

PC\* 2022/2023

Bellevue

## TD 13 : Cinétique des transformations modélisées par une réaction redox

## I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours ( corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

**Exercice 1 :** L'aluminium de première fusion est produit industriellement par le procédé Hall Héroult inventé en 1886. Ce procédé consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, matériaux constituant les électrodes, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule  $AlF_3 \cdot 3NaF$  ( $T_{fus} = 1284$  K) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de  $CO_2$  est observé lors de cette réaction. L'aluminium de deuxième fusion est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion. d'après *Techniques de l'Ingénieur, 1992, référence M2340*

Sauf données contraires, on considérera les couples d'oxydo-réduction comme rapides sur les électrodes envisagées. On travaille à  $pH = 0$ , les données nécessaires à la résolution des questions sont situées en fin d'énoncé.

- Rappeler la définition d'un système rapide sur une électrode donnée. Donner l'allure des courbes courant-potentiel  $i = f(E/ESH)$  pour les couples  $(Mn^{+}(aq)/M(s))$  sur le métal  $M(s)$  pour les systèmes  $Al^{3+}(aq)/Al(s)$ ,  $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ ,  $Ni^{2+}(aq)/Ni(s)$ ,  $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$  ainsi que l'allure des courbes courant cathodique-potentiel du couple  $H^+/H_2$  sur les quatre métaux précédents.
- À partir des courbes  $i = f(E/ESH)$ , expliquer pourquoi il n'est pas possible de réaliser l'électrodéposition d'aluminium métal  $Al(s)$  à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques correspondants, alors que cela est tout à fait faisable pour  $Cu(s)$ ,  $Ni(s)$  et même  $Zn(s)$ .
- Indiquer la composition physico-chimique du mélange alumine/cryolithe. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.
- Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants.
- Rappeler la définition d'une électrolyse. En considérant que, dans le sel fondu, l'aluminium est sous forme d'ions, écrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant et en précisant leur polarité. Commenter alors la durée de vie des électrodes.
- Indiquer où se retrouve l'aluminium produit et proposer une solution technique pour le récupérer en cours de procédé.
- Calculer le rendement faradique de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.
- Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.

**Données :** Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

Couple redox	$Al^{3+}/Al$	$Cu^{2+}/Cu$	$Ni^{2+}/Ni$	$Zn^{2+}/Zn$	$H^+/H_2$	$O_2/H_2O$
$E^\circ / V$	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	0,00	1,23

Valeurs de surpotentiel cathodique  $\eta_c$  ( $i = 0$  A) pour le couple  $H^+/H_2$  sur différentes électrodes :

Métal	$Al(s)$	$Cu(s)$	$Ni(s)$	$Zn(s)$
$\eta_c / V$	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

**Exercice 2 :** Après un traitement chimique, l'or peut être obtenu à un titre supérieur à 995/1000. Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble.

Cette méthode permet d'obtenir de l'or à 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Au}^{3+}$

1- Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation de l'eau (surpotentiel = 0,5V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potential pour ces réactions.

2- Quelle est l'équation-bilan de l'électrolyse lorsqu'une différence de potentiel de 0,5 V est appliquée entre les deux électrodes? Comment varie la concentration en ion  $\text{Au}^{3+}$  dans la solution ? Justifier le terme d'électrolyse à anode soluble.

3- Pour une densité de courant de  $600 \text{ A.m}^{-2}$ , on applique une différence de potentiel de 0,64 V. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de  $\rho_f = 0,965$ ).

Potentiels standard à 298 K:

$$M(\text{Au}) = 197 \text{ molL}^{-1}$$

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}) = 0,22 \text{ V.} \quad E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

### Exercice 3 : Procédé de dépôt électrochimique

Les procédés électrochimiques peuvent être mis en jeu pour la purification des métaux : c'est le cas notamment de la méthode dite d'anode soluble. L'électrochimie peut également être mise à profit pour lutter contre la corrosion : par exemple, un métal comme le fer peut être recouvert par un dépôt d'un métal plus noble comme le nickel. Ce procédé, appelé nickelage électrochimique, fait l'objet de cette partie du problème.

On se place à **T = 298 K et P = P<sup>0</sup> = 1 bar**.

On donne les potentiels standard des couples suivants à 298 K par rapport à l'ESH (Electrode Standard Hydrogène) :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
$E^0 \text{ (V)}$	0	1,23	-0,25	-0,43	2,01

Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ne sont pas électro-actifs pour la réduction dans les solutions aqueuses envisagées dans ce problème.

On rappelle que la première acidité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est forte dans l'eau, alors que sa deuxième acidité est décrite par la constante  $K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2}$ .

Enfin, on prendra  $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$  et pour constante d'autoprotolyse de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .

1- Un litre de solution de concentration  $c_0 = [\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est obtenu en ajoutant à un litre d'eau pure et neutre 0,1 mol. de  $\text{NiSO}_4$  sans variation de volume : ce sel est totalement soluble dans l'eau. Montrer que cette préparation ne conduit pas à une variation de pH. Pour cela, vous pourrez notamment vous appuyer sur des considérations d'électroneutralité et de conservation de la matière.

2- Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  peuvent précipiter sous la forme de l'espèce neutre hydroxyde.

2a- Donner l'équation de précipitation de cet hydroxyde.

2b- Le produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel (II) est  $K_s = 10^{-15}$ . En déduire la valeur de la solubilité du nickel au pH de la solution préparée à la question III-1.

2c- Quel moyen peut être utilisé pour augmenter la solubilité de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en solution aqueuse ?

3- La solution préparée à la question III-1 est acidifiée jusqu'à un pH = 4 par addition, supposée sans variation de volume, d'acide sulfurique pur. Quelle quantité d'acide faut-il ajouter pour réaliser cette opération ?

4- Un électrolyseur est utilisé pour réaliser un dépôt de nickel sur une lame de fer à partir de la solution d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  préparée ci-dessus. Faire un schéma de principe de l'électrolyseur dans le cas d'une contre-électrode en Pt à la lame de fer. Indiquer sur ce schéma l'anode et la cathode en précisant la polarité.

5- Donner les demi-équations redox des réactions envisageables à chacune des électrodes.

Quels sont leurs potentiels standard apparents  $E^0$  à  $\text{pH} = 4$  ? On rappelle que le potentiel standard apparent est la valeur du potentiel de Nernst lorsque l'activité de tous les constituants autres que les ions  $\text{H}^+$  est égale à 1.

6- Tracer l'allure des courbes de polarisation intensité – potentiel ( $i = f(V_{\text{ESH}})$ ) pour chacune des réactions considérées à la question précédente en supposant tout d'abord les systèmes rapides. Pour chaque couple, on assimilera le potentiel d'équilibre et le potentiel standard apparent.

On se placera dans le cadre de cette hypothèse pour toute la suite. Des surtensions anodiques et cathodiques sont en réalité observées et elles n'excèdent pas en valeur absolue 0,5 V. Ainsi, lors de l'électrolyse, une des électrodes se trouve être le siège de deux réactions concurrentes.

7- Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes ? En déduire la réaction bilan associée à la formation du dépôt de nickel.

8- Le potentiel de l'électrode où se produit la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est mesuré en cours d'électrolyse à  $-0,65$  V. Décrire un montage permettant de mesurer ce potentiel d'électrode.

Quelle est la surtension  $\eta_{\text{Ni}}$  associée à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ? Que pouvez-vous en déduire de la surtension d'électrode associée à la réaction concurrente de celle de réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ?

La vitesse de dépôt du nickel, notée  $\mathcal{Q}_{\text{Ni}}$ , supposée constante, est définie comme la variation d'épaisseur  $e$  du dépôt sur l'électrode de fer en fonction du temps. L'intensité du courant  $I$  utile à la formation de ce dépôt ne représente qu'une fraction  $\tau$  du courant total d'électrolyse  $I_T$  :  $\tau$  définit le rendement de dépôt du nickel.

9- Déterminer l'expression littérale de  $\mathcal{Q}_{\text{Ni}}$  en fonction de  $I$ , de la masse molaire de nickel  $M(\text{Ni})$ , de sa masse volumique  $\rho(\text{Ni})$ , de la constante de Faraday  $F$  et de la surface  $S$  de l'électrode en fer.

10- L'augmentation progressive du courant total d'électrolyse  $I_T$  conduit aux observations suivantes :

- tout d'abord  $\tau$  augmente avec le courant
- pour de fortes intensités  $I_T$ , on observe une chute du rendement de dépôt.

Commenter chacune de ces observations en vous appuyant sur une analyse des courbes de polarisation, limitées aux réactions se produisant sur la lame de fer.

**Exercice 4** : Cette partie étudie le principe de l'électrolyse sur l'exemple de l'électrolyse de l'eau de mer pour obtenir une solution aqueuse diluée d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ ). Ce procédé permet par exemple de traiter l'eau de mer avant son utilisation dans une usine de dessalement ou comme fluide réfrigérant dans une centrale de production d'électricité. L'action biocide des ions hypochlorite empêche alors le développement de microorganismes ou d'algues dans les installations.

Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse industrielle fonctionnant en régime permanent :

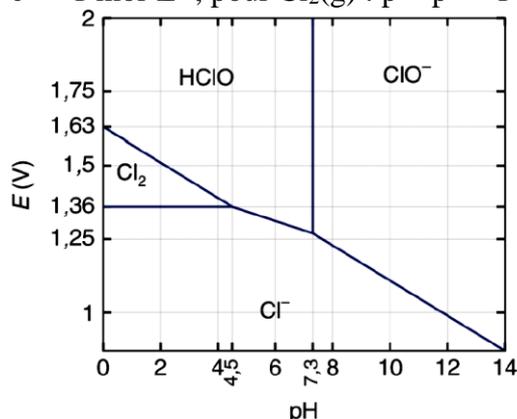
- aires identiques de la cathode et de l'anode :  $120 \text{ dm}^2$
- $\text{pH} = 8,0$
- température :  $20^\circ\text{C}$
- densité de courant :  $3,3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
- tension aux bornes de la cellule :  $3,7 \text{ V}$
- débit d'eau de mer entrant :  $3,6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- production d'hypochlorite de sodium :  $503 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$
- teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer :  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- cathode et anode de titane platiné

1. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la formation des ions hypochlorite. À quelle électrode a-t-elle lieu ?
2. Quelle est la réaction électrochimique principale ayant lieu à l'autre électrode ?
3. Quel est le taux de conversion des ions chlorure en ions hypochlorite à la sortie de la cellule industrielle d'électrolyse étudiée ?
4. Déterminer la tension minimale d'électrolyse à imposer aux bornes de la cellule industrielle étudiée, en supposant que la composition de la solution contenue dans la cellule est identique à celle de la solution sortant de la cellule. Comparer ce résultat à la tension effectivement appliquée.
5. Définir le rendement faradique de production d'hypochlorite de sodium et déterminer celui-ci pour la cellule d'électrolyse industrielle étudiée.
6. Identifier les réactions parasites susceptibles de se produire aux deux électrodes. Comment interpréter la bonne sélectivité de cette électrolyse ?

7. Représenter l'allure des courbes courant-potential pour tous les couples présents (ceux intervenant dans la réaction d'électrolyse et les autres) en précisant les potentiels d'équilibre. Illustrer sur le schéma le fonctionnement de la cellule d'électrolyse industrielle lorsqu'un courant  $i$  circule dans celle-ci.

### Données à 298 K

Faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$  ; Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Potentiels standard :  $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Na}(\text{s})/\text{Na}^+(\text{aq})) = -2,71 \text{ V}$   
 Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Cl : 35,5 ; O : 16 ; Na : 23  
 Diagramme potentiel/pH simplifié du chlore : *Conventions de frontière pour chaque espèce dissoute*  
 $\text{HOCl}(\text{aq})$ ,  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  :  $c = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pour  $\text{Cl}_2(\text{g})$  :  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .



### Exercice 5 :

$\text{AscH}_2$  est l'acide ascorbique,  $\text{Asc}$  l'acide déshydroascorbique.

#### Constantes d'acidité à 25 °C

Acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  :  $\text{pKa}_1 = 4,1$  ;  $\text{pKa}_2 = 11,8$ .

Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{pKa}_1 = 2,1$  ;  $\text{pKa}_2 = 7,2$  ;  $\text{pKa}_3 = 12,3$ .

**Masse molaire** Acide ascorbique :  $M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d'un virus par une électrode d'or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500<sup>®</sup>. On utilise pour cela une électrode d'or fonctionnalisée à l'aide de chlorhydrate de cystéamine<sup>1</sup>.

1. Justifier que l'acide ascorbique, noté  $\text{Asc}(\text{aq})$ , et l'acide déshydroascorbique, noté  $\text{AscH}_2(\text{aq})$ , (figure 2) appartiennent à un couple oxydant-réducteur.

2. L'acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.

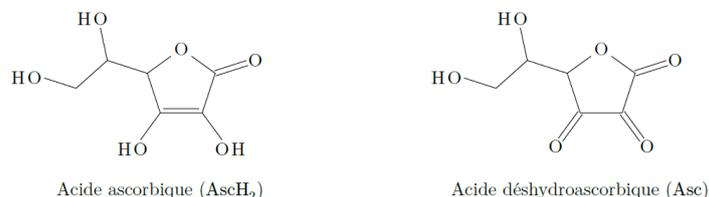


Figure 2

### Tracé de la courbe courant-potential complète

On commence par tracer la courbe courant-potential complète d'une électrode d'or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l'acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

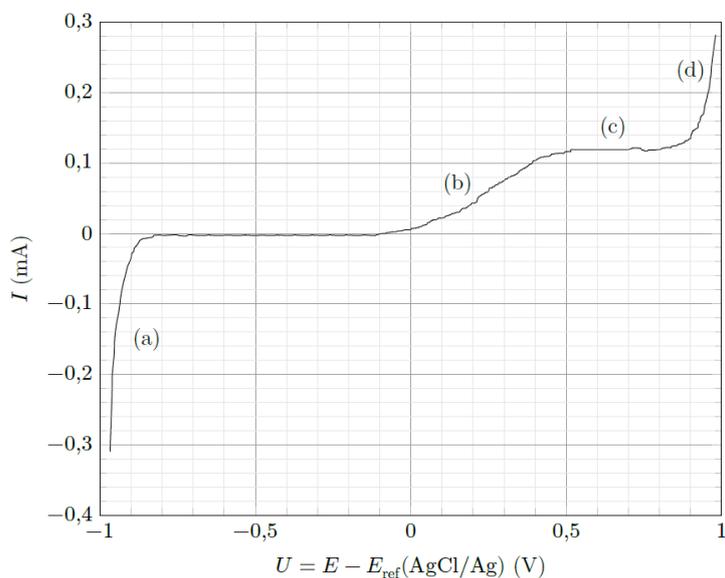
— *Électrode de travail* : Fil d'or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine à  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pendant une heure.

— *Contre-électrode* : Acier inoxydable.

— *Électrode de référence* : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel  $E_{\text{ref}} = 0,20 \text{ V}$ .

— *Électrolyte* : 50,0 mL d'acide chlorhydrique à  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  dans lesquels ont été dissous  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  d'hydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous. Une pointe de spatule d'acide ascorbique ( $\text{AscH}_2$ ) est dissoute dans l'électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure 3.



**Figure 3** Courbe courant-potential complète d'une solution d'acide ascorbique avec électrode de travail en or fonctionnalisée

- Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potential complète représentée sur la figure 3.
- Déterminer la composition de l'électrolyte à l'équilibre ainsi que son pH avant la dissolution de l'acide ascorbique et en déduire sous quelle forme se trouve l'acide ascorbique une fois dissous dans ce dernier.
- Expliquer l'allure de la courbe de la figure 3 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).
- Estimer la surtension seuil cathodique du couple  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et la surtension seuil anodique du couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  sur l'électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

### **Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé**

On étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500® à l'aide d'une électrode d'or fonctionnalisée par du chlorhydrate de cystéamine. Le fabricant indique sur l'emballage qu'un comprimé contient 500 mg d'acide ascorbique.

#### **Étape 1**

On trace plusieurs courbes courant-potential en se plaçant dans les mêmes conditions que celles présentées pour le tracé de la figure 3.

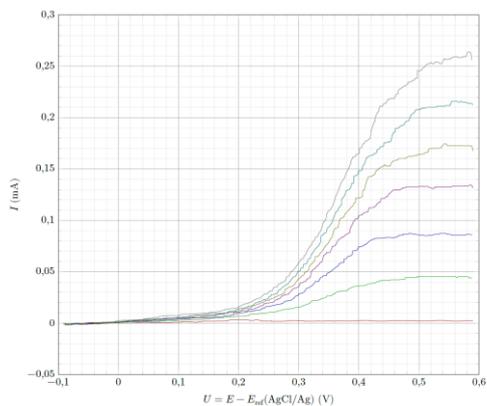
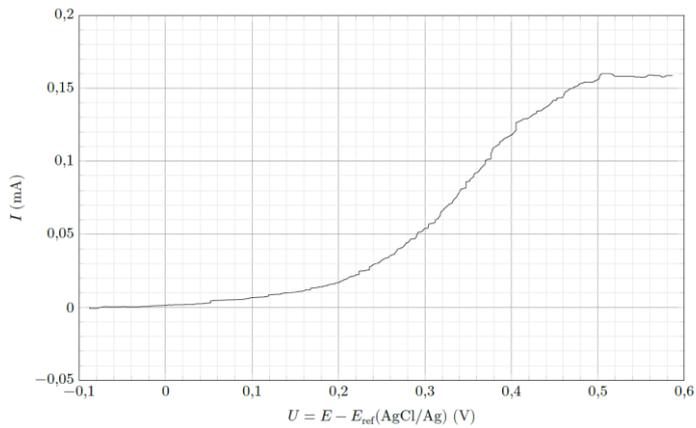
On ajoute dans l'électrolyte 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ . On enregistre la courbe courant-potential en réalisant, en 60 secondes, un balayage en potentiel de  $-0,10 \text{ V}$  à  $+0,60 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de référence. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potential est parfaitement négligeable.

On ajoute ensuite à nouveau 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  et on enregistre la courbe courant-potential que l'on superpose à la précédente.

On réitère ces opérations jusqu'à ce que le volume total de solution d'acide ascorbique ajouté soit de 6,0 mL. On obtient le faisceau de courbes de la figure 4.

**Étape 2**

On introduit 40 mg d'un comprimé de Vitascorbol 500<sup>®</sup>, dont la masse totale vaut 1,825 g, dans 50 mL de l'électrolyte. On enregistre ensuite la courbe courant-potentiel dans les mêmes conditions. On obtient la courbe donnée sur la figure 5.

**Figure 4****Figure 5**

**Q 17.** Les données figurant sur l'emballage sont-elles en accord avec ce dosage ?

## II. Exercices

### Exercice 1 :

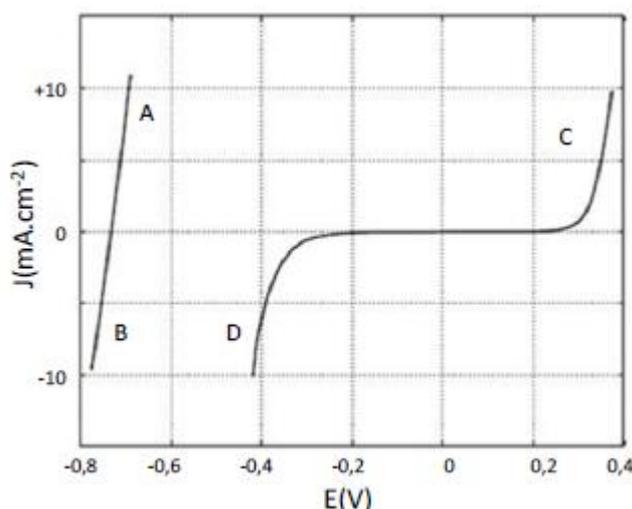
Le baryum métallique a été découvert en 1808 par le chimiste Davy au moyen d'un système électrochimique inspiré de la pile voltaïque. A l'origine, la pile Volta est constituée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc alternés et séparés par du carton imbibé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Q1.** Quelles sont les réactions électrochimiques se déroulant dans la pile de Volta ? En déduire l'équation de la réaction globale qui a lieu au sein de la pile.

**Q2.** Indiquer le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'empilement.

**Q3.** Faire un schéma simplifié mais détaillé de la pile en ne représentant qu'un seul disque de cuivre et un seul de zinc.

**Q4.** On s'intéresse à une pile Volta constituée de 10 éléments ( $\text{Cu}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ ,  $\text{Zn}$ ) associés en série. Chaque disque métallique présente une surface de  $10 \text{ cm}^2$ . Les activités des espèces étudiées seront considérées égales à 1. Le schéma ci-dessous représente des courbes  $i = f(E)$  du cuivre et du zinc en solution aqueuse acidifiée. Indiquer les réactions pouvant se produire éventuellement en A, B, C et D.



**Q5.** Définir un système rapide. Indiquer si les systèmes étudiés sont lents ou rapides.

**Q6.** Quelle est la valeur de la tension à vide de la pile ?

**Q7.** Donner la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction

**Q8.** La tension à vide mesurée aux bornes de cette pile est de 5,2 V. Expliciter cette valeur.

**Q9.** Calculer la tension aux bornes de la pile en prenant en compte des chutes de tension ohmique et cinétique sachant que cette pile constituée de 10 éléments débite un courant d'intensité 100 mA. On pourra considérer que la résistance de chaque disque en carton équivaut à 1 ohm.

**Q10.** Calculer la puissance fournie par la pile dans les conditions de fonctionnement de la question précédente.

**Q11.** On constata que dans ces piles  $\text{Cu}/\text{Zn}$  la tension baissait de manière drastique au cours de leur fonctionnement. Proposer une explication à cette chute de tension.

**Q12.** La pile Volta a été par la suite améliorée en remplaçant la solution d'acide sulfurique par une solution de sulfate de cuivre. Expliquer en quoi consiste cette amélioration.

Constante de Faraday  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = 0$

Potentiels standard :

$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

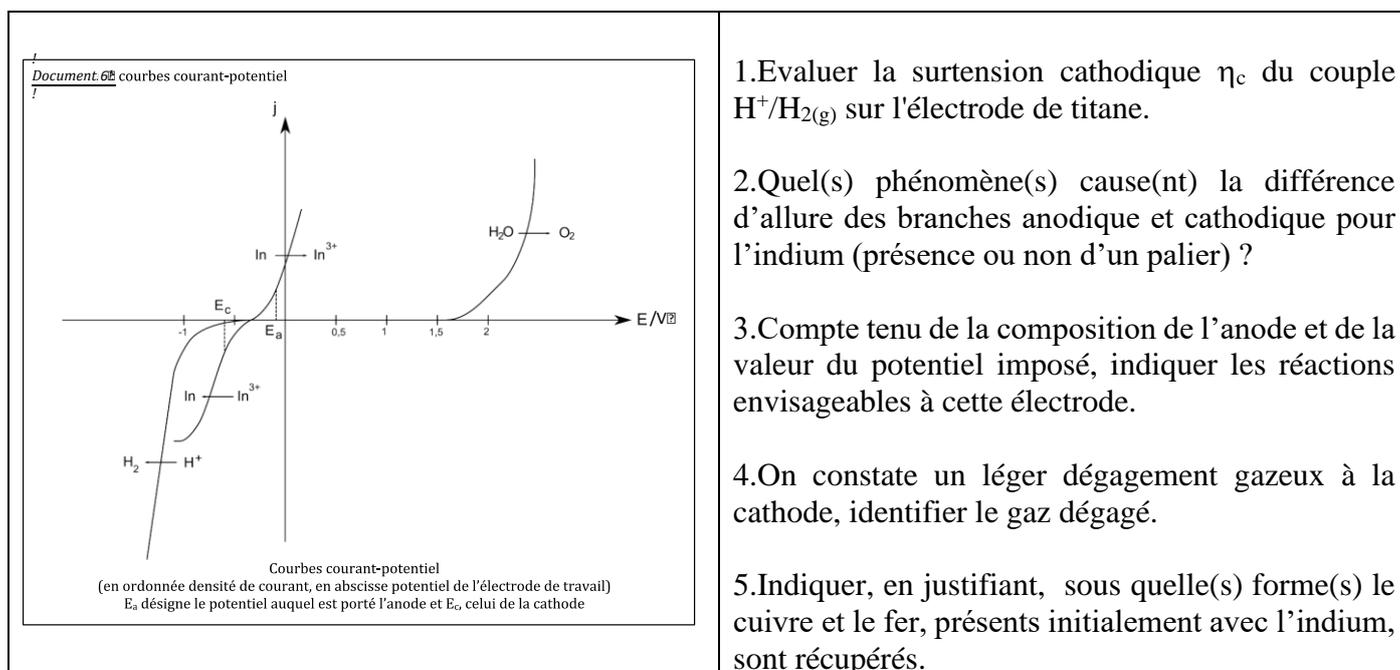
$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

**Exercice 2 :**

La solution d'indium récupérée après plusieurs extractions contient 95,7 % en masse d'indium, les autres métaux étant essentiellement du fer et du cuivre. Elle peut alors être traitée en vue de récupérer l'indium métallique. Une première électrolyse permet d'obtenir le métal avec une pureté de l'ordre de 95 %. Une étape d'électro-raffinage est alors nécessaire pour atteindre une pureté en indium proche de 99,99%.

L'anode est constituée d'indium impur, la cathode est en titane et l'écartement entre les deux électrodes est de l'ordre de 25 à 30 mm. Un panier anodique permet de récupérer les boues formées par les impuretés, il est constitué d'une toile en polypropylène dont les pores sont de  $2\mu\text{m}$ . On évite ainsi la dissémination de ces boues dans l'électrolyte. L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de chlorure de sodium à  $100\text{g.L}^{-1}$  dont le pH est ajusté à 2 par ajout d'acide chlorhydrique.

Dans la suite, on considèrera pour simplifier que les seules impuretés présentes avec l'indium sont le cuivre et le fer.



Potentiels standard à 298 K , pH =0  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  : 0,0 V  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  : 1,23

$\text{In}^{3+} / \text{In}$  : - 0,34 V  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$  : - 0,44 V  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  : + 0,34 V

**Exercice 3 :**

Suivant le domaine d'activité, les effluents traités peuvent contenir de l'or qu'il est économiquement intéressant de récupérer avant l'acheminement vers le décanteur. Une électrolyse sélective permet de récupérer l'or solide  $\text{Au}(\text{s})$ , par réduction des ions aurocyanure  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Le choix du potentiel de la cathode est déterminant et doit être optimisé. On se propose d'abord de relever la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}(\text{s})$  sur électrode de platine. On réalise alors un montage qui contient un générateur de tension réglable  $e$ , un milliampèremètre (mA), un millivoltmètre (mV) et trois électrodes :

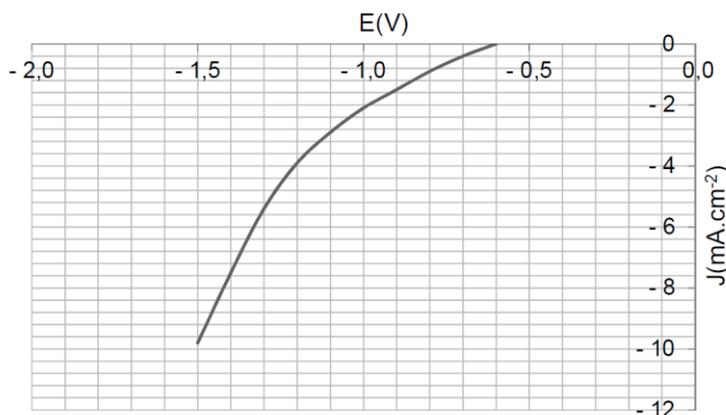
- une électrode en platine couverte d'or, aussi dénommée électrode de travail (E.T.), qui travaille ici seulement sur sa branche cathodique. C'est cette électrode qui sera étudiée ;
- une électrode en métal inerte appelée contre électrode (C.E.), qui assure la circulation du courant ;
- une électrode de référence (Eréf.) de potentiel connu et qui doit être traversée par un

**Q7.** Faire le schéma du dispositif expérimental qui permet de relever la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}(\text{s})$  sur électrode de platine.

**Q8.** Quelle attention particulière faut-il prendre en termes d'impédance quant au choix du millivoltmètre ?

**Q9.** Préciser la demi-équation rédox qui se produit sur l'électrode de travail en mode cathodique lors de la réduction des ions aurocyanure  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

**Q10.** On rappelle que par convention, le courant  $I$  est compté positif de l'électrode de travail vers la solution. Préciser, sur votre schéma du dispositif expérimental, comment circule conventionnellement le courant électrique  $I$  et préciser son signe. La **figure 3** représente une partie de la courbe intensité-potentiel du couple  $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}(\text{s})$  sur électrode de platine.



**Figure 3** - Courbe intensité-potential du couple  $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$  sur électrode de platine

**Q11.** Le couple  $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$  sur électrode de platine correspond-il à un couple lent ou rapide ? D'un point de vue cinétique, est-il préférable de fortement baisser le potentiel de la cathode en dessous de  $-0,6 \text{ V}$  ou non ? Éventuellement, quel est le risque d'imposer une valeur trop faible ?

**Q12.** L'électrolyse d'un bain est effectuée pendant une durée  $\Delta t$ , en maintenant le potentiel de la cathode à  $-1,4 \text{ V}$ . On note  $S$  la surface de l'électrode de travail et  $J$  la densité du courant qui la traverse. On considère le rendement faradique de 100 %. Préciser la valeur numérique de  $J$  exprimée en  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . Puis, exprimer en fonction de  $J$ ,  $S$ ,  $\Delta t$ , de la masse molaire  $M(\text{Au(s)})$  et de la constante  $F$  de Faraday, la masse d'or solide  $m(\text{Au(s)})$  récupérée.

**Q13.** Expliquer qualitativement l'impact de la surface  $S$  de l'électrode de travail sur le coût énergétique lié à la récupération d'une masse d'or donnée.

#### Données

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CNO}^-/\text{CN}^-) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Au(CN)}_2^-/\text{Au(s)}) = -0,6 \text{ V}$$

### Exercice 4 :

#### I Prévention de la corrosion

La coque des bouées Waverider est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1 %) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer.

Dans cette partie, on étudie la corrosion de l'acier en milieu marin et le moyen choisi par Datawell pour s'en prémunir.

#### IA – Thermodynamique de la corrosion du fer

La figure A du document réponse est un diagramme potentiel-pH du fer tracé pour la concentration en espèces dissoutes  $C_{\text{tra}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{FeOOH(s)}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , et  $\text{HFeO}_2^-(\text{aq})$ . Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.

**Q 1.** Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.

**Q 2.** À partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$  et le  $pK_s$  de  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ .

**Q 3.** Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{FeOOH(s)}$ .

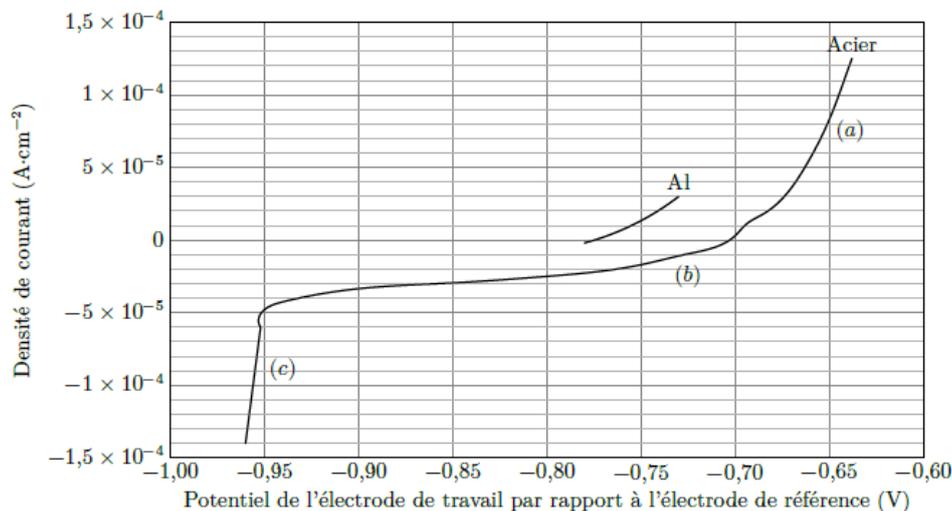
**Q 4.** À partir du diagramme, écrire la réaction se produisant quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7.

### I.B – Cinétique de la corrosion de l'acier

Dans une étude publiée en 2016 dans la revue *Ocean Engineering*, Kim *et al.* analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potential d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel  $E_{ref} = 0,25$  V.

**Q 5.** Donner précisément le schéma du dispositif permettant d'enregistrer la courbe courant-potential.

**Q 6.** La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée sur la figure 2. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?



**Figure 2** Courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium

**Q 7.** Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple  $H^+/H_2$ .

Dans leur étude, Kim *et al.* publient différentes courbes courant-potential obtenues pour le même système modèle, en modifiant la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour des électrodes (figure B du document réponse). En les exploitant, ils montrent que la densité de courant de corrosion  $j_{corr}$  dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour de l'électrode. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 où seule la vitesse d'écoulement change entre les différentes mesures effectuées.

vitesse d'écoulement ( $m \cdot s^{-1}$ )	0	2	5
densité de courant de corrosion ( $A \cdot cm^{-2}$ )	$1,79 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$8,49 \times 10^{-4}$

**Tableau 1** Valeurs des densités de courant de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode

**Q 8.** Pour chacune des courbes représentées sur la figure B, entourer la partie correspondant à un phénomène de limitation du courant lié à la cinétique de transport du dioxygène dissout dans l'eau.

**Q 9.** Proposer une interprétation qualitative à l'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode.

### I.C – Protection par anode sacrificielle

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en  $Al^{3+}$ .

Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure 2 sur laquelle la courbe densité de courant-potential anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

**Q 10.** Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure C du document réponse en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.

On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

**Q 11.** Estimer numériquement la densité de courant de corrosion  $j_{corr}$  associée à cette situation, en  $A \cdot cm^{-2}$ . Dans ces conditions, une certaine épaisseur  $\Delta e_{Al}$  d'aluminium est consommée pendant une durée  $\Delta t$ .

**Q 12.** Déterminer l'expression de  $\Delta e_{Al}/\Delta t$  en fonction de  $j_{corr}$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $\rho_{Al}$ ,  $M_{Al}$ , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

**Q 13.** La sphère d'acier inoxydable présente un diamètre de 70 cm et les anodes d'aluminium une surface de l'ordre de  $30 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de 3 cm. Le constructeur recommande de renouveler ces anodes tous les trois ans. Confronter ces données aux résultats de la question précédente et proposer une explication aux éventuelles divergences.

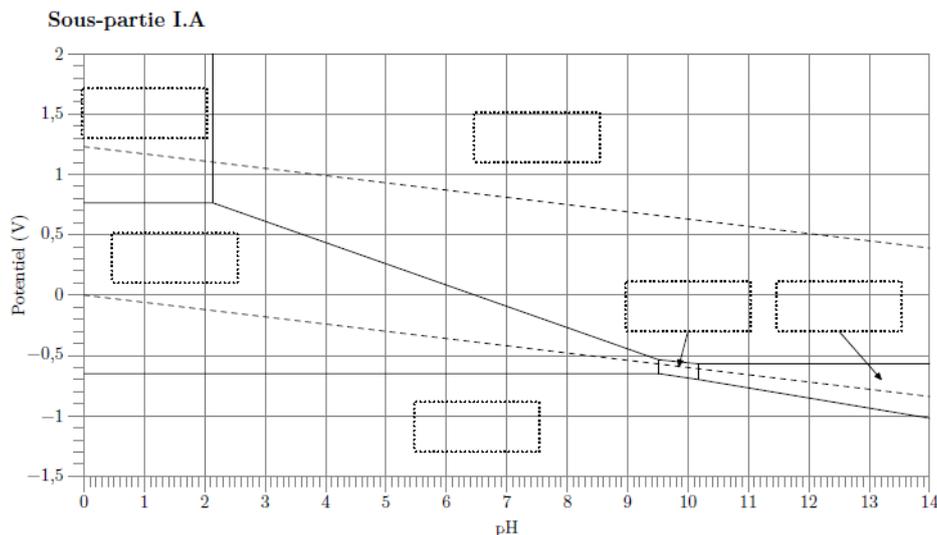


Figure A Digramme potentiel-pH du fer

Question 8

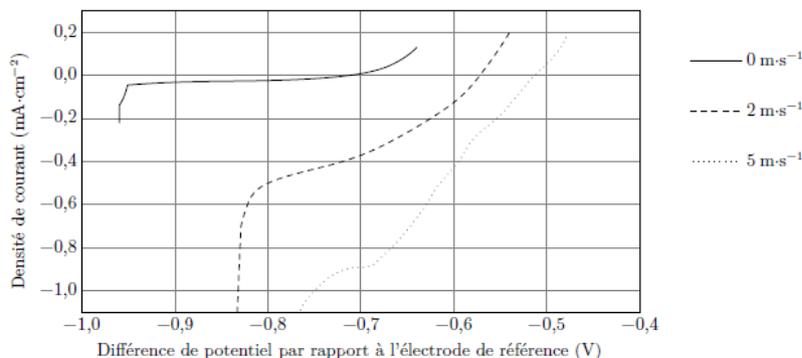


Figure B Courbes densité de courant-potentiel d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

Question 10

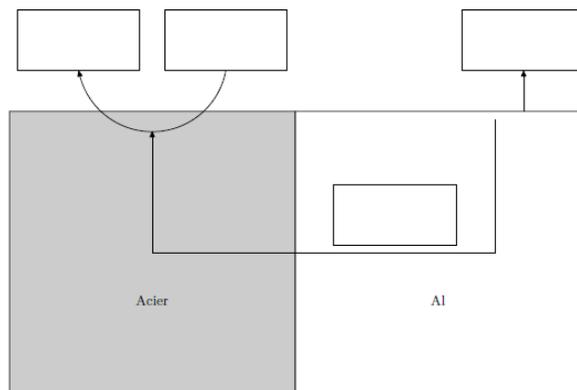


Figure C Acier et aluminium en contact dans l'eau de mer