



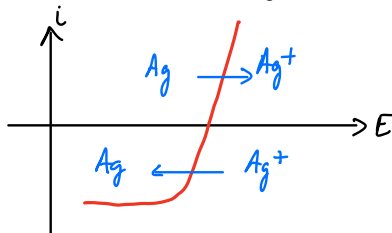
## 1 - TRACE DE COURBES COURANT - POTENTIEL

- ① Couple  $Ag^+/Ag$  avec les 2 partenaires présents (ox et red), donc vagn anodique et vagn cathodique présents.

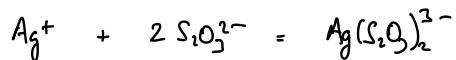
$$E_{Nernst} = E^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{1} \log \frac{[Ag^+]}{c^{\circ}} = 0,62V$$

Système rapide  $\Rightarrow$  pas de surpotentiel par entraînement de l'oxydation ou de la réduction détectable.

Palier de diffusion uniquement lorsque  $Ag^+$  soluté est réduit.  
(pas de palier par l'oxydation de  $Ag$  qui constitue l'électrode)



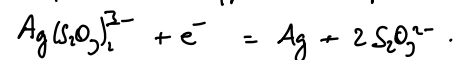
- ② La complexation de  $Ag^+$  par  $S_2O_3^{2-}$  est quantitative ( $\beta = 10^{17,2}$ )



EE	C	4C	0
EEg	$\frac{C-x}{\text{limitant}}$	$4C-2x$	$x$
	$x \ll C$		$\Rightarrow [S_2O_3^{2-}]_f = 2C$

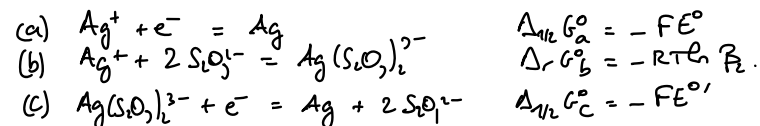
À l'état final,  $[Ag^+] = E$  et  $[Ag(S_2O_3)_2^{2-}] = C$   
seul représentant de nombre d'oxydation +I.

Du côté cathodique, seul le complexe  $Ag(S_2O_3)_2^{2-}$  est oxydant et peut donc être réduit: il y a une seule vagn, et celle-ci présente 1 palier de diffusion puisque l'oxydant est un soluté.



$$i_{diff} \ll 1 \times DS \times \frac{[complexe]}{\delta} = \frac{DSC}{\delta}$$

Du côté anodique,  $Ag(s)$  peut être oxydé soit en  $Ag(S_2O_3)_2^{2-}$ , soit en  $Ag^+$  selon le potentiel d'électrode.  
Par cela, il faut déterminer le potentiel standard du couple  $Ag(S_2O_3)_2^{2-}/Ag$ .



$$(c) = (a) - (b) \quad -FE^{\circ'} = -FE^{\circ} + RT \ln \beta$$

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \alpha(T) \log(\beta) = 0,0V$$

Le potentiel de Nernst correspondant s'écrit alors

$$E_{Nernst} = E^{\circ'} + \frac{\alpha(T)}{1} \log \left( \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{2-}] c^{\circ}}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right)$$

$$= E^{\circ'} + 0,06 \log \left( \frac{C \cdot c^{\circ}}{(2C)^2} \right)$$

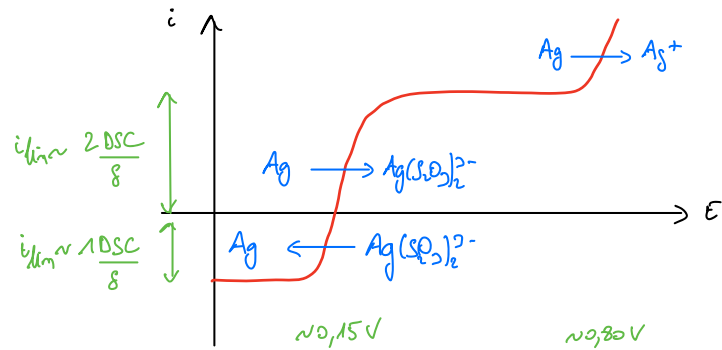
$$E_{Nernst} = 0,15V$$

L'oxydation de l'argent en complexe est associée à la demi-éq  
 $Ag(s) + 2 S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{2-} + e^-$

Le courant de diffusion est tel que  $i_{diff} \ll 1 \times DS \times \frac{2C}{\delta}$

En revanche, l'oxydation de l'argent en ion  $Ag^+$  ( $Ag = Ag^+ + e^-$ ) ne présente pas de palier de diffusion car aucun soluté n'est nécessaire pour sa réalisation.

## 2- ANALYSE DE COURBES COURANT-POTENTIEL

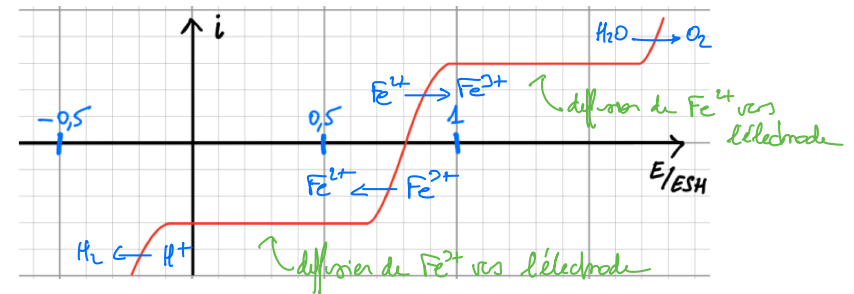


① On commence par l'inventaire des espèces présentes :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .  
et l'identification de leurs rôles redox

- \* oxydants :  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (peuvent être réduits)
- \* réducteurs :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (peuvent être oxydés).

Les processus d'oxydation et de réduction de l'eau correspondant aux murs du solvant  $\Rightarrow$  branches aux extrémités.

D'autre part,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont des solutés : leur oxydation ou réduction présente une limitation par transport de masse (diffusion).  
C'est donc nécessairement le processus lié aux espèces "médiaires".

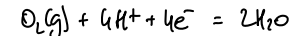


② Le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sur électrode de platine se réalise : il n'y a pas de surpotentiel à appliquer pour engendrer l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  ou la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  à partir des potentiels de Nernst.

À courant nul, pour un système rapide,  $E_{i=0} = E_{\text{Nernst}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{n} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$

$$\text{ici, } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \Rightarrow E_{i=0} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} \sim 0,8 \text{ V}$$

③ L'oxydation de l'eau démarre effectivement à  $E = 1,7 \text{ V}$ .  
Elle devrait démarrer à  $E_{\text{Nernst}}$  si le système était rapide.



$$\Rightarrow E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{4} \log \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}} \right) - \underbrace{\alpha(T)}_{\text{néglige}} \cdot \underbrace{\text{pH}}_{\text{pH}=0} = 1,2 \text{ V}$$

$\Rightarrow j_a = 0,5 \text{ V}$  pour l'oxydation de l'eau sur platine.

Idem, on obtient  $j_c = -0,1 \text{ V}$  pour la réduction de l'eau sur platine.

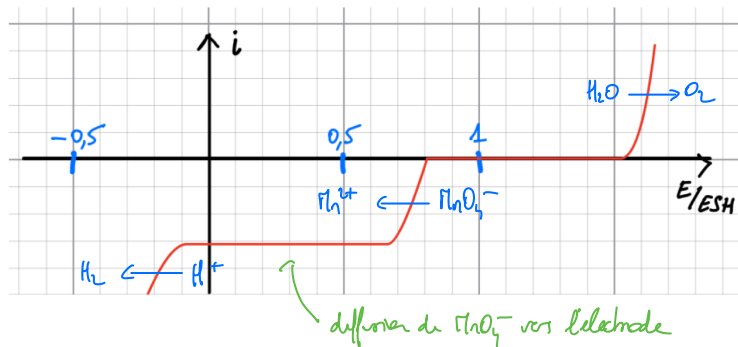
④ Inventaire des espèces :  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

$\downarrow$  Ox       $\downarrow$  Red       $\downarrow$  Ox et Red  
 solubles donc      (dans le solvant)  
 petites de diffusion possible

Côté réduction ( $i < 0$ ), on note 2 vagueurs (la dernière est celle de la réduction de l'eau, la première est donc celle de la réduction de l'ion permanganate).

Côté oxydation, une seule vagueur : c'est celle (sans palier) d'oxydation de l'eau. L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est donc électro-inactif : son oxydation se produit sans doute à des potentiels au-delà du mur de solvant.

Le système  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  est lent sur électrode de platine.

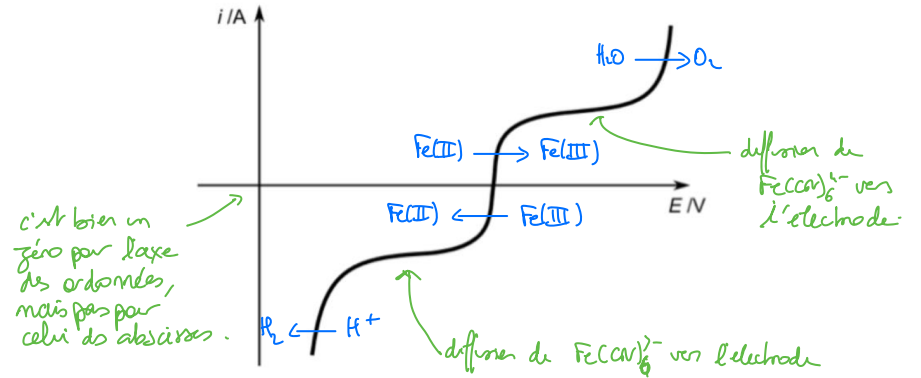


### 3- EFFET DE LA TENSION SUR UNE ELECTROLYSE.

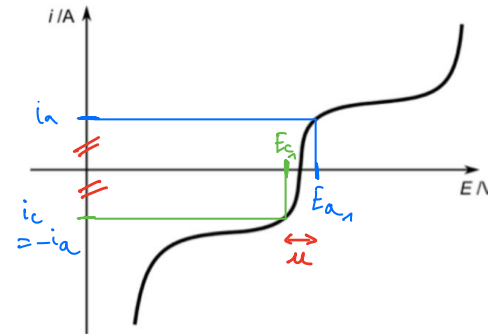
Pas d'attribution sans inventaire préalable des espèces chimiques présentes

① Espèces présentes  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$        $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$        $\text{H}_2\text{O}$

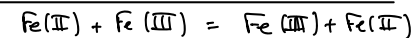
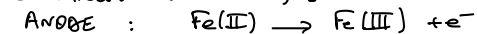
$\downarrow$  réducteur (Fe(II))       $\downarrow$  oxydant (Fe(III))       $\downarrow$  réducteur et oxydant



② Tension nulle  $\Rightarrow V_{\text{anode}} = V_{\text{cathode}}$   
 Faible tension  $\Rightarrow V_{\text{anode}} \neq V_{\text{cathode}}$  mais icort faible  
 En revanche, électrodes en série  $\Rightarrow i_{\text{anode}} = -i_{\text{cathode}}$ .

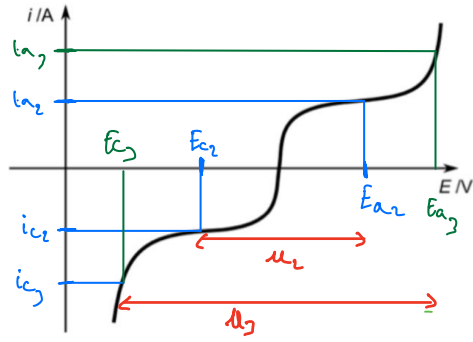


D'après les courbes, les 2 processus qui se déroulent (l'iron non nulle donc intensité non nulle) sont :



Pas de modification globale de composition

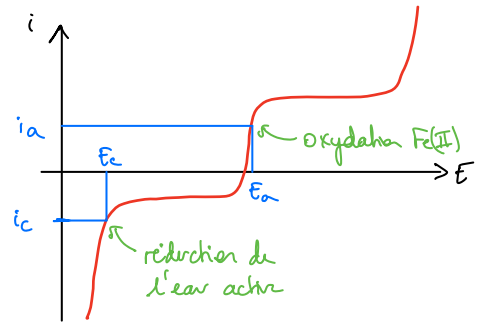
③



À 1<sup>er</sup> temps, l'ajout de tension ne provoque pas de modification de l'intensité (on parcourt les 2 paliers de diffusion) et il n'y a pas de dégagement gazeux. (ex:  $\mu_2$ )

Puis, par des tensions plus élevées, on note une oxydation d'eau à l'anode et une réduction d'eau à la cathode en complément des processus identifiés précédemment qui continuent de se dérouler. L'intensité est alors fonction croissante de la tension. (ex:  $\mu_3$ )

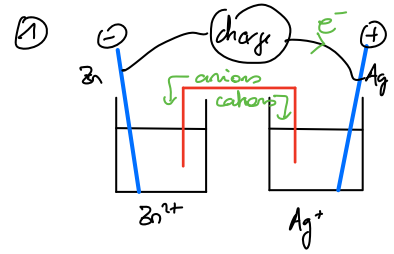
④ Avec les nouvelles concentrations, concentration de  $Fe^{II}$  divisée par 2  
 ⇒ intensité limite de diffusion réduite d'un facteur 2.



La perte de symétrie fait que le dégagement gazeux à la cathode se démarque beaucoup plus tôt. En effet, la condition  $i_c = -i_a$  entraîne la réduction de l'eau avant son oxydation à la cathode.

À priori, on ne note plus de domaine de tension par lequel l'intensité du courant est constante. L'intensité est fonction croissante de la tension appliquée.

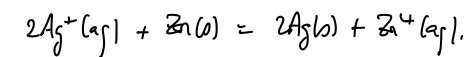
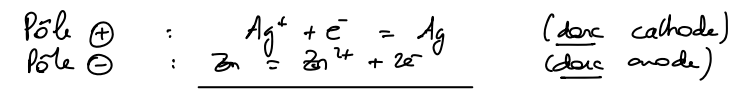
### 4- PILE ARGENT - ZINC



Activités des cations  $Ag^+$  et  $Zn^{2+}$  égales à 1

$$\Rightarrow \begin{cases} E_{droite} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} \\ E_{gauche} = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} \end{cases}$$

$$E_{droite} > E_{gauche}$$

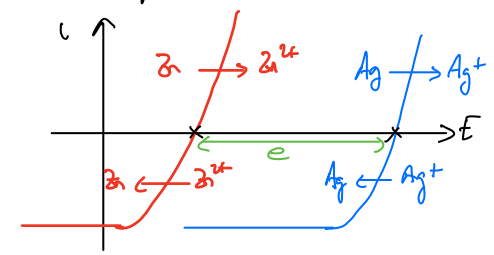


② Fem  $e = E_{droite} - E_{gauche} = 0,80 + 0,76 = 1,56V$ .

③ En omettant les corps de l'eau  
 à droite :  $Ag^+$  (oxydant) et  $Ag$  (réducteur) présents ⇒ 2 vagues.  
 solité ⇒ palier de diffusion par sa réduction.  
 à gauche : situation analogue : 2 vagues dont une avec palier de diffusion par la réduction du  $Zn^{2+}$  solité.

Enfin,  $E_{Nernst} = E^{\circ}$  pour les 2 demi-piles.

lecture fem (iso)



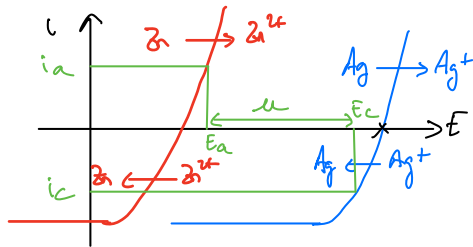
à  $i=0$ , on retrouve  $E_{Nernst}$  pour chaque électrode (avec ici  $E_{Nernst} = E^{\circ}$ ).

$$e = (\Delta E)_{i=0}$$



lecture  $i$  par  $i_f$

2 électrodes en série  $\Rightarrow$  parcourues par le même courant.



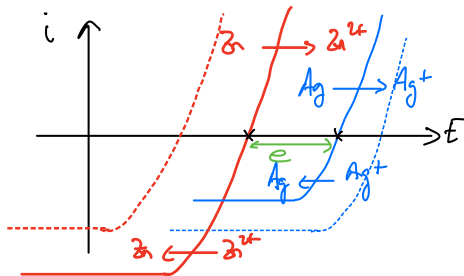
$i_c$  représente la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle délivre un courant ( $i_c \leq i_f$ )

⚠ Cette précision ne prend pas en compte la chute ohmique liée à la résistance interne de la pile ( $i_{red} < i_{graphique}$ )

- ⑤ Après une durée de fonctionnement,  $[Zn^{2+}] \uparrow \Rightarrow E_{gandue} = E_a \uparrow$   
 $[Ag^+] \downarrow \Rightarrow E_{crite} = E_c \downarrow$   
 donc  $i_c \downarrow$ .

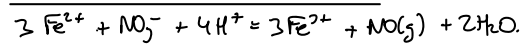
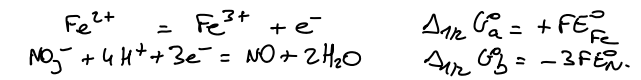
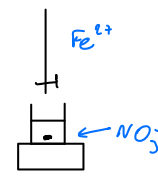
D'autre part, les concentrations ayant évolué, les paires de diffusion sont déplacées : réduction de  $Zn^{2+}$  moins limitée ( $[Zn^{2+}] \uparrow$ )  
 oxydation de  $Ag^+$  plus limitée ( $[Ag^+] \downarrow$ )

(en pointillés, situation initiale)



## 5 - TITRAGE DE L'ION NITRATE.

①



(4) = 3(a) + (b)  $\xrightarrow{\text{loi de Hess}}$   $\Delta_c G^\circ = 3\Delta_{1/2} G_a^\circ + \Delta_{1/2} G_b^\circ$

$$-RT \ln 10 \log K^\circ = -3F(E_N^\circ - E_{Fe}^\circ)$$

$$\log K^\circ = \frac{3}{a(1)} (E_N^\circ - E_{Fe}^\circ) = 9,5$$

$$K^\circ = 10^{9,5} \quad (\text{soit } 10^{3,2} \text{ par } 1 e^- \text{ échangé}).$$

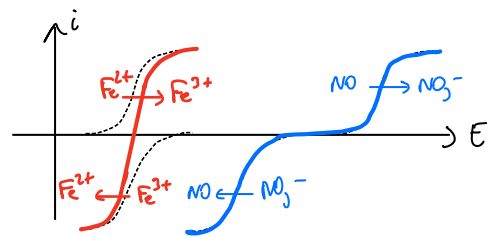
$\hookrightarrow$  cohérent par une réaction support de titrage.

- ② A l'équivalence,  $\frac{\gamma_{Fe^{2+}} \nu_{red}}{3} = \frac{\gamma_{NO_3^-} \nu_{ox}}{3} \Rightarrow \frac{1}{3} C_{Fe} V_{eq} = [NO_3^-] V_0$

Calcul  $C_{Fe}$  :  $C_{Fe} = \frac{m_{NO_3^-}}{M_{NO_3^-} V_{pole}} = 0,0698 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

donc  $[NO_3^-] = \frac{C_{Fe} V_{eq}}{3V_0} = \frac{0,0698 \times 4,95}{3 \times 5} = 0,023 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

③



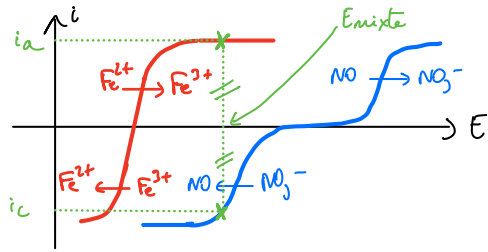
Principe de la construction = additivité des courants

$Fe^{2+}/Fe^{3+}$  sur Pt : rapide  
 $NO_3^-/NO$  sur Pt : lent

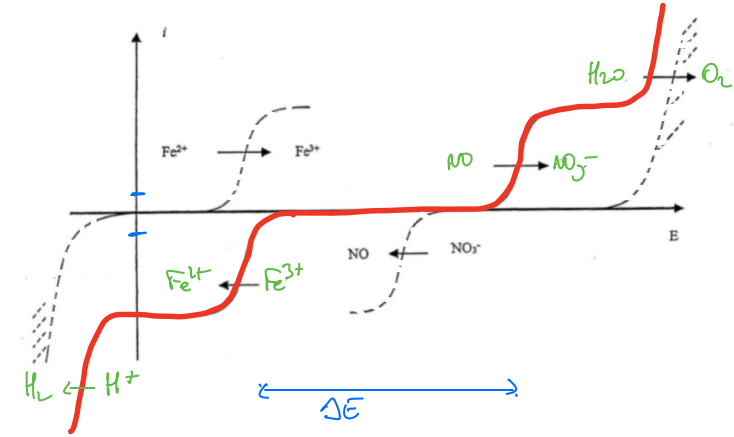
④

le système n'est pas macroscopiquement parcouru par un courant. On cherche donc un potentiel mixte, potentiel pour lequel  $i_a(E) = -i_c(E)$ .

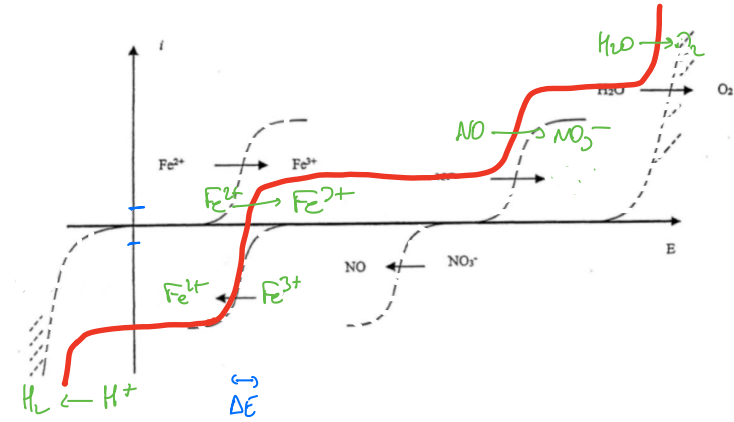
le potentiel mixte existe : la transformation est spontanée avec oxydation de l'ion  $Fe^{2+}$  et réduction de l'ion nitrate.



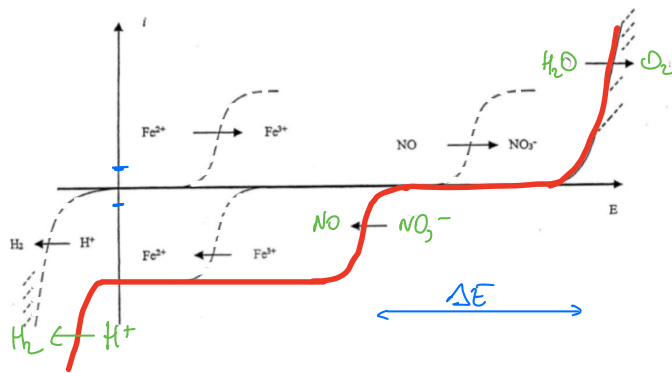
A  $V = V_{eq}$ ,  $NO_3^-$  totalement consommé et  $Fe^{2+}$  pas encore en excès. donc  $Fe^{3+}$  et  $NO$  présents (et l'eau)



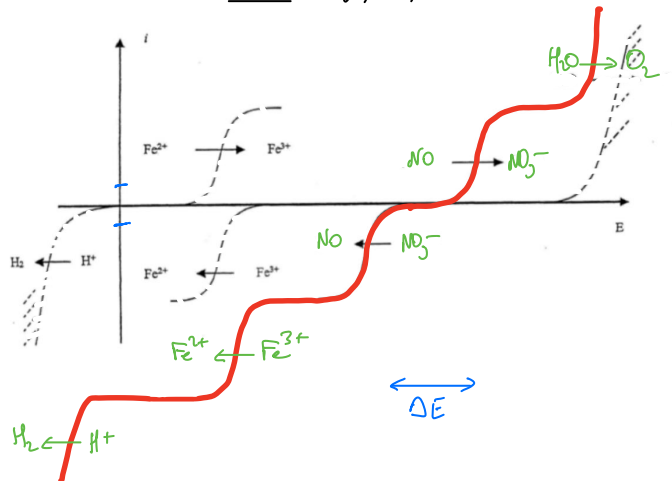
Par  $V > V_{eq}$ ,  $NO_3^-$  totalement consommé mais  $Fe^{2+}$  en excès. Présents  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $NO$  (et l'eau)



⑤ A  $V = 0$  mL le bécher contient exclusivement  $NO_3^-$  et de l'eau.



Par  $0 < V < V_{eq}$ :  $NO_3^-$  a été réduit en partie en  $NO$ :  
 $NO_3^-$  et  $NO$  présents.  
 $Fe^{2+}$  n'est pas en excès encore: toute la quantité d'ion  $Fe^{2+}$  a été convertie en  $Fe^{3+}$ .  
 Présents  $NO_3^-$ ,  $NO$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O$

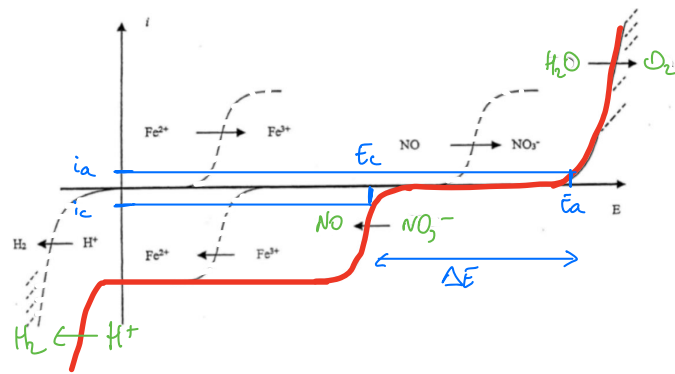


⑥ Quelle que soit la phase de titrage ( $V = 0$  /  $V < V_{eq}$  /  $V = V_{eq}$  /  $V > V_{eq}$ ) on note que le potentiel n'est pas unique à courant nul.

Cela implique que le potentiel pris par l'électrode indicatrice en platine ne peut être stable pendant le titrage.

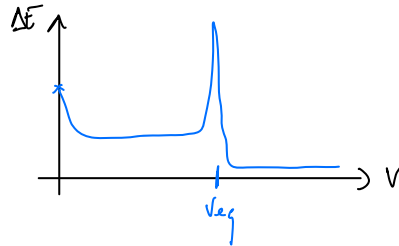
La polarométrie n'est pas adaptée.

⑦ Exemple de lecture à  $V=0$



Pr la valeur donnée du courant, on lit sur la partie anodique et sur la partie cathodique, les potentiels pris par chaque électrode de platine.  
On en déduit  $\Delta E$ .

En reportant la construction par chaque couple.



⑧ En ne travaillant pas à courant nul, on évite le problème de stabilité du potentiel.  
L'équivalence se clairement décelée par le pic de  $\Delta E$ .

⑨ l'intensité doit être faible car faire passer le courant dans la solution à analyser revient à réaliser un électrolyse.

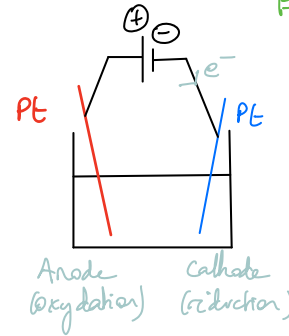
Un courant faible évite que l'électrolyse ne modifie trop la composition de la solution à analyser.

6 - ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE ZINC

① L'anode et la cathode sont en platine. Ce métal inerte ne peut être oxydé.

schéma de dispositif.

⚠ c'est le générateur qui permet de connaître le sens du courant (et donc celui des  $e^-$ ) puis d'en déduire le rôle anode ou cathode d'une électrode.



Bilan des espèces présentes.  $H_2O$  (oxydant et réducteur) /  $Zn^{2+}$  (oxydant) / peuvent être réduits / peut être oxydé

Potentiels d'équilibre

après écriture des half-cells.

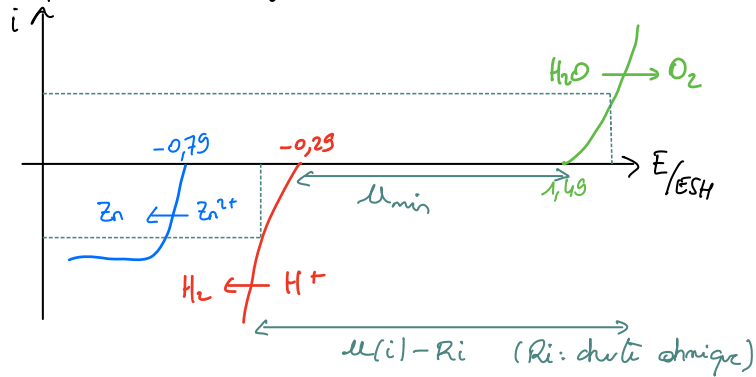
Couple  $Zn^{2+}/Zn$  :  $E = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{c^{\circ}} = -0,79 V.$   
 Couple  $H^+/H_2$  :  $E = E_{H^+/H_2}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{\circ}} \right) - \alpha(T) \cdot pH = -0,24 V$   
 Couple  $O_2/H_2O$  :  $E = E_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{4} \log \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{\circ}} \right) - \alpha(T) \cdot pH = 0,95 V.$

Tracé

- ⚠ pas de branche d'oxydation de Zn car il n'y a pas de Zn(s)
- pas de branche de réduction de  $O_2$  : il n'y a pas pas de branche d'oxydation de  $H_2$  : il n'y en a pas
- ⚠ Palier de diffusion par la réduction de  $Zn^{2+}$  mais pas par l'oxydation ou la réduction de l'eau.

Réduction  $Zn^{2+}$  rapide s/ Pt : débute dès que  $E < -0,79V$ .  
 Réduction  $H^+$  lente s/ Pt : débute dès que  $E < -0,24 - 0,05 = -0,29V$   
 Oxydation  $H_2O$  lente s/ Pt : débute dès que  $E > 0,99 + 0,5 = 1,5V$

Représentation en vagues isolées



Tension minimale à appliquer :  $U = 1,49 - (-0,29)$   
 $U = 1,78V$

Pas de formation de zinc à la cathode, même en augmentant la tension car la vague de réduction de l'ion  $Zn^{2+}$  est en décalé du mur du solvant.

Processus effectif à la cathode :  $2H^+ + 2e^- = H_2$ .

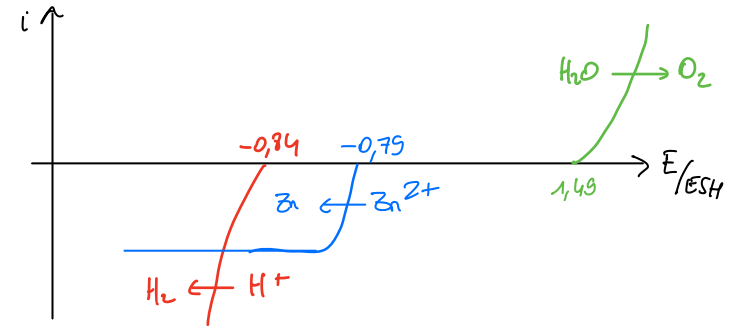
à l'anode :  $H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

R° modélisant le fonctionnement  $H_2O(l) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

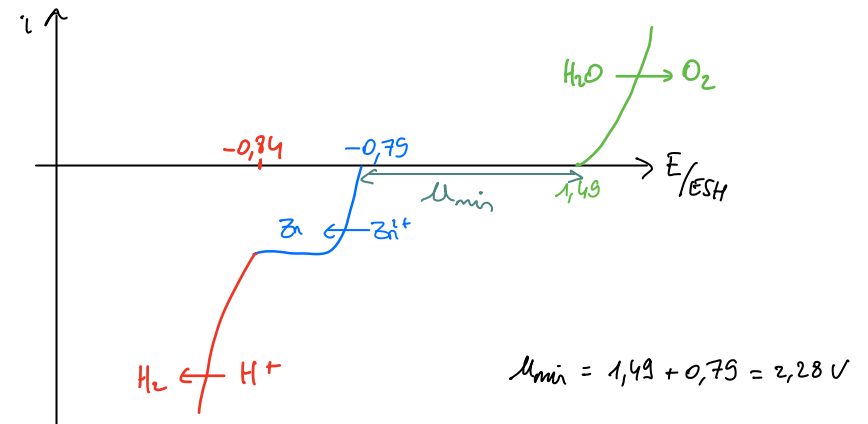
② Le seul changement induit par la modification de la cathode concerne le surpotentiel de la réduction de l'eau qui passe à  $-0,60V$ .

La réduction de l'eau démarre donc pour  $E < -0,24 - 0,6 = -0,84V$

Représentation en vagues isolées



Représentation avec additivité des intervalles.



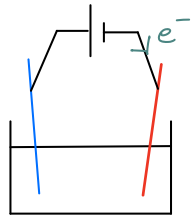
Si  $U$  légèrement supérieure à  $2,28V$ , on observe :

- dégagement de  $O_2$  à l'anode  $H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$   
 - formation de zinc à la cathode.  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$Zn^{2+} + H_2O = Zn(s) + 2H^+(aq) + \frac{1}{2}O_2(g)$

Si  $U$  légèrement supérieure à  $U_{min}$ , on note en plus, un dégagement de  $H_2$  à la cathode.

# 7 METALLURGIE DU ZINC

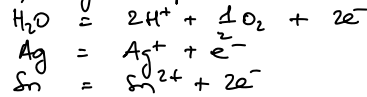


Anode (oxydation) Cathode (réduction)

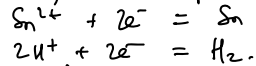
① Inventaire des espèces présentes : (hormis les ions sulfate inactifs).

- H<sub>2</sub>O (oxydant et réducteur)
- Sn<sup>2+</sup> (oxydant)
- Sn(s) (réducteur)
- Ag(s) (réducteur)

À l'anode, oxydation possible des réducteurs.



À la cathode, réduction possible des oxydants



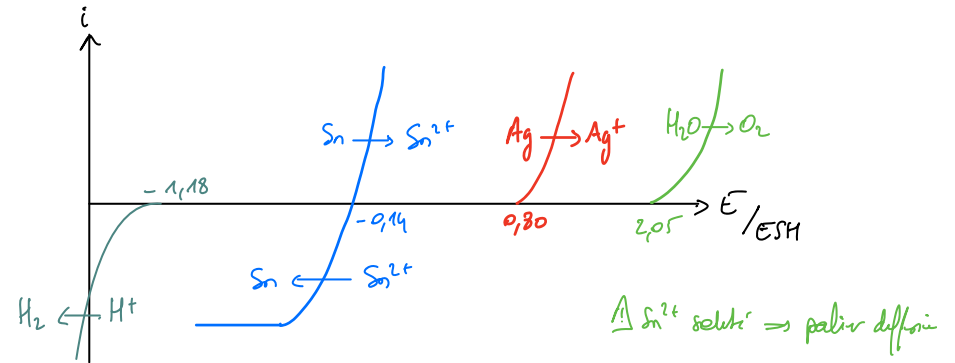
(et éventuellement, Ag<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> = Ag si l'ion Ag<sup>+</sup> est produit à l'anode par oxydation de l'argent métallique / impureté de l'étain)

② À l'anode, oxydation de

- \* eau si  $E > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,06\text{pH} + \eta_a = 1,23 - 0,18 + 1 = 2,05\text{V}$
- \* argent si  $E > E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \approx E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$  (rapide)
- \* étain si  $E > E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \approx E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{V}$  (rapide)

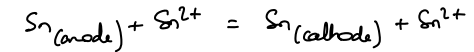
À la cathode, réduction de :

- \* cation Sn<sup>2+</sup> si  $E < E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \approx E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{V}$  (rapide)
- \* eau si  $E < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,06\text{pH} + \eta_c = -0,18 - 1 = -1,18\text{V}$



La tension minimale est nulle.

- \* anode:  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- \* cathode:  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$



③ Le procédé dissout l'anode en ion Sn<sup>2+</sup>. Cet ion est ensuite réduit à la cathode.

L'argent n'est pas oxydé tant que la tension appliquée reste faible. Ainsi, au fur et à mesure que le barreau d'étain se dissout, l'argent tombe au fond de la cuve. (et peut être récupéré par filtration).

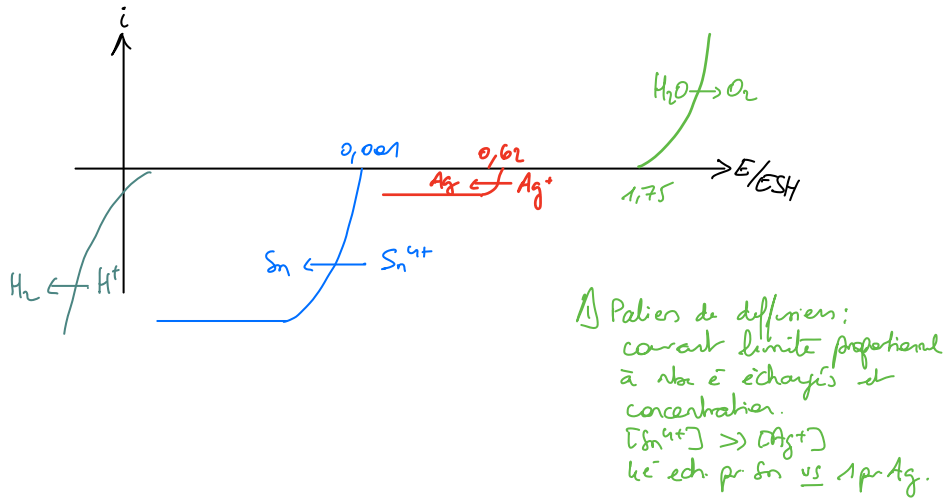
④ Inventaire des espèces : H<sub>2</sub>O, Sn<sup>4+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Al, Pb. Réducteurs (rouge) / Oxydants (vert)

⚠ Cathode en plomb : pas d'oxydation possible de Pb(s) (le plomb solide ne va pas se déplacer jusqu'à l'anode).

⇒ À l'anode :  $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \quad E > 1,75\text{V}$   
 ~~$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$  (électroinactif)~~

À la cathode :  $\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Sn} \quad E < 0,001\text{V}$   
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag} \quad E < 0,62\text{V}$   
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \quad E < -1,18\text{V}$

⚠ lien relation de Nernst + concentrations et pH  
 Ⓢ tenir compte des potentiels

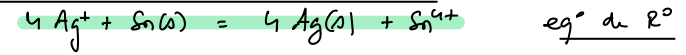
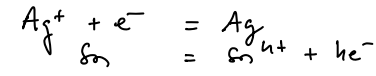
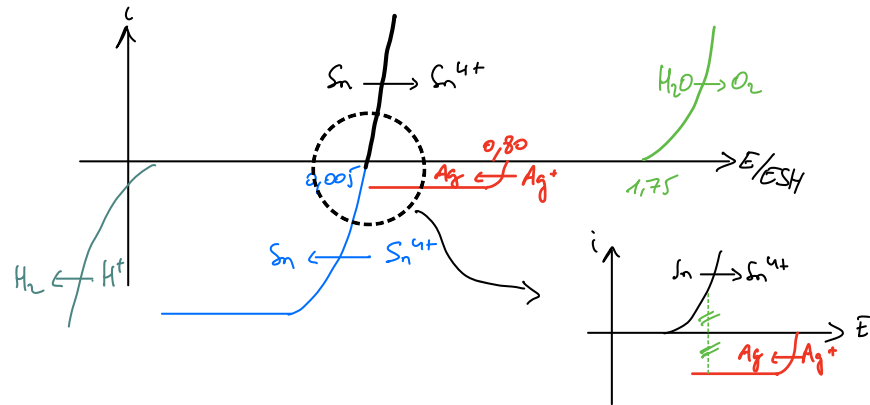


⑥ lors d'une électrolyse, la réduction de  $Ag^+$  vaait + facile q  
 celle de  $Sn^{4+}$   $\Rightarrow$  le solide formé à la cathode vaait  
 donc constitué des 2 métaux  
 $\Rightarrow$  élimination préalable de  $Ag^+$  indispensable.

Cond° n°1 | Il faut procéder à la réduction de l'ion  $Ag^+$  sans pour autant  
 polluer la solution avec d'autres ions susceptibles d'être réduits  
 conjointement à l'étain.

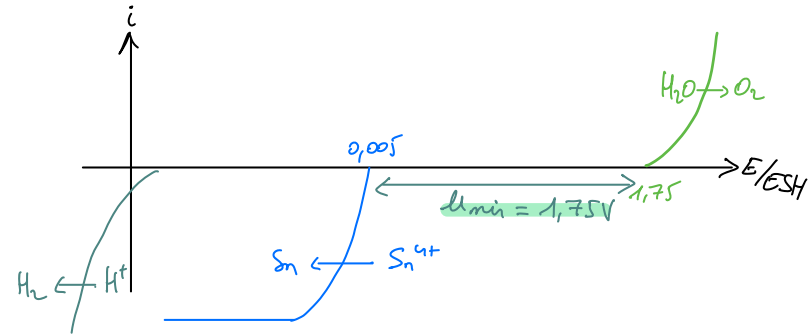
Cond° n°2 | La transformation de l'ion  $Ag^+$  doit être spontanée  
 $\Rightarrow$  potentiel mixte à rechercher.

$\Rightarrow$  conclusion : introduction du poison d'étain.



L'ion argent est éliminé: l'argent métallique produit  
 se dépose au fond du récipient. Le cation  $Sn^{4+}$   
 formé s'ajoute à celui déjà en solution.

⑦ Courbes courant - potentiel après cementation



Une augmentation de la tension permet d'augmenter dans un  
 premier temps, le courant d'électrolyse, donc la  
 vitesse de formation de  $Sn(s)$ .  
 Cependant, attention à ne pas trop augmenter la tension  
 car cela fait perdre le risque de réduire l'eau également  
 à la cathode ( $\Rightarrow$  bulles de gaz dans le dépôt métallique  
 $\Rightarrow$  solide poreux)

⑧ À la cathode,  $Sn^{4+} + 4e^- = Sn(s) \Rightarrow n_{Sn} = \frac{n_{e^-}}{4}$ .

$$n_{e^- \text{ utilis}} = \frac{q}{10} \cdot n_{e^- \text{ débités}} = \frac{q}{10} \frac{I \cdot \Delta t}{F} \quad (q = I \Delta t = n_{e^-} \cdot F)$$

$$\text{Masse d'étain} \quad m = \frac{q \cdot S \cdot \Delta t}{40F} M_{Sn} = \frac{9 \cdot 400 \times 10 \cdot 60^{-4} \times 10 \times 60 \times 118}{40 \times 9,65 \cdot 10^4}$$

$$m = 66 \text{ mg} \quad \text{masse déposée.}$$

## 8 - ELECTRODEPOSITION D'UN METAL

① A la cathode,  $M^{n+}$  est réduit en  $M(s)$  :  $M^{n+}(aq) + ne^- = M(s)$

la masse de  $M$  déposée est  $m = n_M \cdot M_M$ .

$$\text{or } n_M = \frac{ne^-}{n} \quad (n: \text{nbr stoichiométrique des } e^- \\ n_e: \text{qt de matière d}'e^- \text{ échangés})$$

or la qt de matière utile d'électrons s'exprime en fonction de la qt de matière d'électrons débités avec le cdt faradique.

$$n_M = \frac{Q \cdot n_e \text{ débits}}{n} = \frac{Q}{n} \frac{I \Delta t}{F} \Rightarrow m = \frac{Q \cdot I \Delta t}{n F} M_M$$

la masse déposée sur l'électrode d'air  $S$  peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur du dépôt et de la masse volumique du dépôt métallique.

$$m = \mu S e \Rightarrow \mu S e = \frac{Q \cdot I \Delta t}{n F} M_M$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Vitesse de déposition: } v_d = \frac{e}{\Delta t} \\ \text{Densité de courant: } j = \frac{I}{S} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Rdt faradique: } \boxed{\rho = \frac{\mu \cdot n \cdot v_d \cdot F}{M_M \cdot j}}$$

② Dans  $CO_3$ , le chrome est au NO + VI : il se comporte comme un cation fictif  $Cr^{6+}$ .

$$\rho = \frac{7,19 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \times 6 \times (25 \cdot 10^{-6} / 3600) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{32 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \times 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

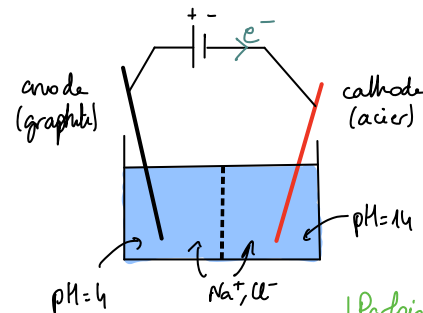
$\rho = 0,17$  : seulement 17% du courant débité est utile. par conséquent, 83% du courant a servi à réaliser un autre réduction que celle attendue.

La réduction de l'eau est probablement responsable d'une utilisation compétitive d'électrons à la cathode. ( $2H^+ + 2e^- = H_2$ ).

La conversion de  $CO_3$  en  $Cr(s)$  est associée à de forts réarrangements structuraux : le système est probablement lent. sa réalisation impose d'appliquer sans doute de forts courants qui empêchent la réduction simultanée de l'eau.

## 9 - ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM...

① Modélisation de l'électrolyseur

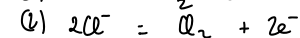
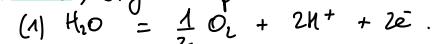


Espèces présentes :

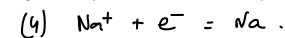
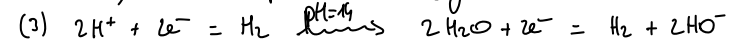
$H_2O$	réducteurs
$Na^+$	oxydants
$Cl^-$	
$Fe$ (= cathode $\Rightarrow$ ne peut être oxyd.)	
$C$ (anode)	

Parfois, les compartiments d'un électrolyseur peuvent être séparés par une partition électrolytique. C'est le cas ici car on souhaite maintenir des pH différents dans les 2 compartiments.

À l'anode, oxydation possible des réducteurs.



À la cathode, réduction possible des oxydants



② Calcul des potentiels d'équilibre avec la relation de Nernst

$$E_1 = E^0(O_2/H_2O) - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \times 4 = 0,99 \text{ V} \quad (\text{pH} = 4)$$

$$E_2 = E^0(Cl_2/Cl^-) + 0,03 \log \left[ \frac{p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}^0} \left( \frac{1}{a_{Cl^-}} \right)^2 \right] = 1,36 + 0,06 \log \left( \frac{1}{4} \right) = 1,32 \text{ V}$$

$$E_3 = E^0(H^+/H_2) - 0,06 \text{ pH} = -0,06 \times 14 = -0,84 \text{ V} \quad (\text{pH} = 14)$$

$$E_4 = E^0(Na^+/Na) + 0,06 \log(a_{Na^+}) = -2,7 + 0,06 \log(4) = -2,66 \text{ V}$$

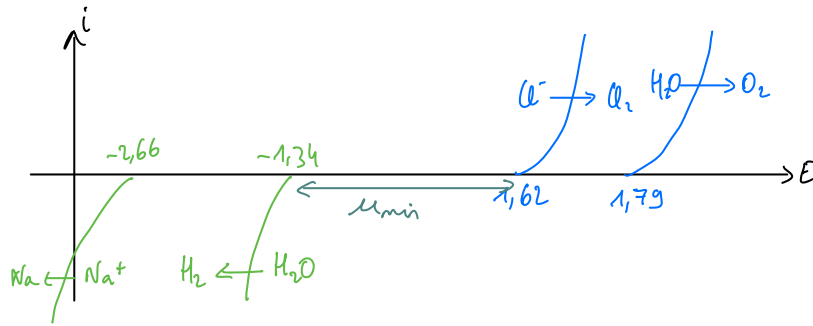
Avec les valeurs fournies de surpotentiel, cela donne les potentiels réels

Oxydation de l'eau :  $E > E_1 + 0,8 \text{ V} = 1,79 \text{ V}$

Oxydation de l'ion chlorure :  $E > E_2 + 0,3 \text{ V} = 1,62 \text{ V}$

Réduction de l'ion hydrogène :  $E < E_3 - 0,5 \text{ V} = -1,34 \text{ V}$

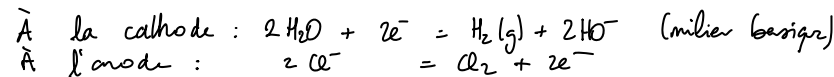
Réduction de l'ion sodium :  $E < E_4 = -2,66 \text{ V}$



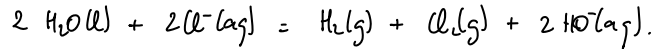
③ Tension minimale d'électrolyse  $U_{\min} = 1,62 - (-1,34) = 2,96 \text{ V}$ .

D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation de l'eau aurait dû être observée avant celle de l'ion chlorure ( $E_1 < E_2$ ) mais c'est la cinétique (surpotential) qui favorise la production de dichlore.

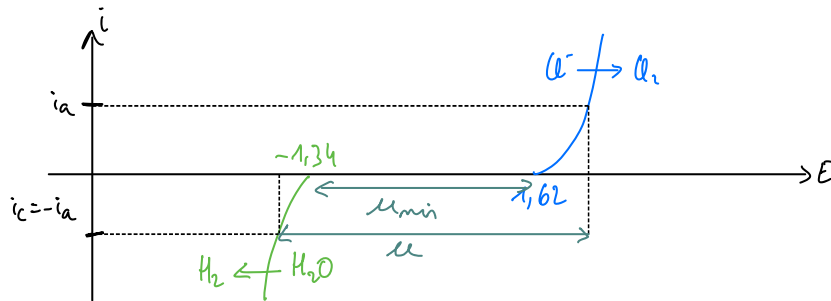
En revanche, la réduction de l'eau est bien thermodynamiquement attendue avant celle de l'ion  $\text{Na}^+$ .



Réaction modélisant le fonctionnement de l'électrolyse :



④ Travailler à une tension supérieure permet d'augmenter la vitesse de production de dichlore, comme le montre le schéma suivant :



⑤ Si  $j_{\text{anode}} = 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , alors  $i_{\text{anode}} = j_a \cdot S_a = 1 \cdot 10^3 \text{ A}$ . ( $1 \text{ m}^2 = 10^3 \text{ dm}^2$ )  
 Dès lors, comme les 2 électrodes sont en série, alors  $i_{\text{cathode}} = -10^3 \text{ A}$   
 (soit  $j_{\text{cathode}} = -10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  puisque l'air de la cathode est également de  $1 \text{ m}^2$ ).

À priori, pas d'égalité en valeur absolue des densités de courant, sauf si les aires des électrodes sont identiques.

D'après les relations fournies,  $j_a = 0,35 + 0,12 \log j_a$ .

$$j_a = 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$$

$$\Rightarrow j_a = 0,47 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_a = E_2 + j_a = 1,32 + 0,47$$

$$E_a = 1,79 \text{ V}$$

De la même façon,  $j_c = -0,48 - 0,12 \log |j_c| = -0,60 \text{ V}$

$$\Rightarrow E_c = E_1 + j_c = -1,44 \text{ V}$$

(on remarque bien que  $j_a > j_a^{\text{seuil}}$  et  $j_c < j_c^{\text{seuil}}$  : pour augmenter le courant global, il a fallu dépasser les surpotentiels seuil).

⑥ Le calcul précédent prend en compte les contributions thermodynamiques (potentiels donnés par la relation de Nernst) et cinétiques (surpotentiels). En revanche, la chute ohmique n'est pas prise en compte.

$$U_{\text{géné}} = E_a - E_c + R_i = 1,79 + 1,44 + 0,5 = 3,73 \text{ V}$$

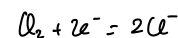
La chute ohmique trouve son origine dans la résistance interne de la cellule d'électrolyse. Elle est abaissée en

- diminuant la distance entre les électrodes.
- augmentant la conductivité de l'électrolyte ( $\Rightarrow$  concentrer le milieu en ions).

⑦ Par un courant anodique cible de  $1 \cdot 10^3 \text{ A}$  ( $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} \times 100 \text{ dm}^2$ ), on note une consommation de courant de  $30 \text{ A}$  liée à la production de dioxygène.

$$\rho_F = \frac{\text{courant cible}}{\text{courant débité}} = \frac{10}{10 + 0,3} = 99\%$$

$$\text{Masse de dichlore : } m = n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-} \cdot M_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} \rho_F n_{\text{e}^- \text{ débité}} M_{\text{Cl}_2}$$



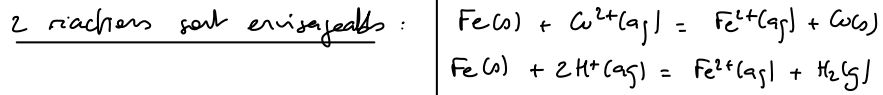
$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-}$$

$$m = \frac{\rho_F I \Delta t}{2F} M_{\text{Cl}_2} = \frac{997 \times 1,03 \cdot 10^3 \times 3600 \times 0,071}{2 \times 96500} \Rightarrow m = 1,3 \text{ kg}$$



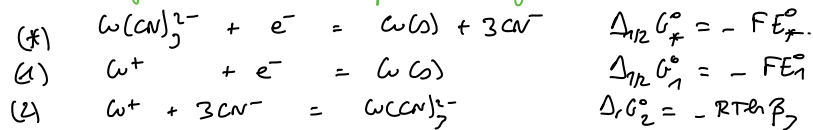
## 10. CODEPOSITION DE DEUX METAUX.

### 1. Dépôt de cuivre sur une pièce en acier



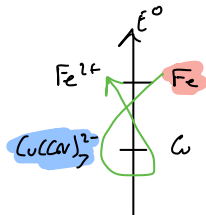
### b) Calcul de potentiel standard par la méthode des combinaisons linéaires.

1) Courbe  $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}/\text{Cu}$  correspond au couple  $\text{Cu}^+/ \text{Cu}$  avec consommation de l'oxydant par complexation : la complexation de l'oxydant abaisse le pouvoir oxydant ( $E^\circ \downarrow$ ).



$$\begin{aligned} (*) &= (1) - (2) \Rightarrow \Delta_{1/2} G_*^\circ = \Delta_{1/2} G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ \\ \text{Hens} \quad & -FE_*^\circ = -FE_1^\circ + RT \ln \beta_3 = -FE_1^\circ - RT \ln K \\ & E_*^\circ = E_1^\circ - \alpha(T) \ln K = -1,16 \text{ V} \end{aligned}$$

Une fois, la transformation de fer par simple immersion est très défavorable...



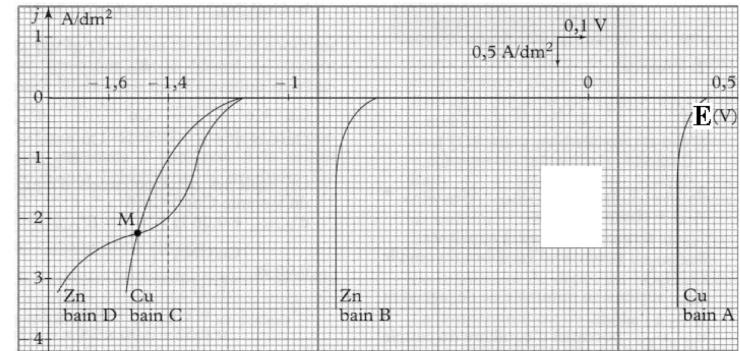
$K^\circ \ll 1$  (transformation très défavorable).

### 2. Codéposition de deux métaux.

a) Codéposition suppose que le cuivre et le zinc soient réduits simultanément à la cathode.

#### Bains A et B

Avec une valeur de potentiel de la cathode se permet d'avoir simultanément des dépôts en qt proches des deux métaux.



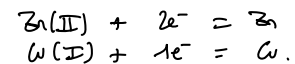
\* dépôt de cuivre effectif si  $E < 0,5 \text{ V}$ .  
mais dépôt de zinc effectif si  $E < -0,7 \text{ V}$ .

\* Par exemple, si se place à  $-0,75 \text{ V}$ , le courant de réduction de l'ion cuivre est tellement grand qu'il n'y a quasiment qu'un seul métal qui se dépose.  
 $\Rightarrow$  pas vraiment de co-dépôt.

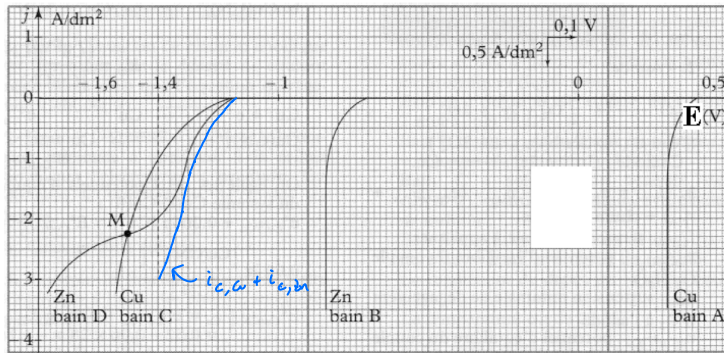
#### Bains C et D

La complexation des cations par l'ion cyanure a permis de déplacer les potentiels de démarrage des 2 réductions à des valeurs proches. Il devient alors possible de réaliser des dépôts en quantités comparables de ces 2 éléments.

En particulier, au niveau du point M, les densités surfaciques de courant sont identiques : autant d'électrons ont alors été utilisés par les deux processus



b) Si les 2 métaux sont codépôtés, alors il y a 2 contributions au courant cathodique : les intensités liées aux réductions de ces 2 ions s'ajoutent.



c) Au point M, les courants de réduction des 2 métaux sont égaux.

$$i_{c,M} = i_{c,w} + i_{c,Zn} \quad \text{avec} \quad i_{c,w} = i_{c,Zn}$$

Pdt une durée dt, il y a autant d'électrons utilisés par le dépôt de cuivre que par le dépôt de zinc

$$\begin{aligned} \text{or le cuivre passe de NO} + \text{I} \text{ à 0} & : n_{Cu} = n_e \cdot (w) \\ \text{le zinc passe de NO} + \text{II} \text{ à 0} & : n_{Zn} = \frac{n_e}{2} \cdot (Zn) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow n_{Cu} = 2n_{Zn}$$

En termes de fractions molaires,  $x_{Cu} = 2x_{Zn}$

$$\text{et comme } x_{Cu} + x_{Zn} = 1 \Rightarrow x_{Cu} = \frac{2}{3} \text{ et } x_{Zn} = \frac{1}{3}$$

$\Rightarrow$  Formule chimique :  $Cu_2Zn$ .

En termes de fractions massiques

$$w_{Cu} = \frac{x_{Cu} M_{Cu}}{(M_{Cu} - M_{Zn})x_{Cu} + M_{Zn}} = 0,66 \quad \text{et} \quad w_{Zn} = 0,34.$$

## M - DEPOT DE NICKEL

① En l'absence d'ion nickel(II), on observe la réduction de l'eau :  $2H^+ + 2e^- = H_2$ .

lorsque le pH augmente, la courbe se déplace vers des potentiels plus bas car le potentiel d'équilibre fourni par la relation de Nernst se abaisse :

$$E = E_{H^+/H_2}^\circ - \alpha(T) \cdot pH + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{P_{H_2}^\circ}{P_{H_2}}\right).$$

② Cette fois, pr 1 pH donné, l'introduction d'ion nickel(II) entraîne une réduction qui s'ajoute à la réduction de l'eau. Les courants cathodiques s'ajoutent alors.

③ a) Sur-potential  $\eta = E - E_{eq}$

$$\text{or } E_{eq} = E_{Ni^{2+}/Ni}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{[Ni^{2+}]}{c^\circ}\right) = -0,24 \text{ V}$$

$$\text{donc } \eta = -0,65 - (-0,24) \Rightarrow \underline{\eta = -0,41 \text{ V}}$$

b) Rendement faradique :  $\varphi_F = \frac{i_{utile}}{i_{débilité}} = \frac{j_{utile}}{j_{débilité}}$

l'énergie précise que  $j_{débilité} = -5,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La densité surfacique utile est donnée par la relation entre le sur-potential et la densité de courant.

$$\eta = -0,15 \log|j_{Ni^{2+}}| - 0,31.$$

$$|j_{Ni^{2+}}| = 10^{\frac{0,31 + \eta}{-0,15}} = 4,64 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$$

$$\text{Rdt faradique : } \varphi_F = \frac{4,64}{5,0} \Rightarrow \underline{\varphi_F = 93\%}$$

④ la quantité de matière d' $e^-$  utile est reliée à celle de nickel déposé par  $n_{Ni} = \frac{1}{2} n_{e^-}$  ( $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ )

$$\text{Flux de nickel déposé : } m_{Ni} = \frac{n_{e^-}}{2} M_{Ni}$$

$$m_{Ni} = \frac{Q_F \cdot n_e \cdot M_{Ni}}{2} \quad \Gamma_{Ni} = \frac{Q_F \cdot I \cdot \Delta t}{2F} \quad M_{Ni} = \frac{Q_F \cdot j \cdot S \cdot \Delta t}{2F} \quad \Gamma_{Ni}$$

La masse de nickel s'ajoute en fonction de la surface de l'électrode et de l'épaisseur du dépôt.

$$m_{Ni} = M_{Ni} \cdot S \cdot e$$

En identifiant les 2 expressions:  $M_{Ni} \cdot S \cdot e = \frac{Q_F \cdot j \cdot S \cdot \Delta t}{2F} \cdot M_{Ni}$

Vitesse de croissance du dépôt:  $v = \frac{e}{\Delta t}$

$$v = \frac{Q_F \cdot j \cdot M_{Ni}}{2F \cdot M_{Ni}} = \frac{0,93 \times 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \times 58,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 8,902 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

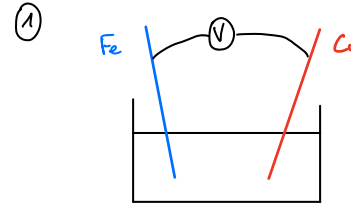
$$v = 16 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} = \underline{50 \text{ cm} \cdot \text{an}^{-1}}$$

④ Si l'anode est un métal noble, on peut imaginer qu'il s'y déroule l'oxydation de l'eau:  $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

⑤ Si l'anode est en nickel, alors elle peut être oxydée. Dans ce cas, elle est le siège de la réaction électrochimique:  $\text{Ni}(\text{s}) = \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Cela est intéressant car si, à la cathode, la réaction est  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ , alors le bain électrolytique s'appauvrit en ions nickel. Une anode en nickel permet donc, en s'oxydant, de compenser au moins partiellement, la consommation de l'ion nickel(II) à la cathode.

## 12 - CORROSION DU FER

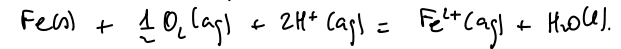


$E_{Cu} > E_{Fe}$  d'après la norme de la fem.

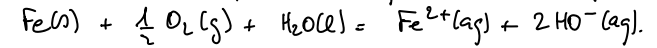
Cu : pôle  $\oplus$  : utilisation des  $\text{e}^-$  qui arrivent  
 $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$

Fe : pôle  $\ominus$  : libération de  $\text{e}^-$   
 $\text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Réaction modélisant le fractionnement (sans le voltmètre par conséquent)



Si le milieu devient basique, alors l'équation de R° adaptée est plutôt:

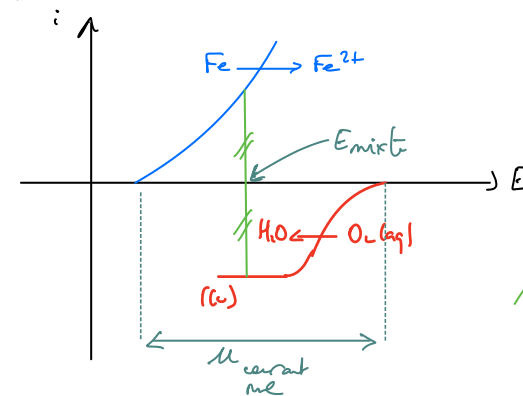


(il n'a priori pas de la réaction de  $\text{H}^+(\text{aq})$  à la place de celle de  $\text{O}_2$  dissous: tout dépend du pH, du degré d'aération et du métal concerné par la corrosion)

② Lorsque les 2 lames sont court-circuitées, le fil assure l'égalité des potentiels des métaux. Les 2 demi-piles sont en série ce qui assure l'égalité des courants traversant les électrodes (en valeur absolue).

Cette situation est associée à une construction faisant apparaître 1 potentiel mixte. (corrosion spontanée de la transformation)

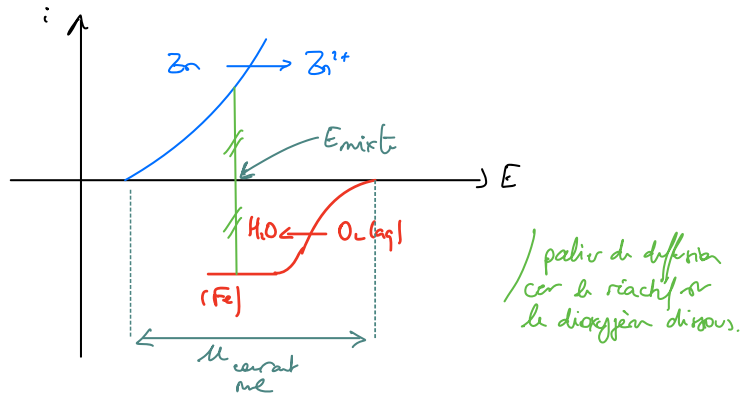
La valeur affichée par le voltmètre correspond à la situation à courant nul.



partir de diffusion car la réaction se le dissolvait dessous.

- ③ Si la lame de cuivre (métal + noble que le fer) est remplacée par une lame de zinc (métal - noble que le fer), la polarité de la pile est inversée.  
 C'est cette fois le zinc qui se corrodé, le fer étant protégé de la corrosion par son statut de cathode.

④ Le tracé de courbes courant-potentiel donne cette fois :



L'intensité de corrosion est l'intensité anodique d'oxydation du métal. Le schéma montre que cette situation se retrouve lorsque les 2 électrodes ont un potentiel commun.

soit d'après le tableau,  $E_{Fe} = E_{Zn}$  pour  $i = 120 \mu A$

⑤ la qt de matière d'électrons échangés est  $n_{e^-} = \frac{i \cdot \Delta t}{F}$ .

$$\text{or } n_{e^-} = 2 n_{Zn} \quad (Zn = Zn^{2+} + 2e^-)$$

$$\Rightarrow \text{mass de zinc: } m_{Zn} = \frac{1}{2} n_{e^-} \cdot M_{Zn} = \frac{i \cdot \Delta t}{2F} M_{Zn}$$

La masse de zinc corrodé par jour pour protéger le fer est donc :

$$m_{Zn} = \frac{120 \cdot 10^{-6} A \times (24 \times 3600) s \cdot \text{jour}^{-1} \times 65,3 g \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96500 C \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m_{Zn} = 4 \text{ mg} \cdot \text{jour}^{-1}$$