

# TD 29 : Exercice 1

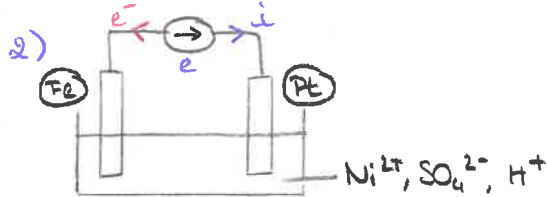
Groupe 3

1) Réactions possibles à l'anode (oxydation)



*s'identifier directement  
dès le départ les réactions et  
les couples ox/red*

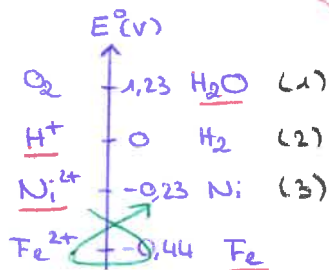
Réactions possibles à la cathode (réduction)



électrode de fer : cathode

électrode de platine : anode

3)



*à faire dès le départ*

$$E_{1eq} = E_1^\circ - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \times 5 = 0,93 \text{ V}$$

$$E_{2eq} = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH} = 0 - 0,06 \times 5 = -0,30 \text{ V}$$

$$E_{3eq} = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log(1) = -0,23 \text{ V}$$

Du point de vue purement thermodynamique :  $U_{min} = E_{1eq} - E_{3eq}$   
 $U_{min} = 0,93 - (-0,23) = 1,16 \text{ V}$

4) On a maintenant  $\eta_{fa} = 0,6 \text{ V}$  et  $\eta_{fc} = -0,1 \text{ V}$  et  $U_r = 0,15 \text{ V}$

La surtension  $U_r$  correspond à une chute de potentiel due à la résistance (du système).

*de la cellule d'électrolyse*

Donc la tension délivrée par le générateur est égale à

$$U = (E_{1eq} + \eta_{fa}) - (E_{3eq} + \eta_{fc}) + U_r$$

$$= (0,93 + 0,6) - (-0,23 - 0,1) + 0,15 = 2,01 \text{ V}$$

B

5)  $\eta = 100\% = 1$  donc  $m_{theo} = m_{exp}$

|    |                                                      |       |        |
|----|------------------------------------------------------|-------|--------|
|    | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ |       |        |
| EI | $m_0$                                                |       |        |
| t  | $m_0 - z$                                            | $-2z$ | $z(t)$ |

$$m_{Ni} = z(t) \times M_{Ni}$$

$$\text{or } z(t) = \frac{it}{2F}$$

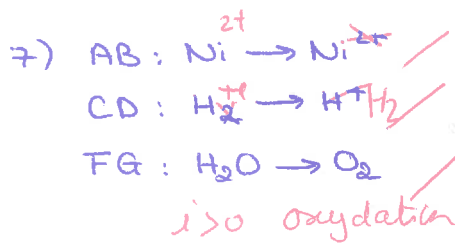
$$\Rightarrow m_{Ni} = \frac{it}{2F} \times M_{Ni}$$

$$\text{AN: } m_{Ni} = \frac{1,8 \times 58,7 \times 10^{-3} \times 3600}{2 \times 96500} = 1,97 \text{ g}$$

B

$$6) m_{mes} = 1,75 \text{ g} < 1,97 \text{ g}$$

La raison de cette différence est due à certains ions qui sont consommés pour produire du dihydrogène



$i < 0$   
 $\rightarrow$  réduction

Il faut diminuer la tension pour  
 réduire la réaction d'~~oxydation~~ <sup>de réduction</sup> de  
 l'eau qui consomme des électrons  
 afin d'améliorer le rendement  
 faradique.

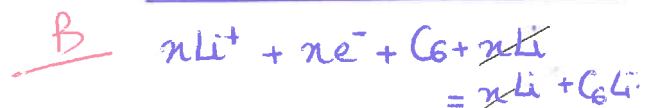
non, celle-ci existe forcément  
 car il y a réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}$ .

1. L'électrode négative

a) La demi équation de réduction des ions  $\text{Li}^+$  est:  $\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$   
 La réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphi



La demi équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge est  $n \text{Li}^+ + \text{C}_6 + n e^- = \text{C}_6\text{Li}_n$  car  $(\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li(s)}) \times$



b) On sait que  $n \in [0; 1]$

Donc  $n_{\text{max}} = 1$ . Donc pour  $n_{\text{max}}$ :  $\text{Li}^+ + \text{C}_6 + e^- = \text{C}_6\text{Li}$

Donc  $N_{\text{max}} = N_{\text{Li}} = \frac{N_c}{6}$  OR  $N_c = \frac{dP}{M_c}$

Donc  $N_{\text{max}} = \frac{dP}{6 M_c} = \frac{6,02 \times 10^{23}}{6 \times 12} = 8,4 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$   
 (atome de Li  $\cdot \text{g}^{-1}$ )

La charge électrique maximale  $q_{\text{max}}$  que peut délivrer l'électrode de graphite lithié par gramme de graphite est

$q_{\text{max}} = N_{\text{max}} \times |q_e| = 8,4 \times 10^{21} \times 1,602 \times 10^{-19} = 1,345 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$  ou

On sait que  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C}$ . Donc  $q_{\text{max}} = \frac{q_{\text{max}}}{3,6} = \frac{1,345 \times 10^3}{3,6}$

$q_{\text{max}} = 3,74 \times 10^2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  B

2. L'électrode positive

pour  $\text{CoO}_2$ :

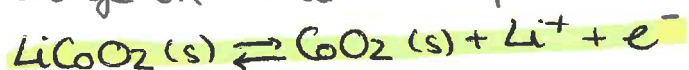
$\text{no}(\text{Co}) + 2 \text{no}(\text{O}) = 0 \Rightarrow \text{no}(\text{Co}) = -2 \text{no}(\text{O}) = -2 \times -\text{II} = +\text{IV}$  ✓

pour  $\text{LiCoO}_2$ :

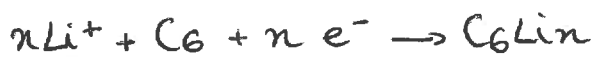
$\text{no}(\text{Co}) + \text{no}(\text{Li}) + 2 \text{no}(\text{O}) = 0 \Rightarrow \text{no}(\text{Co}) = -2 \text{no}(\text{O}) - \text{no}(\text{Li})$   
 $= -2 \times -\text{II} - \text{I} = +\text{III}$  ✓

L'oxydant est  $\text{CoO}_2$  car il a le plus grand nombre d'oxydation. Le réducteur est donc  $\text{LiCoO}_2$ . ✓

La demi équation qui se produit à cette électrode lors de la charge en tenant compte de l'insertion des ions lithium est



3. L'équation du fonctionnement de l'accumulateur lors de la charge est  $C_6 + n LiCoO_2(s) \rightarrow n CoO_2 + C_6Lin$



Pour la décharge, l'équation est la même dans le sens inverse B

1. L'énergie nécessaire au fonctionnement est  $E = P \times \Delta t$   
 $= 328 \times 10^3 \times 45 \times 60$   
 $= 8,9 \times 10^8 J$  /

On sait que  $1 W.h = 3600 J$  donc  $E = \frac{E}{3600} = 2,5 \times 10^5 W.h$  /

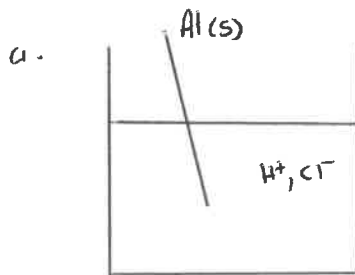
L'énergie massique est:

$$Em = \frac{E}{m_{batterie}} = \frac{8,9 \times 10^8}{1500} = 5,9 \times 10^5 J.kg^{-1}$$
$$= \frac{2,5 \times 10^5}{1500} = 167 W.h.kg^{-1}$$
 /

La puissance massique à fournir est

$$Pm = \frac{P}{m_{batterie}} = \frac{328 \times 10^3}{1500} = 219 W.kg^{-1}$$
 /

Par lecture graphique de  $Pm = 219 W.kg^{-1}$  et  $Em = 167 W.h.kg^{-1}$ ,  
la technologie d'accumulateur qui répond au cahier des charges  
est Li-ion de haute énergie. TB



faisons une échelle potentiels standards :

|             |          |        |
|-------------|----------|--------|
|             | $E^0(V)$ |        |
| $O_2$       | 1,23     | $H_2O$ |
| $H^+, H_2O$ | 0        | $H_2$  |
| $Al^{3+}$   | -1,66    | $Al$   |

En bleu les espèces présentes à l'état initial

(considérable)

On voit, grâce à la règle du gamma que la réaction spontanée est la suivante :

$$\begin{cases} 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \end{cases}$$

ce qui donne :  $2Al + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Al^{3+}$

b. On observe dans ce cas que l'intensité de corrosion est quasi-nulle, ce qui explique que la réduction de l'eau ne se produit pas, on a un blocage cinétique.

Considérons la demi-équation de réduction de l'eau :  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

On a soit que  $\eta_c = E_{\text{déviation}} - E_{\text{eq}}$ .

Ici  $E_{\text{déviation}} \approx -1,7 V$  et  $E_{\text{eq}} = -0,06 pH$

La concentration en acide n'étant pas indiquée, on prend  $pH=7$  et donc,

$$\eta_c = -1,7 + 0,42 = -1,28 V$$

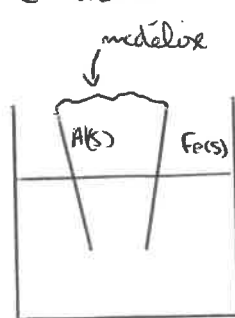
0,06      -1,63 V

c'est une solution acide donc  $pH < 7$

↳ fait  $pH=1$  serait plus adéquat

Le couple est donc lent sur l'électrode d'aluminium

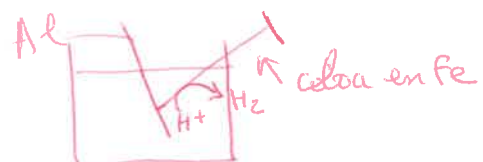
c. Considérons le schéma suivant :



|           |       |        |
|-----------|-------|--------|
| $O_2$     | 1,23  | $H_2O$ |
| $H^+$     | 0     | $H_2$  |
| $Fe^{2+}$ | -0,44 | $Fe$   |
| $Al^{3+}$ | -1,66 | $Al$   |

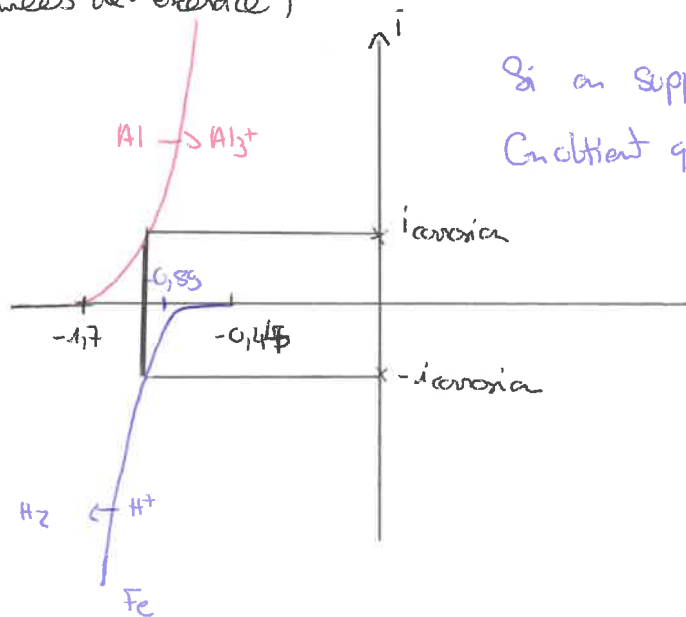
Ici encore, la réaction spontanée

est  $2Al + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Al^{3+}$



On, on observe en plus un dégagement de  $H_2$  sur le clou, c'est donc la cathode car il s'y produit la réaction de réduction de l'eau.

Contrairement à tout à l'heure, le diagramme  $i=f(E)$  sera le suivant:  
(D'après les données de l'exercice)



Si on suppose que  $E_{eq}(Fe^{2+}/Fe) \approx E^0_{(Fe^{2+}/Fe)}$   
On obtient que  $E_{dissolv} = \eta_c + E^0 = -0.83 \text{ V}$

On observe que, comme sur le fer,  $\eta_c(H_2)$  est inférieure (très) à <sup>en valeur</sup> celui sur l'aluminium, le courant de corrosion n'est pas négligeable, on observe donc un dégagement de  $H_2(g)$ . TB

d.

En raisonnant exactement de la même manière <sup>on</sup> voit que  $|\eta_c(H_2)|$  sur Pt est inférieure à  $|\eta_c(H_2)|$  sur Fe (et a fortiori sur  $\eta_c$  l'aluminium).

De ce fait, le courant de corrosion sera encore plus fort, accélérant la cinétique de la corrosion, on observera donc un dégagement plus important.

TB

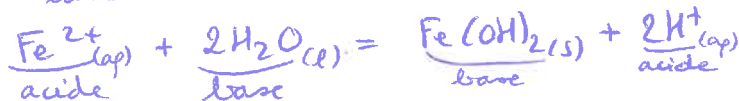
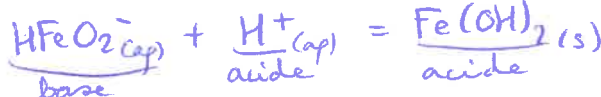
T Bon travail.

Exercice IV : Les armatures en fer et leur corrosion1.) Notons  $x = \text{m.o. (Fe)}$ .On prend  $\text{m.o. (O)} = -\text{II}$  et  $\text{m.o. (H)} = +\text{I}$ .

| espèce | $\text{Fe(s)}$ | $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ | $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ | $\text{FeOOH(s)}$ | $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ |
|--------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| $x$    | 0              | +II                            | +III                           | +II                               | +III              | +II                         |

Car :  $\text{m.o. (H)} + x + 2 \cdot \text{m.o. (O)} = -1 \Leftrightarrow x = +2$  (pour  $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ )•  $x + 2 \cdot \text{m.o. (O)} + \text{m.o. (H)} = 0 \Leftrightarrow x = +3$  (pour  $\text{FeOOH(s)}$ )•  $x + 2(\text{m.o. (O)} + \text{m.o. (H)}) = 0 \Leftrightarrow x = +2$  (pour  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ )Pour placer ces espèces dans le diagramme  $E$ - $\text{pH}$ , on écrit les réactions acido-basiques reliant les espèces où le fer  $\text{Fe}$  est au même nombre d'oxydation.

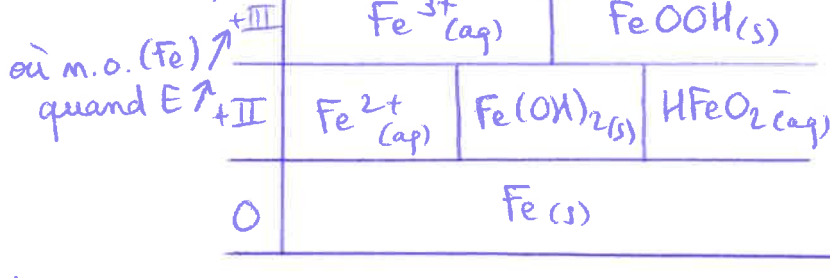
d'où



d'où



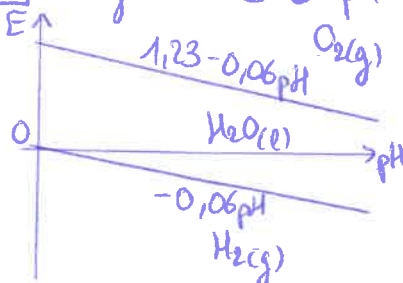
Finalement ;



Domaines :

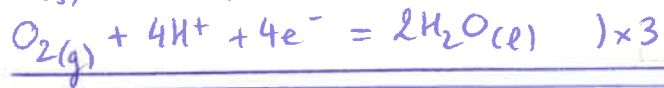
1:  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ 2:  $\text{FeOOH(s)}$ 3:  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ 4:  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ 5:  $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ 6:  $\text{Fe(s)}$ 

TB

2.) Diagramme  $E$ - $\text{pH}$  de l'eau :

À  $\text{pH} = 12$ , les domaines de prédominance de  $\text{Fe(s)}$  et de  $\text{O}_2(\text{g})$  sont disjoints donc  $\text{Fe(s)}$  réagit pour former  $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$  tandis que  $\text{O}_2(\text{g})$  forme  $\text{H}_2\text{O(l)}$ .  
Or,  $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$  et  $\text{H}_2\text{O(l)}$  ont encore des domaines en partie disjoints donc  $\text{HFeO}_2^{-}_{(\text{aq})}$  forme  $\text{FeOOH(s)}$ .  
Finalement, il se forme  $\text{FeOOH(s)}$  au contact de  $\text{O}_2(\text{g})$  selon la réaction :





3.  $\text{Fe}(\text{OH})_3_{(s)}$  est une forme hydratée de  $\text{FeOOH}_{(s)}$  car en présence d'eau :



4. Un produit de corrosion solide apporte une passivité de qualité s'il forme une couche protectrice pour les armatures du béton armé.

Elle doit donc être lisse et hermétique. *adhérente, imperméable, isolante électriquement continue...*

5. En soumettant les armatures métalliques des constructions en béton armé à une protection cathodique, on fait du fer  $\text{Fe}_{(s)}$  une cathode.

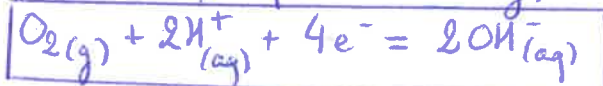
Sur le diagramme L, le fer doit donc rester dans son domaine d'immunité (ne pas s'oxyder) à  $\text{pH} = 12$ .

Il faut imposer  $E < -0,8 \text{ V/esh}$  soit avec  $\eta_c = 0,1 \text{ V}$ ,  $E_{\text{sh}} = -0,9 \text{ V/esh}$

Le potentiel d'une ECS (électrode au calomel saturé) étant de  $+0,24 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,

il faut  $E = E_{\text{esh}} - E_{\text{ecs}} = -0,9 - 0,24 = -1,14 \text{ V/ecs}$  (car  $U = E_{\text{esh}} - E_{\text{ecs}}$ ). TB

6. On porte les armatures à un fort potentiel. Or, on augmente le pH en formant  $\text{OH}^-_{(aq)}$  à partir de  $\text{O}_{2(g)}$  selon :



On a réduit  $\text{O}_{2(g)}$  donc la polarisation est cathodique. TB

*mais étant donnée la forte réduction du couple de réduction de l'eau sur une électrode de Fe, le potentiel à appliquer est plus faible que précédemment ... cependant ils ne seraient "qu'épisodiques"...*