

Corrigé du T.D. χ ,

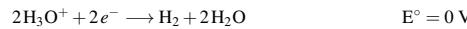
Spé MP¹

Corr. 1 Conditions de la production du cuivre par électrolyse

1. Quand l'électrode de cuivre joue le rôle de l'anode, la réaction d'oxydation dans les deux cas est



Quand l'électrode de cuivre est une cathode, deux réductions sont possibles :



Courbe a : dans la solution d'acide sulfurique, **seule la réduction des ions H_3O^+ peut intervenir** puisqu'il n'y a pas d'ions Cu^{2+} .

Courbe b : dans la solution de sulfate de cuivre, la réduction ne peut intervenir que pour

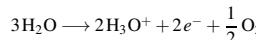
$$V_{\text{cathode}} < E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0,06 \text{ pH}$$

avec $\text{pH} \approx 5$ pour une solution molaire de sulfate de cuivre, donc

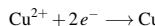
$$V_{\text{cathode}} < -0,30 \text{ V}$$

La courbe b) ne peut par conséquent correspondre qu'à la réduction des ions Cu^{2+} .

2. À l'anode, il y a l'oxydation



À la cathode, il y a la réduction



Les réactions électrochimiques observées sont les plus faciles, du point de vue thermodynamique. La cinétique n'intervient que pour **augmenter** la tension nécessaire, en particulier à l'anode, pour l'électrolyse.

3. En théorie, on a

$$(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I=0} = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

soit, pour un pH nul, la gaz à 1 bar et $[\text{Cu}^{2+}] \approx c^\circ$,

$$(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I=0} \simeq E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\text{donc } (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I=0} \simeq 0,89 \text{ V}$$

Lorsque le système débite,

$$(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I>0} =$$

$$[E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})] + \eta_a(I) - \eta_c(I) + RI$$

$$\text{soit } (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I>0} = 2,44 \text{ V}$$

Pendant la durée Δt , l'électrolyseur reçoit l'énergie électrique \mathcal{E} et produit la masse de cuivre $m(\text{Cu})$ telles que

$$\mathcal{E} = (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I>0} I \Delta t \quad \text{et} \quad m(\text{Cu}) = \rho_F \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M_{\text{Cu}}$$

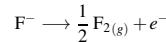
où ρ_F est le rendement faradique. On en tire la **consommation massique d'énergie**

$$\frac{\mathcal{E}}{m(\text{Cu})} = \frac{2 \mathcal{F} (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I>0}}{\rho_F M_{\text{Cu}}}$$

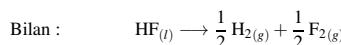
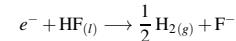
$$\frac{\mathcal{E}}{m(\text{Cu})} = 8,72 \text{ MJ.kg}^{-1} = 2,42 \text{ kWh.kg}^{-1}$$

Corr. 2 Préparation du difluor

1. À l'anode,



À la cathode,



$$\text{et } \Delta_f G = \frac{1}{2} \mu(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} \mu(\text{F}_{2(g)}) - \mu(\text{HF}_{(l)})$$

2.a. La condition d'équilibre des phases pour HF s'écrit

$$\mu(\text{HF}_{(l)}) = \mu(\text{HF}_{(g)}) = \mu^\circ(\text{HF}_{(g)}) + RT \ln \frac{p_{\text{HF}}}{p^\circ}$$

2.b. On écrit les potentiels chimiques pour F_2 et H_2 en phase gaz :

$$\mu(\text{F}_{2(g)}) = \mu^\circ(\text{F}_{2(g)}) + RT \ln \frac{p_{\text{F}_2}}{p^\circ}$$

$$\mu(\text{H}_{2(g)}) = \mu^\circ(\text{H}_{2(g)}) + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$$

On calcule alors

$$\Delta_f G = -\Delta_f G^\circ(\text{HF}_{(g)}) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{F}_2}^{1/2}}{p_{\text{HF}}} \right)$$

où intervient

$$-\Delta_f G^\circ(\text{HF}_{(g)}) = \frac{1}{2} \mu^\circ(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} \mu^\circ(\text{F}_{2(g)}) - \mu^\circ(\text{HF}_{(g)})$$

3. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés pour éviter tout contact entre le difluor et le dihydrogène dont la réaction est explosive. **Dans chaque compartiment**,

$$p = p_{\text{F}_2} + p_{\text{HF}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{HF}}$$

$$\Delta_f G = \underbrace{-\Delta_f G^\circ(\text{HF}_{(g)})}_{271,28 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 358 \text{ K}} + RT \ln \left(\frac{p - p_{\text{HF}}}{p_{\text{HF}}} \right)$$

Puis, avec $n = 1$ électron échangé,

$$E_{358}(\text{HF}) = \frac{\Delta_f G}{n \mathcal{F}} = 2,91 \text{ V}$$

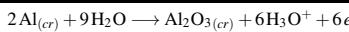
4. Sous la pression de 101,3 kPa, HF est un gaz ($T_{\text{eb}} = 19,5^\circ\text{C}$). Son électrolyte propre est donc impossible ! En revanche, le mélange 2 H₂KF est un solide dont $T_{\text{fusion}} \approx 75^\circ\text{C}$: il est donc possible d'obtenir un liquide à température facilement accessible et contrôlable. D'autre part, KF est dissocié en ions K⁺ et F⁻, ce qui augmente la conductivité du milieu et diminue par conséquent la chute ohmique de tension qui reste pourtant considérable dans ce procédé, car, en raison du danger de réaction $\text{H}_2 + \text{F}_2$, on utilise un séparateur et un espace important entre les électrodes.

5. La préparation du difluor par électrolyse d'une solution aqueuse de fluorure de potassium **n'est pas possible** car l'oxydation anodique de l'eau, même avec une forte surtension ($\eta_a \approx 0,8 \text{ V}$) a toujours lieu avant celle des ions fluorure (mur du solvant) : **les ions fluorure ne sont pas électroactifs dans l'eau.**

Remarque : la préparation de F_2 est considérée comme stratégique car le difluor est indispensable à la préparation de l'uranium...

Corr. 3 Passivation du métal aluminium

1. L'oxyde d'aluminium (III) est l'alumine Al_2O_3 formée par la réaction électrochimique



2. L'épaisseur e de la couche d'alumine formée est

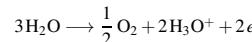
$$e = \frac{j \Delta t}{6 \mathcal{F}} \frac{\rho_{\text{alumine}}}{M_{\text{alumine}}} = 3,3 \text{ }\mu\text{m}$$

Lors de l'opération d'électrolyse, l'anode est l'électrode d'aluminium (pôle +).

3. L'épaisseur théorique attendue est

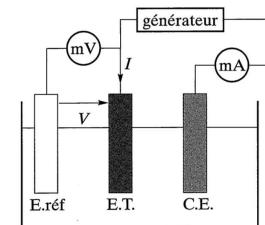
$$e' = 4,5e = 15 \text{ }\mu\text{m} > e_{\text{réel}}$$

Une partie du courant est consommée par la réaction concurrente d'oxydation de l'eau selon



Corr. 4 Courbe I = f(V) pour une électrode d'étain

1. Montage à trois électrodes :



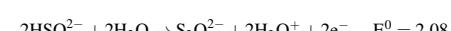
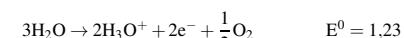
L'électrode de travail (E.T.) est en étain et peut être cathode ou anode, suivant la tension appliquée.

La contre-électrode (C.E.) ou électrode auxiliaire est en platine. Elle permet la circulation du courant électrique (on ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent).

L'électrode de référence (E. réf) est une électrode au calomel saturé. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

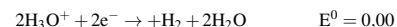
Un générateur permet d'imposer une ddp ($V_{tr} - V_{C.E.}$) continue et stable, entre les électrodes C.E. et E.T.

2. • Quand l'électrode d'étain joue le rôle d'anode, quatre oxydations peuvent avoir lieu : celle des ions hydrogénosulfate HSO_4^{2-} (ou sulfates SO_4^{2-}) en ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, celle des molécules d'eau, celles du métal étain de l'électrode, soit en Sn^{2+} soit en dioxyde d'étain SnO_2 , selon les déminéquations :



Du seul point de vue thermodynamique, l'oxydation est d'autant plus facile à réaliser que le potentiel du couple correspondant est bas.

• Quand l'électrode d'étain joue le rôle de cathode, une seule réduction peut avoir lieu : celle des ions hydronium en dihydrogène :



3. • Domaine ① : l'électrode joue le rôle de cathode. Pour $E_{/ECS} < -1000 \text{ mV}$, $i < 0$: la réaction correspondante est la réduction des ions hydronium en dihydrogène dont on vient de parler.

Pour $-1000 \text{ mV} < E_{/ECS} < -500 \text{ mV}$, $i = 0$: blocage cinétique de la réduction. Donc pour $E_{/ECS} < -500 \text{ mV}$, l'électrode d'étain est inattaquable : ① est le **domaine d'immunité** de l'étain.

• Domaine ② : l'électrode joue le rôle d'anode ; on observe l'oxydation du métal de l'électrode selon



• est le **le domaine de corrosion** de l'étain.

• Domaine ③ : l'électrode joue toujours le rôle d'anode ; l'étain peut être oxydé selon deux réactions en compétition :



La formation d'un film d'oxyde d'étain qui recouvre le métal et empêche les échanges électroniques provoque la diminution de l'intensité du courant ③ est le **le domaine de passivité** de l'étain.

4. Pour la concentration utilisée (0,10 mmol.L⁻¹), l'acide HSO_4^- ($\text{pKa}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$) équivaut à un acide fort ; on a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,7$.

Si on admet que le dégagement de H_2 apparaît pour une pression $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, le potentiel d'équilibre du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est donc

$$E_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} = -0,22 \text{ V}$$

On lit sur le diagramme que le dégagement de H_2 apparaît pour $E_{/ECS} \approx -1,00 \text{ V}$. La valeur par rapport à une E.S.H. se calcule par :

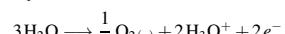
$$E_{/\text{ESH}} = E_{/ECS} + E_{\text{ESH}} \approx -0,75 \text{ V}$$

On en déduit la surtension à vide $\eta_{c,0} = -0,75 - (-0,22) \text{ V} = -0,53 \text{ V}$. Le dégagement de H_2 sur étain est ralenti par une forte surtension.

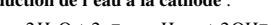
Remarque : L'oxydation de l'étain commence à $E_{/ECS} \approx -0,50 \text{ V}$, soit à $E_{/\text{ESH}} \approx -0,25 \text{ V}$. Mais il est impossible d'extraire une surtension, car la concentration en Sn^{2+} est nulle au début de l'oxydation, donc on ne voit que le courant d'oxydation et pas celui de réduction).

Corr. 5 Anodisation de l'aluminium

1.a. Il y a **oxydation de l'eau à l'anode** :



et il y a **réduction de l'eau à la cathode** :



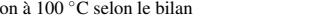
1.b. L'alumine Al_2O_3 est un **isolant électrique** et la formation de la couche d'alumine interrompt le circuit électrique.

1.c. À l'anode, il y a compétition entre l'oxydation de l'aluminium en $\text{Al}_{2\text{O}_3(cr)}$ et Al^{3+} (sous l'action des ions H_3O^+).

2.a. La porosité est, en notant N^* le nombre de pores par unité de surface,

$$P = \pi a^2 \frac{N^*}{4} = 9\%$$

2.b. La masse volumique de l'alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3(an)$) est **supérieure** à celle de la böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3(an), \text{H}_2\text{O}$). L'hydratation à 100 °C selon le bilan



s'accompagne d'une augmentation du volume de la couche d'oxyde. Cette transformation provoque donc le colmatage,

au moins partiel, des pores de la couche d'oxyde. Il suffit par conséquent de porter la solution à ébullition pour obtenir ce résultat.

Le temps pour obtenir une couche d'épaisseur $e = 20 \mu\text{m}$ est $\Delta t = e/v = 40 \text{ min}$. Soit un volume V de la couche d'oxyde poreuse. L'oxyde en occupe effectivement un volume $V(1-P)$. Après hydratation, l'oxyde hydraté occupe le volume

$$V(1-P) \frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an})}}{\rho_{(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an}), \text{H}_2\text{O})}} = 1,12V$$

Le colmatage des pores obtenu est donc total.

Corr. 6 Réaction du magnésium

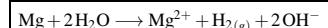
1. À 298 K, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) < 0 = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$ et on peut prévoir dans un premier temps la réaction



On obtient la constante d'équilibre K° associée en appliquant la fameuse formule $\Delta_r G^\circ = -nF E^\circ$ combinée avec la loi de Hess, soit

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0.056}(E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}))} = 10^{79} \gg 1$$

Bien que cette réaction soit très quantitative, elle n'est pas prépondérante car dans l'eau pure, H_3O^+ n'est pas une espèce majoritaire. La réaction prépondérante est en fait



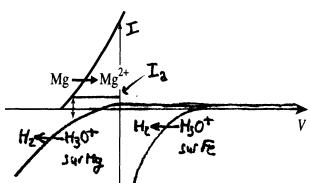
et la constante associée est

$$K_e^\circ = K^\circ K_w^{-2} = 10^{51} \gg 1$$

En admettant que le gaz $\text{H}_{2(g)}$ se dégage sous la pression atmosphérique, voisine de p° , la concentration d'équilibre de Mg^{2+} (égale à $[\text{OH}^-]/2$) serait de $10^{17} \text{ mol.L}^{-1}$! Par conséquent, le métal magnésium ne peut coexister ni avec l'eau, ni avec une solution acide (du point de vue thermodynamique seul).

2. Les expériences a et b mettent en évidence le **blocage cinétique** dû à une très forte surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur une surface de magnésium. Cette surtension qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement de dihydrogène, est beaucoup plus faible sur le fer que sur le magnésium, ce qui permet l'attaque du métal magnésium.

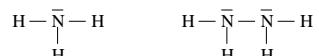
En présence de fer, les phénomènes sont donc semblables à ceux qui interviennent dans les micropiles de corrosion.



3. Le fer peut être protégé de la corrosion par des **anodes sacrificielles** en magnésium (mais cela revient plus cher que la protection par le zinc).

Corr. 7 Utilisation de l'hydrazine

1. Les formules de Lewis attendues sont les suivantes :



Les nombres d'oxydation respectifs de l'azote sont -III et -II dans ces molécules. On en déduit que NH_3 est un réducteur

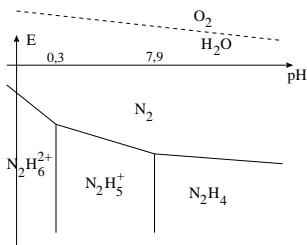
tandis que N_2H_4 est un **ampholyte redox** (l'azote existant au degré d'oxydation 0 notamment dans le diazote).

2. La méthode habituelle de tracé des diagrammes potentiel-pH (que je vous laisse détailler...) conduit simplement aux résultats et tracé suivants :

$$\text{pH} \leq 0,3 \quad E^* = -0,195 - 0,09 \text{ pH} \quad (\text{V})$$

$$\text{pH} \in [0,3; 7,9] \quad E^* = -0,20 - 0,075 \text{ pH} \quad (\text{V})$$

$$\text{pH} \geq 7,9 \quad E^* = -0,32 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{V})$$



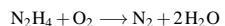
3.a. À tout pH, l'hydrazine et ses formes ioniques associées ont des domaines disjoints de celui du dioxygène (cf diagramme superposé de l'eau) et ils peuvent donc réduire O_2 en eau. En éliminant le dioxygène dissous, on supprime une cause essentielle de corrosion.

3.b. Dans l'air, $p_{\text{O}_2} \approx p_{\text{atm}}/5$ donc $x_{\text{O}_2} = 4,67 \cdot 10^{-6}$. Or,

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + \dots} \approx \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{M}_{\text{O}_2}}$$

Pour 100 L, on tire $m_{\text{O}_2} = 0,83 \text{ g}$

3.c. L'équation-bilan de la réaction est



donc

$$n_{\text{N}_2\text{H}_4} = n_{\text{O}_2}$$

$$\text{et } V_{\text{N}_2\text{H}_4} = x_{\text{O}_2} \frac{\text{M}_{\text{N}_2\text{H}_4}}{\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}}$$

soit

$$V_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,82 \text{ cm}^3$$

Corr. 8 Accumulateur cadmium-nickel

1.a. Le pH de précipitation s'obtient, après simple calcul, par

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_e + \frac{1}{2} \left(-\log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{c^\circ} - \text{pK}_{s1} \right) = 8,0$$

1.b. On procède comme d'habitude pour les diagrammes potentiel-pH et on tire

$$E_1 = -0,46 \text{ V} \quad \text{pour pH} \leq 8$$

$$\text{et } E'_1 = 0,02 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{pour pH} \geq 8$$

1.c. On en déduit le tracé de la figure plus loin.

2.a. Le pH de précipitation s'obtient, après simple calcul, par

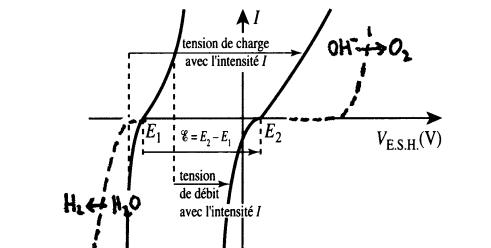
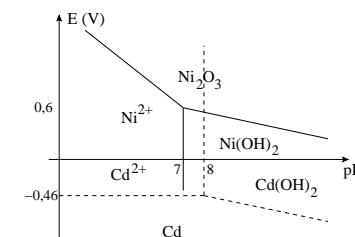
$$\text{pH}_2 = \text{pK}_e + \frac{1}{2} \left(-\log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_0}{c^\circ} - \text{pK}_{s2} \right) = 7,0$$

2.b. On procède comme d'habitude pour les diagrammes potentiel-pH et on tire

$$E_2 = 1,86 - 0,18 \text{ pH} \quad \text{pour pH} \leq 7$$

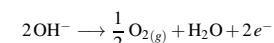
$$\text{et } E'_2 = 1,02 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{pour pH} \geq 7$$

2.c. On en déduit le tracé suivant :



η_a augmente V_2 tandis que η_c diminue V_1 : la **tension de charge est toujours supérieure à la f.e.m. de l'accumulateur que l'on charge**.

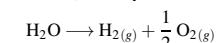
Si la tension de charge est trop forte, on peut provoquer l'électrolyse de l'eau : à l'électrode 2,



et à l'électrode 1,



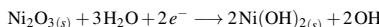
Le bilan est dans ce cas (électrolyse de l'eau)



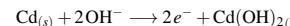
4.b. L'accumulateur étant scellé, les gaz formés à l'intérieur peuvent entraîner une surpression dans celui-ci, ce qui est dangereux (d'autant plus que H_2 est inflammable). En théorie thermodynamique, sans tenir compte des surtensions, il y a électrolyse de l'eau si $V_2 - V_1 > 1,23 \text{ V}$. Avec les surtensions, $V_2 - V_1 > 1,8 \text{ V}$ environ. **Pour recharger rapidement l'accumulateur, le choix $V_2 - V_1 \simeq 1,6 \text{ V}$ est convenable.**

3.a. Pour tout pH, $E_2 > E_1$. La borne positive de l'accumulateur est donc l'électrode recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (réduction cathodique).

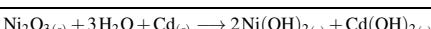
Sur l'électrode 2, pôle positif (cathode), on a



Sur l'électrode 1, pôle négatif (anode), on a



L'équation-bilan de l'accumulateur lorsqu'il débite est



3.b. Dans une solution aqueuse de potasse concentrée, $\text{pH} > 8$ et la f.e.m. est

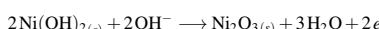
$$\mathcal{E} = E_2 - E_1 = 1,00 \text{ V}$$

et est bien indépendante du pH, donc de la concentration de $(\text{K}^+;\text{OH}^-)$ (tant que $\text{pH} > 8\dots$).

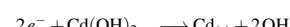
3.c. Même en l'absence de résistance interne, la tension de fonctionnement est toujours inférieure à la f.e.m. à cause des **surtensions** (retards cinétiques). η_a augmente V_1 (potentiel mesuré à l'électrode 1) tandis que η_c diminue V_2 .

4.a. Pour recharger l'accumulateur, on le relie, **par un montage en opposition**, à un générateur de tension continue dont la f.e.m. est supérieure à celle de l'accumulateur. On effectue ainsi une **électrolyse**, inverse de la réaction de fonctionnement de la pile.

L'électrode 2 est reliée au pôle (+) du chargeur : il y a oxydation (anode),



L'électrode 1 est reliée au pôle (-) du chargeur : il y a réduction (cathode),



L'équation-bilan de l'accumulateur en charge est

