



D'après la formule de Nernst $E = E_{(Fe^{2+}/Fe)}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$

Graphiquement $E = -0,45$ V

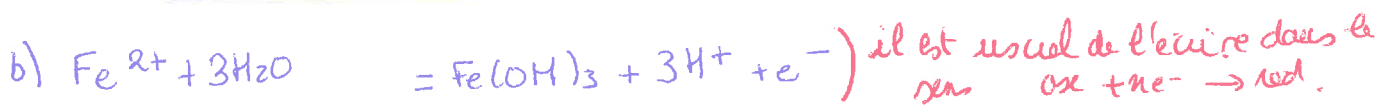
donc $E^0 = E - 0,03 \log [5 \times 10^{-2}]$

avec $a_{ox} = [Fe^{2+}]$

$a_{red} = 1$

[A.N] $E^0 = -0,45 - 0,03 \log [5 \times 10^{-2}]$
 $= -0,44$ V

donc $E_{(Fe^{2+}/Fe)}^0 = -0,44$ V (-0,44 V dans les tables)



$a_{Fe(OH)_3} = 1 \rightarrow$ solide.

D'après la formule de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$= E^0 + 0,06 \log [H^+]^3 - 0,06 \log [Fe^{2+}]$$

Or $\log [H^+] = -pH$

d'où $E = E^0 - 0,06 \log [Fe^{2+}] - \underline{3 \times 0,06 pH}$
 pente

Donc la pente est -0,18 V/ndp pH B



CI
 A l'instant
 pirol

no
 mo - 7

$S = \frac{I}{V}$ $2S = \frac{2I}{V}$

Reaction de solubilisation de $Fe(OH)_2$
 à la frontière entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ pH = 7,8
 donc $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-7,8}$

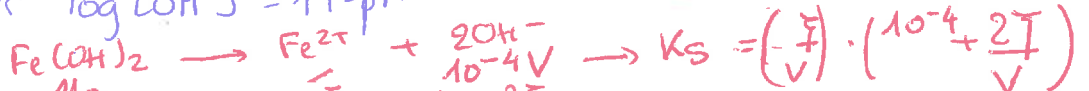
On en déduit $K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2$

[A.N] $K_s = 0,05 \times (0,05)^2 = 1,25 \times 10^{-4}$
 $(10^{-14} / 10^{-7,8})^2 = 10^{-13,7}$

$pK_s = 13,7$

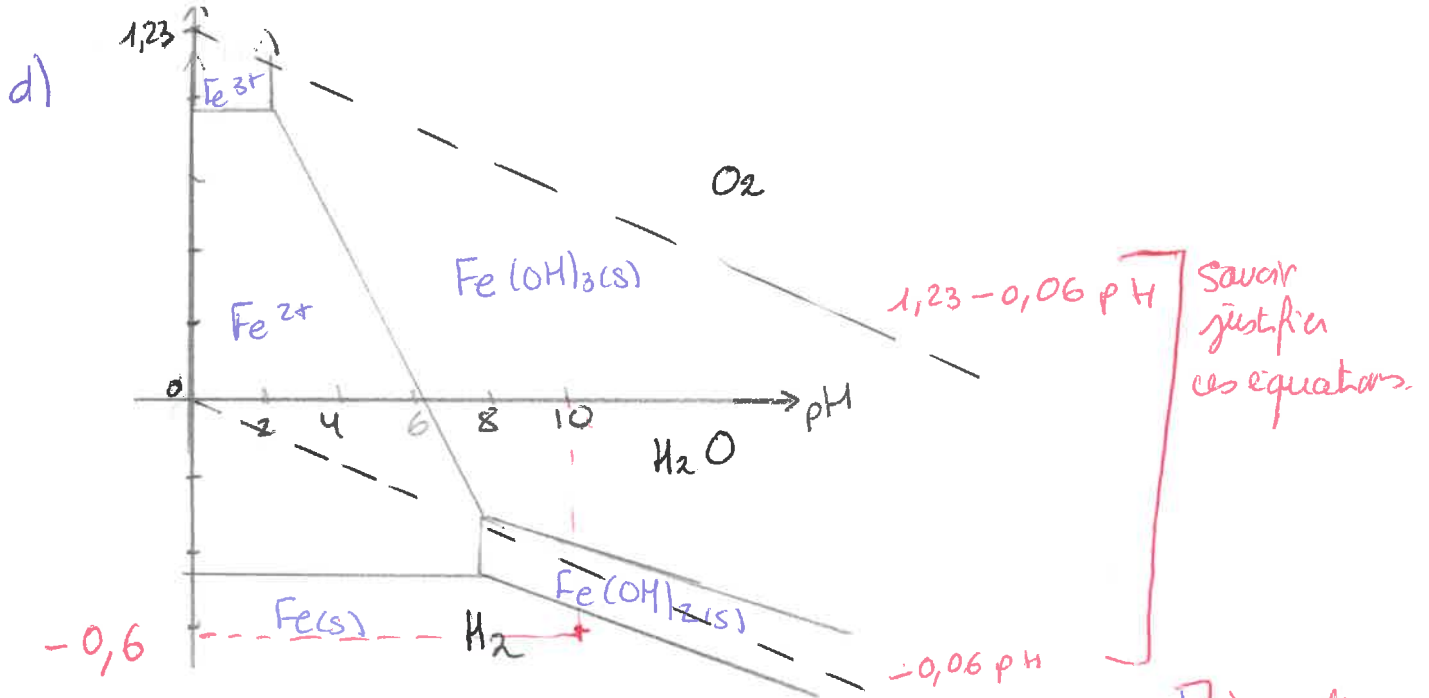
On cherche maintenant la solubilité de $Fe(OH)_2$ dans de l'eau pure (pH = 7) puis dans une solution de pH = 10 (nécessaire la brique de matière)

$S = \frac{K_s}{[OH^-]^2}$ Or $\log [OH^-] = 14 - pH = 4$



d'où $S = \frac{K_s}{10^{(14-pH)^2}}$ AN (pH = 7) $S = \frac{1,25 \times 10^{-4}}{(10^{(14-7)})^2} = 1,25 \times 10^{-18} \text{ mol.l}^{-1}$

$K_s = S' (10^{-4} + 2S')^2$ $S' < S$
 $K_s = S' \cdot 10^{-8} \rightarrow S' = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
 $S = \frac{1,25 \times 10^{-4}}{10^{-4 \times 2}} = 1,25 \times 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$
 hypothèse OK.



e) On ne le voit pas graphiquement ici (ces échelles non respectées) mais le fer réagit avec l'eau dans une solution aqueuse ^{acide}

• $Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)}$ $Fe_{(s)} = Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

• $H_2O_{(l)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

donc $Fe_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Fe_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$ $Fe_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Fe_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$

à $pH = 10$ $E = -0,6V$

le domaine du fer est disjoint de l'eau à ce pH.

et on aura $K^0 = \frac{a_{H_2} \times a_{Fe^{2+}}}{(a_{H^+})^2}$ avec $a_{Fe(s)} = 1$ car solide

$= \frac{P_{H_2} \times [Fe^{2+}] \times e^0}{P_{H_2} \times [H^+]^2}$

Passons par les potentiels.

A l'équilibre $E_1 = E_2$ avec $E_1 = E_1^0 + 0,03 \log [Fe^{2+}]$

$E_2 = E_2^0 + 0,03 \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right)$

donc $E_1^0 + 0,03 \log [Fe^{2+}] = E_2^0 + 0,03 \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right)$

soit $E_1^0 - E_2^0 = 0,03 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2} \times [Fe^{2+}]}$

soit $\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,03} = \log \frac{1}{K^0}$

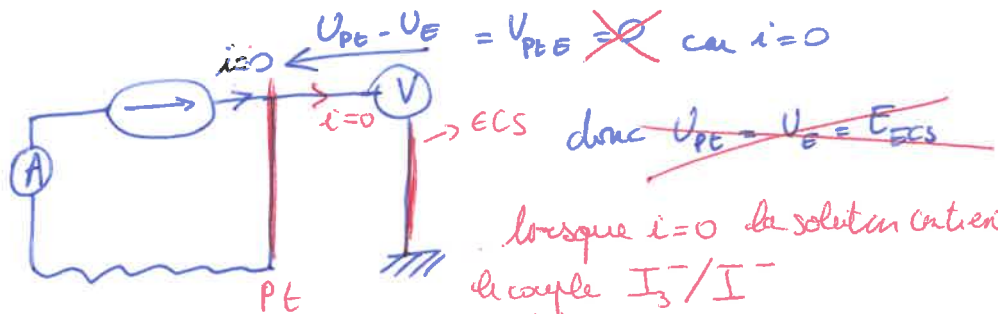
donc $K^0 = 10^{\frac{-E_1^0 - E_2^0}{0,03}}$

[A.N] $K^0 = 10^{\frac{-(-0,41) - 0}{0,03}} = 4,64 \times 10^{13}$ — B

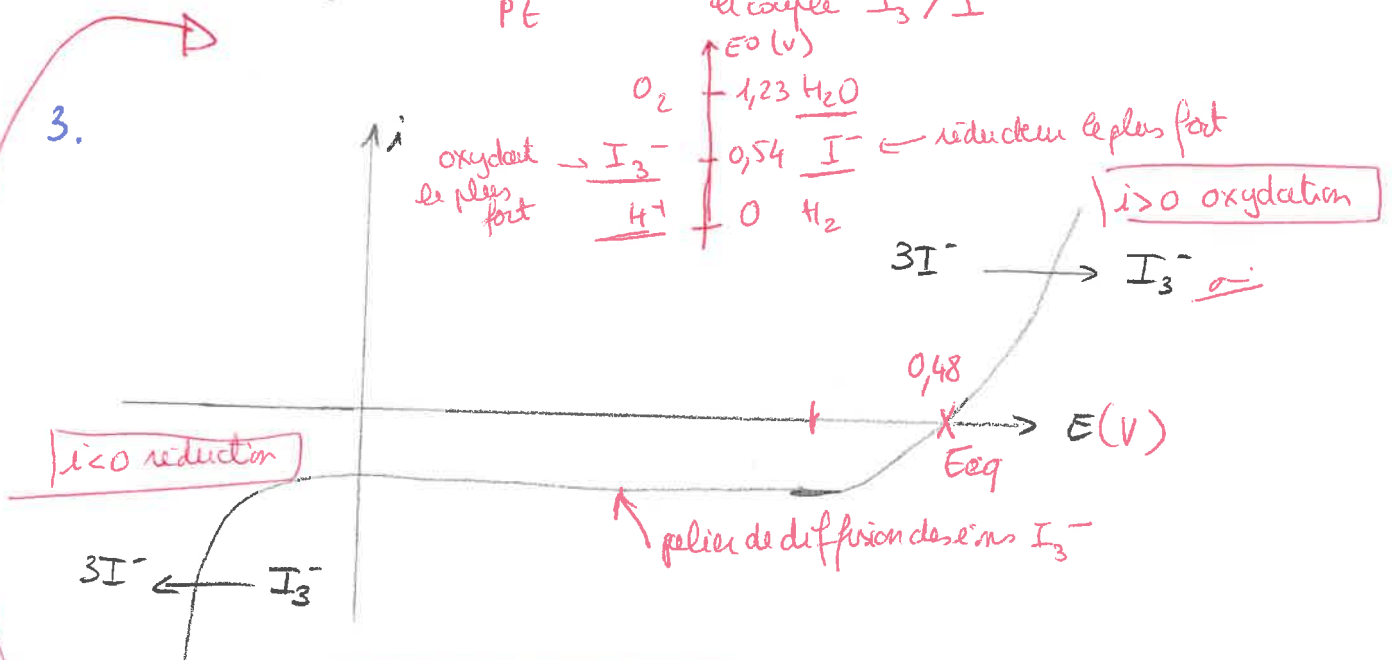
$K^0 \gg 10^3$ la réaction entre le fer et l'acide est totale.

1. ① contre électrode (Ag) ② électrode de travail (Pt)
 ③ électrode de référence (ECS) ④ ampèremètre
 ⑤ Générateur ⑥ Voltmètre B

2.



3.



4. En appliquant la formule de Nernst :

$$E_{I_3^-/I^-} = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-}^3} \right)$$

$$= 0,54 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-2}}{10^{-6}} \right) = 0,72V$$

$$I_3^- + 2e^- = 3I^-$$

or $E_{dépôt} (I_3^-/I^-) \approx -0,5V \neq 0,72V$ donc $\eta_c =$ surtension cathodique $\neq 0$
 donc la réduction de I_3^- est lente [pour l'oxydation $E_{eq} = E_{chem} \Rightarrow \eta_A = 0$
 pour la réduction $E_{eq} = E_{dép} \Rightarrow \eta_c = 0$
 $\rightarrow$ couple rapide]

5. Le phénomène physique est la diffusion des ions I_3^- B

~~TD 29~~ TD 29: AD 3 Groupe 3

Tout d'abord, les réactions se font pour $i < 0$ donc on cherche bien des surtensions cathodiques.

Ensuite, on justifie le potentiel d'équilibre:

$$E_{eq} = E^{\circ}(n_2O/n_2) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

Or, on a la réaction suivante:



$$\text{D'où } E_{eq} = 0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[H^{+}]^2} \right) = -0,06 \text{ pH}$$

$$\text{Or, pH} = 14 \text{ donc } E_{eq} = -0,84 \text{ V.} \quad \text{B}$$

On détermine les surtensions cathodiques:

* Sur l'électrode Fe,

$$\begin{aligned} \eta_{cFe} &= E_{dépôt} - E_{eq} = -1,2 - (-0,84) \\ &= -0,36 \text{ V} \end{aligned} \quad \text{TB}$$

* Sur l'électrode Hg,

$$\eta_{cHg} = -2,2 - (-0,84) = -1,36 \text{ V.}$$

Groupe 4: TD 29: AD 4:

On cherche les nombres d'oxydation (noté n.o.) du Brome:

$$\text{Br}_2 : \underline{\text{n.o.}(\text{Br}) = 0} \quad \checkmark$$

$$\text{Br}^- : \underline{\text{n.o.}(\text{Br}) = -I} \quad \checkmark$$

$$\text{BrO}_3^- : \text{n.o.}(\text{Br}) + 3 \text{n.o.}(\text{O}^{2-}) = -I$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \underline{\text{n.o.}(\text{Br})} &= -I + \text{III} \\ &= \text{II} \quad \checkmark \end{aligned}$$

On note les demi-équations pour les couples donnés:

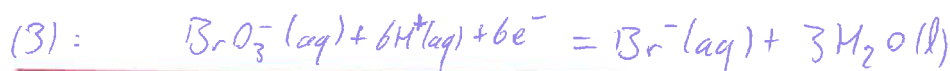
$$(1) \text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq}) :$$



$$(2) \text{BrO}_3^-(\text{aq}) / \text{Br}_2(\text{aq}) :$$



$$(3) \text{BrO}_3^-(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq}) :$$



On sait que $\Delta_r G^\circ = \cancel{\mu_{\text{red}}^\circ} - \cancel{\mu_{\text{ox}}^\circ} \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ$ coefficients stœchiométriques

$$\text{Alors, (1): } \underline{\Delta_r G_1^\circ = 2\mu_{\text{Br}^-}^\circ - \mu_{\text{Br}_2}^\circ}$$

$$(2): \underline{\Delta_r G_2^\circ = \mu_{\text{Br}_2}^\circ - \mu_{\text{BrO}_3^-}^\circ} = \left\{ \begin{array}{l} 2\mu_{\text{Br}_2}^\circ + 6\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2\mu_{\text{BrO}_3^-}^\circ \\ - 12\mu_{\text{H}^+}^\circ \end{array} \right.$$

$$(3): \underline{\Delta_r G_3^\circ = \mu_{\text{Br}^-}^\circ - \mu_{\text{BrO}_3^-}^\circ} + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 6\mu_{\text{H}^+}^\circ$$

On cherche à exprimer le potentiel standard du couple $3(E_3^{\circ})$, en fonction de E_1° et E_2° .

On exprime E_1° et E_2° :

$$\left[\begin{aligned} E_1^{\circ} &= \frac{-\Delta_r G_1^{\circ}}{nF} = \frac{-(\cancel{\mu_{Br}^{\circ}(aq)} - \cancel{\mu_{Br_2}^{\circ}(aq)})}{nF}, \text{ or dans la réaction 1, } n=2. \\ E_2^{\circ} &= \frac{-\Delta_r G_2^{\circ}}{nF} = \frac{-(\mu_{Br_2}^{\circ}(aq) - \cancel{\mu_{BrO_3}^{\circ}(aq)})}{nF}, \text{ avec } n=10. \end{aligned} \right.$$

or

$$\text{D'où } \mu_{Br_2}^{\circ}(aq) = -10 \times F \times E_2^{\circ} + \mu_{BrO_3}^{\circ}(aq).$$

$$\text{Ainsi, } E_1^{\circ} = \frac{-(\mu_{Br}^{\circ}(aq) - \mu_{BrO_3}^{\circ}(aq) + 10FE_2^{\circ})}{2F}$$

$$\text{Or, } E_3^{\circ} = \frac{-(\mu_{Br}^{\circ}(aq) - \mu_{BrO_3}^{\circ}(aq))}{6F}$$

$$\text{Finalement, } E_1^{\circ} = -5E_2^{\circ} + 3E_3^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow E_3^{\circ} = \frac{1}{3}(E_1^{\circ} + 5E_2^{\circ})$$

$$(3) = \frac{(2) + (1)}{2}$$

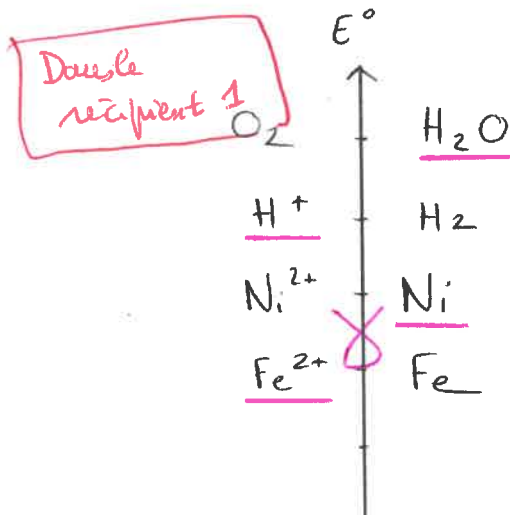
$$\Delta_r G_3^{\circ} = \frac{\Delta_r G_2^{\circ} + \Delta_r G_1^{\circ}}{2}$$

$$-6FE_3^{\circ} = \frac{-10FE_2^{\circ} - 2FE_1^{\circ}}{2}$$

$$\boxed{E_3^{\circ} = \frac{5E_2^{\circ} + E_1^{\circ}}{6}}$$

groupe 5 - TD 29 - AD 5

① Les couples mis en jeu sont :

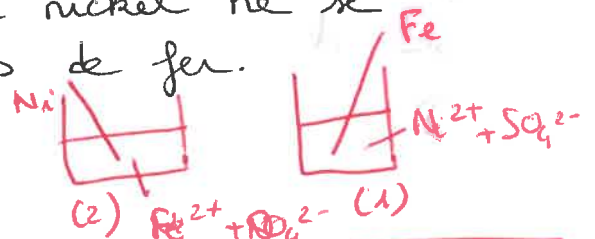


La réaction spontanée serait :



C'est donc l'inverse de ce que l'on voulait.

La lame de nickel ne se recouvre pas de fer.



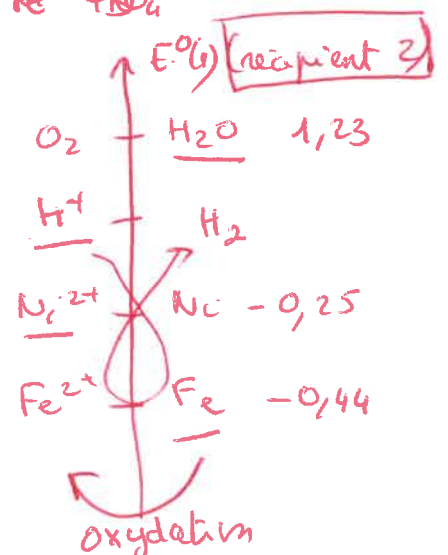
② Par hypothèse on prend :

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$$

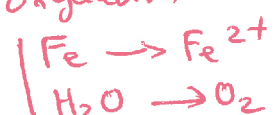
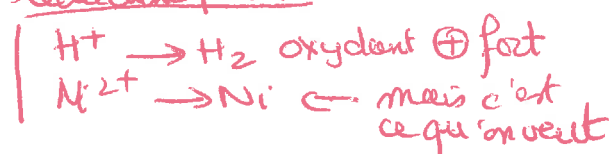
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{V}$$

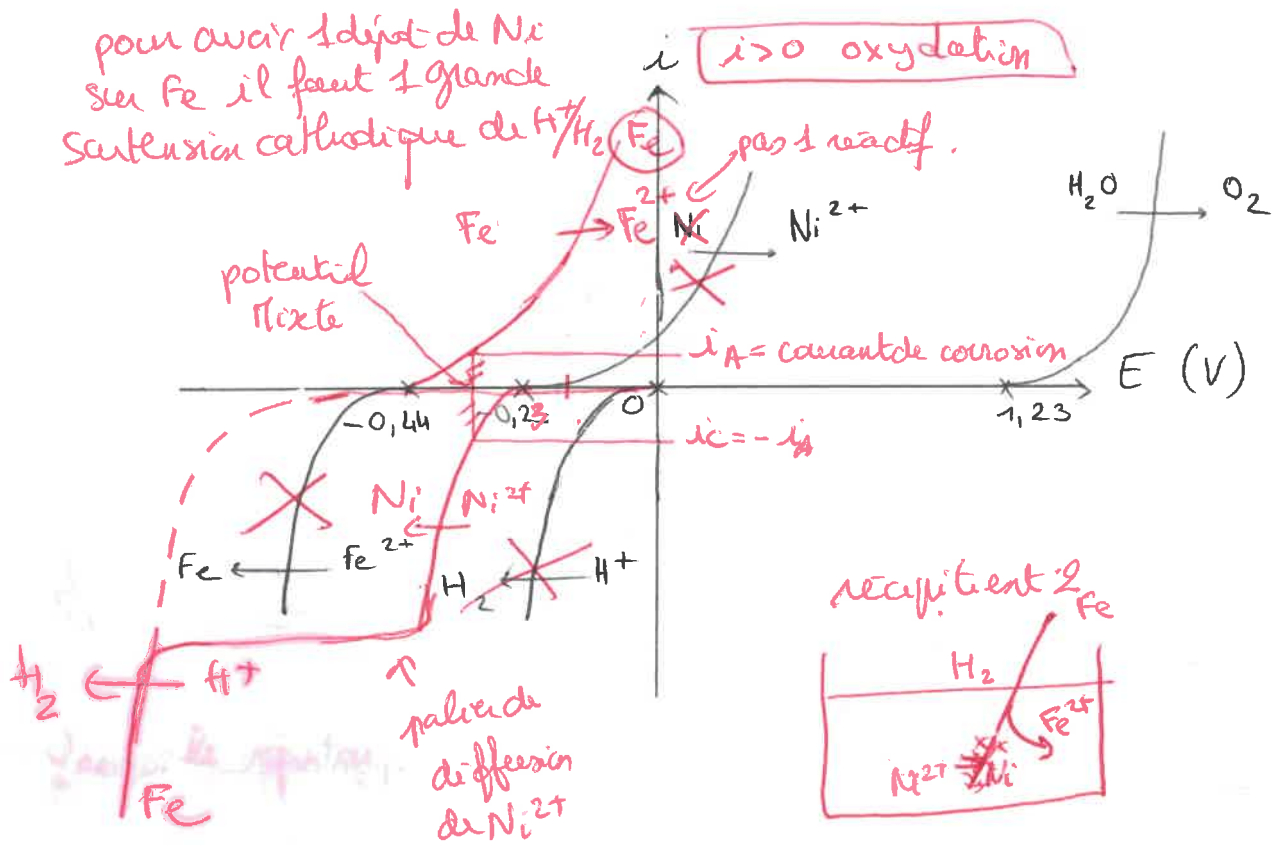
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$$



réductions possibles





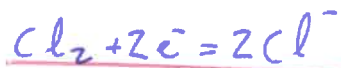
- ③ Le fer initialement en contact avec la solution est oxydé en ions Fe^{2+} , et les ions Ni^{2+} sont réduits en nickel qui se dépose sur la surface du fer. Donc une fois la couche déposée, le fer n'est plus en contact avec la solution, donc la réaction s'arrête. ai
- Ainsi, on ne peut pas obtenir des couches épaisses.

a)

		$E_0 \text{ (V)}$
Cl_2	Cl^-	1,36
O_2	H_2O	1,23
H^+	H_2	0

Les réactions possibles à la ~~cathode~~ ^{anode} sont :

- l'oxydation de Cl_2 :

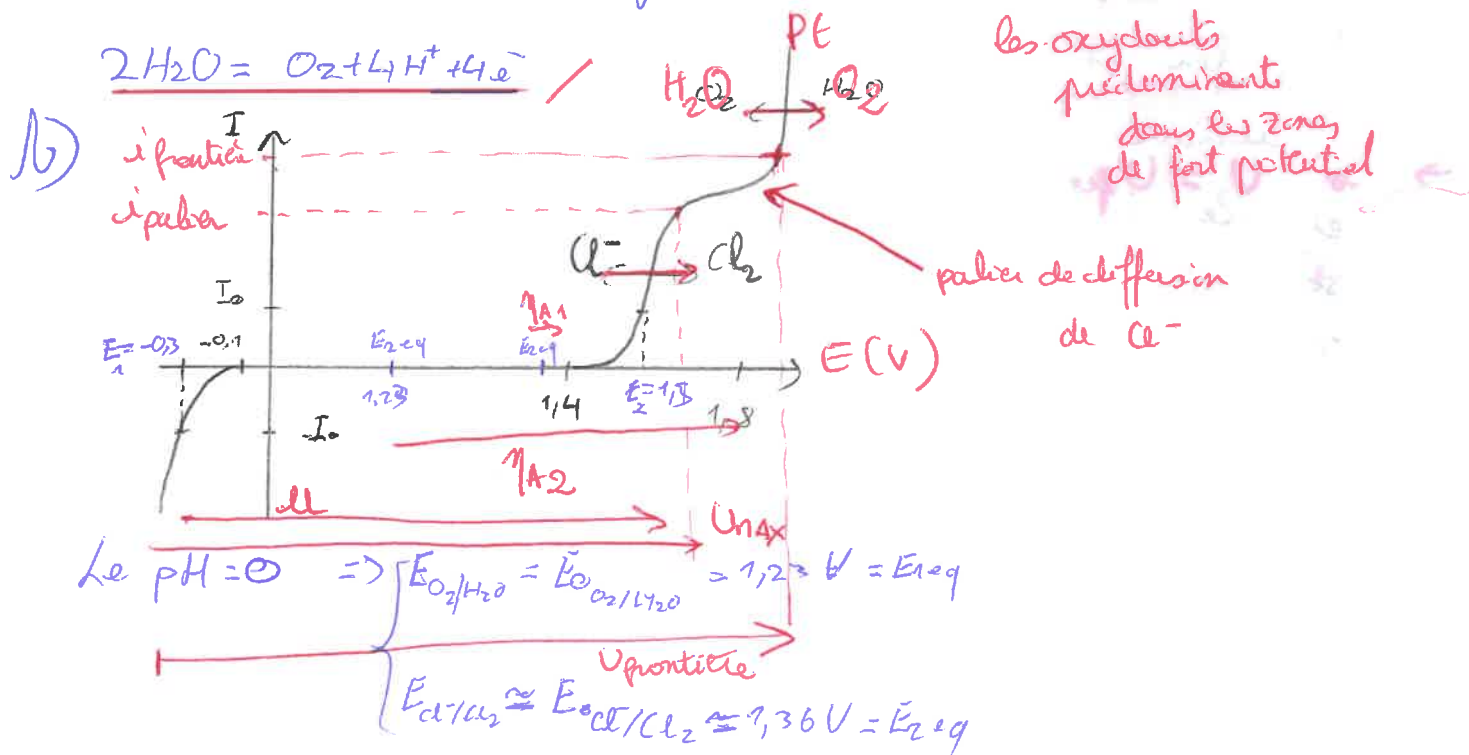


- l'oxydation de H_2C_2 :



• or les "réactions possibles à la cathode" sont les réductions
donc la réaction est $2H^+ + 2e^- = H_2$ ✓

- Et les réactions favorisées thermodynamiquement sont celles avec le réducteur le plus fort donc ici :



On calcule les surtensions annuelles

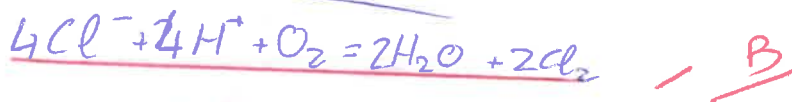
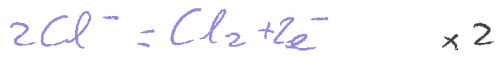
$$\eta_{A_{O_2/H_2O}} = 1,2 - 1,23 \rightarrow 0,57 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{to}} d^2/d = 1,4 - 1,36 = 0,04 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} c) U &= E_2 - E_1 \\ &= 1,5 - (-0,3) \\ &= 1,8V \end{aligned}$$

Pour $U = 1,8V$, $I = I_0$

On obtient donc la réaction suivante



→ U_{max} lorsqu'on atteint le palier de diffusion de Cl^-
énergie dépensée U_{max} à palier est

→ si $U > U_{max}$ la cinétique n'augmente plus, on dépense de l'énergie U est inutilement
palier.

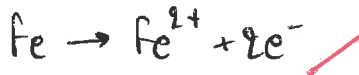
→ $U = U_{frontière}$ énergie dépensée $U_{frontière}$ $U_{frontière}$ est
suffisant à produire Cl_2 mais également O_2
produit non souhaité.
le rendement diminue.

→ corrosion différentielle
présence d'un réagissant par ex.

- 1) Des zones d'une ^{même} pièce métallique peuvent avoir un comportement électrochimique différent si elles n'ont pas la même composition ou si elles possèdent des impuretés.

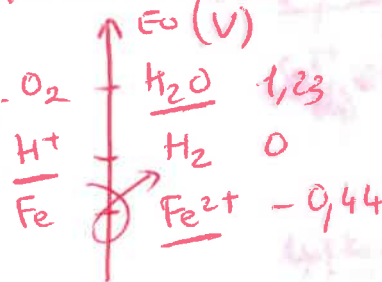
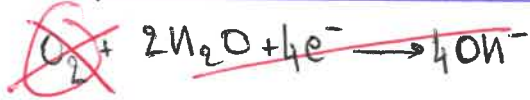
trp vague! faits en schéma! | le cou est 1 métal
qui = Fe

- 2) * Pour la coloration bleue, c'est le fer qui s'oxyde.



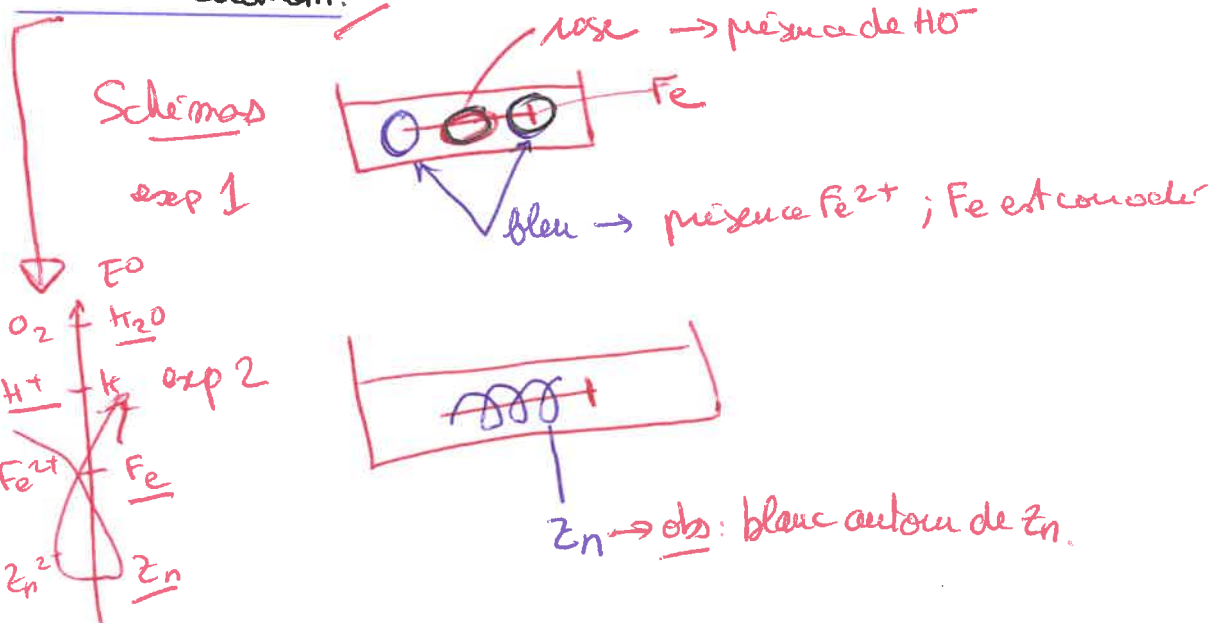
- * Pour la coloration rose, c'est l'eau de la solution aqueuse qui subit une réduction.

la réduction de l'eau donne H_2



- 3) Dans la deuxième expérience, le zinc s'oxyde tandis que le fer reste intact car le zinc réagit avant le fer. ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$).

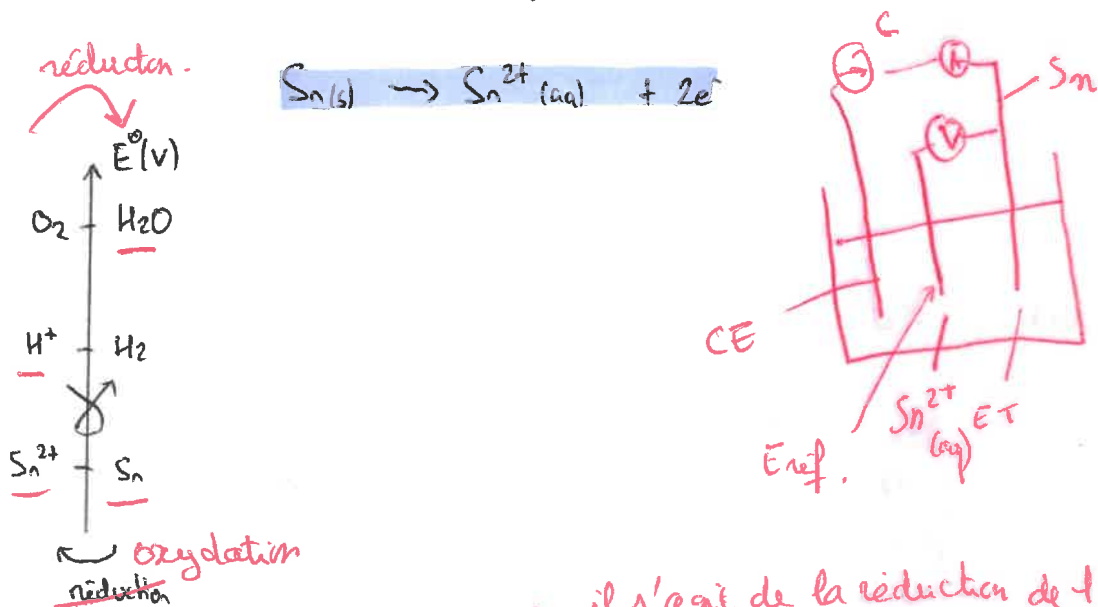
On utilise alors le zinc pour protéger les structures en fer de la corrosion.



TD 29 AD 8.

Système $\text{Sn (II)} / \text{Sn (0)}$

On en déduit la demi-équation d'oxydation



Domaine 1: $]-\infty; -1000 \text{ C}]$:

il s'agit de la réduction de l'eau
immunité^B car c'est la courbe d'une réduction iCO
La réaction est thermodynamiquement impossible.

Domaine 2: $]-320; 500 \text{ C}]$:

corrosion car courbe d'oxydation iSO, transformation du métal Sn en ions ^B

Domaine 3: $]500; +\infty \text{ C}]$:

passivation car l'oxydation est possible mais ralentie
^B

Entre P_1 et P_2 , $i=0$, on n'observe donc pas de réaction, celle-ci est possible mais soumise à un blocage cinétique.

^B

(qu'on devrait observer)