

# ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDO-RÉDUCTION EN PHASE HUMIDE / DIAGRAMMES E-pH

## • Réactions en solution aqueuse

### 1. Dismutation de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

On donne  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$  et  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

- 1) Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ .
- 2) Tracer le diagramme de prédominance de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour une concentration maximale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , une pression partielle  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$  et  $\text{pH} = 0$ .
- 3) Montrer que le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable en solution. Écrire l'équation-bilan de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.

**réponse :** 1)  $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 2E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,78 \text{ V}$  2) frontière  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E = 1,75 \text{ V}$ , frontière  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  :  $E = 0,69 \text{ V}$  3)  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  dismutation de constante  $K = 4,64 \cdot 10^{36}$ .

### 2. Étude de solutions des ions $\text{Ag}^+$

On verse  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il se forme un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$  dont le produit de solubilité est  $K_s = 2,5 \cdot 10^{-10}$ .

- 1) La concentration en ions  $\text{Ag}^+$  est mesurée à l'aide d'une électrode d'argent. Dessiner le montage complet permettant d'obtenir cette concentration.

Donner la relation qui lie le potentiel de cette électrode à la concentration  $[\text{Ag}^+]$  dans la solution. On prendra  $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$

et  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

- 2) Calculer le volume  $V$  de solution de  $\text{NaCl}$  nécessaire à la précipitation de  $\text{AgCl}$ . Conclure.
- 3) Calculer le potentiel  $E$  de la solution après ajout des  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaCl}$ .
- 4) On verse dans cette solution  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration  $c' = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On constate que tout le précipité de  $\text{AgCl}$  disparaît. Il se forme à la place un complexe  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  de constante de formation  $\beta_2$ , le potentiel d'électrode prenant la valeur  $E' = 0,06 \text{ V}$ .

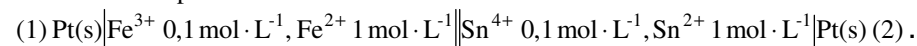
Écrire la réaction de dissolution de  $\text{AgCl}$  et calculer la valeur numérique de  $\beta_2$  en faisant les approximations nécessaires, que l'on justifiera.

**réponse :** 2)  $V = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  3)  $0,32 \text{ V}$  4)  $\beta_2 = 3,23 \cdot 10^{13}$ .

## • Piles

### 3. Étude d'une pile

On construit la pile suivante :



On donne  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

- 1) Préciser sur un schéma, la polarité des électrodes (1) et (2), ainsi que le sens du courant. Écrire la réaction globale de fonctionnement de la pile.

2) On note  $x$  le nombre de moles d'électrons débité par la pile pour un litre de solution. Exprimer la f.e.m  $e$  de la pile en fonction de  $x$  et tracer  $e = f(x)$ . Quelles précautions devrait-on prendre pour mesurer  $e(x)$  ?

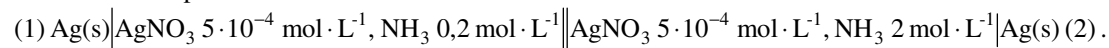
3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile. Calculer  $x$  à l'équilibre.

**réponse :** 1) (1) est positive (réduction : cathode) ; (2) est négative (oxydation : anode)

$$2) e(x) = 0,63 + 0,03 \log \left[ \frac{(0,1-x)^2(2-x)}{(1+x)^2(0,2+x)} \right] \quad 3) K = 10^{21} ; x = 0,1 - \varepsilon \text{ avec } \varepsilon = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

#### 4. Détermination de l'indice de coordination d'un complexe

On considère la pile :



On mesure sa f.e.m  $|e| = 0,12 \text{ V}$ .

1) Déterminer la polarité de la pile.

2) En supposant qu'il ne se forme qu'un seul complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ , calculer  $n$ .

**réponse :** 1)  $e = E_1 - E_2 = 0,12 \text{ V}$  2)  $n = 2$ .

### • Diagrammes E-pH

#### 5. Diagramme potentiel-pH du cuivre

On donne  $E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$  ;  $E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$  ;  $\text{p}K_{s1}(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) = 20$  et  $\text{p}K_{s2}\left(\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})\right) = 14$ .

1) Tracer le diagramme potentiel-pH du cuivre en solution aqueuse pour une concentration totale en solution  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2) Étudier la stabilité des différentes espèces contenant du cuivre dans l'eau.

**réponse :** 1)  $\text{Cu}^+$  jamais stable : dismutation, en revanche,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  stable pour  $\text{pH} > 4$ .

#### 6. Diagramme potentiel -pH du zinc/corrosion humide

On considère pour l'élément zinc les espèces suivantes, les plus stables en solution aqueuse :  $\text{Zn}(\text{s})$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . On donne  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$  ;  $\beta_4 = 10^{15,5}$  pour l'ion complexe zincate  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  et  $\text{p}K_s = 16$  pour l'hydroxyde de zinc. On travaille avec une concentration maximale en solution  $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1) Tracer le diagramme E-pH du zinc.

2) Superposer le diagramme E-pH de l'eau. Conclure quant à la stabilité de  $\text{Zn}(\text{s})$  en solution aqueuse. Dans quel domaine de pH évite-t-on la corrosion sachant que la couche de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  qui se dépose sur le zinc solide le protège d'une corrosion en profondeur (passivation) ? Donner les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion.

**réponse :** 1)  $\text{Zn}(\text{s})$  instable dans l'eau : corrosion sauf si  $9 \leq \text{pH} \leq 11,25$  où il y a passivation.

#### 7. Diagramme potentiel-pCN de l'or

L'or est l'élément métallique de symbole Au. Les ions  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}^{3+}$  peuvent être complexés par les ions cyanures  $\text{CN}^-$  en ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  suivant les réactions :



Les constantes de formation des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  sont respectivement  $\beta_1 = 10^{38}$  et  $\beta_2 = 10^{56}$ .

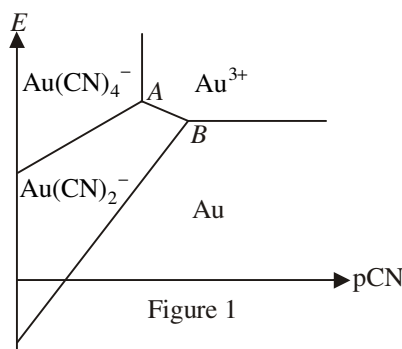
Les potentiels standard redox des couples  $\text{Au}(\text{s})/\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}(\text{s})/\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$  sont respectivement :

$$E_1^0 = 1,68 \text{ V} ; E_2^0 = 1,50 \text{ V} ; E_3^0 = 1,41 \text{ V}$$

On pose  $\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$  avec la concentration  $[\text{CN}^-]$  exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On considère le diagramme  $E - pCN$  de l'or, analogue à un diagramme  $E - pH$ , pour une concentration totale en or dissous  $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ .

L'allure du diagramme est représentée ci-dessous :



1) Trouver les équations des frontières :

— entre  $\text{Au(s)}$  et  $\text{Au}^{3+}$  ;

— entre  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au(CN)}_4^-$  ;

— entre  $\text{Au(CN)}_2^-$  et  $\text{Au(CN)}_4^-$  ;

— entre  $\text{Au(s)}$  et  $\text{Au(CN)}_2^-$

2) Calculer les coordonnées des points A et B. Vérifier les résultats en déterminant l'équation de la frontière entre  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au(CN)}_2^-$ .

3) Pourquoi n'observe-t-on pas de domaine de prédominance des ions  $\text{Au}^+$  ?

**réponse :** 1)  $E = 1,46 \text{ V}$  ;  $pCN = 14$  ;  $E = 0,87 + 0,06pCN$  ;  $E = -0,72 + 0,12pCN$  2) A ( $pCN = 14$ ,  $E = 1,71 \text{ V}$ ) ;

B ( $pCN = 18,2$ ,  $E = 1,46 \text{ V}$ ) frontière entre  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au(CN)}_2^-$  :  $E = 2,55 - 0,06pCN$  3) dismutation.

## 8. Diagramme potentiel-pH du mercure

On considère la pile (1)  $\text{Hg}(\ell) | \text{Hg}_n^{n+} c_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} || \text{Hg}_n^{n+} c_2 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} | \text{Hg}(\ell)$  (2)

1) Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans l'ion  $\text{Hg}_n^{n+}$  ?

2) Calculer l'entier  $n$  sachant que la force électromotrice de la pile vaut  $e = V_1 - V_2 = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$ . On donne  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

3) Le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}(\ell)$  vaut  $0,798 \text{ V}$ , celui  $E_2^0$  du couple  $2\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$  vaut  $0,910 \text{ V}$ . Calculer le potentiel standard  $E_3^0$  du couple  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}(\ell)$ .

4) La réaction de dismutation du mercure est la réaction  $\text{Hg(I)} = \text{Hg(0)} + \text{Hg(II)}$ . Calculer la constante de cette réaction. Conclure. Pourquoi une solution aqueuse d'ions mercureux  $\text{Hg}_2^{2+}$  est elle conservée grâce à l'introduction de quelques grammes de mercure ?

5) Le précipité  $\text{HgO(s)}$  dont le produit de solubilité vaut  $K_s = 4 \cdot 10^{-26}$  peut se former en solution aqueuse. Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans  $\text{HgO(s)}$  ? En déduire l'équation-bilan de la dissolution de  $\text{HgO(s)}$  dans l'eau. Pour quelle valeur du pH le précipité apparaît-il si la concentration totale en mercure dissous vaut  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?

6) Tracer le diagramme potentiel-pH d'une solution aqueuse de mercure pour une concentration totale en mercure dissous  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On considère qu'un point de ce diagramme se trouve sur la frontière entre deux espèces dissoutes s'il y a autant de moles de mercure par litre de solution dans chacune de ces espèces.

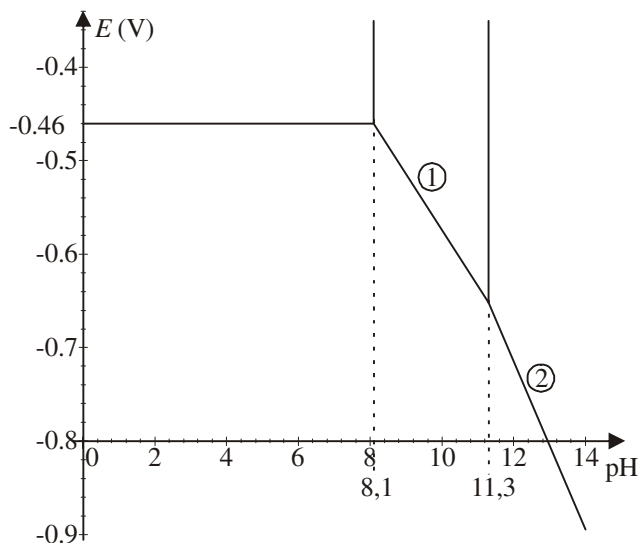
7) Dans un litre de solution tampon de  $\text{pH} = 4$ , on place  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  supposé totalement dissocié. Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre et porter le point  $E$  représentatif de la solution à l'équilibre sur le diagramme potentiel-pH précédent.

**réponse :** 3)  $E_3^0 = 0,854 \text{ V}$  4)  $K = 1,4 \cdot 10^{-2}$  5)  $\text{pH} = 2,3$  6) dismutation de  $\text{Hg}_2^{2+}$  pour  $\text{pH} \geq 3,375$  7)  $E = 0,692 \text{ V}$ .

## 9. Diagramme potentiel-pH du cadmium

On donne ci-contre le diagramme potentiel/pH du cadmium pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On ne tient compte que des espèces suivantes :

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd(s)}$ ,  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{HCdO}_2^-$ .



1) Quels sont les nombres d'oxydation du cadmium dans  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{Cd(s)}$  ? Justifier.

Équilibrer à l'aide de  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  la réaction (\*) :  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s}) + \dots = \text{HCdO}_2^- + \dots$

En déduire le nombre d'oxydation du cadmium dans  $\text{HCdO}_2^-$ .

Placer en justifiant le nom de chacune des espèces dans le domaine de prédominance correspondant.

2) Déterminer le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}$ .

3) Calculer le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{p}K_s$ .

4) Déterminer la constante  $K$  de la réaction (\*).

5) Retrouver par le calcul les équations des droites (1) et (2).

6) Ajouter le diagramme potentiel/pH de l'eau et commenter : que penser de la stabilité du cadmium solide dans l'eau ?

**réponse :** 2)  $E_1^0 = -0,40 \text{ V}$  3)  $\text{p}K_s = 13,8$  4)  $K = 5,01$  5) (1) :  $E = 0,026 - 0,06 \text{ pH}$  ; (2) :  $E = 0,365 - 0,09 \text{ pH}$ .

### Compétences fondamentales :

- savoir déterminer les nombres d'oxydations extrêmes d'un élément à partir de sa position dans la classification périodique ; savoir calculer un nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule ou un ion moléculaire, savoir équilibrer une demi-réaction redox.
- connaître les électrodes de première, seconde et troisième espèce, l'électrode standard à hydrogène et l'électrode au calomel saturée.
- connaître la loi de Nernst ; connaître l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Connaître la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.
- savoir calculer la constante d'une réaction redox à l'aide des potentiels standard.
- connaître construction d'un diagramme potentiel-pH ; savoir distinguer domaine d'existence et de prédominance.

# ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDO-RÉDUCTION EN PHASE HUMIDE / COURBES $i(V)$

## 1. Accumulateurs au plomb

### Pourquoi peut-on recharger certaines piles, et pas d'autres ?

Les termes de pile, d'accumulateur et de batterie, utilisés sans distinction dans le langage courant, désignent en réalité des objets différents.

Les piles convertissent l'énergie chimique en énergie électrique. Des réactions électrochimiques se produisent aux bornes de la pile, les électrodes. À la borne positive, l'électrode gagne des électrons tandis qu'elle en perd à la borne négative. Une pile n'est pas rechargeable car les réactions aux électrodes sont irréversibles. Dans les piles salines et alcalines, le zinc qui constitue l'électrode négative s'oxyde et se dissout : l'électrode finit par disparaître.

Un accumulateur est une pile rechargeable : son électrode négative ne se détériore pas. Dans certains accumulateurs, l'électrode négative est constituée d'ions lithium enchâssés dans une matrice qui ne s'oxyde pas. Quand l'accumulateur se décharge, le lithium quitte la matrice et se dissout. Mais si une source d'électricité extérieure fournit de l'énergie à l'accumulateur, les ions lithium regagnent leur matrice. Les réactions à chacune des électrodes peuvent avoir lieu dans les deux sens.

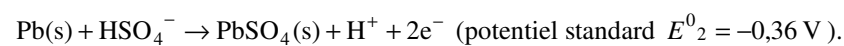
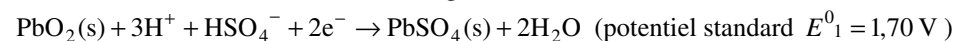
Une batterie est un assemblage d'accumulateurs. Les batteries de 12 volts des voitures, par exemple, sont constituées de six accumulateurs de 2 volts mis en série.

### Les accumulateurs au plomb

Découverts par G.Planté en 1859, les accumulateurs au plomb sont toujours les plus employés. C'est ce type d'accumulateur dit « au plomb ouvert » qui équipe encore actuellement beaucoup de véhicules.

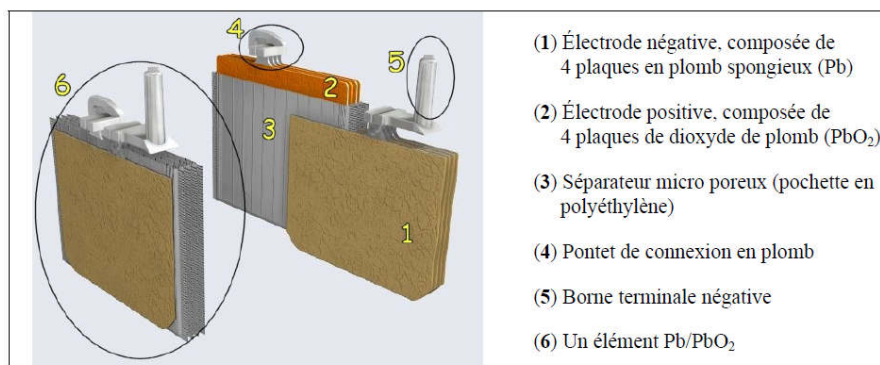
Les deux électrodes sont des plaques de plomb et d'oxyde de plomb ( $\text{PbO}_2(\text{s})$ ), l'électrolyte une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ). Le schéma est  $\text{Pb}(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{PbO}_2(\text{s})$

Les réactions en fonctionnement (décharge) sont :



La tension délivrée à la décharge est de l'ordre de 2 V.

Dans la pratique, les plaques d'électrode ont souvent été constituées par des grilles de plomb antimonifié, l'antimoine ayant pour effet d'augmenter la dureté du plomb et d'améliorer l'accrochage des espèces actives sur les grilles. On associe un certain nombre d'éléments montés en imbriquant les plaques positives et les plaques négatives isolées les unes des autres par des séparateurs en plastique microporeux à travers lesquels circule l'électrolyte.



un élément d'accumulateur, une batterie « 12 V » en contient 6.

### Données sur une batterie NPL100-12 :

tension à vide	capacité	longueur	largeur	hauteur	poids	courant maximal	résistance
12 V	100 Ah	407 mm	172 mm	240 mm	39 kg	400 A	4,0 m $\Omega$

La capacité correspond à la charge maximale qui peut être débitée ; le courant maximal correspond au courant délivré au démarrage pendant 1 min.

**Autres données :**  $pK_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = -3$  ;  $pK_{a2}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$

$$E^0_3[\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}] = 1,23 \text{ V} ; E^0_4[\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})] = 0,00 \text{ V} .$$

$$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (le faraday)}$$

1) On suppose que l'électrolyte d'un accumulateur au plomb est obtenu en introduisant de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en concentration  $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Placer les domaines de prédominance de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur un axe de pH. Conclure quant aux concentrations en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$  à l'équilibre.

En déduire la fem à vide d'un accumulateur.

2) Écrire la réaction de fonctionnement de la pile lors de la décharge.

On mesure aux bornes de la batterie du document 3 une tension de 10,70 V au démarrage alors qu'elle débite un courant de 400 A. Que penser des surtensions des électrodes pour un tel courant ?

3) Calculer, toujours lors de la décharge, la masse de  $\text{HSO}_4^-$  consommée et celle d'eau formée lorsque la capacité maximale est atteinte. Pourquoi la batterie ne fonctionne-t-elle alors plus ?

4) Lors de la charge, on n'observe l'électrolyse de l'eau qu'en fin de charge. Expliquer en traçant l'allure des courbes intensité-potentiel.

5) Expliquer pourquoi on ne peut pas recharger une pile réalisée au laboratoire de chimie avec des électrodes en plomb et en dioxyde de plomb.

**réponse :** 1)  $e_0 = E_1 - E_2 = 2,06 \text{ V}$  2)  $\eta = 0,06 \text{ V}$  3)  $m_{\text{HSO}_4^-} = 362 \text{ g}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 67,1 \text{ g}$ .

## 2. Oxydation des ions chlorure

On désire suivre la cinétique d'oxydation des ions chlorure à la surface d'une électrode de carbone graphite plongée dans une solution aqueuse de pH égal à 0.

1) Quel est le domaine d'électro-inactivité du solvant ? Va-t-on pouvoir suivre l'oxydation des ions chlorure ?

On donne  $E^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ .

2) En réalité, l'utilisation d'une électrode en graphite permet par rapport à une électrode de platine d'augmenter la surtension anodique (en dioxygène) de l'eau, et de réduire celle du dichlore. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel observées.

3) L'oxydation des ions chlorure est limitée par la vitesse de diffusion de ces anions vers l'électrode. Comment ce phénomène se traduit-il sur la courbe  $i(V)$  réellement observée ? Donner son allure

**réponse :** 1) avec des surtensions proches, c'est l'oxydation de l'eau qui se produit à des potentiels moins élevés 3) On a deux vagues d'oxydation avec un palier intermédiaire de diffusion de  $\text{Cl}^-$ .

## 3. Nickelage

On cherche à déposer par électrolyse une fine couche de nickel sur du fer. On dispose pour cela d'une solution de sulfate de nickel de concentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'un générateur et d'une électrode inattaquable en platine. Le pH de la solution est égal à 5 et l'opération est effectuée à 25°C. On donne  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})) = -0,23 \text{ V}$  et  $M(\text{Ni}) = 58,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1) Décrire le montage permettant de réaliser un dépôt de nickel à la surface d'un objet. Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre à la surface de chaque électrode ?

2) Donner l'allure des courbes intensité-potentiel associées à ce système, sans tenir compte d'éventuelles surtensions.

3) Sans tenir compte des phénomènes de surtension, quelle différence de potentiel doit-on appliquer afin d'observer la réduction du nickel sur l'objet métallique ?

4) Lorsque l'électrolyse est effective, un courant d'intensité 2A parcourt le circuit. Quelle masse de nickel dépose-t-on en une heure ?

5) En réalité, les phénomènes de surtension ne permettent pas de séparer de façon correcte la réduction des ions nickel et la réduction des protons. Que peut-on en déduire sur la quantité de nickel déposé ?

**réponse :** 1) compétition à la cathode entre la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  et celle de  $\text{H}^+$  3)  $U_{\text{min}} = 1,16 \text{ V}$  4)  $m = 2,19 \text{ g}$ .

#### 4. Obtention du métal manganèse par électrolyse

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Les activités des espèces intervenant seront prises égales à 1 sauf pour  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

1) Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ?

Quelles sont les réactions les plus avancées à l'équilibre thermodynamique ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?

2) Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtention cathodique du manganèse. Déterminer la valeur théorique de  $(V_a - V_c)_{i=0}$  pour cette réaction.

3) Pour une densité volumique de courants  $J = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , les surtensions anodiques et cathodiques sont respectivement de 0,90 V et -0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

4) L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35,0 kA. L'usine fonctionne 24h/24h. Quelle est la masse maximale de métal que l'on obtient par jour ? En réalité, la masse obtenue n'est que de 530 kg. Interpréter ce résultat et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Donner l'allure des courbes  $i(V)$  correspondantes.

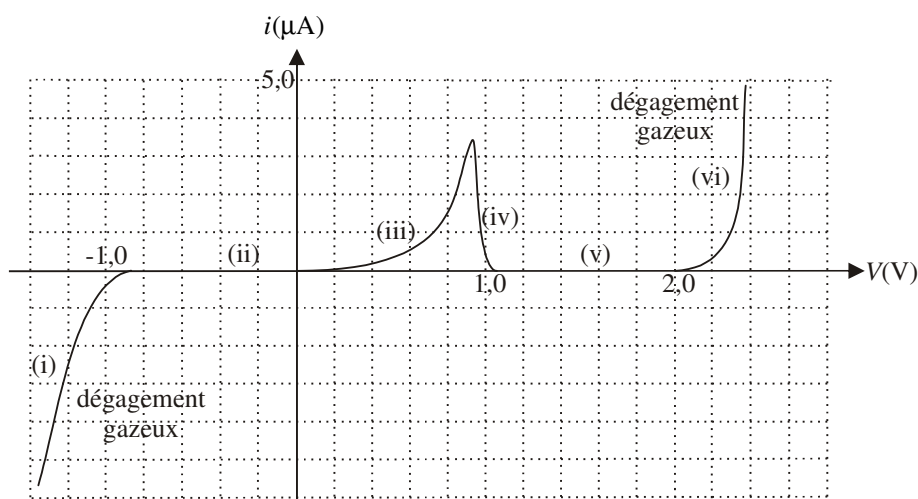
Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour fabriquer 1 kg de manganèse.

Données :  $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)}) = -1,17 \text{ V}$  ;  $M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**réponse :** 1)  $U_{\min} = 1,23 \text{ V}$  2)  $(V_a - V_c)_{i=0} = 2,1 \text{ V}$  3)  $U = 4,45 \text{ V}$  4)  $m_{\max} = 860 \text{ kg}$  ;  $e = 25,4 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 5. Courbe intensité-potentiel pour une électrode de plomb

On donne cette courbe obtenue avec une électrode de plomb comme électrode de travail et comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à pH = 0.  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ne sont pas électro-actifs pour la réduction.



On donne  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}) = -0,13 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb(s)}) = 0,63 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$ .

Quelles sont toutes les réactions anodiques et cathodiques envisageables ? Quelles sont celles qui correspondent aux différentes parties de la courbe ?

Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène et du dihydrogène sur le plomb métal. Ces surtensions sont-elles constantes ?

En déduire que l'emploi d'une électrode de plomb comme électrode inattaquable est possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.

**réponse :**  $\eta^0[\text{H}_2(\text{g})] \approx -0,9 \text{ V}$  ;  $\eta^0[\text{O}_2(\text{g})] \approx 0,8 \text{ V}$ , passivation du plomb par  $\text{PbO}_2(\text{s})$ , oxydation de  $\text{SO}_4^{2-}$  non observée



## 6. Corrosion du cuivre

1) Montrer que le cuivre peut s'oxyder dans une eau aérée et acidifiée. Écrire la réaction et calculer sa constante thermodynamique  $K$ .

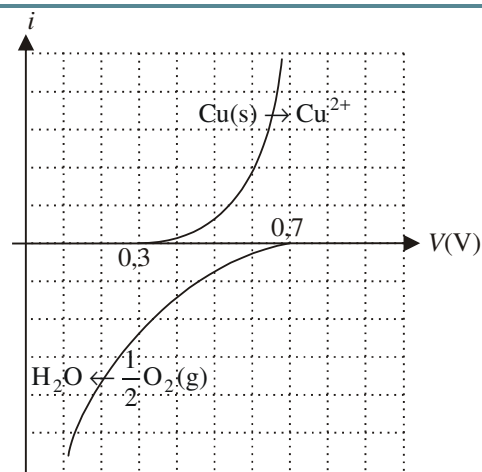
On donne les potentiels standard :

$$E_1^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V} \text{ et } E_2^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

2) La corrosion du cuivre est lente. Expliquer cette faible vitesse à l'aide des courbes intensité-potential fournies. Donner la valeur du potentiel mixte.

3) En présence de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  donne le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  de constante de formation  $\beta_4 = 10^{12,7}$ . Dans ces conditions (Cu en milieu ammoniacal aéré) l'oxydation est beaucoup plus rapide. Interpréter ce résultat grâce aux courbes  $i(V)$  que l'on tracera qualitativement.

**réponse :** 1)  $K = 2,15 \cdot 10^{59}$  2)  $V_M \approx 0,5 \text{ V}$ .



## 7. Corrosion de l'aluminium

Une plaque d'aluminium placée à l'air libre se recouvre d'une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , équivalente à  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  (ou  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}), 3\text{H}_2\text{O}$ ).

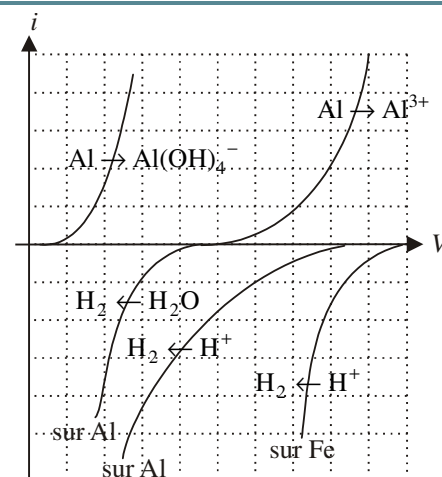
Expliquer les observations suivantes :

— Quand on trempe la plaque d'aluminium non décapée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, l'attaque de celle-ci est très lente.

— On décape la plaque en la frottant avec du papier de verre, puis on la plonge de nouveau dans la solution d'acide chlorhydrique concentrée. L'attaque est plus rapide.

— On touche, dans la solution acide, la plaque d'aluminium avec un clou en fer. On observe un dégagement gazeux intense sur le clou, avec disparition progressive de l'aluminium.

— On trempe la plaque d'aluminium décapée dans de la soude très concentrée. On observe un dégagement gazeux important.



### Compétences fondamentales :

- savoir décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
- savoir associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant ; reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes intensité-potential.
- savoir identifier les espèces électro-actives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion ; savoir identifier des paliers de diffusion sur des relevés expérimentaux.
- savoir donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, de concentrations et de surtensions « de seuil ».
- piles. Savoir décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes ; savoir déterminer la capacité d'une pile ; savoir utiliser les courbes intensité-potential pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide ; être capable de citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.
- électrolyseur. Savoir utiliser les courbes intensité-potential pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil ; savoir déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
- savoir positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potential ; savoir discuter la rapidité d'une réaction de cémentation ou d'attaque acide d'un métal.
- connaître les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation d'un métal ; la corrosion différentielle, l'oxygénation différentielle (micro-piles), les techniques de protection du fer contre la corrosion (dont l'utilisation d'anodes sacrificielles).