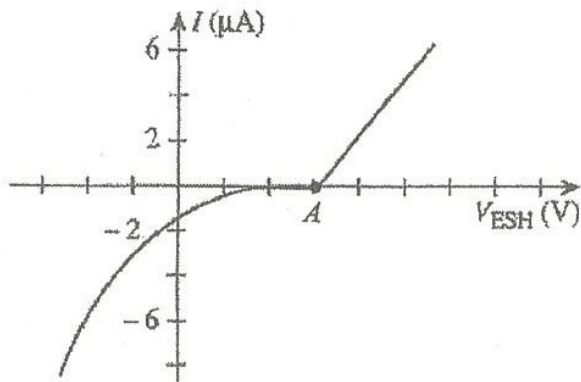


## 1 Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$

Le document ci-dessous fournit la courbe intensité - potentiel pour une électrode de cuivre au contact d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}; \text{SO}_4^{2-}$ ) à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On donne  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .



1. Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu dans les branches anodique et cathodique de la courbe.
2. Quelle est la valeur numérique du potentiel du point A ?
3. Pour une tension éloignée de A on voit apparaître un palier sur l'une des branches. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier.

## 2 Système $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$

Une électrode de platine plonge dans une solution aqueuse contenant  $\text{IO}_3^-$  et dont le pH est maintenu égal à 5.

1. Écrire la demi-équation rédox associée au couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ . Les deux espèces sont dissoutes.

2. Quelle est la valeur du potentiel à partir duquel la réduction de  $\text{IO}_3^-$  devient détectable? Le couple est rapide sur le platine et son potentiel standard vaut  $E^0 = 1,19 \text{ V}$ .
3. Tracer l'allure schématique de la courbe I-V associée à cette électrode.

## 3 Couples de l'eau

Une électrode de zinc plonge dans une solution dégazée dont le pH est maintenu à 7. On donne pour les deux couples de l'eau, à  $25^\circ\text{C}$  :

- $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$  :  $E^0 = 1,23 \text{ V}$ ; surtension anodique sur Zn :  $\eta_a = 0,62 \text{ V}$ .
- $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  : surtension cathodique sur Zn :  $\eta_c = -0,20 \text{ V}$

1. Tracer l'allure de la courbe I-V pour cette électrode. On ne tiendra compte que des couples de l'eau.
2. Même question si on fait barboter du dioxygène gazeux dans la solution de façon à maintenir sa pression partielle égale à 0,2 bar (pression partielle en dioxygène dans l'air).

## 4 Réactions concurrentes

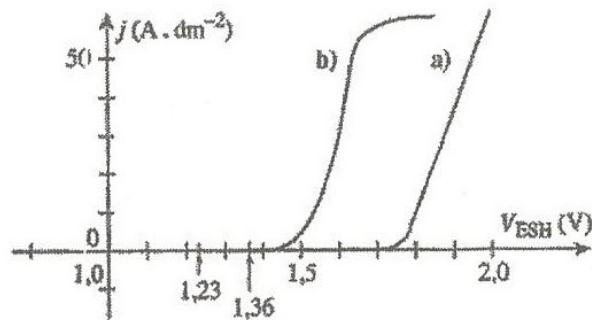
On réalise deux expériences :

- a) Une électrode de platine plonge dans une solution dégazée de ( $\text{Na}^+; \text{HSO}_4^-$ ) maintenue à  $\text{pH} = 1$ .
- b) Une électrode de platine plonge dans une solution dégazée de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+; \text{Cl}^-$ ) dont le pH vaut 1.

Données à  $25^\circ\text{C}$  :

Couple	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$
$E^0 \text{ (V)}$	1,23	1,36	2,08
Surt. anodique (V)	0,60	$\eta_0$	rapide

1. Tracer sur un même graphique les allures des courbes I-V pour les couples  $O_2/H_2O$  et  $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$  correspondant à l'expérience a).
2. Pourquoi ne peut-on pas observer l'oxydation de  $HSO_4^-$  ?
3. Les courbes obtenues expérimentalement dans les deux expériences sont représentées sur la figure ci-dessous, superposées sur le même graphique.



- a) Indiquer les espèces et les réactions en jeu sur chaque courbe.
- b) Donner un ordre de grandeur de la surtension à vide du couple  $Cl_2/Cl^-$  sur le platine.
- c) Expliquer pourquoi il existe un palier sur la courbe b). Compléter la courbe  $j(V)$  pour la solution de chlorure de sodium quand  $V_{ESH}$  varie jusqu'à 2 V.

## 5 Électrolyse du sulfate de cobalt

### Données électrochimiques :

Potentiels standards d'oxydoréduction à 298 K classés par ordre croissant :

Couple	$Co^{2+}/Co_{(s)}$	$H_3O^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$
$E^0$ (V)	- 0,29	0	1,23

Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

### Surtensions aux électrodes :

$\eta_c(H_2)$  sur Al : - 0,1 V ;  $\eta_c(Co^{2+})$  sur Al : - 0,1 V ;  $\eta_a(O_2)$  sur graphite : 0,7 V

Une solution acide dont le pH est maintenu à 3 contient du sulfate de cobalt ( $Co^{2+}$  ;  $SO_4^{2-}$ ). Cette solution est totalement désaérée.

On réalise son électrolyse dans une cuve entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Les ions sulfates sont complètement inertes vis à vis de cette électrolyse.

1. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode ? À la cathode ? Préciser pour chacune d'elles l'allure des courbes intensité - potentiel. Il est précisé que le tracé du couple  $H_3O^+/H_2$  possède une pente beaucoup plus faible que celle des autres couples.
2. Quelle tension minimum faut-il appliquer pour débiter l'électrolyse ? Écrire l'équation-bilan du fonctionnement.
3. L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité constante  $I = 10 \text{ kA}$ .
  - a) Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse si  $Co^{2+}/Co_{(s)}$  était le seul couple réagissant à la cathode. Masse molaire du cobalt :  $M(Co) = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .
  - b) La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg. En déduire le rendement faradique.
  - c) La chute ohmique dans l'électrolyseur s'élève à 1,1 V Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en  $\text{kJ.kg}^{-1}$ , c'est à dire l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme de cobalt, sans compter les pertes par effet Joule.

## 6 Production d'étain

Données :

Potentiels standards d'oxydoréduction :

Couple	$O_{2(g)}/H_2O$	$Sn^{4+}/Sn_{(s)}$	$H_3O^+/H_{2(g)}$
$E^0$ (V)	1,23	0,01	0

Surtensions sur le plomb :

$$Sn^{4+}/Sn_{(s)} : \text{rapide} ; H_3O^+/H_{2(g)} : \eta_c = -1,0 \text{ V}$$

Surtensions sur l'aluminium :

$$O_{2(g)}/H_2O : \eta_a = +0,7 \text{ V}$$

Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Une technique pour obtenir de l'étain consiste à dissoudre de l'oxyde  $SnO_{2(s)}$  avec de l'acide sulfurique ( $H_3O^+$  ;  $SO_4^{2-}$ ) pour obtenir  $Sn^{4+}$  à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis à réaliser l'électrolyse de la solution acide obtenue dont le pH vaut 3.

L'anode est en aluminium Al (métal inerte ici) et la cathode est en plomb. On précise que les ions sulfates  $SO_4^{2-}$  sont inertes.

1. Préciser les réactions aux électrodes.
2. Tracer l'allure des courbes intensité - potentiel compte tenu des données.
3. Préciser la réaction d'électrolyse observée et estimer la tension minimale nécessaire pour démarrer cette électrolyse.
4. Calculer la masse d'étain déposée en  $\tau = 10$  minutes pour une densité de courant  $j = 400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  et une surface d'électrode  $S = 10 \text{ cm}^2$ . On donne  $M(Sn) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 7 Production du dichlore

Données : potentiels standard  $25^\circ\text{C}$  :

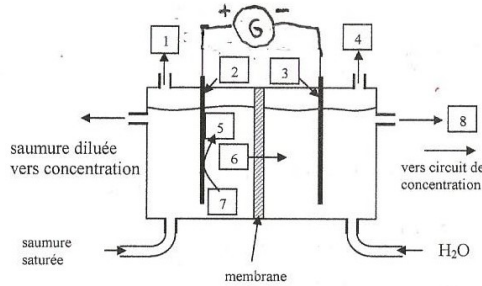
Couple	$O_{2(g)}/H_2O$	$Cl_{2(g)}/Cl^-$	$H^+/H_2$	$Na^+/Na$
$E^0$ (V)	1,23	1,36	0	-2,71

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). On étudie ici le procédé des cellules à membrane.

1. Le pH est maintenu à 0. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? À la cathode ?
2. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtensions au niveau des électrodes ?

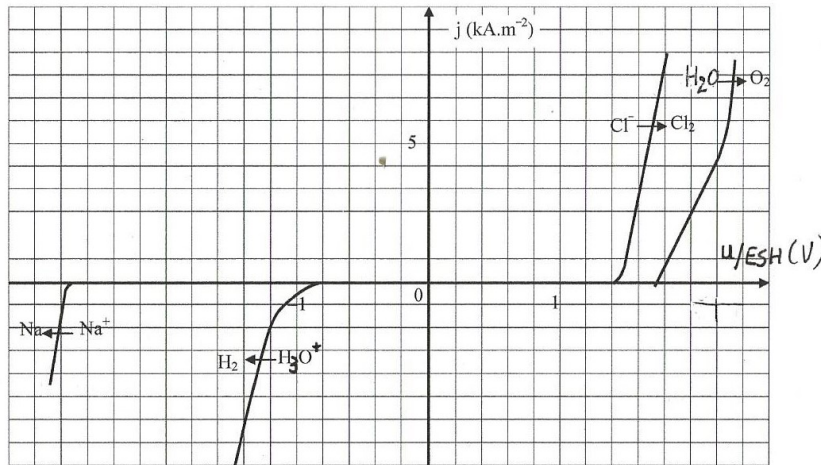
Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est donné ci-après.



L'anode est de type DSA (Dimensionally Stable Anode) en titane recouvert d'oxyde de titane et de ruthénium. La cathode est en nickel. La séparation entre les compartiments cathodique et anodique est constituée d'une membrane cationique (perméable aux cations).

On obtient les courbes densité de courant - potentiel suivantes :



3. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de la densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
4. À l'aide des courbes densité de courant - potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 sur le schéma de principe.
5. La densité de courant  $j$  utilisée dans ce procédé est égale à  $4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ . Pourquoi préfère-t-on utiliser la densité de courant plutôt que l'intensité ? Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur ?

On donne :

- Résistance interne de l'électrolyseur :  $R = 0,3 \Omega$ .
- Surface de chaque électrode :  $S = 10 \text{ cm}^2$ .