

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 $E_N = E^\circ$

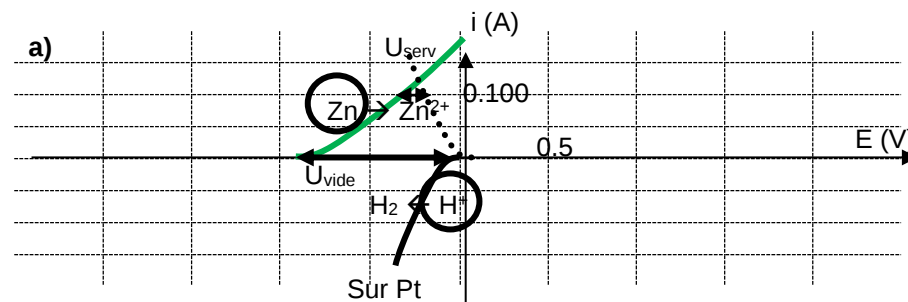
Il y a courant de **saturation** si le **phénomène de diffusion devient limitant par rapport au transfert électronique**. Ceci n'est possible qu'avec un **réactif qui soit un soluté non lié au solvant**.

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	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	$HMnO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	$Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-$
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



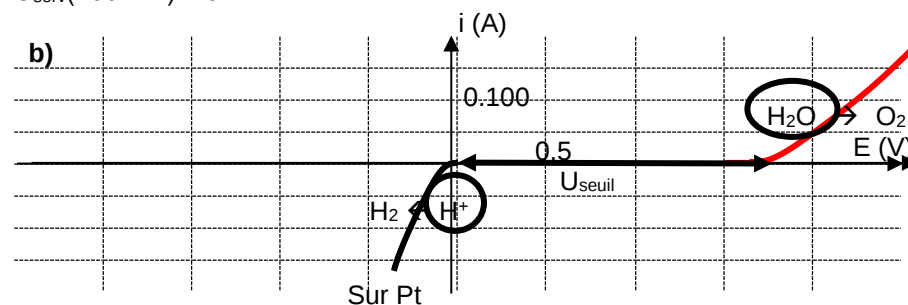
On a un oxydant dont la courbe est à gauche de celle du réducteur

⇒ pile

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

$U_{vide} \approx 0.9 V$

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

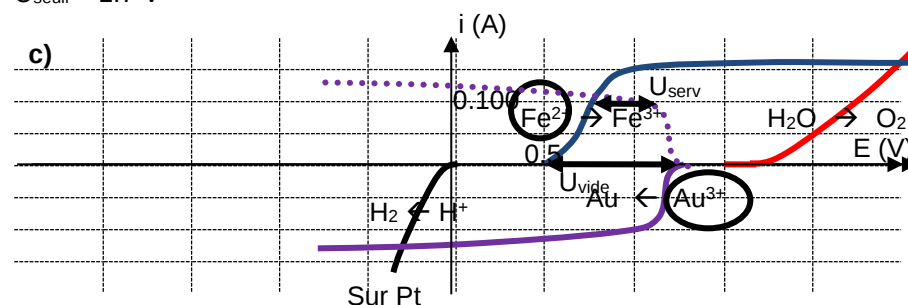


On a un oxydant (passable) dont la courbe est à droite de celle du réducteur

⇒ Électrolyse

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

$U_{seuil} \approx 1.7 V$



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

⇒ pile

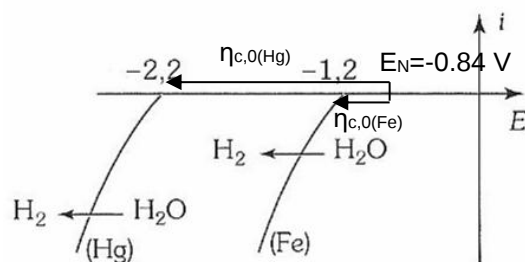
Réaction de fonctionnement : $3 \text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} \rightarrow 3 \text{Fe}^{3+} + \text{Au}$

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

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

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.

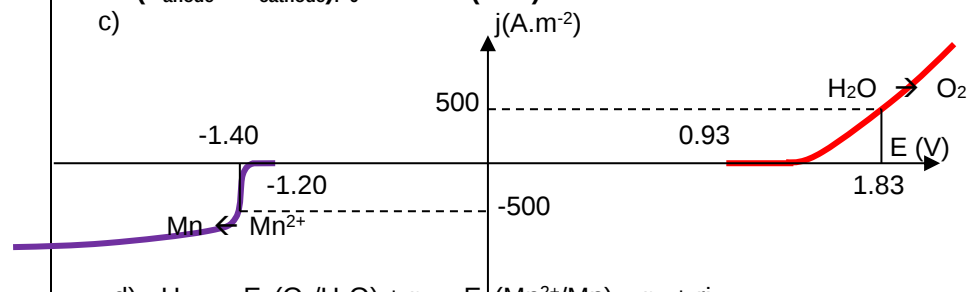
Il faut donc que $\eta_{c,0}(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) < -1.20 - (-0.30) = -0.90 \text{ V}$

••••• : 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)



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

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

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

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

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

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

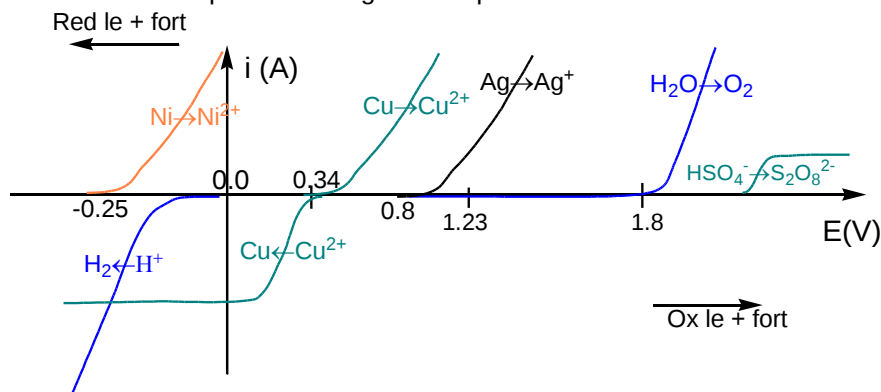
$$h) E = \frac{U I_{\text{réel}} t}{m(\text{Mn})} = \frac{U I_{\text{théo}} t}{\rho m(\text{Mn})} = \frac{U 2F}{\rho M(\text{Mn})} = \frac{4.48 \times 2 \times 96500}{0.616 \times 54.9 \cdot 10^{-3}} = 2.56 \cdot 10^7 \text{ W.s.kg}^{-1}$$

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

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

1.a) A la cathode :	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = 0.34 \text{ V}$
	$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^\circ = 0.00 \text{ V}$
A l'anode :	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = 0.34 \text{ V}$
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = -0.25 \text{ V}$
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{e}^-$	$E^\circ = 0.80 \text{ V}$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 1.23 \text{ V}$
	$2\text{HSO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^\circ > 2 \text{ V}$

1.b) En première approximation on considère que les potentiels de Nernst des différentes espèces sont égaux aux potentiels standard.



2-3) D'une part Ni est le réducteur le plus fort, il réagit quantitativement avec Cu^{2+} , ceci spontanément (sans électrolyse). D'autre part, l'électrolyse la plus facile correspond à l'électrolyse de l'ox le plus fort avec le ou les red le plus forts : c'est donc l'oxydation de Ni et Cu et la réduction de Cu^{2+} . Ces couples étant certainement rapide, il suffit donc d'imposer une ddp > 0V.

2 réactions globales ont alors lieu :

(1) $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$ (réaction favorisée thermodynamiquement)

Et (2) $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ (réaction provoquée par l'électrolyse)

D'après (2) la quantité de Cu^{2+} reste constante dans la solution, d'après (1) elle va diminuer et la quantité de Cu augmente. Par contre Ag ne réagit ni spontanément, ni par électrolyse tant que $V_A < 0.8\text{V}$.

Donc à la cathode $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

à l'anode : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ et $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

L'anode, constituée du cuivre impur, se désagrège en Ni^{2+} et Cu^{2+} , l'argent restant solide va former un dépôt au fond du becher. Le Cu^{2+} ainsi formé va être réduit sur la cathode sous forme de Cu. Au bilan le Cu formé sur la cathode va donc être pur.

4) $U = (E_A - E_C) + r_i = (E_{N,A} + \eta_{A,0} - E_{N,C} - \eta_{C,0}) + r_i = 0 + 0.05 - (-0.10) + 0.10 = 0.25\text{V}$

Or $E = U_{\text{réel}} / \Delta t$

Déterminons $I_{\text{réel}}$ grâce au rendement faradique $\rho_F = I_{\text{théo}} / I_{\text{réel}}$

$I_{\text{théo}} = 2Fdn_{\text{Cu}}/dt$, soit $I_{\text{théo}}\Delta t = 2F\Delta n_{\text{Cu}} = 2F\Delta m_{\text{Cu}}/M_{\text{Cu}}$.

D'où $I_{\text{réel}}\Delta t = 2F\Delta m_{\text{Cu}}/(M_{\text{Cu}}\rho_F)$

D'où $E/\Delta m_{\text{Cu}} = 2FU/(M_{\text{Cu}}\rho_F) = (2 \times 96.5 \times 10^3 \times 0.25)/(63.5 \times 10^{-3} \times 0.96) = 7.92 \times 10^5 \text{ J}$

Or $1 \text{ kWatt.h} = 1 \times 10^3 \times 3600 = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$

D'où $E/\Delta m_{\text{Cu}} = 0.22 \text{ kWh.kg}^{-1}$.

Exercice 5 :

1. Domaines :

Espèce	Pb	PbO	PbO ₂	Pb ₃ O ₄	Pb ²⁺	HPbO ₂ ⁻	PbO ₃ ²⁻
no	0	+II	+IV	+8/3	+II	+II	+IV
domaine	A	C	F	E	B	D	G

Couples A/B

$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO} + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$: acide; PbO : base

$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPbO}_2^- + \text{H}^+ \Rightarrow \text{PbO}$: acide; HPbO_2^- : base

$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{PbO}_2$: acide; PbO_3^{2-} : base

no	Acide	base
+IV	PbO ₂ (F)	PbO ₃ ²⁻ (G)
+8/3	Pb ₃ O ₄ (E)	
+II	Pb ²⁺ (B)	HPbO ₂ ⁻ (D)
0	Pb (A)	

2. Immunité : (A) Corrosion : (B), (D), (G) Passivation : (C), (E), (F)

3. Frontière PbO₂(s)/Pb²⁺ : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

D'après la relation de Nernst, pente = $-\frac{0.06}{2} \times 4 = -0.12 \text{ V/pH}$

☛☛☛ si pas d'unité, pas de point d'AN !

4. Début de précipitation de PbO(s) :

$\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) \quad K_{s_1} = 10^{-14,5}$

$Q_{r1} \geq K_{s1} \rightarrow [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \geq K_{s1} \Rightarrow \text{pH}_1 \geq 8,75$

Fin de précipitation de PbO(s) : $\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HPbO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$Q_{r2} \leq K_{s2} \rightarrow [\text{HPbO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] \leq K_{s2} \Rightarrow \text{pH}_2 = 11,0$

5. A pH = 7 : domaines de Pb(s) et O₂ **disjoints** : réaction favorable, forme PbO₂(s) (car Pb²⁺ et O₂ ont des domaines disjoints)

Bilan : $\text{Pb}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq}) = \text{PbO}_2(\text{s})$

6. H₂SO₄ car :

- permet la conduction électrique par voie ionique au sein de l'accumulateur, ce qui diminue la résistance de la cellule.

- permet que Pb²⁺(aq) soit la forme stable du plomb(II).

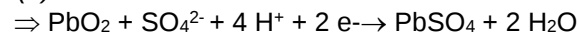
7. La solubilité de PbSO₄(s) est **plus grande** dans l'eau que dans une solution d'acide sulfurique concentrée, l'effet d'ion commun diminuant la solubilité, car cette solution contient déjà des ions sulfate SO₄²⁻.

EI : $\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ dans l'eau pure $K_i = Q_i = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

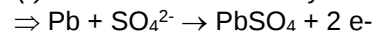
On ajoute des SO_4^{2-} par le biais de $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \Delta rG_F = RT \ln Q_F / K_F = RT \ln Q_F / Q_I$, or $Q_F > Q_I$ (car $[\text{SO}_4^{2-}]_I < [\text{SO}_4^{2-}]_F$) $\Rightarrow \Delta rG_F > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect $\Rightarrow$ la solubilité diminue.

8. En première approximation, les potentiels d'électrode sont supposés proches des potentiels standard des couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb : $E(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) > E(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$

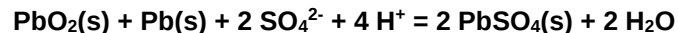
Pôle (+) $\Rightarrow$ consommation d' $e^- \Rightarrow$ réduction $\Rightarrow$ cathode



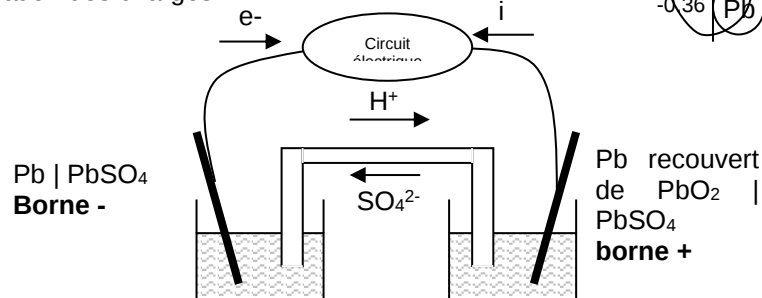
Pôle (-) = formation d' $e^- \Rightarrow$ oxydation $\Rightarrow$ anode



Réaction de fonctionnement :



9. Circulation des charges :



A droite : il y a consommation de $\text{H}^+ \Rightarrow$ les H^+ vont migrer de la gauche vers la droite

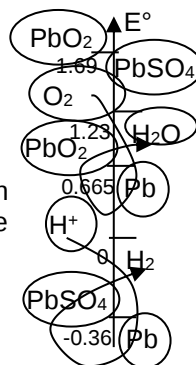
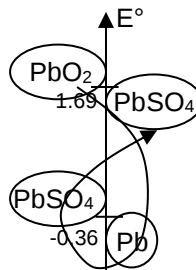
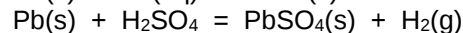
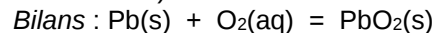
●●●●● : porteurs de charges :

- e^- dans le circuit électrique
- ions en solution en dans le pont salin

10. F.e.m standard : $e^\circ = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = 2,05 \text{ V}$

Une batterie de voiture est une association série de plusieurs (six) accumulateurs.

11. En milieu acide, le plomb est attaqué à $\text{pH} = 0$, aussi bien par l'eau (couple H^+/H_2) que par le dioxygène (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).



La 2ième réaction provoque un risque d'explosion par augmentation de pression dans le compartiment anodique

Rmq : on trouve $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb})$ à l'aide des E°

12. (ab) : réduction de l'eau : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2(\text{g})$

(cd) : oxydation du plomb : $\text{Pb}(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$

13. (bc) : aucune réaction électrochimique n'a lieu à la surface de l'électrode

(ef) : l'électrode de plomb est recouverte de $\text{PbO}_2(\text{s})$ (passivation) ce qui empêche l'oxydation du plomb

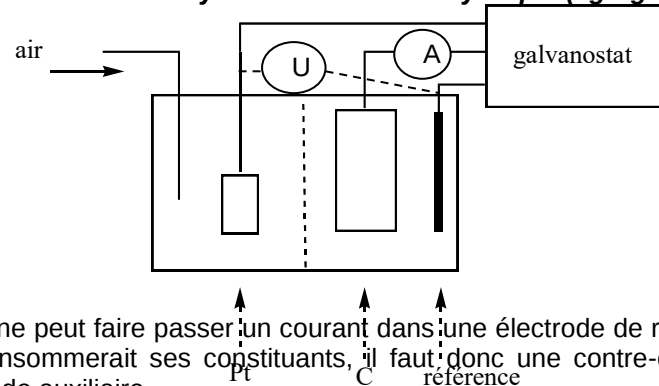
14. (de) : l'électrode de plomb se recouvre d'oxyde de plomb(IV) : $\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$

15. Au-delà de f, il y a oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$

16. Il faut éviter de provoquer l'électrolyse de l'eau ($U > 3 \text{ V}$ environ ici) ce qui formerait des gaz à l'intérieur de la batterie (risque d'explosion).

Exercice n°6 : électrolyse de l'acide chlorhydrique (agreg interne)

1.



2. On ne peut faire passer un courant dans une électrode de référence, ce qui consommerait ses constituants, il faut donc une contre-électrode ou électrode auxiliaire.

3. Electrode au calomel saturé (en KCl) et l'électrode AgCl/Ag saturée (en KCl). Les électrodes de référence sont des électrodes de 2^{ème} espèce : un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant le contre-ion du précipité.

Pour le E_{ref} , cf TD redox-1 ex 5

4.

	ΔrG° ou $\Delta_{1/2}G^\circ$
$[\text{FeSO}_4]^+ + 1 e^- \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$	$-\text{FE}^\circ$
$[\text{FeSO}_4]^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$-\text{RT} \ln 1/\beta_B$
$\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$-\text{FE}^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$	$-\text{RT} \ln \beta_A$

$$\Rightarrow E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log \beta_A - 0.06 \log \beta_B = \mathbf{0.68 \text{ V} = E^\circ}$$

6.7.8.

Référençons toutes les $\frac{1}{2}$ équations possibles : on a H_2O , O_2 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$, H^+ (SO_4^{2-} est électroinactif)

	E	Rapide lent	Palier de diffusion
A l'anode			
(1) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^-$	$\approx 1.23 \text{ V}$ à pH=0	lent	NON
A la cathode			
(2) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\approx 0.69 \text{ V}$	Lent	OUI
(3) $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\approx 1.23 \text{ V}$ à pH=0	lent	OUI
(4) $[\text{FeSO}_4]^+ + 1 e^- \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$	$\approx 0.68 \text{ V}$	Rapide	OUI
(5) $2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	$\approx 0.0 \text{ V}$ à pH=0	Lent	NON

Sur AB : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^-$

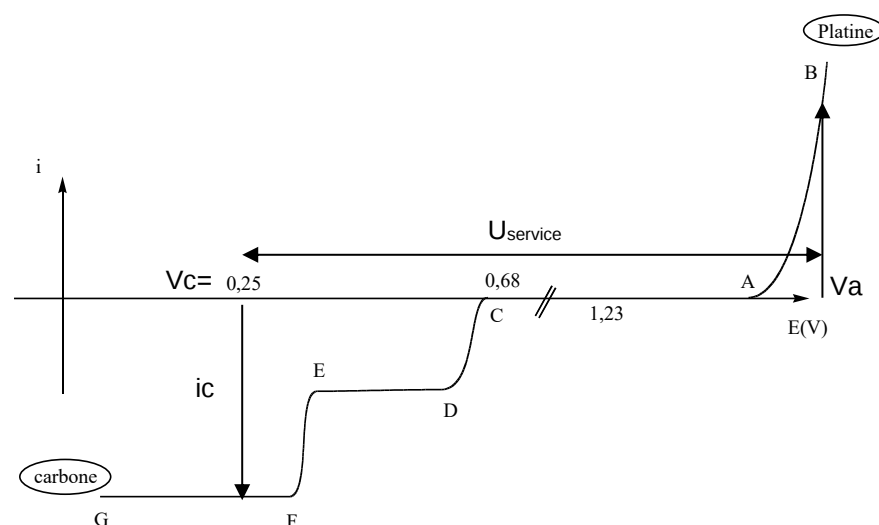
Sur CE : $[\text{FeSO}_4]^+ + 1 e^- \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$

Sur EG : $[\text{FeSO}_4]^+ + 1 e^- \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$ et $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

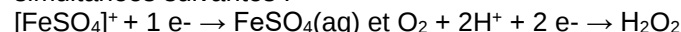
Rmq 1: sur le tronçon EG, il ya 2 réductions simultanément : on additionne les courbes du à (4) et à (2)

Rmq 2: On peut supposer que comme on produit le H_2O_2 in situ, c'est plutôt la réduction de O_2 en H_2O_2 qui aura lieu (2), la $\frac{1}{2}$ réaction (3) sera vraisemblablement plus lente.

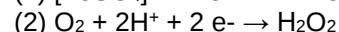
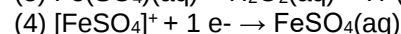
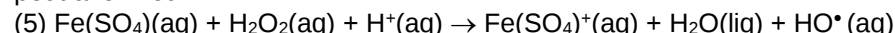
9. On impose $V_C=0.25 \text{ V}$, on impose alors i_c . Or on sait que la conservation de la charge, impose $i_c = -i_a$. On en déduit alors V_a . Et $U_{\min} = V_a - V_c$.



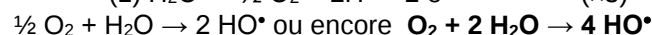
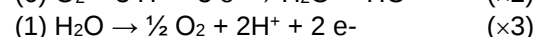
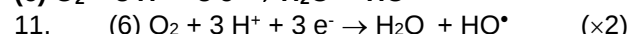
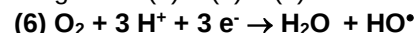
En imposant $V_C=0.25 \text{ V}$, on est sur le segment FG, on a donc les réductions simultanées suivantes :



10. On produit donc du $\text{Fe}(\text{II})$ et H_2O_2 , la réaction de Fenton très rapide peut avoir lieu :



Au global : (5) + (4) + (2)

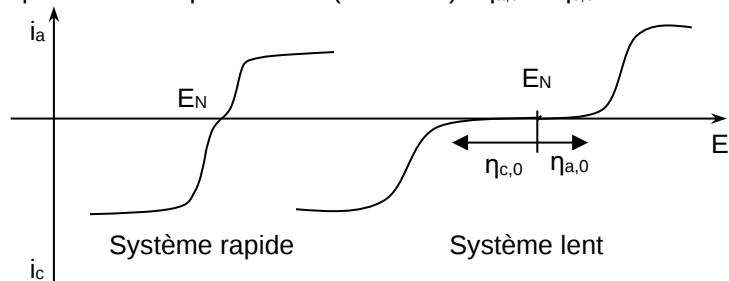


12. Les radicaux $\text{HO}^\bullet$ ont un potentiel standard très élevé, ce sont donc d'excellents oxydant, capables d'oxyder tous les polluants présents dans l'eau. Le procédé forme $\text{HO}^\bullet$ à partir de Fe^{3+} , d'acide, de O_2 de l'air et d'énergie électrique. La génération du réactif $\text{HO}^\bullet$ est non polluante.

Exercice 7 : Centrale PC 2003

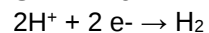
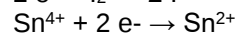
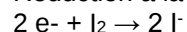
1)a) Un système rapide est un système dont l'oxydation et la réduction est rapide dès qu'on s'écarte du potentiel de NERNST. A l'inverse un système

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 $\eta_{c,0}$.

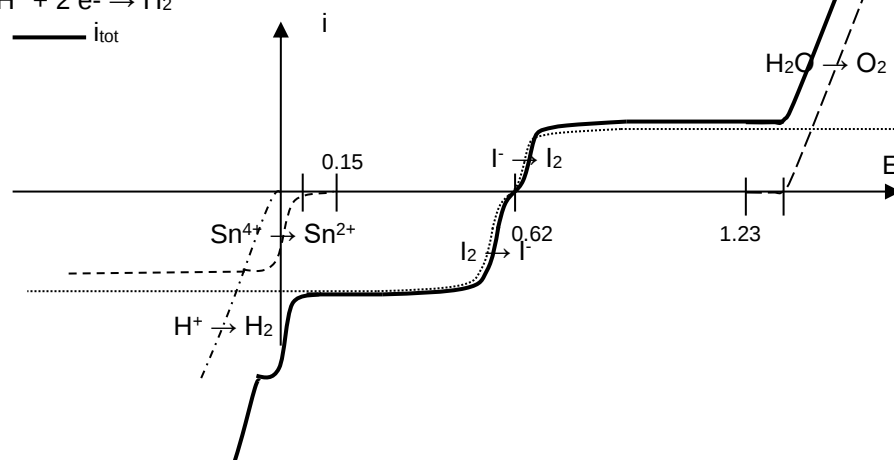
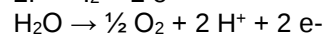
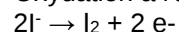


b) La solution contient : H^+ , I^- , I_2 , Sn^{4+} et H_2O

Réduction à la cathode



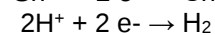
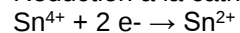
Oxydation à l'anode



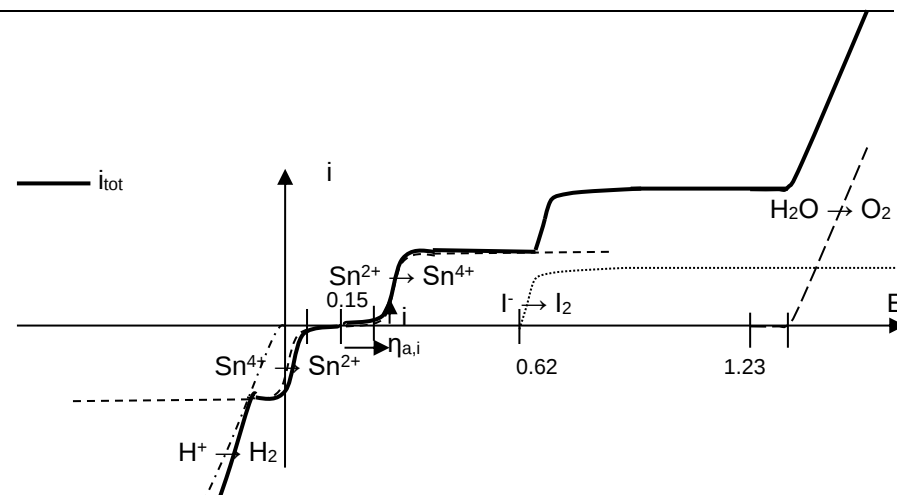
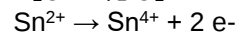
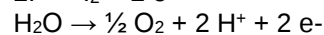
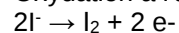
i_{tot} est donc la somme des 3 courbes cathodiques et des 2 courbes anodiques représentées en trait non pleins.

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

Réduction à la cathode

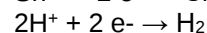
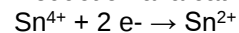


Oxydation à l'anode

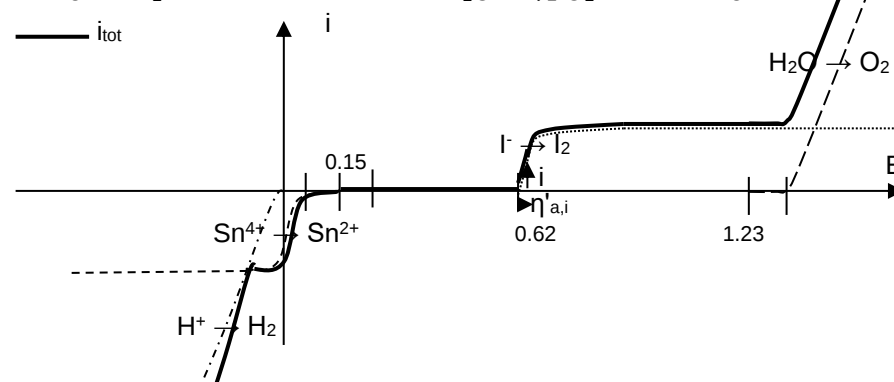
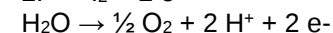
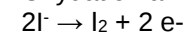


c) La solution contient : H^+ , I^- , Sn^{4+} et H_2O

Réduction à la cathode



Oxydation à l'anode



2) a) Réaction de dosage

	Sn^{2+}	+	I_2	→	Sn^{4+}	+	$2I^-$
EI	C_0V_0		CV		0		0
EF_{av}	$C_0V_0 - CV$		ε		CV		2 CV
eq	$=C_0V_0(1-x)$				$=xC_0V_0$		$=2xC_0V_0$
EF_{eq}	ε		ε		$CV_{eq}=C_0V_0$		$2C_0V_0$
EF_{ap}	ε		$CV - C_0V_0$		C_0V_0		$2C_0V_0$
eq			$=C_0V_0(x-1)$				

∀V, la solution contient I⁻, I₂, Sn⁴⁺ et Sn²⁺, 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(I₂/I⁻)=E(Sn⁴⁺/Sn²⁺)

- ∀x < 1 : avant l'équivalence, on choisit E=E(Sn⁴⁺/Sn²⁺) (car on n'a pas envie de calculer ε...)

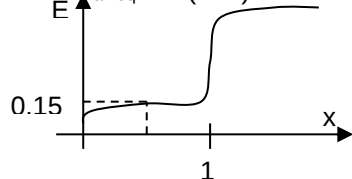
$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0.03 \log(x/(1-x))$$

Pour x=0.5, on trouve E= E°(Sn⁴⁺/Sn²⁺) = 0.15V

- ∀x > 1, après l'équivalence, on choisit E=E(I₂/I⁻) (car on n'a toujours pas envie de calculer ε...)

$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(I_2/I^-) + 0.03 \log(C_0 V_0 (x-1) V_{tot} / (2 C_0 V_0)^2) \text{ et } V_{tot} = V_0 + V = V_0 + x V_{eq}$$

$$\Rightarrow E_{av eq} = E^\circ(I_2/I^-) + 0.03 \log((x-1)(V_0 + x V_{eq}) / (4 C_0 V_0))$$



b) Avant l'équivalence, la solution contient principalement Sn²⁺, Sn⁴⁺, I⁻, H⁺ et H₂O. On est donc dans le cas c). Or on voit que pour i=0, le potentiel est mal défini puisque le couple Sn⁴⁺/Sn²⁺ est lent, le potentiel oscille donc entre +0.05 et +0.25V : il n'est pas stable.

Après l'équivalence, il reste Sn⁴⁺, I⁻, I₂, H⁺ et H₂O. On est dans le cas a). Le potentiel à courant nul est bien défini comme E_N(I₂/I⁻) qui est rapide.

A l'équivalence, il reste Sn⁴⁺, I⁻, H⁺, H₂O. 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(Sn⁴⁺/Sn²⁺)+η_{a,i}

A l'équivalence et après E_{sol}=E_N(I₂/I⁻)+η_{a,i} ≈ E_N(I₂/I⁻)

Exercice 8 : inspiré de CCP PC 1998

1.a. Pour la branche anodique, i_a = i₀ (exp[(2-ε)Fη_a/RT] - exp[-εFη_a/RT]).

Si η_a >> 0, exp[-εFη_a/RT] << exp[(2-ε)Fη_a/RT]

D'où i_a ≈ i₀ exp[(2-ε)Fη_a/RT]

$$\Rightarrow \ln(i_a) = \ln(i_0) + (2-\varepsilon)F\eta_a/RT$$

$$\text{Soit } \eta_a = -\frac{RT}{F(2-\varepsilon)} \ln(i_0) + \frac{RT}{F(2-\varepsilon)} \ln(i_a) = -\frac{RT}{F(2-\varepsilon)} \ln(i_0) + \frac{RT \log(10)}{F(2-\varepsilon)} \log(i_a)$$

D'où α_a + β_a log(i_a)

$$\text{b. Par identification, } \alpha_a = -\frac{RT}{F(2-\varepsilon)} \ln(i_0) \text{ et } \beta_a = \frac{RT \ln(10)}{F(2-\varepsilon)} \ln(i_a) = \frac{0.06}{(2-\varepsilon)} \ln(i_a)$$

Pour T=298K

2.a. Sur les zones cathodiques, on a 2H⁺ + 2 e⁻ → H₂(g).

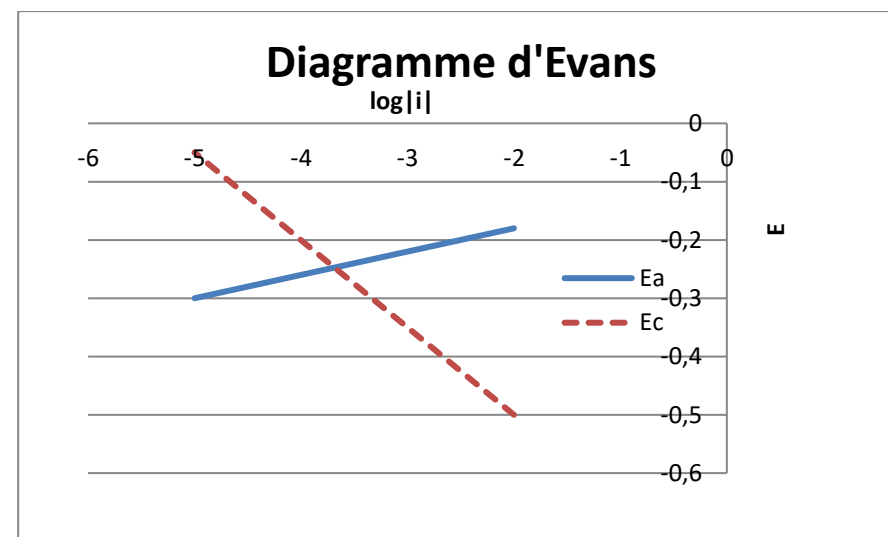
Sur les zones anodiques, on a Fe(s) → Fe²⁺ + 2 e⁻

b. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électrons. Les électrons cédés par le métal lors de son oxydation doivent être aussitôt captés par le réducteur car les électrons ne peuvent passer en solution dans l'eau. Ceci implique que oxydation et réduction doivent se faire à la même vitesse.

Or V_{ox} = i_a/(2FV_{sol}) et V_{red} = |i_c|/(2FV_{sol}) = -i_c/(2FV_{sol}) ⇒ i_a = -i_c.

3.a. ⚡⚡⚡ ne pas oublier le E_{eq}.

$$E_a = E_{eq} + \alpha_a + \beta_a \log(i_a) \text{ et } E_c = E_{eq} + \alpha_c + \beta_c \log(|i_c|)$$



b. On est dans le cas d'une micropile où E_a = E_c = E_{cor} et i_a = -i_c = i_{cor} car l'intensité du courant global qui traverse le conducteur métallique i = i_a + i_c doit être nulle puisque le métal est isolé.

Le potentiel de corrosion et l'intensité du courant de corrosion sont donnés par les coordonnées du point d'intersection des droites.

On trouve log i = -3.68, cad i_{cor} = 2.1 10⁻⁴ A et E_{cor} = -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 $E < E_{\text{eq}}$. 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 $E_{\text{sol}} < E_{\text{eq}}$, or $E' = E_{\text{sol}} = E'_{\text{eq}} + \alpha'_c + \beta'_c \log(|i|) < E_{\text{eq}}$

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

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.