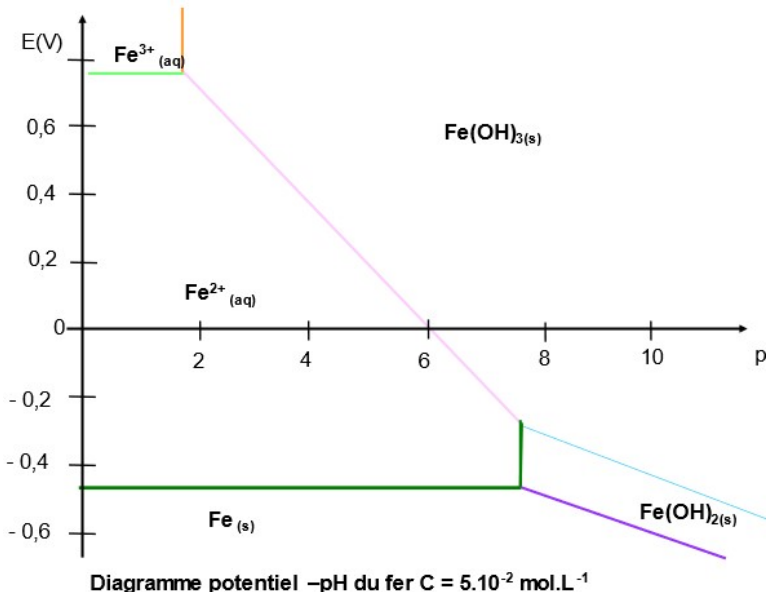


APPLICATIONS DIRECTES :**1. Rappels sur les diagrammes potentiel – pH**

On donne ci-contre le diagramme potentiel-pH du fer, la concentration des espèces dissoutes étant de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

a) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$

b) Déterminer, sans se servir du graphique, la pente entre Fe^{2+} et Fe(OH)_3

c) Déterminer le produit de solubilité de Fe(OH)_2 . En déduire la solubilité de Fe(OH)_2 dans de l'eau pure, puis dans une solution de $\text{pH} = 10$.

d) Tracer sur le diagramme précédent le diagramme potentiel-pH de l'eau.

e) Que se passe-t-il lorsque du fer se retrouve dans une solution acide de $\text{pH} = 2$? Ecrire les $\frac{1}{2}$ équations, puis la réaction globale. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

2. Analyse d'une courbe intensité-potentiel

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_3^-_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V} \quad (RT/nF) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

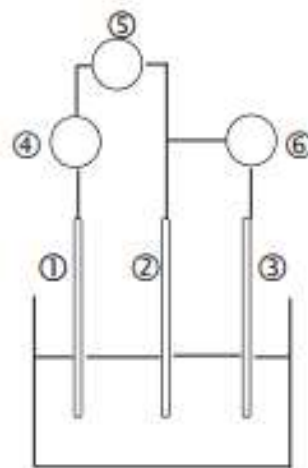
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

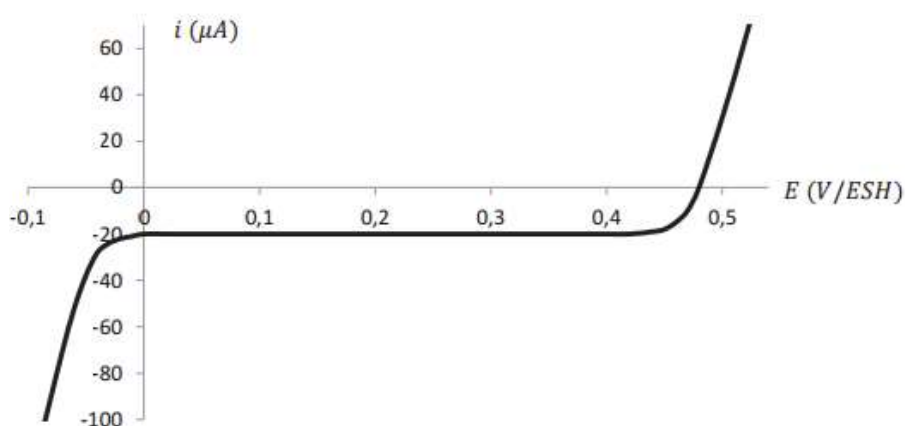
- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

- du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$)_(aq) à la concentration

$$C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer
 - le nom des électrodes 1, 2 et 3.
 - le nom des appareils électriques 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.
- Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.
- Indiquer sur la courbe ci-dessous les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
- Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple $\text{I}_3^-_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ – est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).
- Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

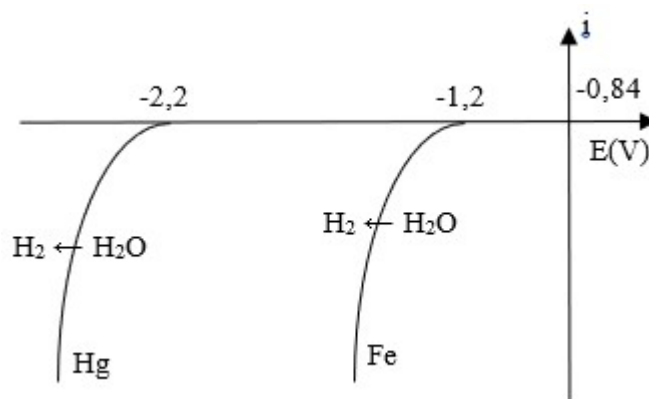




3. Surtensions cathodiques

On donne à pH = 14 les courbes de réduction cathodique de H₂O en H₂ sur fer et mercure.

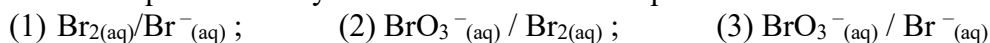
E° = 0,00 V, p_{H2} = 1 bar. Déterminer les surtensions cathodiques de H₂ sur ces deux métaux. Rappel, les potentiels standards sont toujours donnés à pH nul.



4. Relations entre potentiels standard

Déterminer le nombre d'oxydation du brome dans les espèces Br₂, Br⁻ et BrO₃⁻

Ecrire les 1/2 équations d'oxydoréduction entre les couples :



Exprimer pour chaque couple l'enthalpie libre standard électrochimique en fonction du potentiel standard.

Donner l'expression du potentiel standard E°₃ du couple BrO₃⁻_(aq)/Br⁻_(aq) en fonction des potentiels standard E°₁ du couples Br_{2(aq)}/Br⁻_(aq) et E°₂ du couple BrO₃⁻_(aq)/Br_{2(aq)}.

5. Le nickelage par déplacement chimique

Fe ²⁺ _(aq) / Fe _(s)	E° = - 0,44 V
Ni ²⁺ _(aq) / Ni _(s)	E° = - 0,23 V

On prépare deux récipients distincts, l'un rempli d'une solution aqueuse de Ni²⁺_(aq)+SO₄²⁻_(aq) l'autre d'une solution aqueuse de Fe²⁺_(aq)+SO₄²⁻_(aq). On plonge dans le premier une lame de fer métallique, dans le second une lame de nickel métallique. On observe que la lame de fer se recouvre de nickel métallique. Cette opération est nommée « nickelage par déplacement ».

1. Pourquoi la lame de nickel ne se recouvre-t-elle pas de fer ?

2. Tracer l'allure de la courbe intensité potentiel du nickelage du fer, et justifier que cette réaction a effectivement lieu.

3. Ce procédé de nickelage n'est utilisé que pour préparer des couches de nickel très fines car on observe que sa vitesse s'annule quand le dépôt de nickel compact atteint une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Pourquoi ?

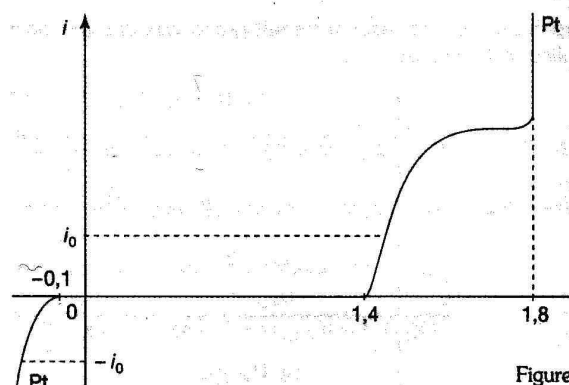
6. Electrolyse de l'acide chlorhydrique pour préparer du dichlore

La courbe d'oxydation anodique sur Pt de l'acide (H⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)) chlorhydrique donne le résultat de la figure ci-contre.

Données : E° = 1,23 V pour O₂ / H₂O et

E° = 1,36V pour Cl₂ / Cl⁻. On prendra pH = 0.

a) Lister les réactions chimiques possibles à chaque électrode, ainsi que l'ordre dans lequel elles devraient apparaître selon la thermodynamique.



Figure

- b) Noter les réactions qui se produisent sur chaque partie verticale de la courbe. Estimer les surtensions anodiques et cathodiques de chaque couple sur les électrodes de platine.
- c) Estimer la valeur de la tension U à appliquer pour obtenir le courant d'électrolyse i_0 . Quels produits obtient-on ? Quelle serait la valeur $U_{\max}$ de tension à appliquer ? Pourquoi n'a-t-on pas intérêt à appliquer une tension supérieure à $U_{\max}$?

7. Interprétation d'expériences :

On réalise les expériences suivantes :

Un clou (assimilé à du fer) est entièrement plongé dans une solution aqueuse gélifiée contenant du chlorure de sodium, de la phénolphthaléine (indicateur incolore qui devient rose en présence d'ions HO^-) et de l'hexacyanoferrate (III) de potassium (indicateur incolore qui devient bleu en présence d'ions Fe^{2+}). On observe une coloration bleue autour de la tête et la pointe et une coloration rose autour de la partie centrale du clou.

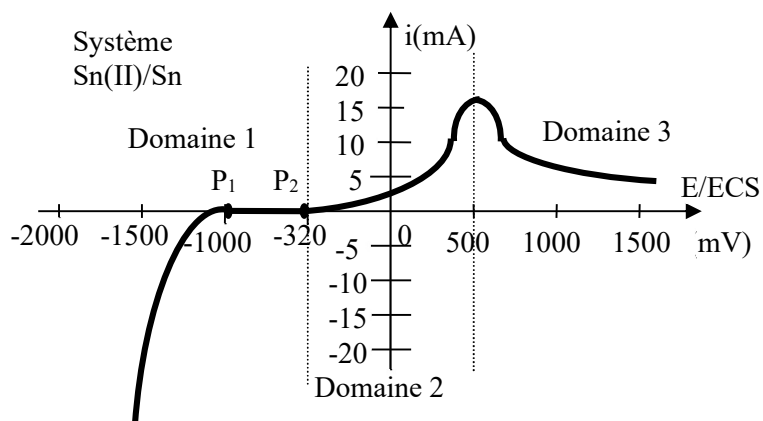
On refait la même expérience en enroulant un ruban de zinc autour de la partie centrale du clou. Il n'y a pas de coloration bleue mais un voile blanchâtre autour du zinc.

Les ions chlorures et sodium sont indifférents.

- 1- Dans quels cas des zones différentes d'une même pièce métallique peuvent-elles avoir un comportement électrochimique différent ?
- 2- Expliquer le phénomène observé dans la première expérience en écrivant les différentes réactions qui ont lieu dans la solution.
- 3- Que se passe-t-il dans la deuxième expérience ? En déduire une utilisation du zinc dans la vie courante.

8. Courbe intensité potentiel de l'étain

Soit ci-contre la courbe intensité-potential du système $\text{Sn(II)}/\text{Sn(0)}$. Dans les conditions de l'expérience, le potentiel à courant nul vaut -320 mV . Sur cette figure sont mis en évidence trois domaines de potentiel et deux points particuliers notés P_1 et P_2 . Redonner à chacun de ces domaines son nom : corrosion, passivation, immunité. Que se passe-t-il entre P_1 et P_2 ?



EXERCICES :

I. Action de HCl sur le zinc

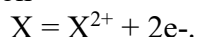
Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Interpréter d'après les courbes intensité-potential :

- a) la non-attaque du zinc pur par l'acide chlorhydrique ;
- b) l'attaque du zinc pur par HCl lorsqu'on le met au contact d'un fil de platine.

II. Vitesse de corrosion

On considère ici une plaque métallique (figure 2) soumise à un phénomène de corrosion uniforme. On suppose qu'à la date $t = 0$, la plaque ne présente aucune trace de corrosion.

A cause de la circulation d'un courant de corrosion I_{cor} , supposé permanent, de densité de courant j , le métal X qui constitue la plaque s'oxyde en l'ion X^{2+} suivant la demi-réaction



On note S la surface de cette plaque métallique, ρ_X la masse volumique du métal X, M_X sa masse molaire et $e(t)$ l'épaisseur de la portion de la plaque qui est corrodée à la date t .

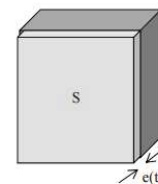


Figure 2 - Plaque et épaisseur $e(t)$ touchée par la corrosion

1. Relier, par l'intermédiaire de la masse volumique, la masse $m(t)$ de métal corrodé à la date t , à S et à $e(t)$.
2. Déterminer la masse de métal corrodé à la date t , en fonction de I_{cor} , M_X , F (la constante de Faraday) et t .
3. En déduire l'expression de la vitesse de diminution de l'épaisseur de la plaque : $v_{\text{cor}} = de(t)/dt$, en fonction de j , M_X , F et ρ_X .
4. Application numérique
Evaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité $K = v_{\text{cor}} / j =$ dans le cas du cuivre lorsque v_{cor} et j sont exprimées respectivement en mm.an^{-1} et en A.m^{-2} .

$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho_{\text{Cu}} = 8\,900 \text{ kg.m}^{-3}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Le tableau 1 suivant recense les valeurs de K pour d'autres métaux.

	Fe	Ni	Zn
$K \left(\frac{\text{mm.an}^{-1}}{\text{A.m}^{-2}} \right)$	1,16	1,08	1,5

Tableau 1 – Valeurs de K

Les métallurgistes s'accordent sur le fait que K est de l'ordre de 1 mm/an , pour une densité de courant de 1 A.m^{-2} , quel que soit le métal.

Dans la plupart des applications, on tolère une vitesse de corrosion de l'ordre de $1 \mu\text{m.an}^{-1}$.

5. Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de 10^{-2} A.m^{-2} , évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en mm.an^{-1} et conclure.

III. Corrosion domestique

Dans une installation de chauffage domestique, la corrosion se manifeste principalement au niveau des jonctions entre les tuyaux en cuivre et les radiateurs en fer ou en fonte, toujours du côté du radiateur. Des phénomènes analogues peuvent avoir lieu dans les chauffe-eaux, c'est pourquoi tous les ballons d'eau chaude sont équipés d'une anode de protection permettant de les protéger contre la corrosion.

Les anodes de protection des ballons d'eau chaude domestique sont souvent faites en magnésium et ont une masse de l'ordre de 500 g . Elles doivent être remplacées lorsque 75% de leur masse a été consommée. La durée de vie d'une anode dépend fortement de la dureté de l'eau, mais peut être estimée à environ 5 ans pour une eau "moyenne".

Données:

– potentiels standards:

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;

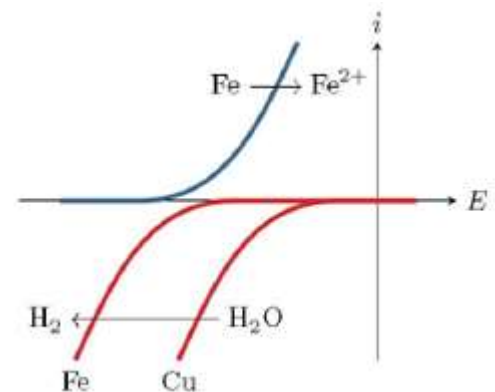
$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

– masses molaires:

$M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

– constante de Faraday: $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

– courbe intensité-potentiel:



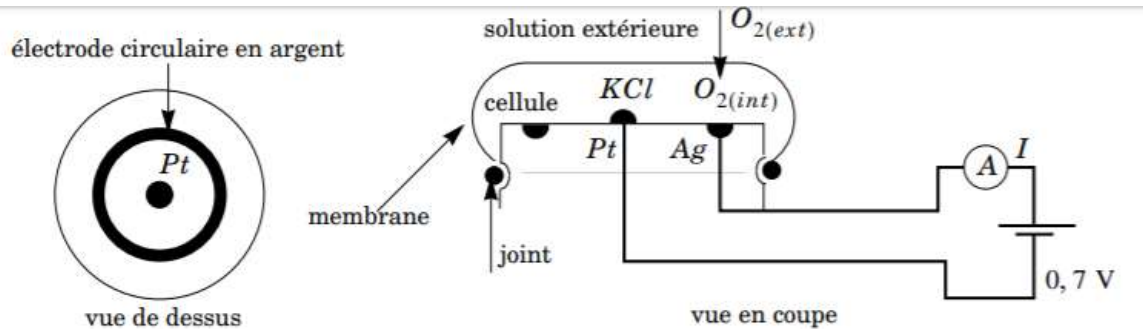
Pourquoi la corrosion se manifeste-t-elle davantage à la jonction que sur le reste du radiateur ?

Calculer la masse de fer épargnée dans le chauffe-eau par l'utilisation d'une anode.

IV. Sonde de Clark

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $K_s(\text{AgCl}) = 2,1 \cdot 10^{-11}$; $M(\text{K}) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

La sonde de Clark est très utilisée en biologie afin de mesurer la teneur en dioxygène dans le sang.



Elle est constituée d'une cellule contenant une solution non saturée de chlorure de potassium $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ à 175 g.L^{-1} , séparée d'une solution extérieure (qui peut être du sang) par une membrane de polytétrafluoroéthylène. Cette membrane est imperméable au solvant et aux ions, mais elle est perméable au dioxygène. La sonde est également constituée d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine entre lesquelles on applique une différence de potentiel de $0,7 \text{ V}$. La mesure de l'intensité I du courant d'électrolyse permet de déterminer la teneur en dioxygène dans la solution extérieure.

- 1) Calculer la concentration en ion chlorure dans la cellule. En déduire la concentration en ion permettant d'obtenir le précipité de chlorure d'argent AgCl .

Au niveau de l'électrode d'argent, on assiste à l'oxydation du couple AgCl/Ag . Au niveau de l'électrode de platine, on assiste à la réduction du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- 2) Écrire les demi-équations électroniques correspondantes. Préciser l'anode et la cathode.

Le graphe ci-contre donne les courbes intensité-potentiel des deux électrodes de la sonde de Clark.

- 3) Identifier les électrodes correspondant aux courbes (1) et (2).
- 4) Calculer le potentiel standard du couple AgCl/Ag . En déduire le potentiel d'équilibre de l'électrode d'argent. Cette valeur est-elle conforme à la courbe intensité-potentiel ?

- 5) Pour une différence de potentiel de $0,7 \text{ V}$, calculer l'intensité I de la sonde.

- 6) D'après les courbes intensité-potentiel, expliquer pourquoi la diffusion du dioxygène à travers la membrane limite la cinétique de l'électrolyse.

On s'intéresse plus particulièrement à la diffusion du dioxygène à travers la membrane. On note D le coefficient de diffusion moléculaire du dioxygène à travers la membrane, et K la constante de solubilité de dans la membrane. Au niveau d'une interface membrane/solution, on a ainsi

$$[\text{O}_2]_{\text{membrane}} = K[\text{O}_2]_{\text{solution}}.$$

On note δ l'épaisseur de la membrane et sa surface.

- 7) Rappeler la loi de Fick dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle. En déduire l'expression du courant particulaire dans la membrane.

- 8) En supposant que la diffusion de à travers la membrane limite la cinétique de l'électrolyse, exprimer l'intensité électrique I d'électrolyse en fonction notamment des concentrations molaires en O_2 dans la solution extérieure et dans la cellule, notées respectivement $[\text{O}_2]_{\text{ext}}$ et $[\text{O}_2]_{\text{int}}$.

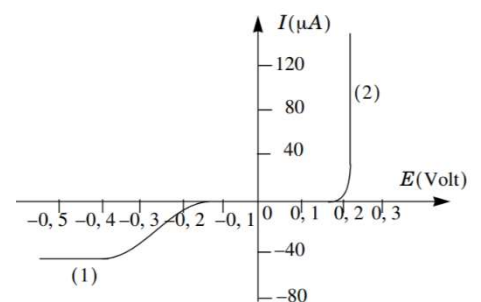
- 9) L'intensité d'électrolyse est maximale pour $[\text{O}_2]_{\text{int}} = 0$. En déduire comment la mesure de I_{max} permet de connaître la teneur en O_2 dans la solution extérieure.

On note U la différence de potentiel appliquée aux bornes de la sonde.

- 10) Tracer l'allure du graphe $I(U)$ pour U compris entre 0 et $0,7 \text{ V}$.

- 11) Pourquoi ne faut-il pas appliquer une différence de potentiel trop faible pour pouvoir déterminer la teneur en O_2 ?

- 12) Pourquoi ne faut-il pas appliquer une différence de potentiel très supérieure à $0,7 \text{ V}$?



V. Synthèse électrochimique de l'ammoniac

Procédé Haber-Bosch de production de l'ammoniac, en phase gazeuse : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

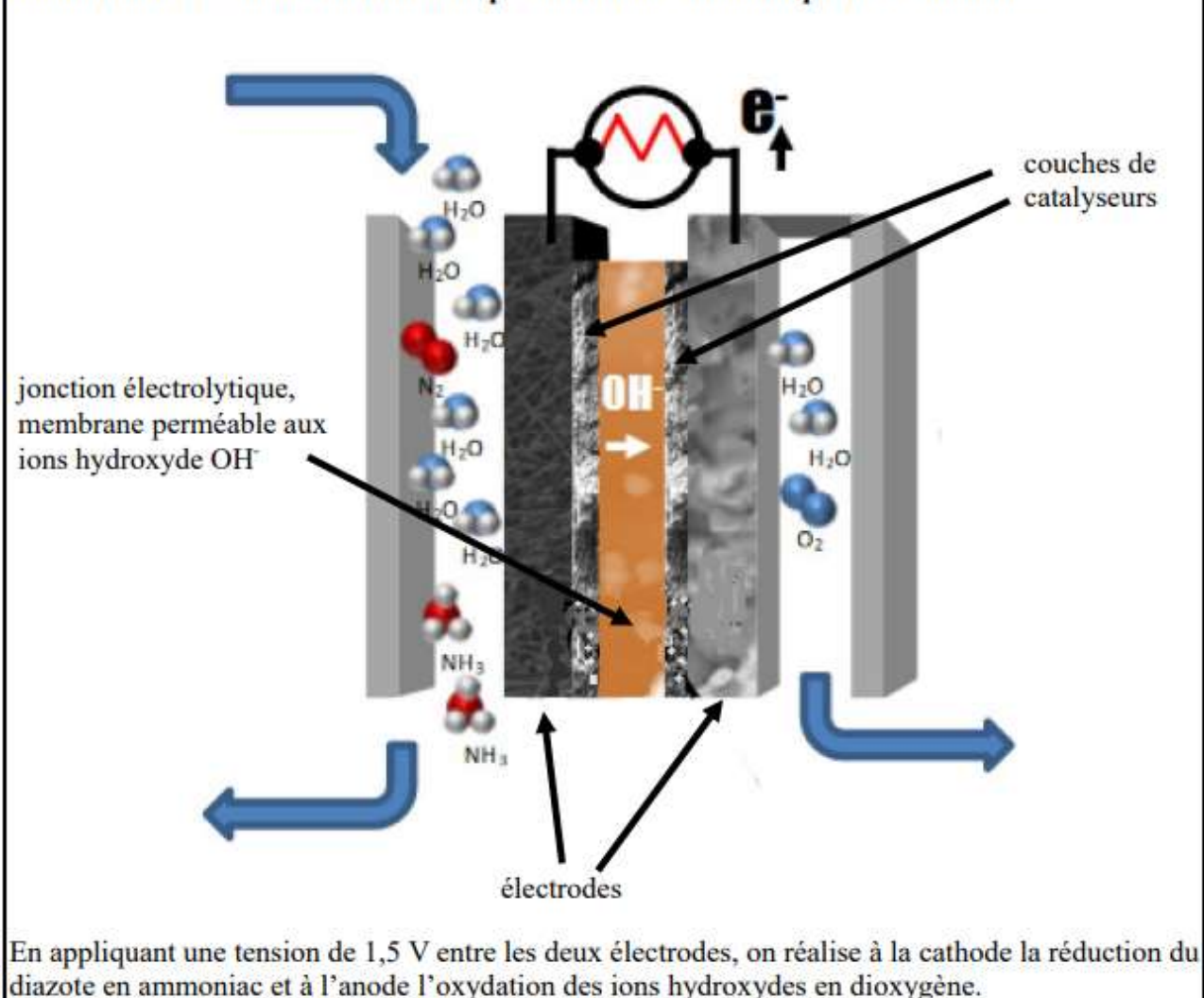
La société Proton souhaite développer une alternative au procédé Haber-Bosch de production de l'ammoniac. Elle mène des recherches sur la production électrochimique de l'ammoniac.

3 documents sont donnés ci-dessous.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction en milieu basique se produisant à la cathode et à l'anode.
2. En déduire l'équation de la réaction de production de l'ammoniac par ce procédé.
3. Calculer la masse d'ammoniac qui pourrait être produite par an par cette unité.
4. Calculer l'énergie nécessaire à cette production annuelle.
5. À l'aide des documents n°2, 3 et 4, exposer quels avantages et inconvénients présente la production électrochimique par rapport au procédé Haber-Bosch.

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document n°2 : Schéma de l'unité de production électrochimique de l'ammoniac



Document n°3 : Objectifs à atteindre pour l'unité de production électrochimique

surface d'électrodes : $400\,000\text{ cm}^2$
densité de courant : $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
rendement faradique : 50 %
tension entre électrodes : 1,5 V
pression et température ambiantes



Le rendement faradique est le rapport de la quantité d'électricité qui sert réellement à produire l'espèce souhaitée sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule pendant le même temps.

Document n°4 : Caractéristiques du procédé Haber-Bosch

production d'ammoniac : 150 millions de tonnes
énergie consommée par cette production : $2,5 \cdot 10^{18}\text{ J}$
émission de CO_2 : 750 kg par tonne d'ammoniac produit essentiellement par le procédé de production du dihydrogène