standard à $\text{pH} = 0$:

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.

Surtections sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) :

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $0,5 \text{ V}$; $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $0,1 \text{ V}$.

$1 \text{ T} = 10^{12}$.

Approximations numériques: $\sqrt[3]{50} \approx 3,7$ $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\exp(-21) \approx 7,6.10^{-10}$ $\log X = \frac{\ln X}{2,3}$

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

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

	$\text{O}_2(\text{gaz})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{H}_2(\text{gaz})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-285,5	0

Potentiels redox standard en V, à 298 K :

	Cl_2/Cl^-	Na^+/Na	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
$E^\circ (\text{V})$	1,36	-2,71	1,23	0

Surpotentiels seuils sur électrode de platine :

	Cl_2/Cl^-	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
$\eta_a (\text{V})$	0,08	0,77	
$\eta_c (\text{V})$			-0,07

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(\text{Na}) = 23,0$ et $M(\text{Cl}) = 35,5$.

Charge par mole de charges élémentaires : 1 Faraday = $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

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 $T = 298 \text{ K}$, 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).

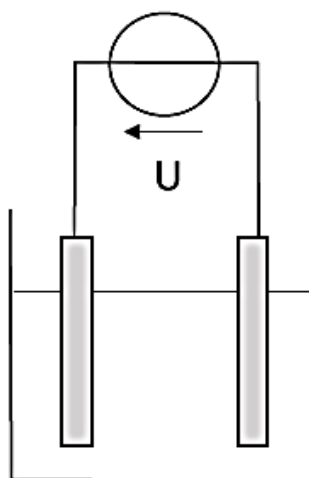


Figure 10 - Cellule d'électrolyse

- 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.

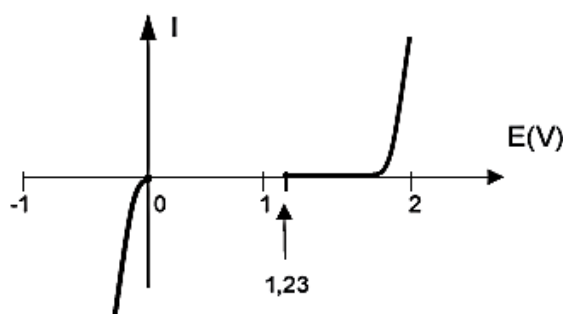


Figure 11 - Courbes intensité-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- 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 Raffinage électrolytique du cuivre métallique (d'après CCS MP 2012)

Le procédé de synthèse du cuivre métallique se poursuit par électroraffinage : le cuivre Cu obtenu par la réaction précédente, qui contient encore diverses impuretés métalliques (fer Fe, zinc Zn, argent Ag), est disposé dans une solution aqueuse électrolytique de sulfate de cuivre acidifiée et sert d'électrode (E_1). L'autre électrode (E_2) est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = U_{E_1} - U_{E_2}$ (en pratique, $|U| < 0,4 \text{ V}$) et il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Du fait de l'existence de la tension U , le cuivre et certains autres métaux de l'électrode (E_1) sont oxydés et passent en solution. D'autres métaux tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui sont séchées et valorisées.

I.C.1) La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode (E_2). Préciser le signe de U . L'électrode (E_1) est-elle une anode ou une cathode ?

I.C.2) Quelle masse maximale de cuivre peut-on espérer récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ? Sur quelle électrode récupère-t-on ce cuivre ?

I.C.3) À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode (E_1). Expliquer, pour chacun de ces trois métaux, si on le récupère sous forme *métallique* ou sous forme *oxydée*, et si on le récupère dans les *boues solides* de fond de cuve ou dans la *solution électrolytique*.

Données :

	Numéro atomique	$Z_{\text{Cu}} = 29$
Cuivre	Masse molaire atomique	$\mathcal{M}_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse d'un électron		$m_e = 9,10 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse d'un neutron		$m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge élémentaire		$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
		$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$
Constante d'Avogadro		$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Couple rédox	E°	Couple rédox	E°
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{solide}}$	0,34 V	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{\text{solide}}$	-0,76 V
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{solide}}$	0,80 V	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{solide}}$	-0,44 V

9 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 $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{HFeO}_2^{-}(\text{aq})$. 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 $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et le pK_s de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.
- Q 3.** Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant Fe^{2+} et $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$.
- 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) ?

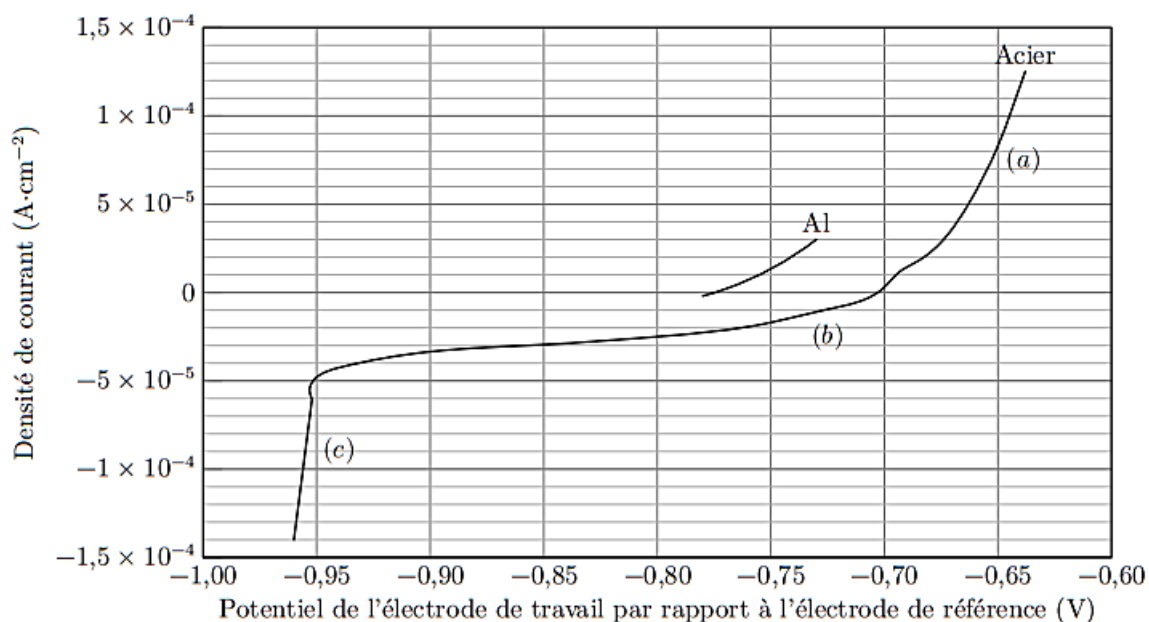


Figure 2 Courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium

- 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	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$	

Potentels 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

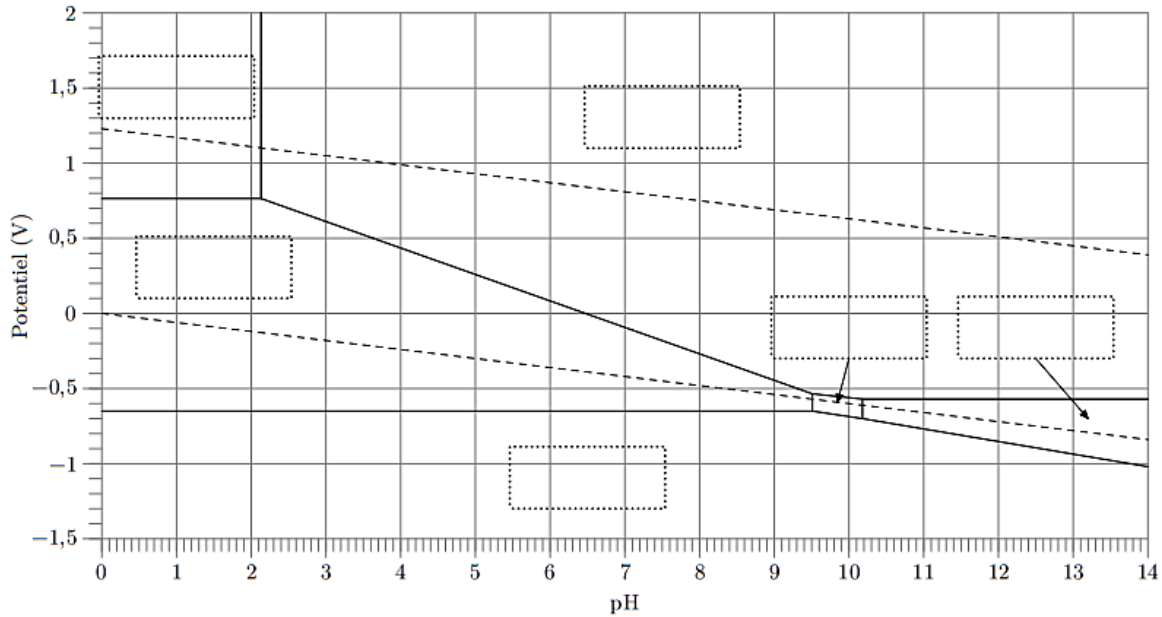


Figure A Digramme potentiel-pH du fer

Question 8

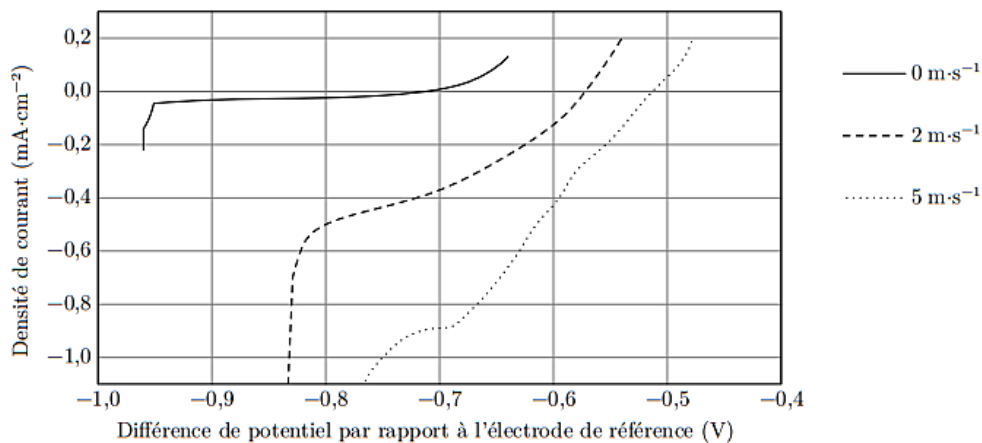


Figure B Courbes densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

Question 10

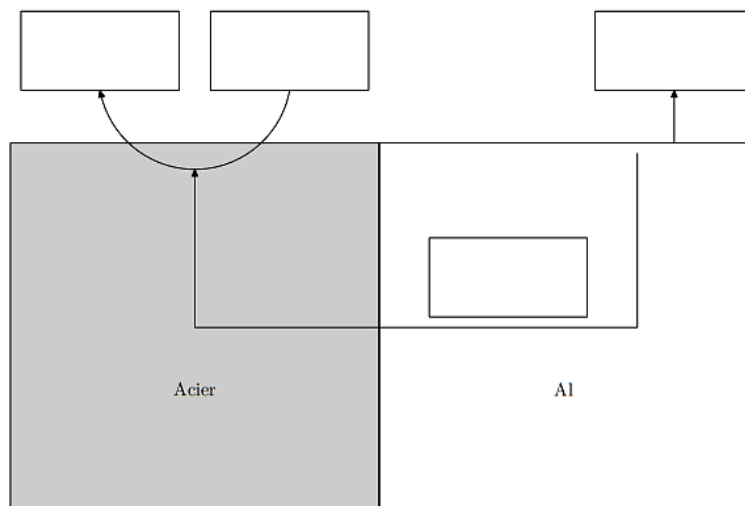


Figure C Acier et aluminium en contact dans l'eau de mer

10 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 :

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

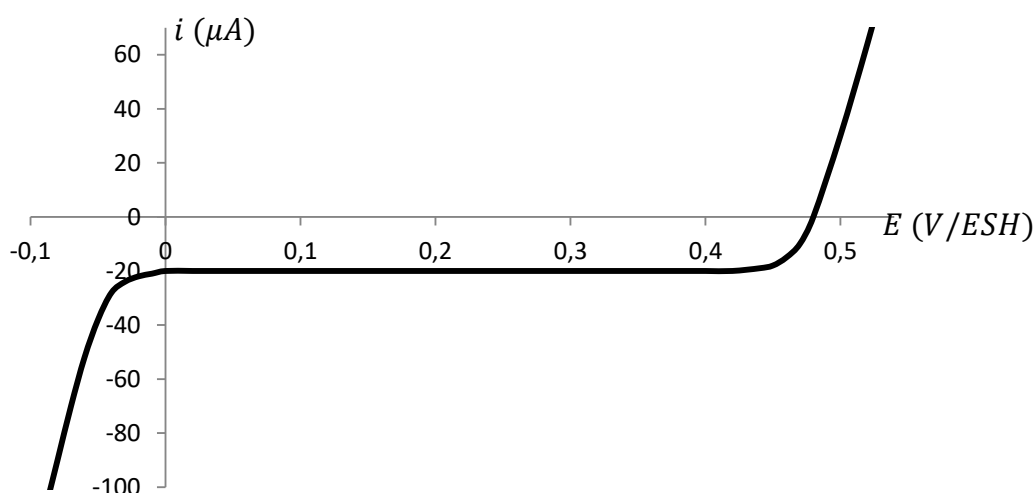
$$E^\circ(I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-) = 0,54 \text{ V}$$

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

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

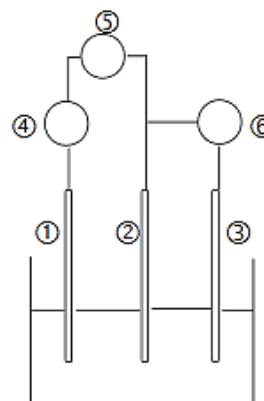
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- 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 le 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 de platine.

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).

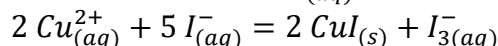
On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

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 :

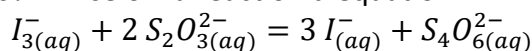
- un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
- un volume $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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-potentiel 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_{eq} le volume équivalent.

Q6. Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, 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 $\Delta E_{V \leq V_{\text{eq}}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{\text{eq}}}$ 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 $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$.

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

