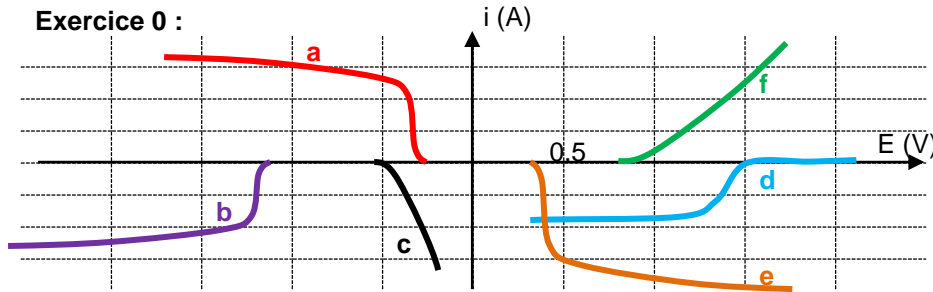


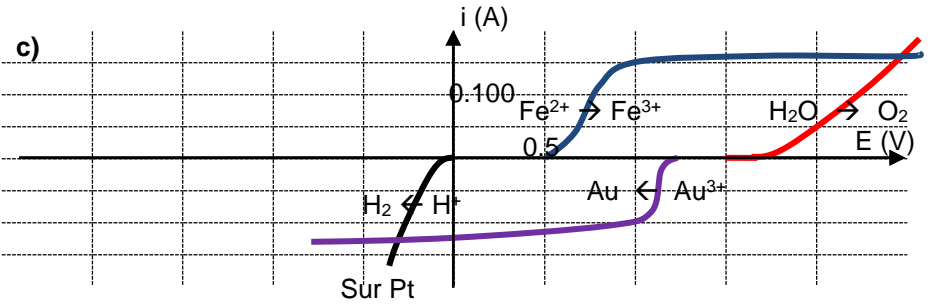
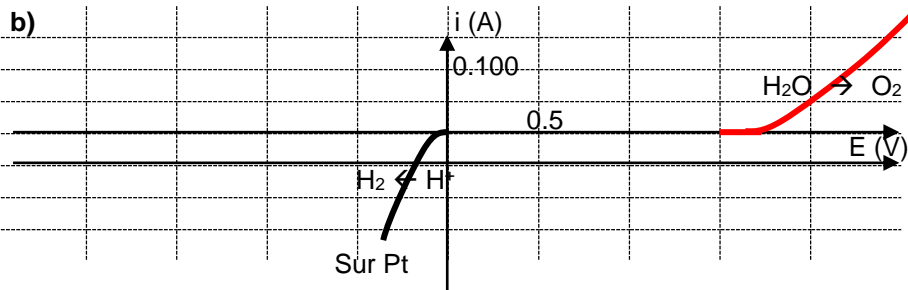
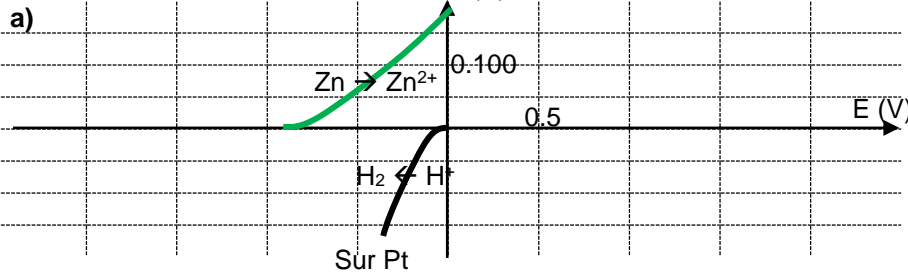
Exercice 0 :



| Couple | $\text{HMnO}_4^-/\text{MnO}_2$ | Cu^{2+}/Cu | Co^{2+}/Co | Ag^+/Ag | $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}$ | Mn/Mn^{2+} |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|--|----------------------------|
| $E^\circ(\text{V})$ | 2.10 | 0.34 | -0.28 | 0.80 | -0.60 | -1.20 |

- 1) Parmi les courbes présentées certaines sont impossibles. Les identifier et justifier vos choix.
- 2) Parmi les courbes restantes, identifier celles associées à un couple lent et celles à un couple rapide.
- 3) Donner pour chaque courbe restante la demi-équation associée. On prendra une concentration en espèce dissoute égale à 1 mol/L. Justifier l'existence des courants de saturation.

Exercice 1 :

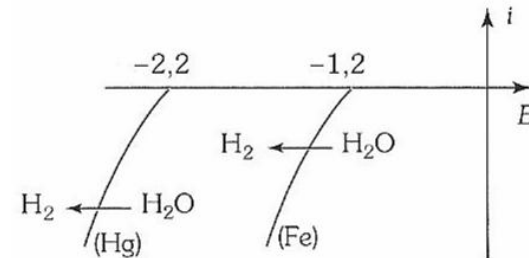


Selon chaque cas, dire s'il existe :

- une réaction spontanée (pile), alors déterminer la réaction de fonctionnement, sa tension à vide et sa tension de service pour un courant de 100 mA
- une réaction forcée (électrolyse), alors déterminer une équation de cette réaction et sa tension de seuil

Exercice 2 :

On donne à pH = 14 les courbes i-E de réduction de H_2O en H_2 sur le fer et sur le mercure.



Déterminer les surtensions cathodiques de seuil de H^+/H_2 sur ces deux métaux.

Exercice 3 : préparation du manganèse

La préparation du métal manganèse se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) à 0,1 mol.L⁻¹ acidifiée par du sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄. Le pH est voisin de 5.

- a) Quelle est, du seul point de vue thermodynamique, la réaction la plus facile ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
- b) Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtention cathodique du manganèse. Déterminer la valeur thermodynamique théorique de $(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{i=0}$ pour cette réaction.

Pour une densité de courant de 500 A.m⁻², les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 et - 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V.

- c) Dessiner les courbes j-E associées au système étudié.
- d) Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
- e) L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35 kA. L'usine fonctionne 24h/24.

Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour ?

- f) En réalité, la masse de métal obtenue n'est que de 530 kg. Une partie des électrons traversant le circuit n'est pas utilisée pour réduire les ions Mn²⁺ mais pour réduire une autre espèce chimique. Laquelle ?
- g) En déduire le rendement faradique.
- h) Déterminer la consommation massique d'énergie en kWh.kg⁻¹, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de manganèse.

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V} ; E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V} ;$
 $M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}.$

Exercice 4 : Electrolyse à anode soluble : purification d'un métal

Le cuivre obtenu à partir du minerai contient des impuretés :fer, plomb, antimoine, argent, nickel, or,... dans des proportions variables selon l'origine du minerai. Afin de comprendre le principe de l'électroaffinage, on considère pour commencer 2 électrodes de cuivre reliées à un générateur de courant continu plongeant dans la même solution de sulfate de cuivre (II) à 1 mol.L⁻¹ et d'acide sulfurique imposant un pH voisin de 0.

- a) Sur un schéma, identifier l'anode et la cathode. Ecrire les réactions envisageables à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse.
- b) Esquisser l'allure des courbes courant-potentiel. En déduire les réactions aux électrodes et justifier le nom du procédé : procédé à anode soluble. Expliquer pourquoi une faible ddp entre les électrodes est suffisante pour réaliser l'électrolyse.
- c) Calculer la masse de cuivre transférée de l'anode à la cathode pendant 20 minutes pour un courant de 3 Ampères. $M = 63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ pour Cu. Constante de Faraday, $F = 96484 \text{ C.mol}^{-1}$.
- d) On s'intéresse ensuite à la purification ; le cuivre impur métallurgique (blister) constitue l'anode, la cathode étant en cuivre pur. Les impuretés sont, entre autres, Ag et Ni. Compléter le diagramme intensité-potentiel et indiquer ce que deviennent les deux impuretés lors de l'électrolyse.

| | Cu ²⁺ /Cu | O ₂ /H ₂ O | H ⁺ /H ₂ | Ag ⁺ /Ag | Ni ²⁺ /Ni |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|
| E° (V) | 0.34 | 1.23 | 0 | 0.80 | -0.25 |
| η _a ° (V) | 0.0 | 0.5 | | 0.1 | 0.1 |
| η _c ° (V) | -0.1 | | -0.2 | | -0.4 |

- e) Pour une densité de courant de 210 A.m⁻², les surtensions anodique et cathodique pour le couple Cu²⁺/Cu valent respectivement 0,05 V et - 0,10 V. La chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0,10V. Quelle est la ddp aux bornes du générateur ? Sachant que le rendement faradique est ρ = 0,95, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire en J puis en kWh pour raffiner 1 kg de cuivre.

Exercice 5 : accumulateur cadmium-nickel.

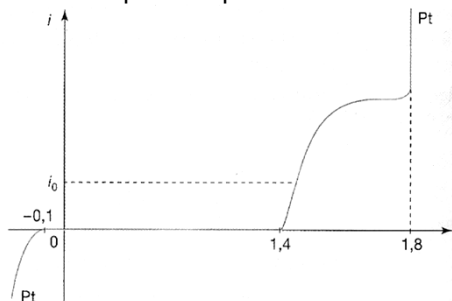
Schéma de l'accumulateur : Cd | Cd(OH)₂ | KOH(aq) | NiOOH | Ni(OH)₂ | Ni
 Toutes les espèces sont solides excepté la potasse. Le Nickel est ici un simple collecteur d'électrons et reste inactif. On supposera que pH=14.

- 1- Préciser la polarité lors de la décharge de l'accumulateur. En déduire les demi-réactions et l'équation de fonctionnement lors de la décharge de l'accumulateur.
- 2- Montrer que la fem est indépendante de la concentration en ion OH⁻.
- 3- Tracer les courbes i-E de ce système.
- 4- Montrer sur le schéma précédent le principe de la charge de l'accumulateur. En déduire la réaction de fonctionnement lors de la charge.

Données : E°(Cd(OH)₂/Cd)=0.0 V ; E°(NiOOH/Ni(OH)₂)=1.54 V

Exercice n°6 : électrolyse de l'acide chlorhydrique

On donne la courbe i - E d'oxydation de l'acide chlorhydrique à 1 mol/L sur une électrode de platine. On prendra $\text{pH} = 0$.



- 1) Expliquer l'allure de cette courbe.
- 2) Les couples mis en jeu sont-ils rapides ou lents ? Donner les éventuelles surtensions de seuil.
- 3) Qu'obtient-on par électrolyse sachant que la cathode est également en platine ?
- 4) Estimer la tension à appliquer pour obtenir un courant d'électrolyse i_0 .
- 5) Quelle tension ne doit-on pas dépasser ? sinon quel serait l'inconvénient ?

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,26 \text{ V}$

Exercice 7 : corrosion humide du Titane

Les diagrammes potentiel-pH de l'eau et du titane sont représentés ci-contre. Les espèces **susceptibles** de figurer dans le diagramme E-pH du titane sont les solides Ti, TiO, Ti₂O₃ et TiO₂ et les ions dissous Ti²⁺ et Ti³⁺. Pour l'élément titane, la concentration totale en espèce dissoute est prise égale à 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

- 1) Etude thermodynamique de la stabilité intrinsèque des composés du titane
 - a) Attribuer à chaque espèce le domaine qui lui convient en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
 - b) Déterminer les pentes des segments frontière D/B et E/B. On prendra $RT/F \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.
 - c) Quelle réaction peut se produire a priori lorsqu'une électrode de titane est plongée dans une solution aqueuse acide ($\text{pH}=0$) aérée ? Même question dans une solution désaérée ?

On constate cependant que le titane résiste à la corrosion par l'eau ou par le dioxygène dissous, y compris en milieu acide. Une étude cinétique est donc nécessaire.

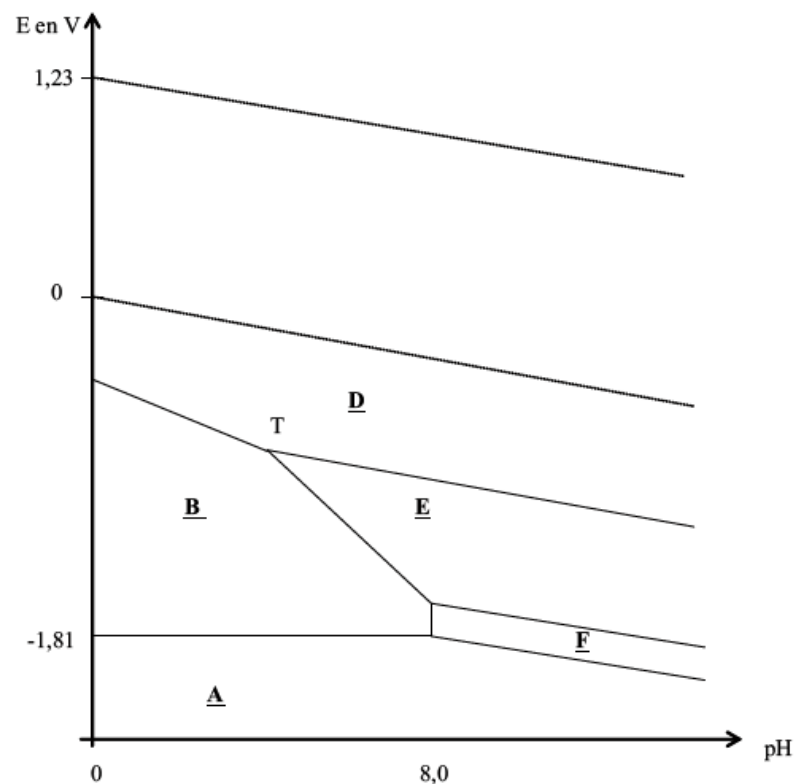


Figure 1. Diagrammes potentiel-pH du titane et de l'eau

- 2) Etude cinétique de la corrosion du titane par l'eau ou le dioxygène dissous

On a tracé la courbe **expérimentale** densité de courant-potentiel d'une électrode de titane décapée plongeant dans une solution d'acide sulfurique désaérée de $\text{pH} = 0$. Le potentiel est donné par rapport à l'E.S.H. Contrairement aux apparences, les partie (I) et (II) de la courbe ne correspondent pas à un couple unique rapide sur électrode de titane. Ces

parties peuvent être considérées comme la somme algébrique des courbes en pointillés.

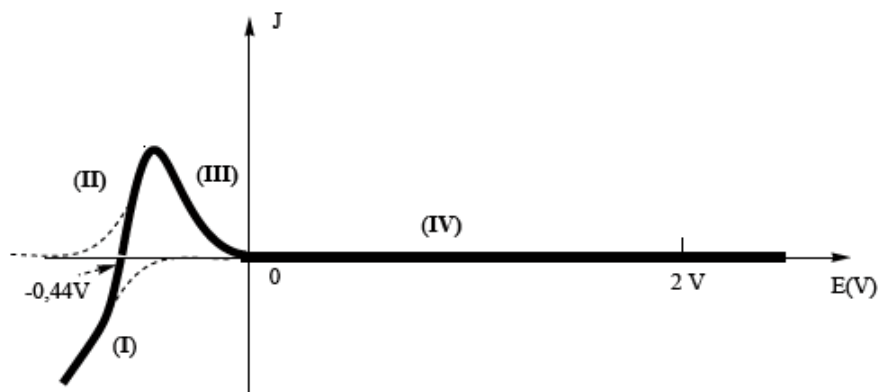


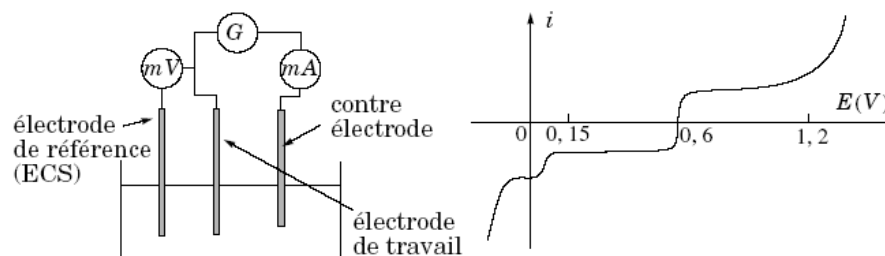
Figure 2. Courbe intensité-potential d'une électrode en titane

- Quelle est la réaction correspondant à la courbe en pointillés associée à $j < 0$?
- En relation avec le diagramme E-pH, indiquer la réaction responsable de la courbe en pointillés associée à $j > 0$.
- Comment peut-on interpréter la partie décroissante (III) puis la zone (IV) ?
- Pourquoi n'observe-t-on pas, à potentiel plus élevé, l'oxydation de l'eau ?
- Quel potentiel prend initialement une électrode de titane décapée plongeant dans une solution d'acide sulfurique (pH = 0) désaérée ? Que se passe-t-il alors ?

Exercice 8 : Étude du titrage des ions Sn(II) par le diiode, suivi par potentiométrie

Potentiels redox standard en V à 25°C :
 H^+/H_2 : 0 ; Sn^{4+}/Sn^{2+} : 0,15 (en milieu HCl) ; I_{2aq}/I^- : 0,62 ; O_2/H_2O : 1,23 V ;
 Dans cette question, pour l'iode au nombre d'oxydation zéro, on ne tiendra compte que de l'espèce I_2 et pas du tout de l'espèce I_3^- .
 Les couples H^+/H_2 et I_{2aq}/I^- sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.
 Les couples Sn^{4+}/Sn^{2+} et O_2/H_2O sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

II.C.1) Étude de courbes intensité-potential



Le montage ci-dessus permet le relevé de courbes intensité-potential de systèmes électrochimiques ; l'électrode de travail est une électrode de platine. Par convention, un courant anodique est positif et un courant cathodique est négatif.

- Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes i -E correspondantes.
- Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à pH = 0) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe i -E est donnée ci-dessus. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.
- Donner l'allure de la courbe i -E lorsque la solution aqueuse (à pH = 0) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} sont comparables).
- Même question si la solution (à pH = 0) contient : H^+ , I^- et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- et Sn^{4+} sont comparables).

II.C.2) Titrage suivi par potentiométrie à courant nul

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le pH de la solution est maintenu à 0.

Notations :

On note c_0 : la concentration en Sn^{2+} , V_0 : le volume de cette solution, c : la concentration de la solution de I_2 , V : le volume versé, $V_{\text{éq}}$: le volume versé à l'équivalence.

On pose : $x = V/V_{\text{éq}}$.

- a) Donner l'allure de la variation du potentiel de l'électrode de platine au cours du titrage en fonction de x. Calculer la valeur du potentiel pour $x = 0,5$.
- b) Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après l'équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes i-E de la question II.C.1.

II.C.3) Titrage suivi par potentiométrie à courant imposé

Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode ; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

Exercice 9 : cinétique d'oxydation du fer

1. Courbe intensité-potential du couple $Fe^{2+}/Fe(s)$.

En solution agitée, l'équation de la courbe intensité-potential que l'on peut tracer à l'aide d'une électrode de

fer plongeant dans une solution d'ions Fe^{2+} peut être mise sous la forme :

$i = i_0 (\exp[(2 - \epsilon)F\eta/RT] - \exp[-\epsilon F\eta/RT])$ où : i représente l'intensité du courant qui traverse l'électrode ; η est la surtension (différence entre le potentiel appliqué E et le potentiel d'équilibre E_{eq}) ; i_0 est une constante positive et ϵ est une constante comprise entre 0 et 1.

a. Montrer que si η a une valeur positive η_a suffisamment grande, la branche anodique de la courbe intensité-potential peut être représentée par l'équation approchée : $\eta_a = \alpha_a + \beta_a \log(i)$ (approximation de Tafel).

b. Exprimer α_a et β_a en fonction entre autre de ϵ et i_0 .

2. Corrosion du fer en solution acide désaérée

L'électrode de fer considérée est plongée dans une solution telle que les potentiels d'équilibre des couples

Fe^{2+}/Fe et $H^+/H_2(g)$ valent respectivement $E_{eq} = -0,50$ V et $E_{eq}' = 0,00$ V.

On suppose que les seules réactions qui se produisent à la surface du métal sont l'oxydation du fer en Fe^{2+} et la réduction des ions H^+ en $H_2(g)$.

a. Ecrire les demi-équations rédox correspondantes.

b. Lorsque le fer est abandonné dans la solution, que peut-on dire des vitesses d'oxydation du fer et de réduction des ions hydrogène ? En

déduire la relation entre les intensités anodiques et cathodiques correspondantes ?

3. On suppose que les courbes intensité-potential des deux réactions électrochimiques considérées peuvent être représentées par les équations de Tafel :

- oxydation du fer $\eta_a = E - E_{eq} = \alpha_a + \beta_a \log(i)$

- réduction des ions hydrogène $\eta'_c = E - E'_{eq} = \alpha'_c + \beta'_c \log(|i|)$

Les intensités étant exprimées en ampère et les différences de potentiel en volt, on obtient : $\alpha_a = 0,40$ V $\beta_a = 0,04$ V et $\alpha'_c = -0,80$ V $\beta'_c = -0,15$ V.

a. Représenter graphiquement pour des valeurs de $|i|$ comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} A, les droites donnant E en fonction de $\log(|i|)$ (diagramme d'Evans).

b. En déduire le potentiel de corrosion E_{cor} du fer dans le milieu considéré et l'intensité de corrosion i_{cor} de la pièce de fer dans ces conditions.

c. A quelle valeur du potentiel convient-il de porter le fer pour lui assurer une protection cathodique ?

Quelle est alors l'intensité de réduction des ions hydrogène (intensité de protection) ?

4. Protection contre la corrosion

Indiquer deux moyens courants que l'on peut mettre en œuvre pour effectuer la protection cathodique d'un métal.