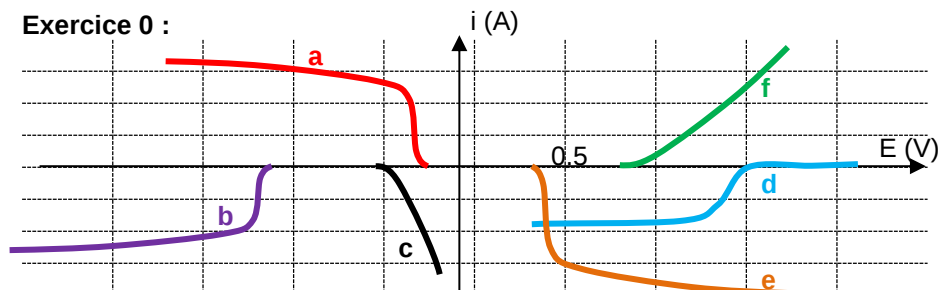


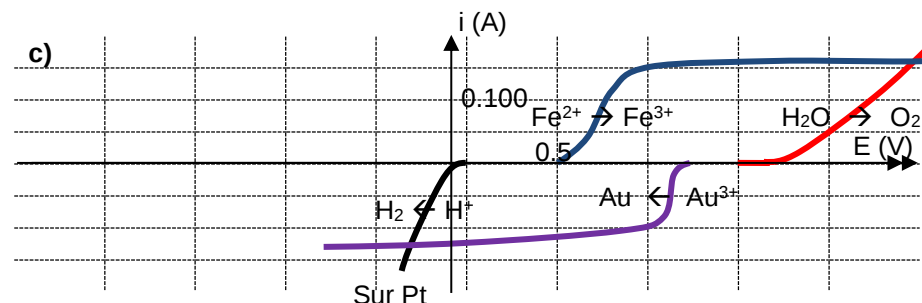
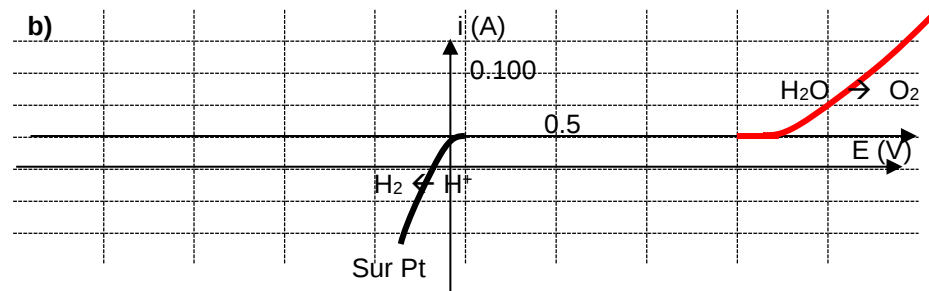
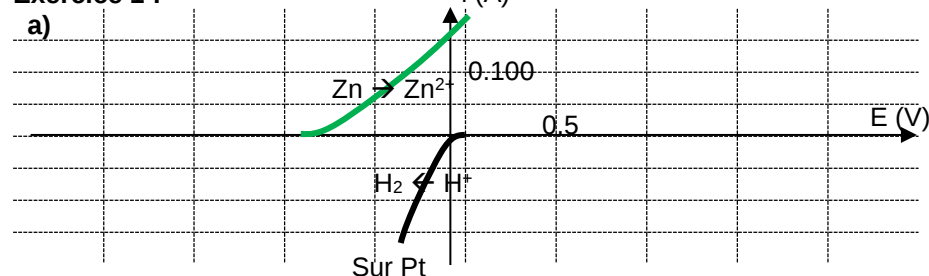
Exercice 0 :



Coupl e	$\text{HMnO}_4^- / \text{MnO}_2$	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 :

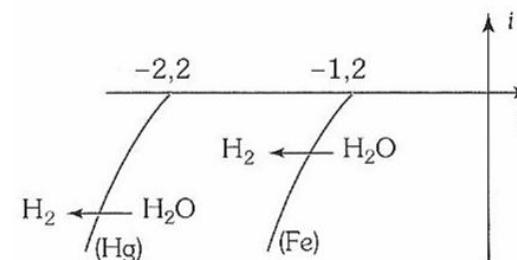


Selon chaque cas, dire s'il existe :

- 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 surpotentiels 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 surpotentiels, 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 surpotentiels anodique et cathodique sont respectivement de $0,90$ et $-0,20 \text{ V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $1,25 \text{ V}$.

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 $24\text{h}/24$. Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour ?

f) En réalité, la masse de métal obtenu n'est que de 530 kg . Une partie des électrons traversant le circuit n'est pas utilisée pour réduire les ions Mn^{2+} 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 en tant qu'anode une plaque de cuivre contenant comme impuretés du nickel et de l'argent, et en tant que cathode une plaque de cuivre pur. Le bain est constitué par une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'acide sulfurique à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. a) Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

b) Tracer approximativement les courbes $i = f(V)$ pour les réactions électrochimiques du a).

2. Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?

3. Que deviennent, au cours de cette opération, les éléments nickel et argent ? Montrer que, si la ddp appliquée reste inférieure à une certaine valeur, on peut réaliser ainsi une purification du cuivre. Où recueille-t-on le cuivre purifié ?

4. Pour une densité de courant de 210 A.m^{-2} , les surpotentiels anodique et cathodique sont respectivement de $0,05 \text{ V}$ et de $-0,10 \text{ V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $0,10 \text{ V}$. Sachant que le rendement faradique est de $0,95$, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour raffiner 1 kg de cuivre.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 5 : accumulateur au plomb (CCINP 2014)

◆ Diagramme E-pH du plomb à 300 K

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-après (figure 2) sont les suivantes :

Pb(s) , PbO(s) , $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$, $\text{PbO}_3^{2-}(\text{aq})$.

Conventions de tracé du diagramme E-pH :

La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces.

En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

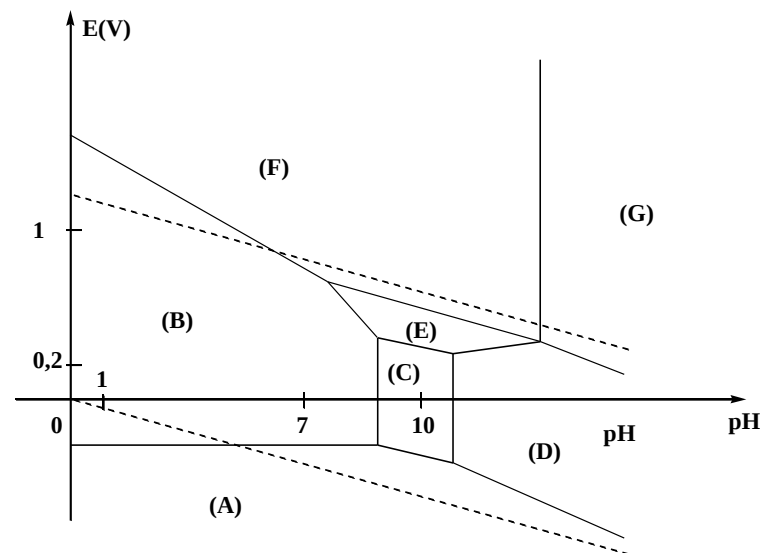
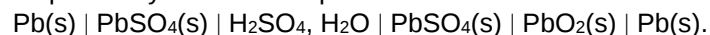


Figure 2 : diagramme E-pH du plomb

1. Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
2. Quels sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du plomb ?
3. Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.
4. Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}(\text{s})$.
5. Ecrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7, contenue dans une canalisation au plomb.

♦ **Etude du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb**

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. On assimile néanmoins, pour les solutés de cette solution, l'activité du soluté notée a au rapport c/c° , c concentration molaire en soluté et c° concentration molaire standard.

Le plomb $\text{Pb}(\text{s})$ sert de conducteur métallique à l'électrode de droite.

6. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?
7. Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.
8. Identifier la cathode et l'anode. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.
9. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.
10. Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge.

11. Ecrire les équations des réactions responsables de l'auto-décharge de l'accumulateur à l'anode en tenant compte des espèces prépondérantes. L'une de ces réactions présente-t-elle un danger ? Si oui, justifier.

La courbe intensité-potentiel représente l'intensité surfacique J ou densité de courant, mesurée par unité de surface (en A/m^2) de l'électrode de plomb, en fonction du potentiel E (en V) imposé à cette même électrode.

L'électrode en plomb plonge dans une solution aqueuse désaérée (sans dioxygène dissous) d'acide sulfurique de $\text{pH} \approx 0$ et de température fixée à 300 K.

Par convention, l'intensité surfacique anodique est comptée positivement, l'intensité surfacique cathodique négativement.

Les ions sulfate SO_4^{2-} ne sont pas électro-actifs.

12. Ecrire les équations des réactions électrochimiques correspondant aux parties (ab) et (cd) de la courbe intensité-potentiel.

13. Expliquer succinctement pourquoi la densité de courant J est quasi-nulle sur les parties de courbe (bc) et (ef). Nommer, pour cette dernière, le phénomène à l'origine d'une intensité quasi-nulle.

14. Expliquer simplement la décroissance observée pour la partie de courbe (de). Ecrire l'équation de la réaction électrochimique correspondante.

15. Ecrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la partie de courbe observée au-delà du point f.

16. Pourquoi est-il nécessaire de ne pas dépasser une tension limite lors de la charge de l'accumulateur si celui-ci est scellé ?

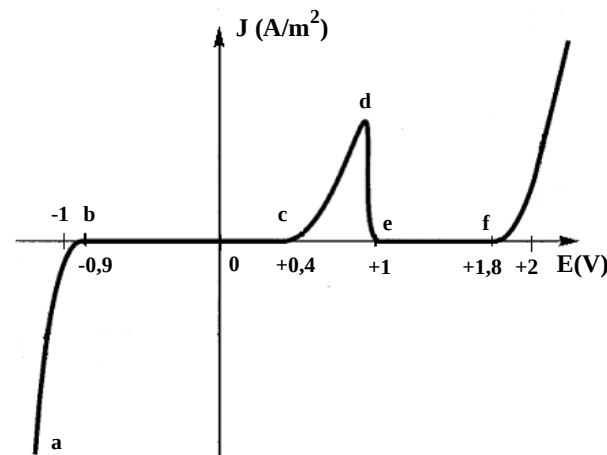


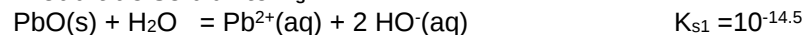
Figure 3 : courbe intensité-potentiel sur une électrode de plomb

Données :

Potentils standard redox en volt :

Couple redox	PbSO ₄ /Pb	Pb ²⁺ /Pb	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ /PbSO ₄
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

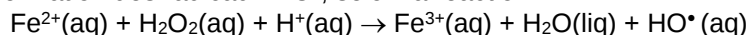
Produit de solubilité K_s :



Exercice n°6 : destruction de polluants organiques dissous dans l'eau par un procédé d'oxydation avancée (poa) (Agreg interne)

Fenton a découvert en 1894 les propriétés oxydantes du mélange [H₂O₂ + Fe²⁺], appelé depuis « réactif de Fenton ».

En milieu acide (pH<3), la réaction rapide de H₂O₂ avec les ions Fe²⁺ conduit à la formation des radicaux HO•, selon la réaction :

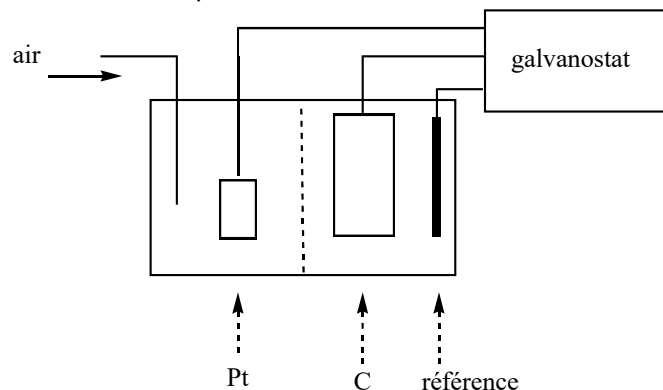


Production des radicaux HO• par le procédé électro-Fenton

Ce procédé consiste à produire in situ et de manière catalytique le réactif de Fenton, à partir de dioxygène dissous et d'ions fer (III).

Dispositif expérimental

On peut schématiser le dispositif comme suit :



La cellule d'électrolyse contient une solution aqueuse contenant les polluants organiques dissous.

Cette solution contient de l'acide sulfurique, du sulfate de fer (III) et du sulfate de sodium.

On utilise ici un montage comparable au « montage à trois électrodes » couramment employé pour réaliser des tracés de courbes $i = f(V)$, afin de pouvoir fixer le potentiel de l'électrode de carbone.

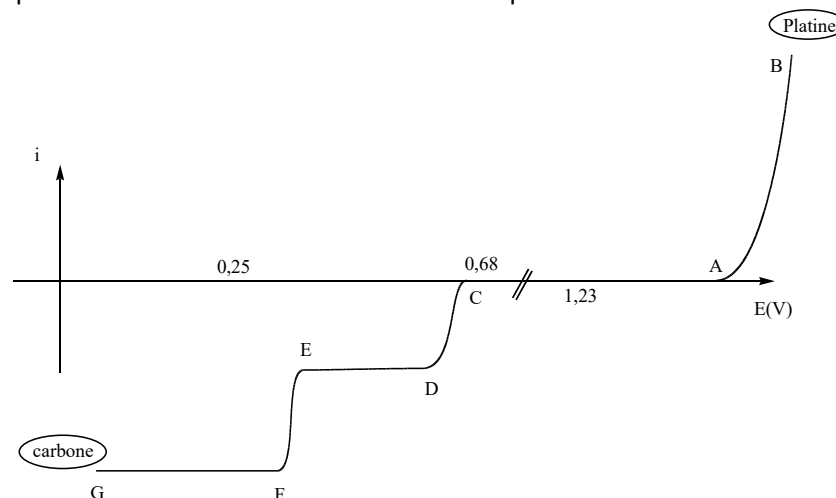
1. Schématiser complètement ce montage à trois électrodes en faisant figurer notamment les deux multimètres et leur fonction.

2. Justifier la nécessité de l'utilisation d'une électrode auxiliaire (ou contre-électrode).

3. Citer deux électrodes de référence couramment employées dans les séances de travaux pratiques. Expliquer, en s'appuyant sur la constitution de l'une d'entre elles, en quoi elle peut servir de référence.

Les réactions aux électrodes

Le dispositif expérimental a été donné ci-dessus. On s'appuie sur le tracé qualitatif ci-dessous des courbes intensité-potentiel.



Le couple (O₂/H₂O₂) de potentiel standard 0,69 V est un couple lent sur carbone.

On considèrera que les ions du fer sont entièrement complexés par les ions sulfate. Le couple des ions du fer est un couple rapide.

4. Déterminer l'expression du potentiel standard E° du couple ([FeSO₄]⁺(aq)/FeSO₄(aq)) en fonction de E°(Fe³⁺(aq)/Fe²⁺(aq)) et des constantes de formation β₁ et β₂ des complexes mis en jeu. Application numérique : calculer E°.

6. Donner l'équation de la réaction électrochimique anodique (portion AB).

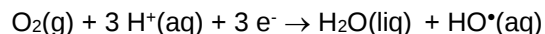
7. Donner l'équation de la réaction électrochimique relative à la portion CE.

8. Donner les équations des réactions électrochimiques relatives à la portion EG.

Bilan de l'électrolyse

9. On impose à la cathode un potentiel de 0,25 V. Indiquer la (les) réaction(s) de réduction observée(s). Comment déterminer graphiquement la tension minimale à appliquer pour cette électrolyse?

10. En déduire que la réaction globale à la cathode s'écrit :



11. Ecrire alors l'équation donnant le bilan global d'électrolyse.

12. Quel est l'intérêt de produire les radicaux HO^* ? Commenter ce procédé en termes environnementaux.

Potentiels standard à 298 K et pH = 0 :

Couple	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{HO}^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
E° (V)	1,77	1,23	0,69	2,34	0,77

Constantes de stabilité de complexes à 298 K :

$$\log \beta_A([\text{FeSO}_4]) = 2,5$$

$$\log \beta_B([\text{FeSO}_4]^+) = 4,0$$

Constantes d'acidité à 298 K :

H_2SO_4 : première acidité forte puis $\text{pK}_{a2} = 2,0$

Exercice 7 : Étude du titrage des ions Sn(II) par le diiode, suivi par potentiométrie

Potentiels redox standard en V à 25°C :

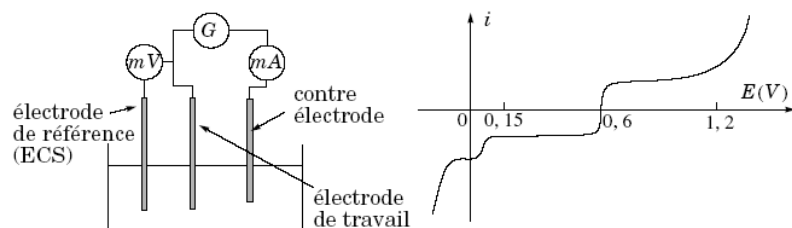
H^+/H_2 : 0 ; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: 0,15 (en milieu HCl) ; $\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$: 0,62 ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,23 V ;

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 $\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-$ sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.

Les couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surpotentiels en valeur absolue : 0,1 V).

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



Le montage ci-dessus permet le relevé de courbes intensité-potentiel 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.

a) Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes i-E correspondantes.

b) 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.

c) 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).

d) 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_{eq} : le volume versé à l'équivalence.

On pose : $x = V/V_{\text{eq}}$.

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 8 : cinétique d'oxydation du fer

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

En solution agitée, l'équation de la courbe intensité-potentiel 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 le surpotentiel (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-potentiel 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 $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ valent respectivement $E_{\text{eq}} = -0,50 \text{ V}$ et $E_{\text{eq}}' = 0,00 \text{ V}$.

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 $\text{H}_2(\text{g})$.

a. Ecrire les demi-équations redox 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-potentiel des deux réactions électrochimiques considérées peuvent être représentées par les équations de Tafel :

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

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

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

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.