

APPLICATIONS DIRECTES :

1. Rappels sur les diagrammes potentiel – pH

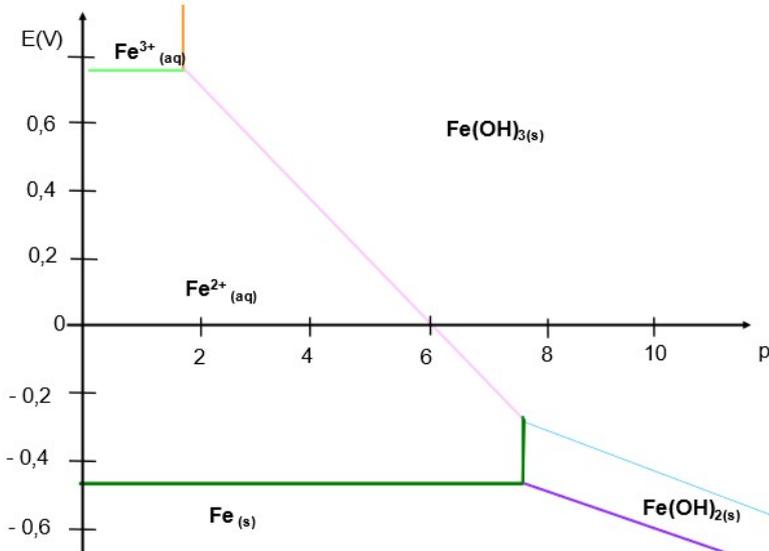


Diagramme potentiel –pH du fer $C = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

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 :

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

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

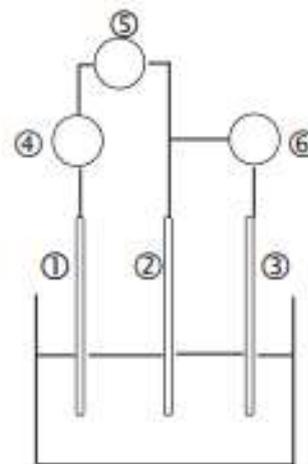
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

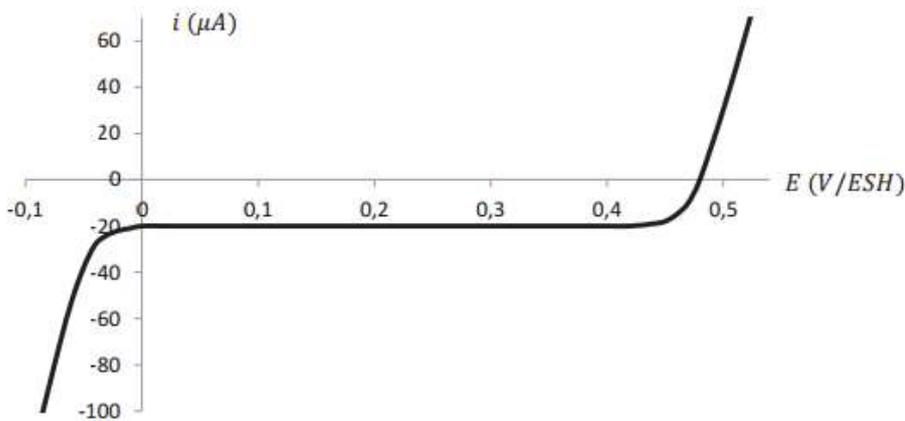
- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-_{(\text{aq})}$) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

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

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

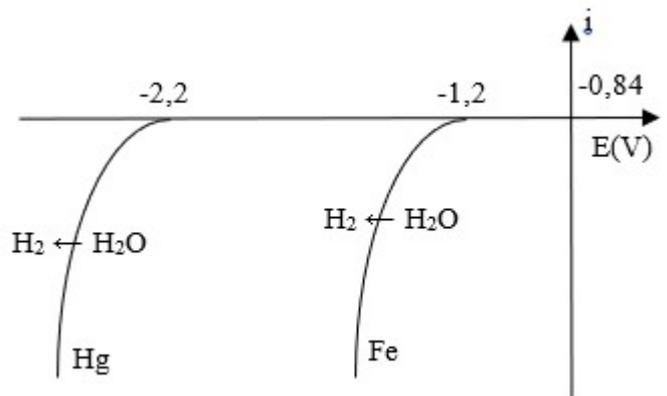
- Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer
 - le nom des électrodes 1, 2 et 3.
 - le nom des appareils électriques 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.
- Indiquer sur la courbe ci-dessous les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
- Préciser – 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.
- Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.





3. Surtensions cathodiques

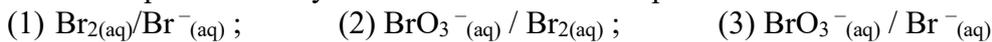
On donne à pH = 14 les courbes de réduction cathodique de H₂O en H₂ sur fer et mercure. E° = 0,00 V, p_{H2} = 1 bar. Déterminer les surtensions cathodiques de H₂ sur ces deux métaux. Rappel, les potentiels standards sont toujours donnés à pH nul.



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 ?

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

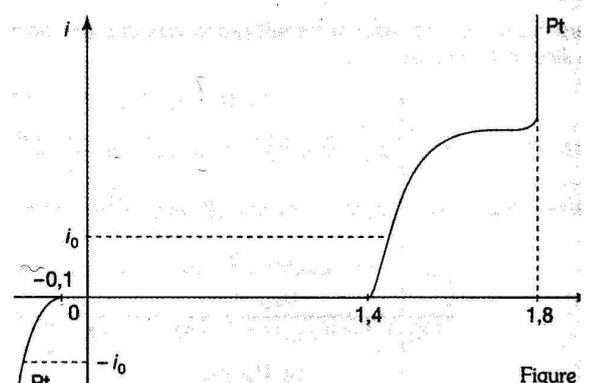
6. Electrolyse de l'acide chlorhydrique pour préparer du dichlore

La courbe d'oxydation anodique sur Pt de l'acide chlorhydrique donne le résultat de la figure ci-contre.

- Expliquer l'allure de cette courbe.
- Qu'obtient-on par électrolyse sachant que la cathode est également en platine ?

Données : E° = 1,23 V pour O₂ / H₂O et E° = 1,36V pour Cl₂ / Cl⁻. On prendra pH = 0.

c) Estimer U à appliquer pour obtenir un courant d'électrolyse i₀ (très faible) Qu'observe-t-on ?



Figure

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 phénolphtaléine (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.

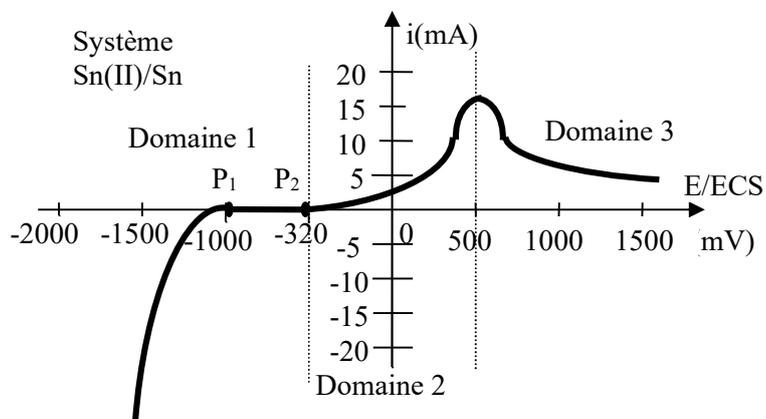
On refait la même expérience en enroulant un ruban de zinc autour de la partie centrale du clou. Il n'y a pas de coloration bleue mais un voile blanchâtre autour du zinc.

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-potentiel du système Sn(II)/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. Le nickelage par électrolyse

Potentiels standard à 298 K :

$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = +1,23 \text{ V/ESH}$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$	$E^\circ = -0,44 \text{ V/ESH}$
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$	$E^\circ = -0,23 \text{ V/ESH}$

$$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$$

On veut recouvrir une électrode de fer d'une mince couche de nickel. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration 1 mol.L^{-1} et de $\text{pH} = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable.

1. Identifier les réactions d'oxydoréduction susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur faisant apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité par le fléchage de sa fém e. Préciser le sens de circulation du courant et celui des électrons.
3. D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour réaliser l'électrolyse souhaitée ?
4. En pratique, pour un courant de $1,8 \text{ A}$ il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à $0,6 \text{ V}$ et $-0,1 \text{ V}$ en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15 \text{ V}$. A quoi correspond U_r ? Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100% , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de $1,8 \text{ A}$?
6. En réalité la masse déposée est de $1,75 \text{ g}$. Quelle est la raison de la différence observée ?

7. On donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement : Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation d'oxydoréduction. Pour améliorer ce rendement, comment doit-on modifier la tension délivrée par le générateur ?

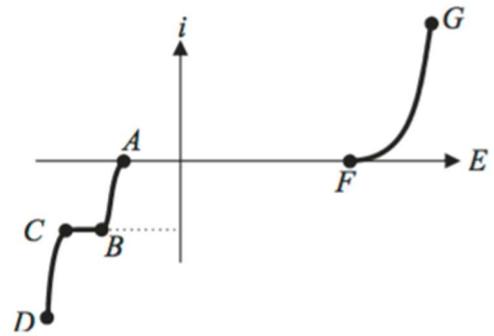


Figure 10 - Allure des courbes intensité-potentiel.

II. Accumulateur Li-ion

Un accumulateur lithium-ion fonctionne par l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive.

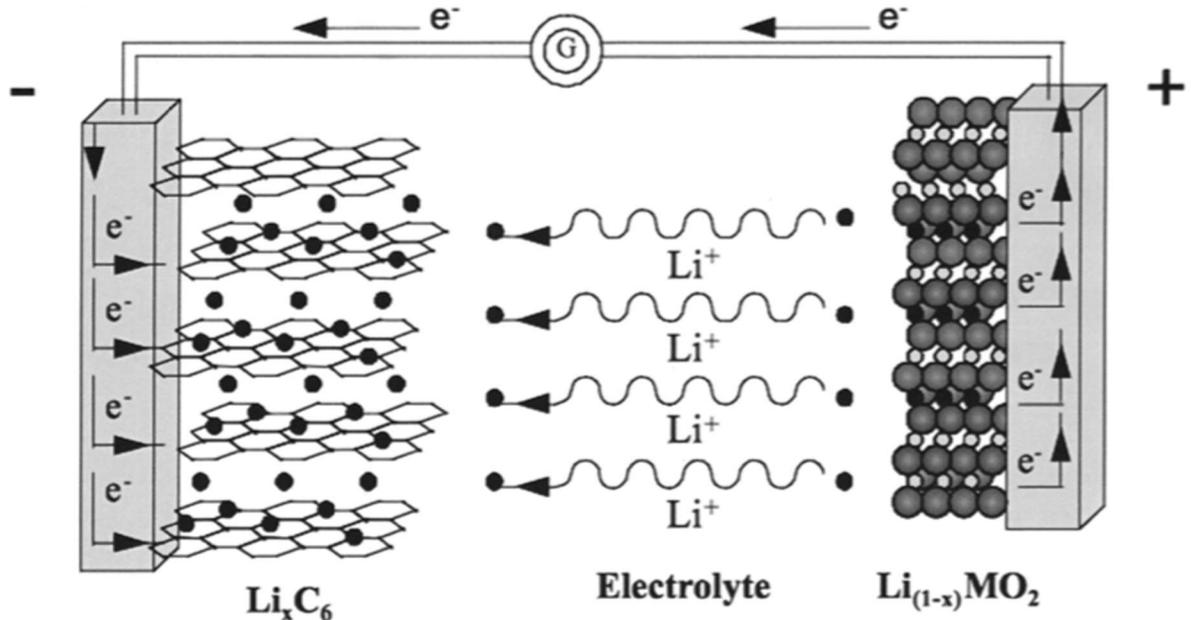


Figure 4 Schéma de fonctionnement du générateur lithium-ion représenté lors de sa charge⁴

1. L'électrode négative

L'utilisation d'une électrode en lithium pour constituer l'électrode négative d'un accumulateur pose de nombreux problèmes, c'est la raison pour laquelle on a choisi d'utiliser le lithium en insertion dans une structure hôte. Les atomes de lithium sont insérés dans une structure carbonée, par exemple du graphite, on parle d'électrode au carbone lithié. Lors de la charge, la réaction électrochimique qui se produit est la réduction des ions lithium qui s'accompagne de l'insertion des atomes de lithium dans le graphite. Lors de la décharge, les atomes de lithium sont oxydés et les ions lithium se désinsèrent.

- a) La formule chimique du composé d'insertion est Li_xC_6 , x variant de zéro dans l'état déchargé, à 1 dans l'état chargé.

Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation de réduction des ions Li^+ . Ecrire la réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphite. Ces deux réactions se produisant simultanément, écrire la $\frac{1}{2}$ équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge.

b) On souhaite déterminer la quantité maximale d'électricité que peut stocker cette électrode. Déterminer le nombre maximum N_{max} d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1g de graphite. Lors de la décharge, chaque atome de lithium peut libérer un électron. Déterminer la charge électrique maximale q_{max} que peut délivrer l'électrode de graphite lithié par gramme de graphite, en C.g^{-1} puis en mA.h.g^{-1} .

2. L'électrode positive

L'électrode positive est constituée d'oxyde de cobalt CoO_2 dans lequel les ions lithium s'insèrent pour former un cristal d'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 . Lors de la charge, le cobalt

s'oxyde pendant que les ions lithium se désinsèrent. Pendant la décharge, le cobalt est réduit pendant que les ions lithium s'insèrent.

Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans les deux composés. Quelle est la valeur du nombre d'oxydation du lithium dans l'oxyde de cobalt lithié ? Identifier l'oxydant et le réducteur. Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation qui se produit à cette électrode lors de la charge en tenant compte de l'insertion des ions lithium.

3. Ecrire l'équation du fonctionnement de l'accumulateur lors de la charge et lors de la décharge.
4. La batterie doit fournir une puissance de 328 kW pendant 45 min. La masse totale de la batterie est 1500 kg.

Déterminer l'énergie nécessaire au fonctionnement en joule, puis en Wh, puis l'énergie massique qu'elle peut emmagasiner.

Déterminer la puissance massique que doit pouvoir fournir la batterie.

D'après la figure quelle technologie d'accumulateur répond au cahier des charges ?

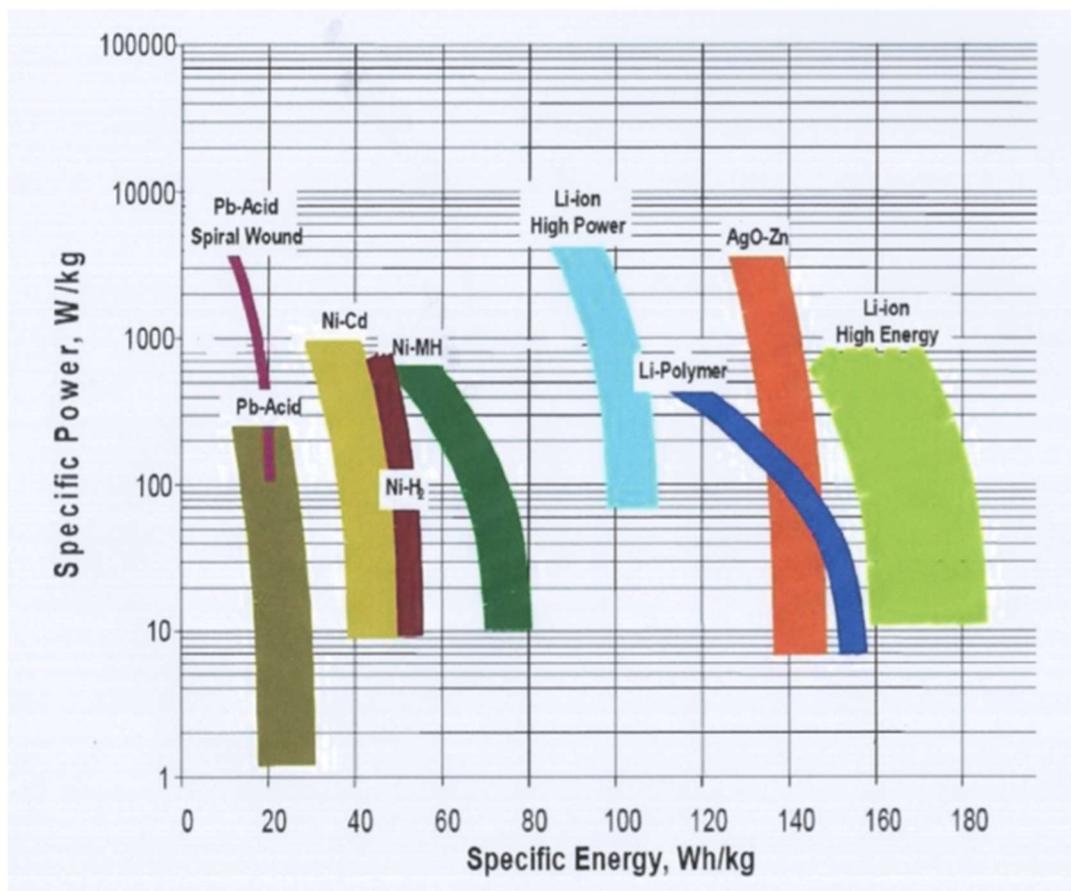


Figure 5 Puissance massique en fonction de l'énergie massique pour différentes technologies d'accumulateurs⁵

III. Surtension hydrogène :

Un fil d'aluminium bien décapé est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique.

a) Quelle réaction peut-on prévoir ?

b) En fait rien ne se produit. Interpréter ce fait à l'aide des courbes $I = f(V)$ ci-dessous. Donner une valeur approximative de la surtension cathodique de la réduction de l'eau sur l'électrode d'aluminium.

c) On touche le fil d'Al par un clou en fer. On constate un dégagement de H_2 au niveau du clou.

Interpréter ce résultat et écrire le bilan de la réaction.

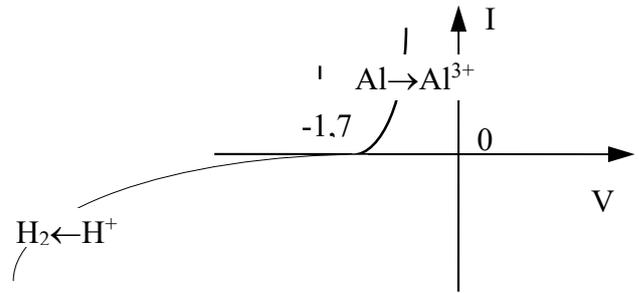
d) Si l'on remplace le clou en fer par un fil de platine, le dégagement est plus important.

Interpréter.

Données : $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(O_2/H_2O) =$

$1,23 \text{ V}$; $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$;

$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$; $\eta_c(H_2) = -0,45 \text{ V}$ sur fer ; $\eta_c(H_2) = -0,10 \text{ V}$ sur Pt.



IV. Les armatures en fer et leur corrosion

La résistance mécanique du béton armé est due à la présence des armatures en fer qui y sont insérées avant la prise.

1 : Observer le diagramme potentiel-pH du système fer-eau proposé en Figure 2, tracé en prenant en compte trois solides ($Fe)_s$ ($FeOOH)_s$ ($Fe(OH)_2)_s$ et trois espèces ioniques dissoutes ($Fe^{2+})_{aq}$ ($Fe^{3+})_{aq}$ ($HFeO_2^-)_{aq}$. Redonner à chacun des domaines 1 à 6 la formule de l'espèce qui y existe ou y prédomine.

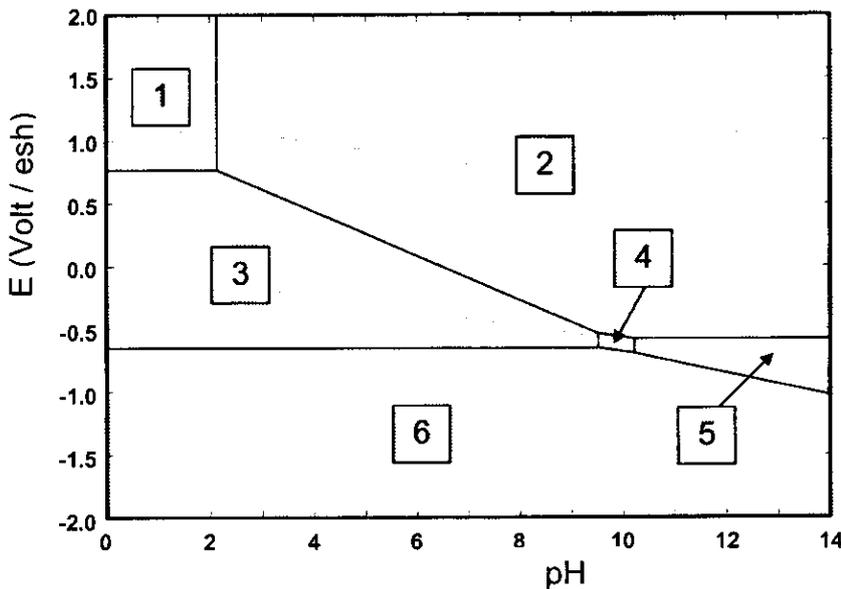


Fig. 2. Diagramme potentiel-pH du système fer-eau à 25°C tracé pour une concentration des espèces dissoutes du fer (II) et du fer (III) de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

2: Quel composé solide se forme sur du fer à $pH = 12$ au contact d'une eau saturée en dioxygène dissous ?

Ce composé rend le fer passif à $pH = 12$. Les armatures du béton armé sont donc protégées contre la corrosion. Cependant on

observe que la corrosion se développe après un certain temps de vie quand le pH de l'eau d'infiltration a baissé jusqu'à 9 environ. Le composé qui se forme sur la surface du fer est alors différent : il s'agit de trihydroxyde de fer ($Fe(OH)_3)_s$ non pris en compte dans le tracé de la Figure 2.

3: Montrer en écrivant une transformation chimique simple qu'on peut considérer ce dernier comme une forme hydratée du précédent.

4: Ce composé, contrairement au précédent, ne rend pas le fer passif. Citer deux adjectifs caractérisant un produit de corrosion solide apportant une passivité de qualité.

5: Certains envisagent de soumettre, dans le futur, les armatures métalliques des constructions en béton armé à une protection cathodique avec une surtension de 100 mV. Déduire du diagramme de la Figure 2 à quel potentiel elles devront être portées dans une eau d'infiltration à $pH = 12$ contenant $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de fer dissous. On donnera la réponse par rapport à l'électrode standard à hydrogène et par rapport à l'électrode au calomel saturée.

6 : Une autre solution envisagée serait de porter les armatures à une forte polarisation électrique épisodique qui aurait pour but de faire augmenter le pH local par électrolyse pour le ramener à la valeur de 12 où le produit de corrosion est passivant. Cette polarisation devrait-elle être anodique ou cathodique ? Écrire la demi-réaction électrochimique mise en jeu conduisant à cette alcalinisation.