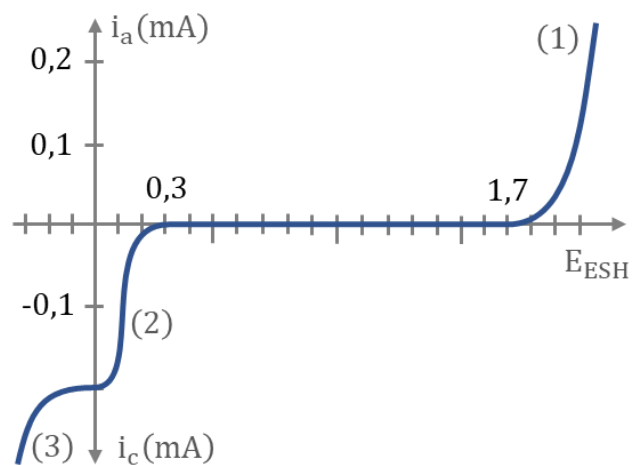
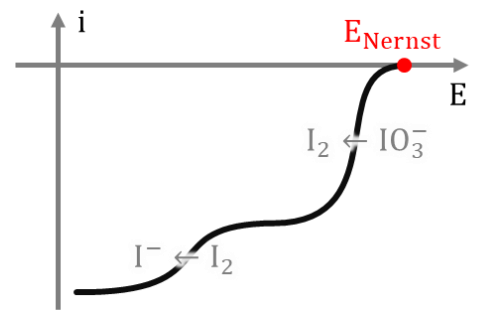
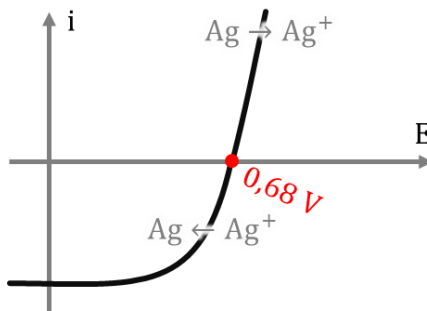


## I – COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL

Exercice 1 – Équations d'oxydoréduction	Difficile 1 – Original 1
<p>1. Écrire les demi-équations électroniques des couples suivants :</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}</math> (<math>E_1^0 = 1,51 \text{ V}</math>)      <math>\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}</math> (<math>E_2^0 = 1,33 \text{ V}</math>)      <math>\text{I}_2/\text{I}^-</math> (<math>E_3^0 = 0,54 \text{ V}</math>)</p> <p>2. En déduire les réactions spontanées possibles et leur constante d'équilibre. Quelle est la réaction prépondérante ?</p>	
Exercice 2 – Allure d'une courbe intensité potentiel	Difficile 1 – Original 1
<p>On donne ci-dessous deux allures de courbes intensité-potentiel. Celle de gauche a été établie sur une électrode l'argent ; celle de droite sur une électrode de platine.</p> <p>1. Le système <math>\text{Ag}^+/\text{Ag}</math> est-il rapide ou lent ? Même question pour le diagramme de droite</p> <p>2. Le potentiel standard du couple <math>\text{Ag}^+/\text{Ag}</math> est <math>E^0 = 0,8 \text{ V}</math>. Déduire du diagramme de gauche la concentration en ions <math>\text{Ag}^+</math> présents dans l'électrolyte.</p> <p>3. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique sur le diagramme de gauche ?</p> <p>4. Écrire les demi-équations électroniques des couples <math>\text{IO}_3^-/\text{I}_2</math> et <math>\text{I}_2/\text{I}^-</math>. Justifier alors l'allure du diagramme de droite</p>	
Exercice 3 – Allure d'une courbe intensité potentiel, bis	Difficile 1 – Original 1
<p>En utilisant un montage à trois électrodes, on étudie les réactions électrochimiques à une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions <math>\text{Ag}^+</math> à <math>10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}</math>. On indique les propriétés suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>le couple <math>\text{Ag}^+/\text{Ag}</math> est un couple rapide de potentiel standard <math>E_1^0 = 0,80 \text{ V}</math> ;</li> <li>le couple <math>\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2</math> présente un surpotentiel cathodique de <math>0,3 \text{ V}</math> sur électrode d'argent ;</li> <li>le pH de la solution est égal à 4 et le dihydrogène pouvant se dégager le fait sous une pression partielle égale à 1 bar.</li> </ul> <p>1. Représenter l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue, en précisant l'abscisse des points remarquables.</p> <p>2. Sur le même graphique, indiquer la courbe qu'on obtient en augmentant de 20 % la concentration en ions <math>\text{Ag}^+</math>.</p>	
Exercice 4 – Allure d'une courbe intensité-potentiel, ter	Difficile 1 – Original 1
<p>On dispose de 100 mL d'une solution d'ions <math>\text{Cu}^{2+}</math> initialement à la concentration <math>10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}</math> à pH nul. La courbe ci-contre est obtenue avec d'un montage à 3 électrodes (avec une électrode de travail en platine).</p> <p>Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>La vague (1) correspond à la réduction du solvant.</li> <li>La vague (2) est associée à la réduction de <math>\text{Cu}^{2+}</math>.</li> <li>La vague (3) ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée.</li> <li>La réduction des ions <math>\text{Cu}^{2+}</math> sur platine est un système rapide.</li> <li>Avec une solution à <math>2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}</math> en ions <math>\text{Cu}^{2+}</math>, le courant cathodique de diffusion serait de <math>0,1 \text{ mA}</math>.</li> <li>Le surpotentiel anodique est voisin de <math>0,5 \text{ V}</math>.</li> </ol> <p>Données :      <math>E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}</math>      <math>E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}</math>      <math>E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}</math></p>	



Exercice 5 – Réactivité des métaux alcalins dans l'eau	Difficile 2 – Original 1
<p>Le sodium et le lithium sont deux métaux alcalins, situés dans la première colonne du tableau périodique.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Écrire l'équation de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion <math>\text{Li}^+</math> et de l'ion <math>\text{HO}^-</math>. On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le métal. En déduire sans calcul supplémentaire l'équation de la réaction du sodium sur l'eau.</li> <li>Calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions. Du point de vue thermodynamique, quel est le métal le plus réactif sur l'eau ?</li> <li>Les courbes courant-potentiel à <math>\text{pH} = 7</math> des divers couples intervenants sont représentées ci-contre. Lequel des deux métaux est le plus réactif ?</li> </ol> <p>Données : <math>E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}</math> <math>E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}</math> <math>E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}</math></p>	

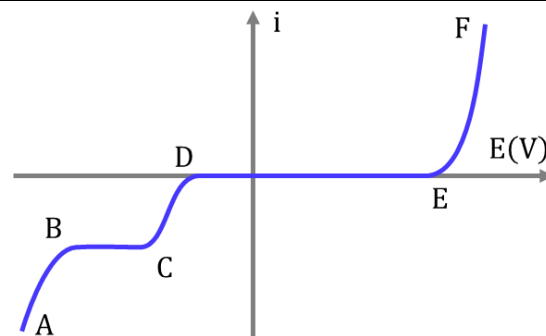
Exercice 6 – Calcul de charge échangée dans une pile	Difficile 2 – Original 1
<p>On réalise une pile avec les couples d'oxydo-réduction <math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}</math> et <math>\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}</math> de potentiels standard donnés et des électrodes en zinc et cuivre solide. La concentration des espèces ioniques en solution aqueuse est de <math>C_0 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}</math> et le volume de chaque demi-pile est de <math>V = 1,0 \text{ L}</math>. Chaque électrode (de zinc et de cuivre) pèse 30 grammes.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Établir l'équation de réaction de fonctionnement spontané de la pile.</li> <li>En déduire le réactif limitant, ainsi que la quantité de charges échangées entre les deux demi-piles.</li> <li>Si la pile débite un courant constant <math>i \approx 10 \text{ mA}</math>, quelle est sa durée de fonctionnement ?</li> </ol> <p>Données : <math>E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}</math> <math>E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}</math> <math>M_{\text{Cu}} \approx 63,5 \text{ g. mol}^{-1}</math> <math>M_{\text{Zn}} \approx 65 \text{ g. mol}^{-1}</math></p>	

## II - PILES ET ÉLECTROLYSEURS (CONVERSION D'ÉNERGIE ÉLECTROCHIMIQUE)

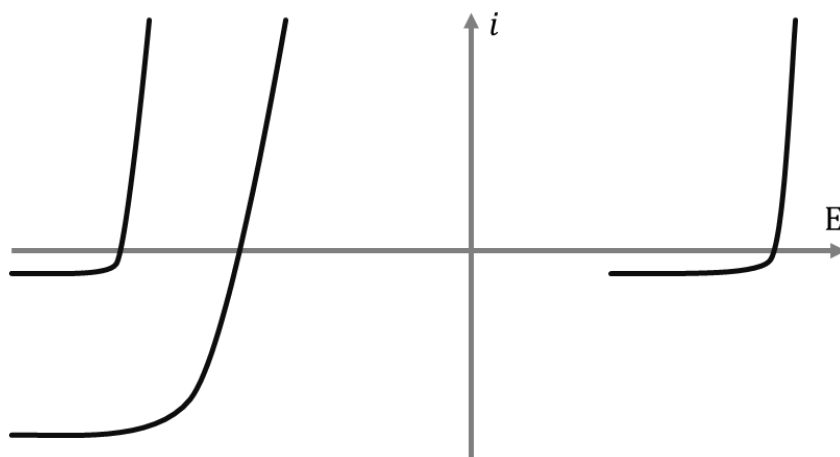
Exercice 7 – Équations d'oxydoréduction	Difficile 2 – Original 2
<p>On a montré en cours que l'enthalpie standard d'une réaction d'oxydoréduction s'écrit <math>\Delta_r G^\circ = -n_e \mathcal{F} (E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Re}))</math>. On définit alors souvent « l'enthalpie standard de demi-réaction » comme <math>\Delta_r G^\circ = -n_e \mathcal{F} E^\circ</math>, pour chaque demi-réaction intervenant dans la réaction d'oxydoréduction.</p> <p>On donne les potentiels standards des couples <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}</math> et <math>\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}</math> et on cherche à établir celui du couple <math>\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}</math>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Établir les demi-équations électroniques des trois couples redox et exprimer les enthalpies libres standards de demi-réaction.</li> <li>En déduire le potentiel standard de réaction du couple <math>\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}</math>.</li> </ol> <p>Données : <math>E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}</math> <math>E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}</math></p>	

Exercice 8 – Capacité d'une pile Daniell	Difficile 2 – Original 1
<p>On forme une pile en utilisant les couples d'oxydo-réduction (<math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}</math>) et (<math>\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}</math>). Les demi-piles sont formées en plaçant l'espèce ionique en solution aqueuse dans un volume <math>V = 250 \text{ mL}</math> et en y plongeant l'électrode solide du métal correspondant. Les ions en solution ont les concentrations suivantes <math>C_0 = [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}</math> et <math>C_1 = [\text{Zn}^{2+}] = 0,4 \text{ mol. L}^{-1}</math>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Schématiser la pile en y précisant le sens de circulation du courant électrique, des électrons, le nom et le signe des électrodes, les demi-équations électroniques.</li> <li>En déduire l'équation de réaction, la tension à vide de la pile ainsi que la constante de réaction à l'équilibre.</li> <li>Préciser la valeur de capacité de la pile.</li> <li>On l'utilise dans un dispositif qui nécessite une intensité constante de <math>i = 10 \text{ mA}</math>. Quelle est la durée de vie de la pile ?</li> </ol> <p>Données : <math>E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}</math> <math>E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}</math></p>	

Exercice 9 – Nickelage du fer par dépôt électrolytique	Difficile 2 – Original 2
<p>On souhaite recouvrir de nickel une pièce de fer. On la plonge ainsi qu'une électrode inerte dans une solution acide de sulfate de nickel (<math>\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}</math>, pH = 5) de concentration <math>10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}</math>.</p>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>Identifier les branches AB, BC, CD et EF du diagramme ci-contre, et écrire les réactions qui se produisent sur chaque électrode.</li> <li>Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?</li> <li>En réalité, en plus de cette tension, il faut tenir compte d'une surtension anodique de 0,6 V, d'une surtension cathodique de -0,1 V et d'une surtension supplémentaire <math>U_r = 0,15 \text{ V}</math>. À quoi correspond <math>U_r</math> ? Que devient la tension totale U à appliquer ?</li> <li>Le courant d'électrolyse est de 1,8 A, et le <b>rendement faradique de 80 %</b>. Déterminer la masse de nickel déposée en une heure.</li> </ol>	
<p>Données : <math>E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}</math>    <math>E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}</math>    <math>E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}</math>    <math>M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g. mol}^{-1}</math></p>	



Exercice 10 – Purification du nickel par procédé à anode soluble	Difficile 2 – Original 2
<p>Les impuretés de cuivre et de cadmium contenues dans une barre de nickel peuvent être éliminées par électrolyse. L'anode est la barre de nickel à purifier, qui se dissout au cours de l'électrolyse. La cathode est une électrode de nickel déjà purifiée, sur laquelle se dépose le nickel issu de l'anode, mais débarrassé des impuretés. Le tout est plongé dans une solution de sulfate de sodium.</p>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>Faire un schéma du montage indiquant le déplacement des électrons. Quel est le rôle du sulfate de sodium ?</li> <li>Identifier les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode, puis la réaction d'électrolyse.</li> <li>On donne figure ci-contre les courbes intensités potentiel relatives aux trois couples considérés. Identifier chaque courbe. Justifier la présence de paliers de diffusion, et le fait qu'ils sont représentés à des courants limites de diffusion différents.</li> <li>Comment choisir la tension aux bornes du générateur ? Que deviennent les impuretés de Cd et de Cu en fin d'électrolyse : sont-elles dissoutes dans l'électrolyte ou sous forme solide ?</li> <li>Indiquer qualitativement sur la figure ci-contre le courant I dans le montage et la tension U d'électrolyse.</li> <li>Déterminer la masse de nickel purifiée pendant une durée <math>\Delta t</math> en fonction du courant I.</li> </ol>	
<p>Données : <math>E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}</math>    <math>E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}</math>    <math>E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}</math></p>	



Exercice 11 – Capacité d'un accumulateur lithium métal		Difficile 2 – Original 2	
<p>On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse <math>\text{MnO}_2</math>, la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions <math>\text{Li}^+</math>.</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?</li><li>2. Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.</li><li>3. La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?</li><li>4. Déterminer la force électromotrice de la pile.</li><li>5. Déterminer la capacité C de la pile (en A. h) pour une masse initiale de 2 g de lithium.</li></ol>			
Données :	Numéro atomique du lithium : $Z = 3$	Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g. mol}^{-1}$	Potentiels standards : $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,03 \text{ V}$ $E^\circ(\text{MnO}_2(\text{s})/\text{LiMnO}_2(\text{s})) = 0,65 \text{ V}$

### III - CORROSION HUMIDE

Exercice 12 – Diagramme E – pH de l'aluminium	Difficile 1 – Original 1
<p>On donne ci-dessous le diagramme E-pH simplifié de l'aluminium contenant les espèces <math>\text{Al(s)}</math>, <math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{AlO}_2^-</math> et <math>\text{Al(OH)}_3(\text{s})</math> (cette dernière molécule joue le même rôle que <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>). La concentration en espèces dissoutes est <math>C_{\text{tr}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}</math> et on suppose l'égalité des concentrations en espèces dissoutes aux frontières du tracé.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Identifier les espèces (A), (B), (C) et (D) dans le diagramme donné.</li> <li>2. Par le calcul, établir la valeur des pH de précipitation de l'espèce <math>\text{Al(OH)}_3(\text{s})</math>.</li> <li>3. Établir la pente de la frontière entre les espèces (A) et (D).</li> <li>4. Placer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation de l'aluminium sur le diagramme donné.</li> <li>5. Ajouter à ce diagramme la frontière du couple <math>\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2</math> en précisant la zone de prédominance des deux espèces.</li> <li>6. En déduire s'il existe des domaines de pH dans lesquels l'aluminium peut être corrodé. Si oui, préciser lesquels et établir les équations de réactions correspondantes.</li> </ol> <p>Données : <math>\text{pK}_s(\text{Al(OH)}_3(\text{s})) = 32,3</math>      <math>\text{Al(OH)}_3 = \text{AlO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ (K^\circ = 10^{-10,6})</math>      <math>E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}</math></p>	

Exercice 13 – Courbe intensité-potentiel et passivation	Difficile 1 – Original 1
<p>La courbe intensité-potentiel obtenue avec une électrode de travail en plomb plongeant dans une solution d'acide sulfurique <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> à pH nul est reproduite ci-contre. Les potentiels standards à 298 K sont :</p> <p><math>E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}</math>  <math>E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = +0,63 \text{ V}</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Identifier les processus électrochimiques ayant lieu sur les parties de la courbe d'intensité non-nulle. Préciser la demi-équation de ces processus.</li> <li>2. Interpréter les phénomènes (différents) à l'origine de la nullité de l'intensité sur les parties (ii) et (v).</li> <li>3. Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.</li> </ol>	

Exercice 14 – Interprétation d'une expérience	Difficile 1 – Original 1
<p>Une lame de plomb découpée est plongée dans une solution désaérée d'acide chlorhydrique. On observe un très faible dégagement gazeux. Si, dans les mêmes conditions, on touche la lame de plomb avec un fil de platine, on observe un abondant dégagement gazeux et une attaque de la lame.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Identifier le gaz produit.</li> <li>2. Dans la seconde expérience, sur quel métal le dégagement gazeux est-il observé ?</li> <li>3. Pourquoi le dégagement gazeux est-il plus important dans la seconde expérience ?</li> </ol>	

Exercice 15 – Interprétation d'une expérience, bis	Difficile 1 – Original 1
<p>Deux électrodes, l'une de fer et l'autre de zinc, plongent dans une solution électrolytique inerte. Ces deux électrodes sont court-circuitées. On observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer et l'apparition d'un précipité blanc au niveau de l'électrode de zinc. Proposer un jeu de courbes <math>i - E</math> permettant d'interpréter ces observations. Indiquer sur ces courbes le potentiel mixte.</p> <p>Données : <math>E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}</math>      <math>E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}</math>      <math>\text{pK}_s(\text{Zn(OH)}_2(\text{s})) = 17</math></p>	

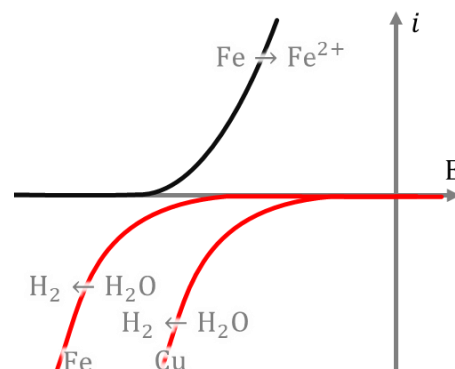
## Exercice 16 – Corrosion dans un ballon d'eau chaude

## Difficile 2 – Original 2

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.

- Justifier que la corrosion attaque le radiateur et non pas la canalisation. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.
- À partir des courbes ci-contre, identifier le métal sur lequel a lieu la réduction de l'eau.
- Représenter sur un schéma la jonction entre le radiateur et la canalisation. Indiquer le lieu des deux réactions électrochimiques et le déplacement des électrons. Pourquoi la corrosion se manifeste-t-elle davantage à la jonction que sur le reste du radiateur ?

Les anodes de protection des ballons d'eau chaude domestique sont souvent faites en magnésium et ont une masse de l'ordre de  $m = 500$  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  $\Delta t = 5$  ans.



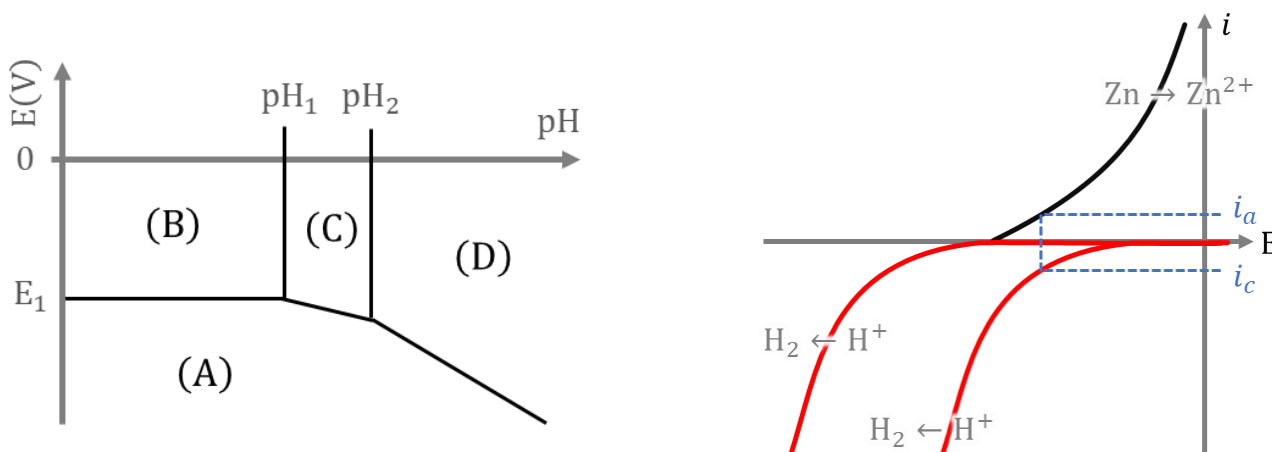
- Justifier que l'utilisation d'une anode en magnésium permet de protéger le fer de la cuve du ballon d'eau chaude contre la corrosion. Pourquoi est-elle qualifiée d'anode sacrificielle ?
- Montrer que l'intensité moyenne du courant de corrosion reçu par l'électrode de Mg est  $i = \frac{3mF}{2M_{Mg} \Delta t}$ . Calculer la valeur numérique.
- En déduire la masse de fer qui a été épargnée par la corrosion grâce à l'usage de l'anode de magnésium.

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V} \quad M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Exercice 17 – Corrosion du zinc

## Difficile 3 – Original 2

Le diagramme E – pH simplifié du zinc est donné ci-dessous pour une concentration en espèces dissoutes  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont Zn,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . On suppose l'égalité des concentrations aux frontières du tracé.



- Placer les différentes espèces sur ce diagramme, en justifiant. Indiquer les zones d'immunité, de passivation et de corrosion.
- Déterminer par le calcul les valeurs de  $\text{pH}_1$ ,  $\text{pH}_2$ ,  $E_1$  et les pentes des droites frontières (A)/(C) et (A)/(D).
- Compléter le tracé en ajoutant la frontière du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  et en précisant la zone de prédominance de chacune des deux espèces. Que devient un morceau de zinc placé en solution aqueuse dans de l'eau pure ?

Une tôle en acier électrozinguée est plongée dans une solution de  $\text{pH} = 6$  désaérée par barbotage d'argon.

- Montrer à l'aide du diagramme E – pH que l'on s'attend à observer un dégagement gazeux. Écrire la réaction mise en jeu.
- En réalité, aucun dégagement n'est observé. Expliquer ce constat à l'aide de la courbe intensité-potentiel donnée. Dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?

Couples	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}(\text{s})$
$E^\circ(\text{V})$	$-0,76 \text{ V}$	$-0,42 \text{ V}$	$+0,46 \text{ V}$
$\text{pKs}(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})) = 16,3$	Réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ ( $K^\circ = 10^{-1,64}$ )		