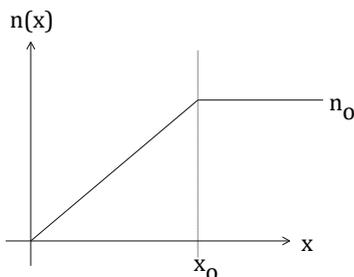


PSI2.Feuille chi04. Correction de quelques exercices.**Ex1)Palier de diffusion. Evaluation de l'épaisseur d'une couche de diffusion.**

Pour simplifier, on suppose la surface de l'électrode plane en $x=0$ et on suppose le problème unidimensionnel. En régime stationnaire, la densité particulaire est n_0 constante assurée par l'agitation mécanique est assurée au-delà de l'épaisseur de la couche de diffusion. Dans la couche de diffusion, $n=n(x)$ suit une loi linéaire (cf cours sur la diffusion de la matière) ; en $x=0$ les molécules d'oxydant sont consommées dès qu'elles arrivent sur l'électrode donc $n=0$. On a donc le profil suivant :



$x=0$ surface plane de l'électrode

Le flux de molécules Ox (en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) est alors donné par la loi de Fick :

$$\vec{j} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(n) = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = -D \frac{n_0}{x_0} \vec{e}_x$$

le flux d'électrons est donc en norme de $2D \frac{n_0}{x_0}$,

la charge transférée par unité de surface et de temps est donc : $2De \frac{n_0}{x_0}$ qui n'est autre que la norme du courant par unité de surface qu'on peut écrire $I_S = 30 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} = 3,3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

On sort donc :

$$x_0 = \frac{2Den_0}{I_S} \approx 0,6 \text{ mm}$$

Attention, il est pratiquement nécessaire de remettre toutes les grandeurs en unité SI :

$$D=10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}; \quad e=1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}; \quad n_0=6,02 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}.$$

Ex2) Liaison Nernst-équilibre chimique.

Avec les valeurs fournies, on a pour : $Zn + Ag_2O = 2Ag + ZnO$

$$\Delta_r H^\circ = 2(0) - 348,1 - 0 + 30,6 = -317,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(42,7) + 43,9 - 121,7 - 42,7 = -35,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

En utilisant l'hypothèse d'Ellingham, on obtient :

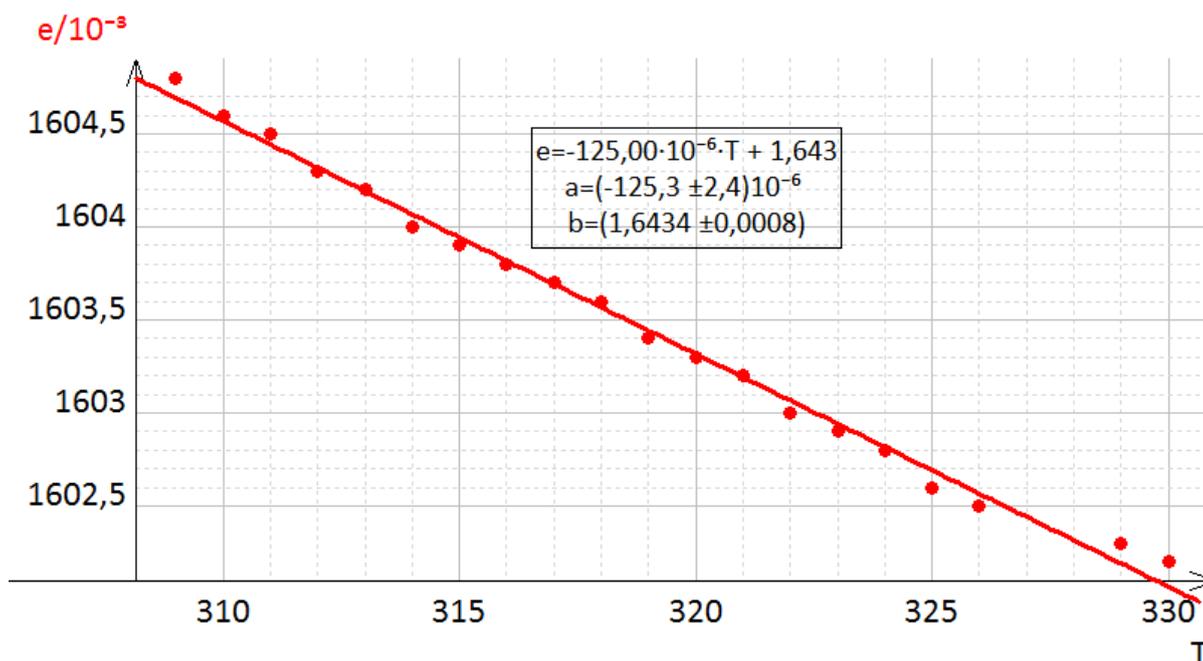
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -nF\Delta E^\circ(T) \text{ avec } n = 2$$

Soit :

$$u(T) = \Delta E^\circ(T) = \left(\frac{\Delta_r S^\circ}{nF}\right)T + \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{nF}\right) = aT + b$$

F=96500 SI. n=2.

Avec les données du tableau, on construit :



On peut calculer les valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques :

$$(\Delta_r H^\circ)_{exp} = -nFb \approx -317,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit une valeur très proche de la valeur théorique. Erreur de 1 pour 1000.

$$(\Delta_r S^\circ)_{exp} = nFa \approx -24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Ici, une erreur beaucoup plus importante, d'environ 30%. ce n'est pas du tout étonnant car on a pris tous les chiffres indiqués par le Voltmètre, et on doit rester dans l'erreur de mesure de l'instrument. Si on mettait les barres d'incertitudes sur les mesures, il y a fort à parier qu'on ne verra plus la droite décroissante, mais une tension quasiment constante.

Ex3)Obtention expérimentale d'une courbe intensité-potentiel.

1)On donne $e_1^o = e^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$

- Equation 1: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad \Delta_r G_1^o = -Fe_1^o$
- Equation 2: $Fe^{2+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-} \quad \Delta_r G_2^o = -RT \ln(\beta_2)$
- Equation 3: $Fe^{3+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{3-} \quad \Delta_r G_3^o = -RT \ln(\beta_3)$
- Equation 4: $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-} \quad \Delta_r G_4^o = -Fe_4^o$

Et maintenant : (4) = (1) + (2) - (3)

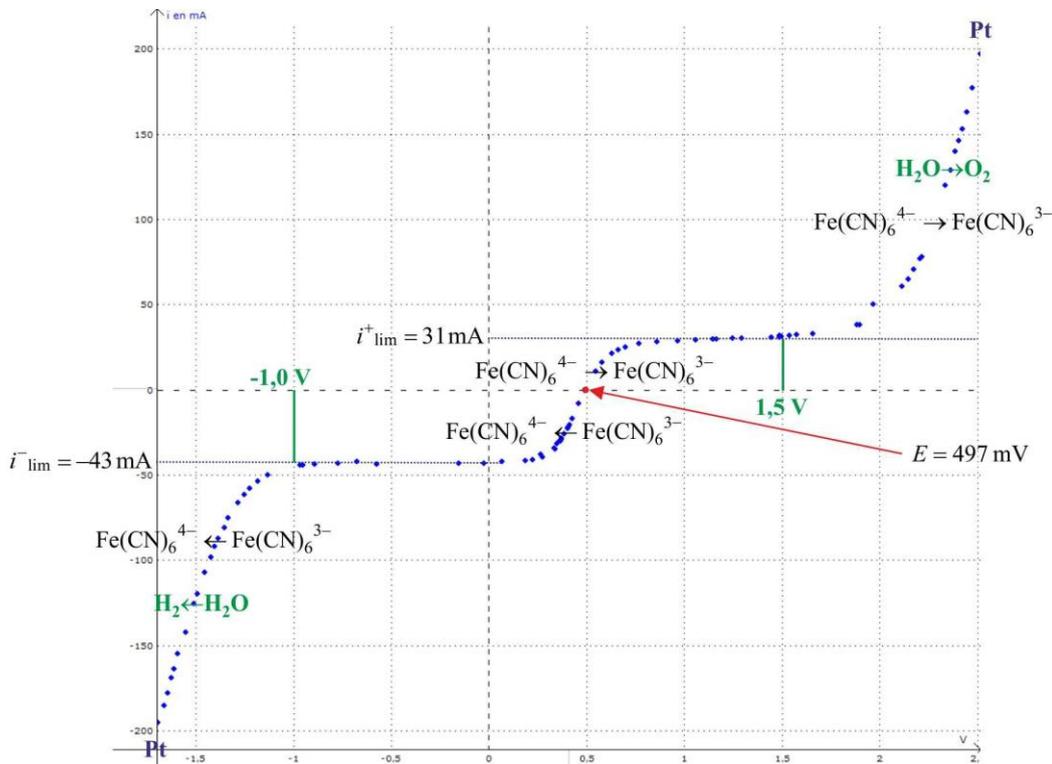
Soit : $\Delta_r G_4^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o - \Delta_r G_3^o$

On remplace et on sort e_4^o :

$$e_4^o = e_1^o - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - \frac{RT}{F \ln(10)} \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - 0,059 \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = 0,475V$$

2) On obtient la courbe expérimentale suivante, difficile à obtenir car les points sont très fluctuants dans le temps :

{e potentiel d'électrode en V en abscisse, i en mA en ordonnée) :



A courant nul, comme les complexes sont très stables, ils ont tous les deux la même concentration, le potentiel mesuré doit donc être e_4^o .

Expérimentalement, on a erreur de 20mV sur 500mV mesurés, soit une erreur relative de 4%, ce qui peut être considéré comme très bon, vu la faible qualité des mesures.

De part et d'autre du potentiel de repos à 497mV, on observe un système rapide avec ses paliers de diffusion à 31mA et -43mA.

Au-delà des paliers, apparaît le mur du solvant :

A pH sensiblement égal à 7, on évalue :

$$e_{app}^o(H^+/H_2) = 0,0 - 0,06pH = -0,42V \quad e_{app}^o(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06pH = 0,8V$$

Si on augmente la tension d'alimentation, on va alors provoquer sur l'électrode l'oxydation de l'eau en dioxygène (sur l'autre électrode, on a la réduction de l'eau en dihydrogène) à partir d'un potentiel d'environ 1,5V au lieu de 0,8V attendu (système lent, surtension anodique de 0,7V).

Si on part dans le sens des tensions négatives, on va voir apparaître la réduction de l'eau en O₂ (et son oxydation sur l'autre électrode) en-dessous d'un potentiel de -1V au lieu de -0,4V attendu (système lent, surtension cathodique de -0,6V).

Exer 4 sur la synthèse du manganèse.

1)

Oxydants présents : Mn^{2+} , H_2O Réducteurs présents : H_2O et Mn (sur la cathode, là où il y aura réduction), seul H_2O peut être oxydé.Donc, à la cathode, il y a réduction d'un oxydant : Mn^{2+} , H_2O .A l'anode, oxydation d'un réducteur : H_2O .2) Si on tient compte du pH, les potentiels standards apparents des couples 2 et 3 chutent de $0,06 \cdot pH = 0,3V$. Mn^{2+} est réduit pour un potentiel cathodique inférieur à $-1,17V$ H_2O est réduit pour un potentiel cathodique inférieur à $-0,3V$ H_2O est oxydé pour un potentiel anodique supérieur à $+0,93V$ Pour l'électrolyse de l'eau, il suffit d'une ddp de $1,23V$. Pour obtenir Mn métal, il faut $2,1V$ nettement plus. Donc on n'observerait d'abord l'électrolyse de l'eau pour une tension appliquée supérieure à $1,23V$.3) En tenant compte des surtensions, il faut décaler les courbe intensité potentiel, et la tension minimale à fournir pour l'électrolyse de l'eau est maintenant $E_{min} = 1,23 + 0,6 + 0,9 = 2,73 V$ soit une valeur légèrement supérieur à celle nécessaire pour obtenir Mn : $2,1 + 0,6 = 2,7V$

Dans ce cas, la formation du manganèse à la cathode est possible. La suite de l'énoncé semble indiquer que cela marche. Pour la suite, il faut s'attendre à obtenir aussi du dihydrogène à la cathode.

4) Pour la densité de courant affichée, la tension à fournir est donc :

$$E = 2,1 + 0,9 + 0,2 + 1,25 = 4,45V$$

5a) Notons $I = 35kA$ et la masse Δm de manganèse formé pendant la durée Δt .Pendant Δt , la charge transférée est : $Q = I\Delta t$

$$\text{le nombre d'électrons transférés est donc : } \frac{Q}{e} = \frac{I\Delta t}{e}$$

$$\text{le nombre d'atomes de Mn formé est donc : } \frac{Q}{2e} = \frac{I\Delta t}{2e}$$

$$\text{la quantité de Mn formé est donc } \frac{I\Delta t}{2N_A e} = \frac{I\Delta t}{2F}$$

$$\text{la masse formé est : } \Delta m = \frac{IM\Delta t}{2F}$$

$$\text{La masse formé par unité de temps est donc : } \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{IM}{2F} \approx 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Soit pour un jour 86400 s , une production de 853 kg .5b) Une partie non négligeable des électrons transférés ne participent pas à la formation de Mn . Ils sont perdus dans d'autres processus non prises en compte ici (formation de H_2 par exemple...)

$$\text{Le rendement faradique est donc : } r_{farad} = \frac{530}{853} \approx 62 \%$$

5c) La puissance électrique fournie peut être écrite sous la forme : $P = ui = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ $1kWh$ est l'énergie correspondant à une puissance fournie de $1kW$ pendant $1h = 3600s$. Donc $1kWh = 1000 \cdot 3600 = 3,6MJ$

L'énergie massique à fournir est donc :

$$\frac{\Delta E}{\Delta m} = \frac{\Delta E}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta m} = \frac{2Fui}{IM} \approx 15,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 4,4 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Exercice 6. Partie D.**11) Première expérience.**

Coloration bleue autour des extrémités : donc apparition d'ions Fe^{2+} sur les extrémités du clou et pas ailleurs. C'est donc l'endroit où le fer est oxydé.

Coloration rose à la partie centrale : production d'ions OH^- à cet endroit (et pas ailleurs). On l'explique par la réduction de l'eau :

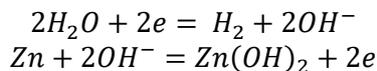
En milieu acide : $2H^+ + 2e = H_2$

En milieu neutre où il n'y a pas d'ions H^+ , cela donne : $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

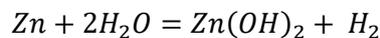
C'est un très bel exemple de corrosion différentielle : les deux demi-équations bilan n'ont pas lieu au même endroit.

Evidemment, c'est purement descriptif : j'explique ce qui se passe, mais je ne sais pas pourquoi cela se passe ainsi.

12) On ne voit plus de coloration bleue, donc le fer ne semble plus oxydé. L'eau a maintenant un métal plus réducteur que le fer à attaquer. En milieu neutre, il se forme le précipité d'hydroxyde de sodium. Les deux demi-équations sont :



Dont le bilan est :

**Ex7). Extrait Mines Ponts PSI.**

A6) Corps présents : Cl^- réducteur, Na^+ oxydant, H_2O oxydant et réducteur.

Anode : oxydation d'un réducteur donc au choix : H_2O ou Cl^- .



Cathode : réduction d'un oxydant, donc au choix : H_2O ou Na^+ .



A7) En l'absence de surtensions aux électrodes, on observera l'électrolyse de l'eau (différence de potentiel la plus faible) selon : $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$.

On calcule la constante d'équilibre en écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre $K = 10^{\frac{4}{0,06}(0,00-1,23)} = 10^{-82}$.

B8) A l'anode, formation de dichlore selon : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$.

A la cathode, formation de dihydrogène selon $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ou $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$. En effet, du fait de la définition du mélange, on est en milieu basique.

Bilan en milieu basique : $2Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2OH^-$.

B9) 1: Cl_2 gaz

2 : anode

3: cathode

4: H_2 gaz

5: Cl_2 aq

6: Na^+

7: Cl^-

8: $Na^+ + OH^-$.

B10) grandeur indépendante de la surface des électrodes.

Pour $j=4kA.m^{-2}$, on lit $E(Cl^- \rightarrow Cl_2)=1,6V$ et $E(H_2O \rightarrow H_2)=-1,3V$ et donc $\Delta U=2,9V$.

C11) anode : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

cathode : $Na^+ + e \rightarrow Na(Hg)$ amalgame

C12) la valeur fournie $\Delta U=4V$ peut sembler aberrante, mais il ne faut pas oublier de prendre en compte l'effet Joule dans la solution. On peut simplement penser qu'on prend la densité de courant la plus grande possible sans avoir de réaction parasite. On remarque que pour $j>7kA.m^{-2}$, la formation de O_2 est à prendre en compte. Donc on peut penser $j \approx 7kA.m^{-2}$.

C13) $Na(Hg) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 1/2 H_2$.

C14) Procédé à membrane : la membrane justement.

Procédé à cathode de mercure : différence de potentiel + élevée, et utilisation de mercure, dangereux et polluant. Par exemple, interdit au lycée.