

Ex-1: courbe intensité potentiel (1)

I - Montage à trois électrodes

1 - (1) Contre électrode (ou électrode auxiliaire)

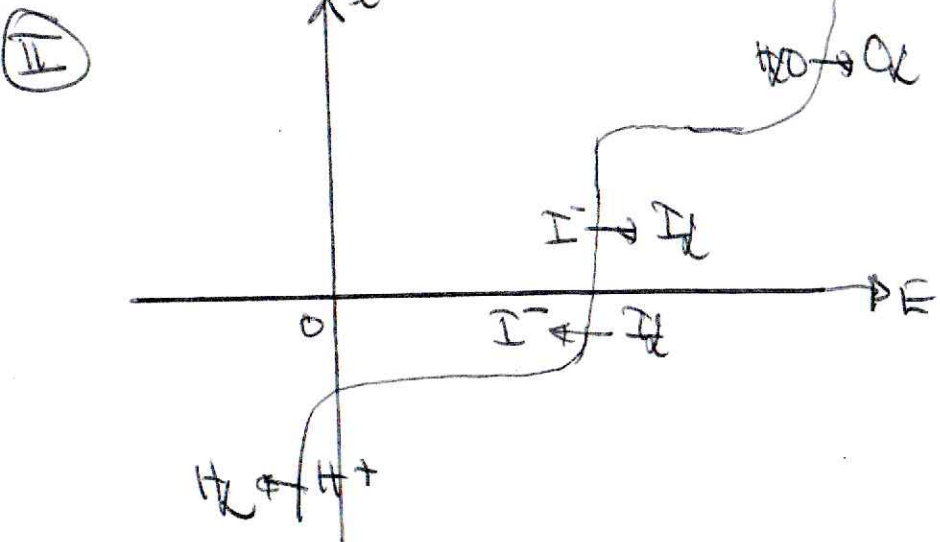
(2) Électrode de travail

(3) Électrode de référence

(4) Ampèremètre

(5) Générateur

(6) Voltmètre



1 - Pour I_2/I^- : une seule valeur de PE pour laquelle $i = 0$
 ⇒ couple rapide

(1) $E_{eq}(O_2/H_2O) = 1,23V$

$E_{eq}(H^+/H_2) = 0V$

Le potentiel de début d'oxydation de l'eau est supérieur au pot. d'équilibre ⇒ O_2/H_2O syst. Aut de même pour H^+/H_2 .

Le potentiel de début d'oxydation de l'eau $E_A(O_2/H_2O) \approx 1,55V$

Sur potentiel de O_2/H_2O sur Pt:

$\Delta_a = E_A(O_2/H_2O) - E_{eq}(O_2/H_2O) \approx 0,32V$

Potentiel de début de réduction de H^+ en H_2 $E_c(H^+/H_2) \approx -0,4V$

Sur potentiel de H^+/H_2 sur Pt

$\Delta_c(H^+/H_2) = E_c(H^+/H_2) - E_{eq}(H^+/H_2)$

3 - 2 piliers de diffusion = lorsque la vitesse d'oxydation ou de réduction augmente, le phénomène de diffusion n'est plus suffisant pour avoir un cone. des espèces qui disparaissent, au niveau des électrodes ≠ 0.

②
Le courant de diffusion pour l'oxydation de I^- en I_2 est proportionnel à la concentration en I^- dans la solution.

Le courant de diffusion pour la réduction de I_2 en I^- est proportionnel à la concentration en I_2 dans la solution, ce dernier étant moins élevé, en valeur absolue, que celui relatif à l'oxydation de I^- en I_2 , on peut en déduire que $[I^-]_{sol} > [I_2]_{sol}$.

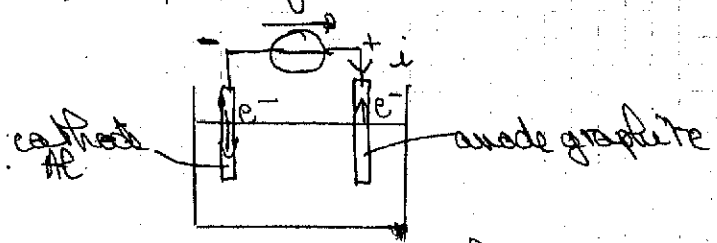
④

Exercice: électrolyse.

Anode: graphite Cathode: Al

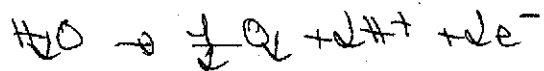


4 -

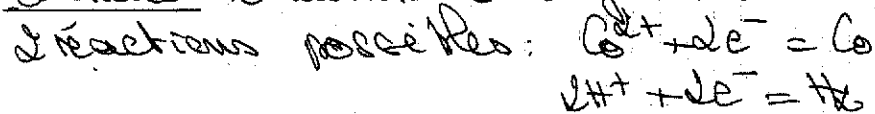


Anode: oxydation = des électrons sont libérés dans le circuit extérieur.

1 - Anode: oxydation des réducteurs.
seul réducteur H₂O.



Cathode: réduction des oxydants.



1 * Pot. d'éq de O₂/H₂O à pH=8:

$$E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{pH} = 1,05 \text{V}$$

Pot. de début d'oxydation de l'eau

$$E_{\text{a}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 1,1 = 2,15 \text{V}$$

* Pot d'éq H⁺/H₂ à pH=8, $E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,41 \text{V}$

Pot de début de réduction de l'eau

$$E_{\text{c}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2) + 1,1 (\text{H}^+/\text{H}_2 \text{ sur Al})$$

$$E_{\text{c}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -1,18 \text{V}$$

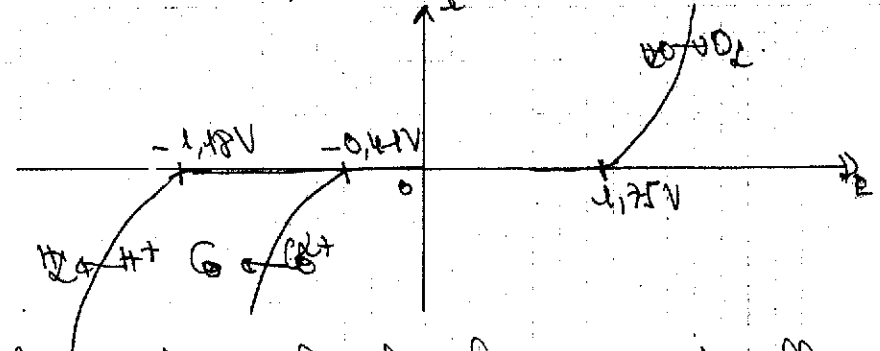
Pot d'éq de Co²⁺/Co: $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co(s)}$

$$E_{\text{eq}}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}]}\right)$$

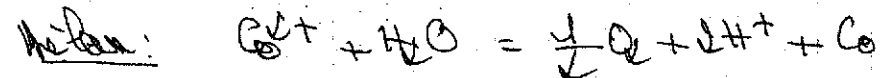
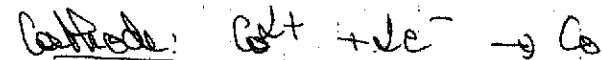
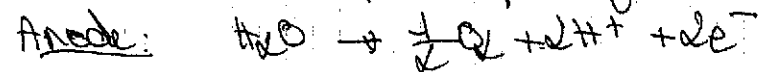
$$E_{\text{eq}}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{V}$$

Pot de début de réduction de Co

$$E_{\text{c}}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 - 0,1 = -0,38 \text{V}$$



La réaction la plus favorisée est celle qui nécessite la dép. la plus faible.



4 - Tension minimale:

$$U = E_{\text{a}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{c}}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

$$U = 2,15 + 0,41 + 1,1 = 3,66 \text{V}$$

5 - $t = 24 \text{h} = 24 \times 3600 \text{s}$

Charge transférée pendant t

$$Q = I t = z F \frac{m(\text{Co})}{M(\text{Co})}$$

$$m(\text{Co}) = \frac{I t M(\text{Co})}{z F}$$

$$\text{AN: } m(\text{Co}) = \frac{10 \cdot 10^3 \times 24 \times 3600 \times 5 \text{ P,9}}{2 \times 96500}$$

$$\underline{m(\text{Co}) = 264 \text{ kg}}$$

Energie consommée en 24h:

$$E = U I \Delta t$$

$$E = 32 \text{ P,9} \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$18 \text{ kWh} = 36 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$\underline{E = 9 \text{ kWh}}$$

Ex 2:

(i) réduction de H^+ en H_2 sur électrode de plomb. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

(ii) intensité nulle = aucune réaction

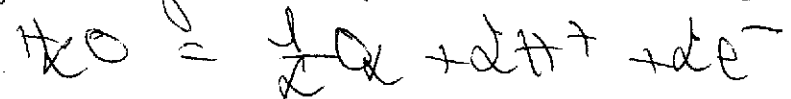
(iii) oxydation du plomb en Pb^{2+} : $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

(iv) l'intensité diminue ce qui est typique d'une oxydation avec formation d'un oxyde solide qui en se déposant sur le plomb va tendre à limiter voire éviter l'oxydation du plomb



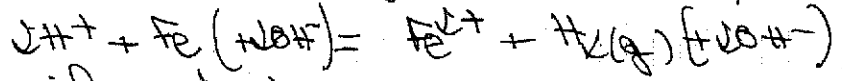
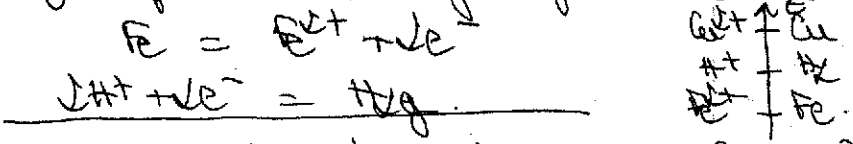
(v) pas d'oxydation: la couche de PbO_2 est déposée sur le plomb qui se trouve protégé.

(vi) oxydation de l'eau

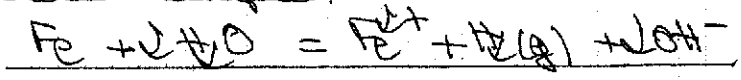


Exercice 1: corrosion dans les circuits d'eau chaude domestique.

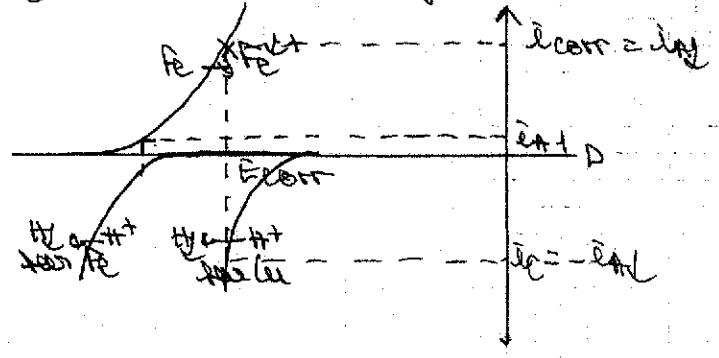
1- le potentiel des couples H^+/H_2 est supérieure à celui des couples Fe^{2+}/Fe mais inférieur à celui des couples Cu^{2+}/Cu donc d'après la règle du gamma nul le fer peut être oxydé par l'eau.



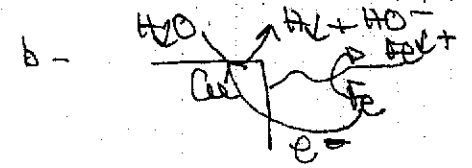
En milieu basique:



2- cette réduction de l'eau a lieu sur le métal où elle est la plus rapide. On réalise une pile de corrosion fer-cuivre au niveau de la jonction. Le point de fonctionnement correspond au cas où les potentiels de l'anode et de la cathode sont égaux avec des courants anodique et cathodique opposés.



On voit sur les courbes que l'oxydation de H^+ en H_2 a lieu au niveau de l'électrode de cuivre.



3- Les paires fer et magnésium sont reliés en forme une pile de corrosion dans laquelle le métal le plus réducteur est oxydé.

$$E^0(Mg^{2+}/Mg) < E^0(Fe^{2+}/Fe)$$

Oxydation de Mg en Mg^{2+} et réduction de l'eau sur le fer qui est protégé par anode sacrificielle.

4- $m = 500g$

Pendant $t = 5ans$, une masse $\frac{1}{2} m$ a été consommée ce qui correspond à une charge transférée...

$$Q = zF \times \frac{1}{2} \frac{m}{M(Mg)} = I t$$

d'où
$$I = \frac{z}{2} F \frac{m}{M(Mg) t}$$

A.N
$$I = \frac{2}{2} \times 96500 \times \frac{500}{24,3 \times 5 \times 365 \times 24 \times 360}$$

$$I = 19 \mu A$$