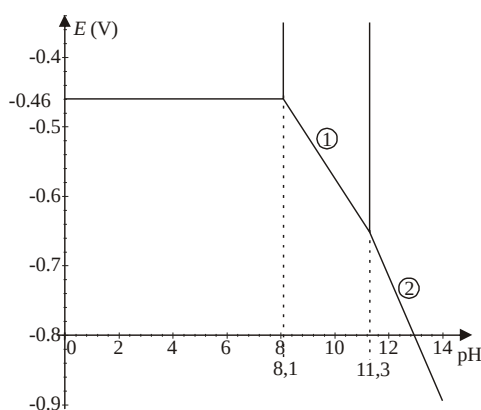


1. Diagrammes $E - pH$ et thermodynamique redox

Exercice 1 : Diagramme $E - pH$ du cadmium

On donne ci-dessous le diagramme potentiel pH du cadmium pour une concentration totale en espèces dissoutes $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour les espèces $\text{Cd}^{2+} (\text{aq})$, $\text{HCdO}_2^- (\text{aq})$, $\text{Cd} (\text{s})$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s})$.



1. Placer les espèces sur le diagramme.
2. Déterminer le produit de solubilité du précipité $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s})$.
3. Déterminer Le potentiel standard $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.
4. Déterminer les pentes des courbes 1 et 2.
5. On note s la solubilité de l'hydroxyde de Cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s})$ et $ps = -\log s$. Tracer la courbe $ps = f(pH)$. Que vaut la solubilité de l'hydroxyde de Cadmium dans l'eau pure ?
6. On introduit du cadmium métallique dans de l'eau à $pH = 3$. Décrire l'évolution du système. La réaction est très lente pour un pH compris entre 8 et 11. Proposer une explication.

Exercice 2 : Diagramme $E - pH$ du chlore

Le dichlore est un gaz qui peut se dissoudre en solution. On peut donc trouver en solution aqueuse du dichlore Cl_2 solvaté, des ions chlorure Cl^- , de l'acide hypochloreux HClO et sa base conjuguée ClO^- .

On donne $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$; $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$.

1. Tracer le diagramme potentiel-pH pour une concentration totale en élément Cl $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau et conclure.

Exercice 3 : Diagramme E – pH du mercure

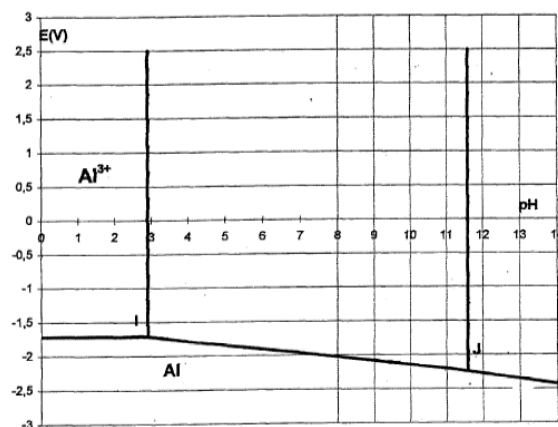
On considère la pile suivante : $(1) \text{Hg}_{(\ell)} \left| \text{Hg}_n^{n+} \right. c_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \parallel \text{Hg}_n^{n+} c_2 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \left| \text{Hg}_{(\ell)} (2) \right.$

1. Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans l'ion Hg_n^{n+} ?
2. Calculer l'entier n sachant que la force électromotrice de la pile vaut $e = V_1 - V_2 = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$ à 25°C .
3. Le potentiel standard E_1^0 du couple $\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}_{(\ell)}$ vaut $0,798 \text{ V}$, celui E_2^0 du couple $2\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ vaut $0,910 \text{ V}$. Calculer le potentiel standard E_3^0 du couple $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_{(\ell)}$.
4. La réaction de dismutation du mercure est la réaction $\text{Hg}(\text{I}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{O}) + \text{Hg}(\text{II})$. Calculer la constante de cette réaction. Conclure.
5. Le précipité $\text{HgO}_{(\text{s})}$ dont le produit de solubilité vaut $K_s = 4 \cdot 10^{-26}$ peut se former en solution aqueuse. Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans $\text{HgO}_{(\text{s})}$? En déduire l'équation-bilan de la dissolution de $\text{HgO}_{(\text{s})}$ dans l'eau. Pour quelle valeur du pH le précipité apparaît-il si la concentration totale en mercure dissous vaut $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
6. Tracer le diagramme potentiel-pH d'une solution aqueuse de mercure pour une concentration totale en mercure dissous vaut $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On considère qu'un point de ce diagramme se trouve sur la frontière entre deux espèces dissoutes s'il y a autant de moles de mercure par litre de solution dans chacune de ces espèces.
7. Dans un litre de solution tampon de $\text{pH} = 4$, on place $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ supposé totalement dissocié. Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre et porter le point E représentatif de la solution à l'équilibre sur le diagramme potentiel-pH précédent.

Exercice 4 : Diagramme E – pH de l'aluminium

On prend comme concentration de tracé en élément aluminium $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prend en compte les quatre espèces chimiques suivantes : Al , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

1. Calculer le pH d'apparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, puis indiquer son domaine de stabilité.
2. Calculer le pH de disparition du précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, c'est à dire le pH de formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Indiquer le domaine de stabilité de ce complexe.
3. Pour chacune des frontières suivantes, écrire la demi-équation redox et en utilisant la relation de Nernst, établir l'équation de la droite frontière :
 - Frontière $\text{Al} / \text{Al}^{3+}$; indiquer les coordonnées du point I.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Al}$; indiquer les coordonnées du point J.
 - Frontière $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}$.
4. Action de l'eau sur l'aluminium : représenter sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau. Quelle réaction peut avoir lieu si on met de l'eau dans un récipient en aluminium ? En réalité on n'observe aucune réaction, proposer une explication.



On donne : le potentiel redox standard : $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; le produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$: $K_s = 10^{-36,3}$; la constante de la réaction $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$: $K = 10^{-14,6}$.

Exercice 5 : Electrode de référence d'argent

On s'intéresse à l'électrode de référence d'argent, constituée d'un fil d'argent $\text{Ag}(s)$ recouvert en partie d'un film de chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$ et plongeant dans une solution saturée de $\text{KCl}(s)$ avec quelques gouttes de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$.

- Donner l'écriture de la demi-pile correspondant à l'électrode de référence.
- Calculer le potentiel standard de cette électrode.
- On s'intéresse à la pile suivante :
 $\text{Cu}(s)|\text{Pb}(s)|(\text{Pb}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}), c = 0,50 \text{ M} || \text{Electrode de référence d'argent}$

Déterminer la fem de la pile.

Données :

- Produit de solubilité du chlorure de potassium $K_{s1}(\text{KCl}(s)) = 12,37$
- Produit de solubilité du chlorure d'argent $K_{s2}(\text{AgCl}(s)) = 1,77 \cdot 10^{-10}$
- Potentiel standard $E_1^0(\text{Ag}^+(aq)/\text{Ag}(s)) = 0,80 \text{ V}$
- Potentiel standard $E_2^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(s)) = -0,126 \text{ V}$

Exercice 6 : Détermination d'une constante de formation

On considère la pile : $(1) \text{Ag}(s) | (\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-), c_1 || (\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-), c_2 ; (\text{K}^+, \text{CN}^-), c_1 | \text{Ag}(s) (2)$

avec $c_1 = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_2 = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les ions Ag^+ , CN^- peuvent réagir pour former le complexe stable $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. On mesure la valeur absolue de la f.e.m. : $|e| = 1,08 \text{ V}$.

- Déterminer la polarité de la pile.
- Calculer la constante de formation de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Exercice 7 : Détermination de l'indice de coordination d'un complexe

On considère la pile :



On mesure sa f.e.m $|e| = 0,12 \text{ V}$.

1. Déterminer la polarité de la pile.
2. En supposant qu'il ne se forme qu'un seul complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$, calculer n .

Exercice 8 : Pile dentaire

L'amalgame réalisé pour remplir les cavités provoquées par les caries est un mélange constitué principalement d'un alliage d'argent et de mercure de formule Ag_2Hg_3 et d'un alliage argent étain de formule Ag_3Sn . Pour confectionner les couronnes on utilise des alliages précieux. La composition d'une couronne en or est la suivante : Au : 76% ; Ag : 10% ; Cu : 10% ; Pd : 2% ; Pt : 2%

Le pH de la salive est voisin de 5.

3. Lorsqu'un morceau d'aluminium provenant d'un emballage alimentaire vient au voisinage d'une carie soignée, on ressent une douleur. Celle-ci provient de l'excitation des nerfs dentaires lors du court-circuit de la pile aluminium-salive-amalgame. Dans cette pile l'aluminium subit une oxydation en ion Al^{3+} .

Quelle est la nature des pôles constitués par l'aluminium et par l'amalgame ?

4. Dans la salive intervient le couple oxydoréducteur H^+/H_2 . Ecrire l'équation de la transformation spontanée de fonctionnement de cette pile aluminium-salive-amalgame.

3. Lorsqu'une carie récemment obturée se trouve au voisinage d'une couronne en or, il se produit le court-circuit de la pile amalgame-salive-or. L'étain de l'amalgame est oxydé selon l'équation : $\text{Ag}_3\text{Sn}(s) = \text{Sn}^{2+} + 3\text{Ag}(s) + 2e^-$.

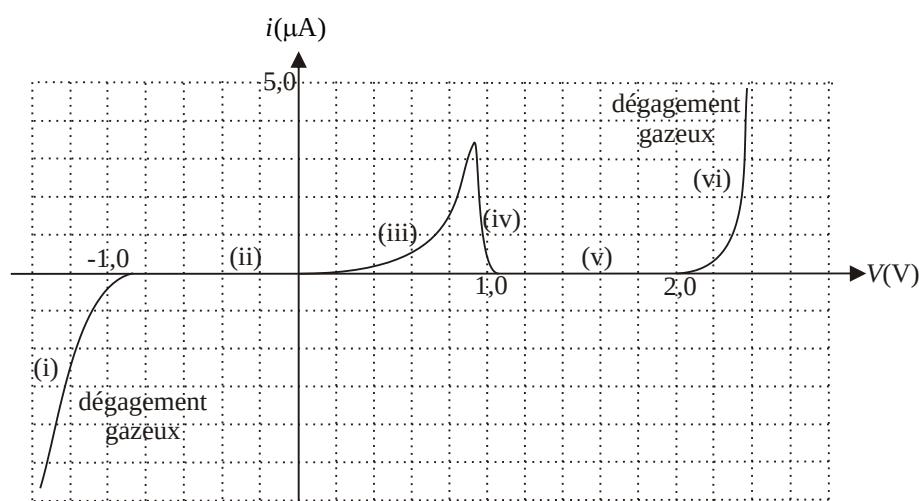
- Quelle est la nature des pôles constitués par l'amalgame et la couronne ?
- Pourquoi ressent-on un goût métallique lors du court circuit de cette pile par la salive ?
- La tension aux bornes de cette pile dentaire peut atteindre 500 mV pour un courant de quelques microampères par cm^2 . A combien peut-on estimer la résistance du circuit dentaire ?

2. Courbes courant – potentiel et applications de l'électrochimie

Exercice 9 : Courbe courant – potentiel d'une électrode de plomb

On donne cette courbe obtenue avec une électrode de plomb comme électrode de travail et comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction.

On donne $E^\circ(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{PbO}_2, \text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$.



1. Quelles sont toutes les réactions anodiques et cathodiques envisageables ? Quelles sont celles qui correspondent aux différentes parties de la courbe ?
2. En déduire que l'emploi d'une électrode de plomb comme électrode inattaquable est possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.
3. Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène et du dihydrogène sur le plomb métal.

Exercice 10 : Corrosion de la statue de la Liberté

La statue de la liberté à New-York, soumise à la pluie et aux embruns, a présenté une corrosion au niveau de sa charpente en acier. Cet exercice se propose de modéliser ce phénomène.

On utilise une solution A à 3% en masse de chlorure de sodium. Deux béciers séparés, 1 et 2, contiennent tous les deux la solution A. On relie les solutions par un pont salin. Dans chaque bécier est plongée une lame de fer et les deux lames sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. Dans le bécier 1 on fait barboter du dioxygène (pression 1 bar). On constate l'apparition d'une différence de potentiel d'environ $1,0 \text{ V}$, le pôle positif étant la lame de fer plongée dans le bécier 1.

1. Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation-bilan, sens du courant électrique extérieur et modes de transfert des charges en solution.
2. Tracer schématiquement les courbes intensité-potentiel permettant de comprendre le fonctionnement de cette pile et faisant apparaître le courant de corrosion.

3. Comment expliquer la différence entre la force électromotrice mesurée expérimentalement et celle prévue théoriquement. On prendra $pH=7$ et concentration en $Fe^{2+} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Sur tensions sur fer : $(O_2(g)|H_2O(l)) \eta_c = -0,5 \text{ V}$; $(Fe^{2+}|Fe(s))$ rapide .

Exercice 11 : Corrosion du cuivre

1. Montrer que le cuivre peut s'oxyder dans une eau aérée et acidifiée. Écrire la réaction et calculer sa constante d'équilibre K° à 298 K.
2. La corrosion du cuivre est lente. Expliquer cette faible vitesse. Donner un ordre de grandeur du potentiel mixte.
3. En présence de NH_3 , Cu^{2+} donne le complexe $(Cu(NH_3)_4)^{2+}$ de constante de formation $\beta_4 = 10^{12,7}$. Dans ces conditions (Cu en milieu ammoniacal aéré), l'oxydation est beaucoup plus rapide. Interpréter ce résultat.

Données : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34 \text{ V}$; $\eta_c(O_2/H_2O) \approx -0,5 \text{ V}$ sur Cu(s).

Exercice 12 : Corrosion de l'aluminium

Une plaque d'aluminium placée à l'air libre se recouvre d'une couche d'alumine $Al_2O_3(s)$, équivalente à $Al(OH)_3(s)$ (ou $Al_2O_3(s), 3H_2O$).

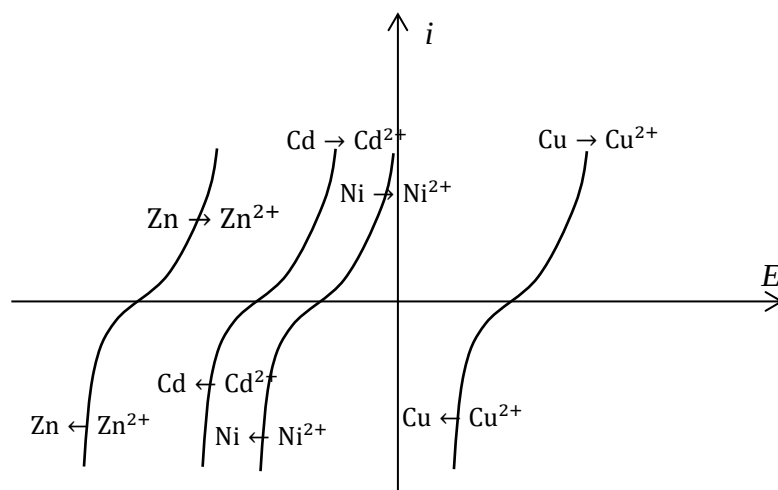
Expliquer les observations suivantes :

- Quand on trempe la plaque d'aluminium non décapée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, l'attaque de celle-ci est très lente.
- On décape la plaque en la frottant avec du papier de verre, puis on la plonge de nouveau dans la solution d'acide chlorhydrique concentrée. L'attaque est plus rapide.
- On touche, dans la solution acide, la plaque d'aluminium avec un clou en fer. On observe un dégagement gazeux intense sur le clou, avec disparition progressive de l'aluminium.
- On trempe la plaque d'aluminium décapée dans de la soude très concentrée. On observe un dégagement gazeux important.

Données : $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(Al(OH)_4^-/Al) = -2,33 \text{ V}$; $\eta_c(H^+/H_2) \approx -1,5 \text{ V}$ sur Al ;
 $\eta_c(H^+/H_2) \approx -0,4 \text{ V}$ sur Fe.

Exercice 13 : Hydroméallurgie du zinc

On étudie une solution contenant des ions Zn^{2+} , accompagnés d'impuretés cationiques, Cd^{2+} , Cu^{+} et Ni^{2+} . On procède alors à un ajout de zinc solide (en poudre) dans la solution dans le but de la purifier. On donne l'allure des courbes courant potentiel suivantes :

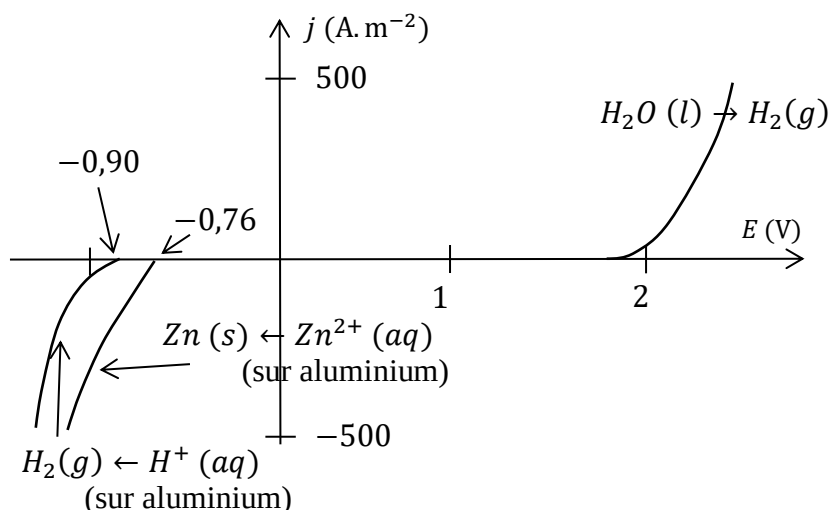


1. A l'aide de la figure, justifier le procédé de purification en écrivant les équations bilan des différentes réactions qui ont lieu. Sous quelle forme sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

On obtient une solution de sulfate de zinc à 2 mol. L^{-1} que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol. L}^{-1}$. Le pH de la solution sera considéré égal à 0. Pour obtenir du zinc sous forme métallique solide, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathode en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. On donne les potentiels standard suivants :

Couple	$H^+ (aq) / H_2 (g)$	$H_2O (l) / O_2 (g)$	$Zn^{2+} (aq) / Zn (s)$
$E^0 (V)$	0	1,23	-0,76

2. Nous considérons que les ions sulfates ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode et à l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue par cette considération thermodynamique.
3. A l'aide des courbes courant potentiel suivantes, déterminer la(les) réaction(s) d'électrolyse qui a(ont) lieu. Pourquoi les résultats sont-ils qualitativement différents de ceux prévus par l'analyse thermodynamique ?



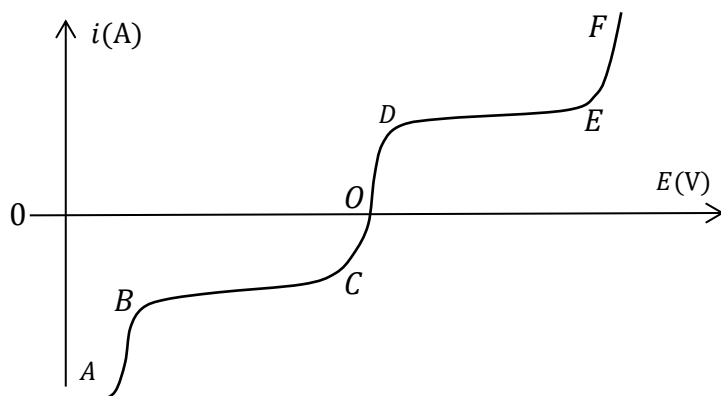
- On impose une densité de courants de 500 A.m^{-2} . Déterminer approximativement la différence de potentiel appliquée entre aux électrodes. Estimer le rendement faradique associé au dépôt de zinc à la cathode.
- La différence de potentiel est en réalité de $3,5 \text{ V}$. Expliquer l'origine de la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.

Exercice 14 : Solution aqueuse cyanurée d'ions Fe(II) et Fe(III)

Les ions ferreux ($\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$) et ferriques ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$) forment avec l'ion cyanure ($\text{CN}^{-}(\text{aq})$) des complexes hexacoordinés. On prépare une solution contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{CN}^{-}(\text{aq})$.

- Quelle est la forme prédominante du fer dans cette solution ?
- Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$.
- Calculer, à $\text{pH} = 5,0$ et $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, la valeur du potentiel du couple $\text{H}^{+}(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$. Proposer un montage expérimental permettant de vérifier cette valeur.

On réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine poli d'une solution aqueuse contenant KCl à 1 mol.L^{-1} , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure du pH indique une valeur proche de $5,0$. Lorsque la différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode est suffisamment importante, on observe un dégagement gazeux à l'anode et à la cathode. Le gaz produit à l'anode est identifié comme étant du dichlore. La figure suivante donne la courbe intensité potentiel permettant d'analyser ces phénomènes.



L'intensité i est l'intensité qui traverse une électrode de platine plongée dans le système étudié et E représente le potentiel de l'électrode de platine par rapport à l'ESH. Les graduations sur les axes ne sont pas indiquées. Seule l'origine de l'axe des ordonnées est donnée.

4. Enumérer les couples oxydant-réducteur correspondant aux espèces présentes dans la solution. Les classer par potentiels standard croissants.
5. Indiquer la signification des six parties de cette courbe (AB, BC, CO, OD, DE et EF).
6. En déduire approximativement le potentiel correspondant aux trois parties quasi verticales (AB, CD et EF). Pourquoi est-il impossible de prévoir exactement certaines de ces valeurs ?
7. En utilisant des électrodes de platine platiné, le dégagement de dichlore n'est plus observé. Expliquer l'origine de cette modification.

Données à 298 K :

Couple	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$
E^0 (V)	0,77	1,23	1,36

Constantes de formation globales :

Espèce	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\log \beta$	31	24

Exercice 15 : Electroaffinage de l'étain

Par pyroméallurgie, on obtient de l'étain impur (principale impureté Ag) que l'on peut purifier par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution diluée d'eau acidulée (H_2SO_4 , $\text{pH} = 3$) contenant du sulfate stanneux ($\text{Sn}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). En solution aqueuse les ions sulfates sont électro-inertes.

La cathode est une feuille mince d'étain pur ; l'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

1. Ecrire toutes les réactions possibles aux électrodes.
2. Placer les courbes intensité-potentiel en tenant compte du pH, des données redox et des surtensions cinétiques.

3. Conclure sur la réaction d'électrolyse. Justifier son nom d'électrolyse à anode soluble et préciser ce que devient l'impureté Ag contenue dans le barreau brut.

Données : surtensions sur étain : $(Sn^{2+}|Sn(s))$ rapide ; $(Ag^+|Ag(s))$ rapide ; $(H^+|H_2(g)) \eta_c = -1 V$;
 $(O_2(g)|H_2O(l)) \eta_a = +1$.
 Potentiels standard : $E^\circ(Ag^+|Ag(s)) = 0,80 V$; $E^\circ(Sn^{2+}|Sn(s)) = -0,14 V$.

Exercice 16 : Hydrométallurgie de l'étain

Pour obtenir de l'étain, une technique possible consiste à transformer SnO_2 par lixiviation acide (H_2SO_4) en Sn^{4+} , $0,1 mol.L^{-1}$ (impureté Ag^+ à 1%) puis à réaliser l'électrolyse de la solution sulfurique à $pH=3$.

1. Préciser les réactions possibles aux électrodes (l'anode est en aluminium, non électro-actif et la cathode est en plomb).
2. Tracer les courbes courant potentiel associées à toutes ces réactions.
3. Justifier la nécessité d'éliminer Ag^+ avant l'électrolyse.
4. Préciser alors la réaction d'électrolyse et estimer la tension nécessaire.
5. Calculer la masse d'étain déposée en 10 minutes pour une densité de courant $j=400 A.m^{-2}$ sur une surface de $10 cm^2$ d'électrode.

Données : $(Sn) = 118,7 g.mol^{-1}$;
 Surtensions sur plomb : $(Sn^{2+}|Sn(s))$ rapide ; $(Ag^+|Ag(s))$ rapide ; $(H^+|H_2(g)) \eta_c = -1 V$
 Surtensions sur aluminium: $(O_2(g)|H_2O(l)) \eta_a = +0,7 V$.
 Chute ohmique : $0,7 V$
 Potentiels standard : $E^\circ(Sn^{4+}|Sn(s)) = +0,005 V$; $E^\circ(Ag^+|Ag(s)) = 0,80 V$.

Exercice 17 : Nickelage de pièces métalliques

Le nickelage des pièces de fer ou d'acier est utilisé pour les protéger de la corrosion ; il existe le nickelage chimique et le nickelage électrochimique, techniques que l'on aborde successivement ci-dessous.

1. Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution de Ni^{2+} ?
2. Industriellement, on prépare une solution, tamponnée à $pH = 4$, de chlorure de nickel (II) et dihypophosphite de sodium (Na^+ , $H_2PO_2^-$), chacun à $1 mol.L^{-1}$. Cette solution semble inerte. Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de sa préparation. Lorsqu'une lame de fer est plongée dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Proposer une interprétation de ces observations.
3. On réalise maintenant un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution de Ni^{2+} à $1 mol.L^{-1}$ tamponnée à $pH = 4$. Le potentiel cathodique est $E_{cath} = -0,65 V$. Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La densité de courant totale est $j = 0,5 A.dm^{-2}$. Déterminer le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est-il pas de 100% ? Calculer alors la vitesse du dépôt de nickel en micromètres par minute.
4. Le fer peut être protégé de la corrosion par un revêtement métallique. Discuter de l'efficacité de cette protection selon que le métal protecteur est du nickel ou du zinc.

Données : potentiels standard : $E^\circ(Ni^{2+}|Ni(s)) = -0,25 V$; $E^\circ(H_2PO_3^-|H_2PO_2^-) = -0,75 V$;
 surtension η_{Ni} du dépôt de nickel : $\eta_N(V) = -0,15 \log |j_{Ni}(A.dm^{-2})| - 0,31$;
 $\rho_{Ni} = 8,9 g.cm^{-3}$; $M_{Ni} = 58,7 g.mol^{-1}$.

Exercice 18 : Préparation du manganèse par électrolyse

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Les activités des espèces intervenant seront prises égales à 1 sauf pour H_3O^+ .

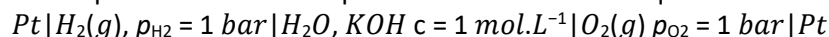
1. Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ? Quelle tension minimale faut-il théoriquement appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
2. Pour une densité volumique de courant $J = 500 \text{ A.m}^{-2}$, les surtensions anodiques et cathodiques sont respectivement de 0,90 V et - 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
3. L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35,0 kA. L'usine fonctionne 24h/24h. Quelle est la masse maximale de métal que l'on obtient par jour ? En réalité, la masse obtenue n'est que de 530 kg. Interpréter ce résultat et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour fabriquer 1 kg de manganèse.

Données : $E^\circ(S_2O_8^{2-} | SO_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$; $E^\circ(Mn^{2+} | Mn) = -1,17 \text{ V}$; $M_{Mn} = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 19 : Pile à combustible

Inventée en 1839 par le britannique Sir William Robert Grove, la pile à combustible prit de l'intérêt dans les années 1960 grâce à la conquête spatiale. En raison de son caractère peu polluant et d'un prix de revient désormais plus compétitif (grâce à la diminution de la quantité de platine nécessaire à son fonctionnement) ; ces piles tendent à être utilisées pour la propulsion des véhicules (première commercialisation en 2004).

Une pile à combustible peut être modélisée par la chaîne électrochimique :



1. Préciser la polarité de la pile, écrire les réactions aux deux électrodes et calculer la force électromotrice. On remarquera que l'électrolyte impose un pH de 14.
2. Pour une pile de puissance 10 kW, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en g.h^{-1} en dihydrogène, puis en dioxygène.

Exercice 20 : Accumulateur nickel – cadmium

Le schéma de l'accumulateur est le suivant : $\{Cd | Cd(OH)_2 | KOH | NiOOH | Ni(OH)_2 | Ni\}$

Mise à part la potasse KOH (liquide), toutes les autres espèces sont solides. Le nickel est un simple collecteur de courant.

1. Tracer l'allure des courbes courant potentiel de ce système à pH=14.
2. Préciser les demi-réactions se produisant lors de la décharge de l'accumulateur.
3. Que vaut la tension de décharge de l'accumulateur ? Celle-ci dépend-elle de la concentration de la solution de potasse ?
4. Montrer sur les courbes courant potentiel le principe de la charge de l'accumulateur et en déduire la réaction chimique lors de la charge.

Données : $E^\circ(Cd(OH)_2(s) | Cd(s)) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(Ni^{2+} | Ni(s)) = -0,25 \text{ V}$;
 $E^\circ(NiOOH(s) | Ni(OH)_2(s)) = 1,32 \text{ V}$.