

Exercice 0 :

1) Les branches anodiques, donc d'oxydation doivent avoir le courant qui augmente quand le potentiel augmente (la solution devient plus oxydante). A l'inverse, plus le potentiel diminue, plus la solution devient réductrice, donc plus le courant cathodique doit être grand en valeur absolue (car $i_c < 0$, par convention).

En résumé **les branches anodique et cathodique doivent être croissantes !**

Donc les courbes a), c) et e) sont fausses.

2) Seule la courbe d) présente un surpotentiel à vide : donc **le couple d) est un couple lent en cathode.**

3) puisque les concentrations sont égales à 1 mol/L $E_N = E^\circ$

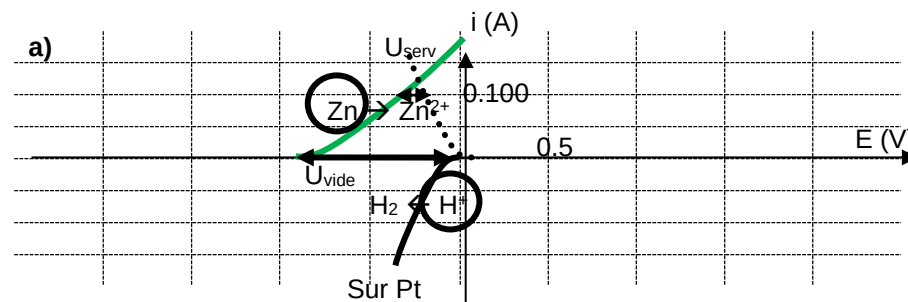
Il y a courant de **saturation** si le **phénomène de diffusion devient limitant par rapport au transfert électronique**. Ceci n'est possible qu'avec un **réactif qui soit un soluté non lié au solvant**.

Courbe	b	d	f
$E_N = E^\circ$	-1.2	2.1	0.8
couple	Mn^{2+}/Mn	$HMnO_4^-/MnO_2$	Ag^+/Ag
branche	Cathodique $\Leftrightarrow$ réduction	Cathodique $\Leftrightarrow$ réduction	Anodique $\Leftrightarrow$ oxydation
Demi équation	$Mn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mn$	$HMnO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	$Ag \rightarrow Ag^+ + 1 e^-$
réactif	Mn^{2+}	$HMnO_4^-$	Ag
phase	Soluté (non lié au solvant)	Soluté (non lié au solvant)	Solide : électrode
saturation	oui	oui	NON

Exercice 1 :

On fait toujours la réaction entre :

- L'oxydant le plus fort : en bas à droite
- Le réducteur le plus fort en haut à gauche



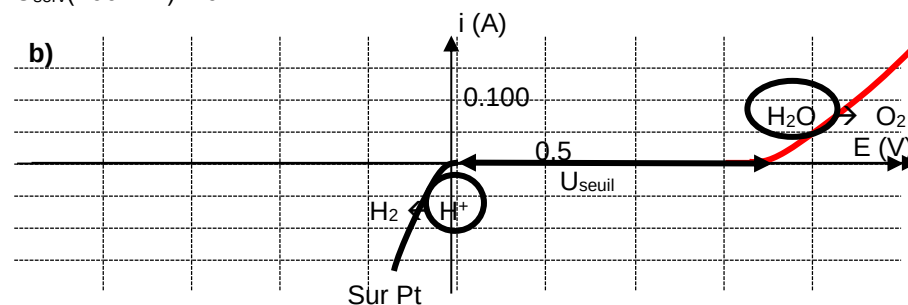
On a un oxydant dont la courbe est à gauche de celle du réducteur

⇒ pile

Réaction de fonctionnement : $Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

$U_{vide} \approx 0.9 V$

$U_{serv}(100 mA) \approx 0.1 V$

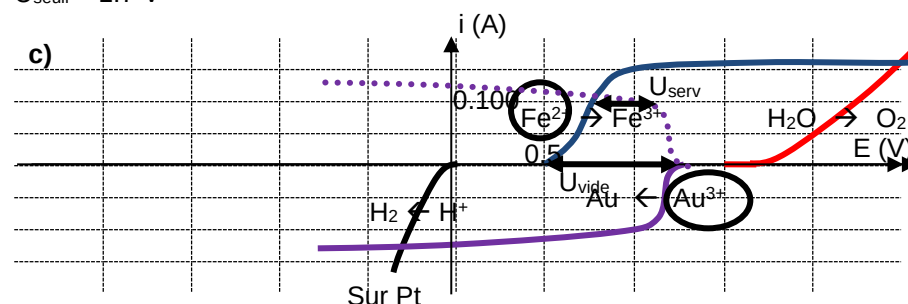


On a un oxydant (passable) dont la courbe est à droite de celle du réducteur

⇒ Électrolyse

Réaction de fonctionnement : $2 H_2O \rightarrow O_2 + 2 H_2$

$U_{seuil} \approx 1.7 V$



On a un oxydant dont la courbe est à gauche de celle du réducteur

⇒ pile

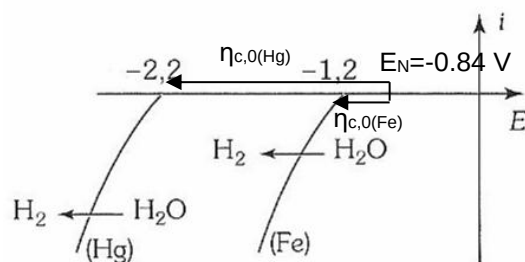
Réaction de fonctionnement : $3 \text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} \rightarrow 3 \text{Fe}^{3+} + \text{Au}$

$U_{\text{vide}} \approx 0.7 \text{ V}$

$U_{\text{serv}}(100 \text{ mA}) \approx 0.3 \text{ V}$

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.



$$E_N = -0.06 \times \text{pH} = -0.06 \times 14 = -0.84 \text{ V}$$

$$\eta_{c(\text{Fe})} = -1.2 - (-0.84) = -0.36 \text{ V}$$

$$\eta_{c(\text{Hg})} = -2.2 - (-0.84) = -1.36 \text{ V}$$

Exercice 3 : préparation du manganèse

a) calculons les potentiels de NERNST des 3 couples pour pH=5 et $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$

$$E_N(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.06 \text{pH} = -0.30 \text{ V}$$

$$E_N(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.06 \text{pH} = 0.93 \text{ V}$$

$$E_N(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.17 + 0.03 \times 1 = -1.20 \text{ V}$$



La réaction la plus simple (que ce soit une pile ou une électrolyse) est celle entre :

- L'oxydant le plus fort : en bas à droite
- Le réducteur le plus fort en haut à gauche

Donc ici c'est l'électrolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

$$U_{\text{min}} = 0.93 - (-0.30) = 1.23 \text{ V}$$

b) Il est possible de faire l'électrolyse de Mn^{2+} uniquement si la branche cathodique de réduction de l'eau passe derrière celle de Mn^{2+}/Mn . Sinon Mn^{2+} restera une espèce électroinactive.

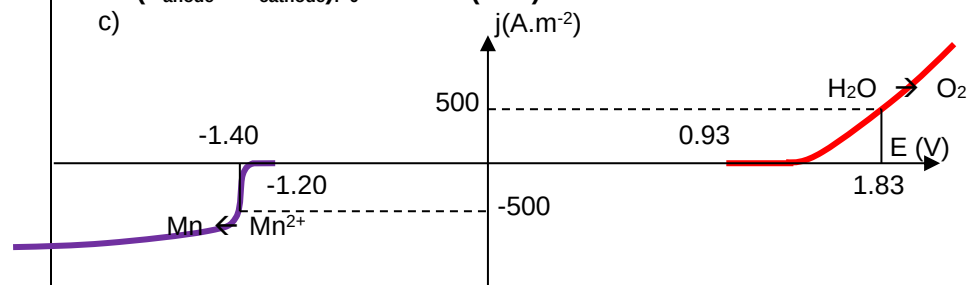
Il faut donc que $\eta_{c,0}(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) < -1.20 - (-0.30) = -0.90 \text{ V}$

••••• : η_c est négative.

Dans ces conditions, on a $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2$

$$\text{et } (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{i=0} = 0.93 - (1.20) = 2.13 \text{ V}$$

c)



$$d) U_{\text{fonc}} = E_N(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \eta_a - E_N(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) - \eta_c + ri$$

$$U_{\text{fonc}} = 0.83 + 0.80 - 1.20 - (-0.20) + 1.25 = 4.48 \text{ V} = U_{\text{fonc}}$$

$$e) i = 2F \frac{d\xi}{dt} = \frac{2F}{M(\text{Mn})} \frac{dm(\text{Mn})}{dt} \Rightarrow m(\text{Mn}) = \frac{itM(\text{Mn})}{2F}$$

$$\text{Loi de Faraday } m(\text{Mn}) = \frac{35 \cdot 10^3 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 54.9}{2 \cdot 96500} = 8.60 \frac{10^5 \text{ g}}{\text{j}} = 860 \text{ kg/j}$$

f) L'autre réduction possible est celle de l'eau : $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$

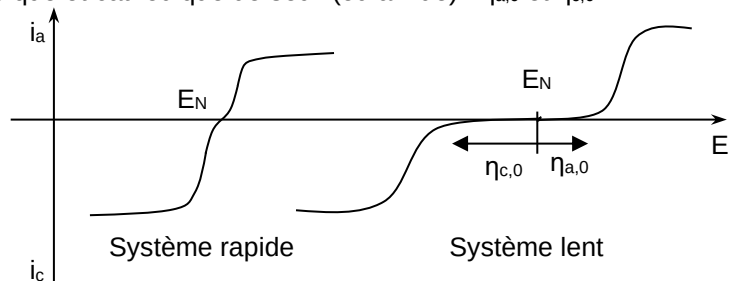
$$g) \rho = \frac{m_{\text{réellement produite}}}{m_{\text{espérée}}} = \frac{530}{860} = 61.6\%$$

$$h) E = \frac{U I_{\text{réel}} t}{m(\text{Mn})} = \frac{U I_{\text{théo}} t}{\rho m(\text{Mn})} = \frac{U 2F}{\rho M(\text{Mn})} = \frac{4.48 \times 2 \times 96500}{0.616 \times 54.9 \cdot 10^{-3}} = 2.56 \cdot 10^7 \text{ W.s.kg}^{-1}$$

$$\text{Soit } E = \frac{2.56 \cdot 10^7}{3600 \cdot 10^3} = 7.10 \text{ kW.h.kg}^{-1}$$

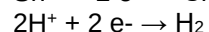
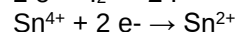
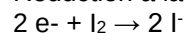
Exercice 7 : Centrale PC 2003

1)a) Un système rapide est un système dont l'oxydation et la réduction est rapide dès qu'on s'écarte du potentiel de NERNST. A l'inverse un système est lent, si l'oxydation et la réduction sont bloquées cinétiquement sur une gamme de potentiel. Cette gamme est donnée par les surpotentiels anodique et cathodique de seuil (ou à vide) : $\eta_{a,0}$ et $\eta_{c,0}$.

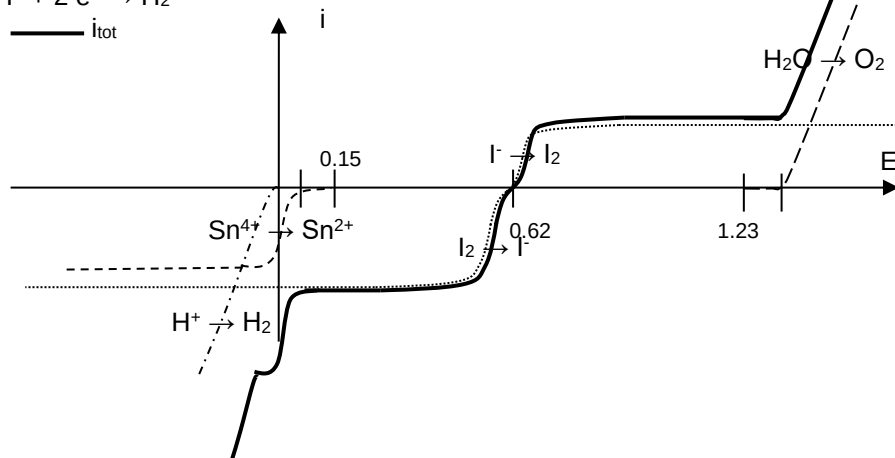
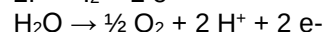
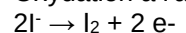


b) La solution contient : H^+ , I^- , I_2 , Sn^{4+} et H_2O

Réduction à la cathode



Oxydation à l'anode

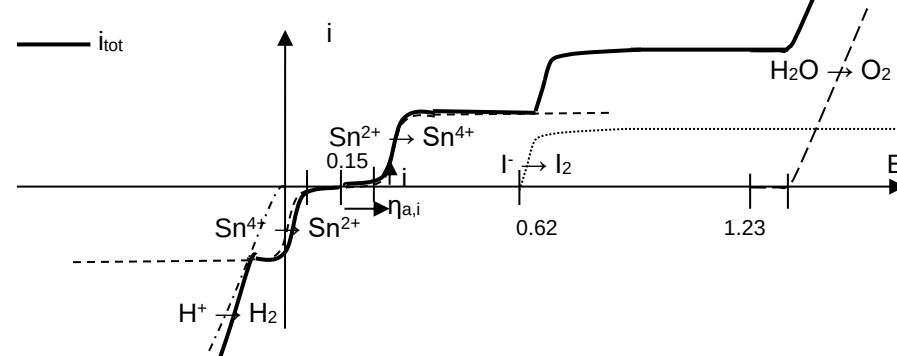
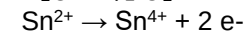
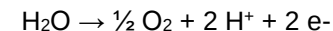
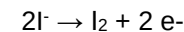
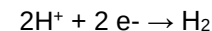
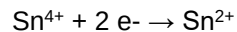


i_{tot} est donc la somme des 3 courbes cathodiques et des 2 courbes anodiques représentées en trait non pleins.

b) La solution contient : H^+ , I^- , Sn^{2+} , Sn^{4+} et H_2O

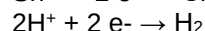
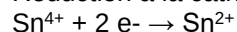
Réduction à la cathode

Oxydation à l'anode

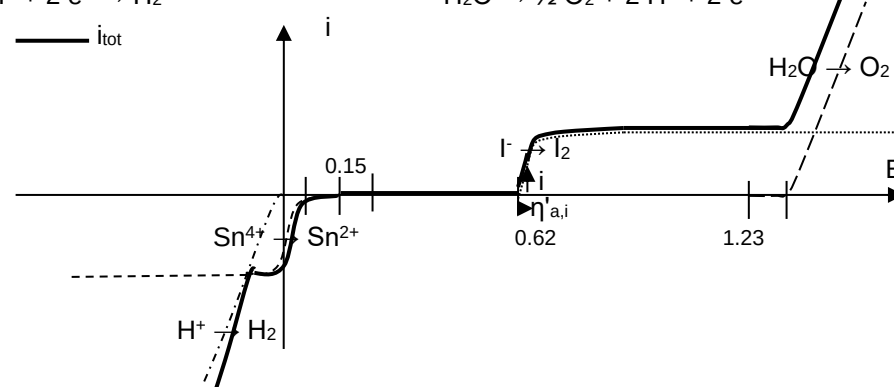
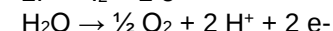
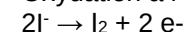


c) La solution contient : H^+ , I^- , Sn^{4+} et H_2O

Réduction à la cathode



Oxydation à l'anode



2) a) Réaction de dosage

	Sn^{2+}	+	I_2	$\rightarrow$	Sn^{4+}	+	$2I^-$
EI	C_0V_0		CV		0		0
EF _{av}	$C_0V_0 - CV$		ε		CV		2 CV
eq	$=C_0V_0(1-x)$				$=xC_0V_0$		$=2xC_0V_0$

E_{eq}	ε		ε		$CV_{eq}=C_0V_0$		$2C_0V_0$
E_{ap} $_{eq}$	ε		$CV - C_0V_0$ $=C_0V_0(x-1)$		C_0V_0		$2C_0V_0$

$\forall V$, la solution contient I^- , I_2 , Sn^{4+} et Sn^{2+} , certaines espèces seront en quantité epsilon selon que l'on se trouve avant ou après l'équivalence.

A l'équilibre, on a égalité des potentiels, donc $E_{sol}=E(I_2/I^-)=E(Sn^{4+}/Sn^{2+})$

- $\forall x < 1$: avant l'équivalence, on choisit $E=E(Sn^{4+}/Sn^{2+})$ (car on n'a pas envie de calculer $\varepsilon...$)

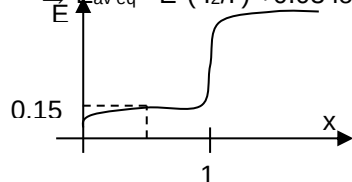
$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) + 0.03 \log(x/(1-x))$$

Pour $x=0.5$, on trouve $E = E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15V$

- $\forall x > 1$, après l'équivalence, on choisit $E=E(I_2/I^-)$ (car on n'a toujours pas envie de calculer $\varepsilon...$)

$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(I_2/I^-) + 0.03 \log(C_0V_0(x-1)V_{tot}/(2C_0V_0)^2) \text{ et } V_{tot}=V_0+V=V_0+xV_{eq}$$

$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(I_2/I^-) + 0.03 \log((x-1)(V_0+xV_{eq})/(4C_0V_0))$$



b) Avant l'équivalence, la solution contient principalement Sn^{2+} , Sn^{4+} , I^- , H^+ et H_2O . On est donc dans le cas c). Or on voit que pour $i=0$, le potentiel est mal défini puisque le couple Sn^{4+}/Sn^{2+} est lent, le potentiel oscille donc entre +0.05 et +0.25V : il n'est pas stable.

Après l'équivalence, il reste Sn^{4+} , I^- , I_2 , H^+ et H_2O . On est dans le cas a). Le potentiel à courant nul est bien défini comme $E_N(I_2/I^-)$ qui est rapide.

A l'équivalence, il reste Sn^{4+} , I^- , H^+ , H_2O . On est dans le cas c). Le potentiel à courant nul est TRES instable puisqu'il oscille entre 0.05V et 0.62V.

3) Si on impose un léger courant anodique, alors le potentiel de l'anode est parfaitement défini (cf. courbe b) et c)).

$$Av eq, E_{sol}=E_N(Sn^{4+}/Sn^{2+})+\eta_{a,i}$$

$$A l'équivalence et après $E_{sol}=E_N(I_2/I^-)+\eta'_{a,i} \approx E_N(I_2/I^-)$$$

par les coordonnées du point d'intersection des droites.

On trouve $\log i = -3.68$, cad $i_{corr} = 2.1 \cdot 10^{-4} A$ et $E_{corr} = -0.25V$.

c. Le potentiel d'équilibre correspond à la frontière entre le domaine d'existence de $Fe(s)$ et le domaine de prédominance de Fe^{2+} . Le fer est

protégé s'il est maintenu dans son domaine d'existence, cad son domaine d'immunité : il faut que $E < E_{eq}$. La protection cathodique du fer est assurée lorsque le fer est thermodynamiquement stable dans le milieu considéré, son rôle est alors celui de cathode siège de la réduction. Il n'est donc pas oxydé.

On veut $E_{sol} < E_{eq}$, or $E'=E_{sol}=E'_{eq} + \alpha'_c + \beta'_c \log(|i|) < E_{eq}$

Soit $\log|i| > -2$, soit $|i| > 10^{-2} A$.

4. On peut utiliser une anode sacrificielle ou relier la pièce à protéger au pôle négatif d'un générateur afin qu'elle se comporte en cathode.