



TD 21 $i = f(E)$

Exercice 1

D'après chatGPT :)

On considère une pile électrochimique basée sur les couples d'oxydoréduction suivants :

- Ag^+/Ag ($E^0 = +0,80 \text{ V}$)
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = +0,77 \text{ V}$)

Cette pile est constituée d'une électrode d'argent plongée dans une solution de Ag^+ et d'une électrode de platine plongée dans une solution contenant Fe^{3+} et Fe^{2+} . Les concentrations de chaque soluté sont de $c_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les volumes de chaque compartiment sont de $V_0 = 100 \text{ mL}$.

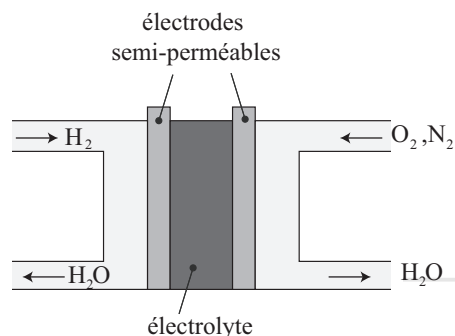
- 1 - Effectuer un schéma légendé de la pile en fonctionnement.
- 2 - Déterminer l'équation globale de la réaction et calculer la force électromotrice standard de la pile.
- 3 - Si la pile débite un courant constant de $I = 0,2 \text{ A}$ pendant 3 heures, calculer la quantité d'électricité totale transférée.
- 4 - Déterminer la masse d'argent déposée à la cathode.
- 5 - Déterminer la variation de concentration des ions Fe^{3+} dans la solution.

1 - Quelle est la capacité totale de cette pile en Ah si elle peut fonctionner jusqu'à ce que 1,5 g d'argent soient consommés ?

Exercice 2

D'après Banque PT 15

Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires dont une représentation peut être illustrée sur le schéma ci-contre. Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz



dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $(\text{H}_{(\text{aq})}^+)/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

- 1 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite. Déterminer l'anode et la cathode.
- 2 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 3 - En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction et calculer la constante de réaction. Le réservoir d'un véhicule contient 1,5 kg de dihydrogène pour parcourir 250 km en 5 h.
- 4 - Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette massée. En déduire la capacité de la pile exprimée en Coulomb puis en Ah.
- 5 - Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Données :

- $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,2 \text{ V}$.
- 1 Faraday : $1\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 1

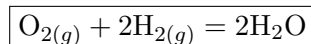
1 - Les demi-équations sont :

$$\begin{cases} \text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \\ \text{O}_2 + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

D'après les potentiels standards, la cathode est à droite et l'anode à gauche.

2 - C'est $\text{H}_{2(\text{g})}$ qui est oxydé, c'est lui le combustible.

3 - En simplifiant les électrons on obtient :



Égalons les potentiels de Nernst de chaque électrode, il vient :

$$E^\circ + 0,03 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}/P^\circ} = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log (P_{O_2}/P^\circ [H^+]^4)$$

d'où

$$K^\circ = \frac{1}{P_{H_2}/P^\circ \times P_{O_2}/P^\circ} = 10^{4 \times \frac{E^\circ(O_2) - E^\circ(H_2)}{0,06}} = 10^{80}$$

La réaction est bien totale.

4 - Par définition :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = 750 \text{ mol}$$

D'après la demi-équation électronique, une mole de H_2 libère deux moles d'électrons, on en déduit que la quantité d'électrons échangée est

$$n_e = 2n_{H_2}$$

d'où

$$Q = n_e \times \mathcal{F} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ C}$$

A.N. :

$$Q = \frac{1,5 \cdot 10^8}{3600} \approx 4 \cdot 10^4 \text{ Ah}$$

5 - L'avantage écologique est que le produit de la réaction est de l'eau. L'inconvénient est la production et le stockage du dihydrogène.

Exercice 3

D'après E3A 20

Le trichlorure de titane, $TiCl_3$, est utilisé comme catalyseur en chimie organique. On dispose d'une solution (S) de $TiCl_3$ dont on veut déterminer la concentration C_1 en soluté apporté.

Mode opératoire :

- On introduit une prise d'essai $E = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) dans un erlenmeyer.
- On ajoute 5 mL d'acide sulfurique à environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Le mélange est titré par les ions cérium $Ce(IV)$ à la concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- L'équivalence est détectée pour un volume $V_E = 12,0 \text{ mL}$ à l'aide d'un indicateur coloré, la ferroïne.

On donne :

- Constante de solubilité à 25°C : $K_s(Ti(OH)_3(s)) = 10^{-38}$.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.
- Potentiels standard à $pH = 0$ et à 25°C :
 - $E^\circ(Ce^{4+}_{(aq)}/Ce^{3+}_{(aq)}) = 1,61 \text{ V}$;
 - $E^\circ(Ti^{4+}_{(aq)}/Ti^{3+}_{(aq)}) = 0,34 \text{ V}$.

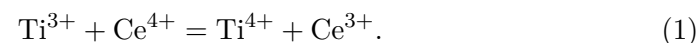
1 - Donner l'équation support de la réaction de titrage.

2 - Exprimer puis calculer la concentration en ions titane (III) C_1 en fonction de C , E et V_E .

3 - Les ions titane (III) forment un précipité d'hydroxyde de titane (III), $Ti(OH)_3(s)$. Déterminer le pH de précipitation de cet hydroxyde dans la solution (S).

Exercice 2

1 - Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction entre les ions Ti^{3+} et les ions Ce^{4+} :



2 -

À l'équivalence, les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques.

On a donc :

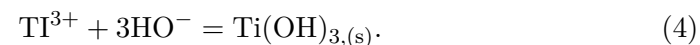
$$n_1 = n_{Ce^{4+} \text{ versé à l'équivalence}}, \text{ soit : } C_1 E = C V_E. \quad (2)$$

On a alors :

$$C_1 = \frac{C V_E}{E} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \quad (3)$$

3 -

L'équation de la réaction de précipitation s'écrit :



À la limite de précipitation, le système se trouve à l'équilibre chimique. On a donc :

$$[Ti^{3+}][HO^-]^3 = K_s c^{\circ 4}. \quad (5)$$

À la limite de précipitation, seul un grain de $\text{Ti}(\text{OH})_{3(s)}$ est formé. Aussi, dans l'état final, $[\text{Ti}^{3+}] \simeq C_1$. En outre, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau permet de lier les concentrations en ions hydroxyde et en ions oxonium :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e c^{\circ 2}. \quad (6)$$

On a alors :

$$C_1 \left(\frac{K_e c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3 = K_s c^{\circ 4}, \quad (7)$$

soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt[3]{\frac{C_1 c^{\circ 2}}{K_s}}. \quad (8)$$

Finalement, le pH de précipitation s'écrit :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_e + \frac{1}{3}(\text{p}C_1 - \text{p}K_s) = 1,6. \quad (9)$$

Exercice 4

D'après Centrale 08

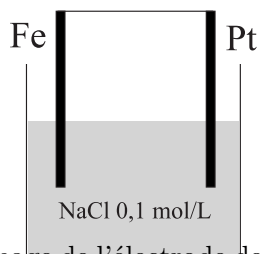
On réalise une pile dans laquelle les deux électrodes sont court-circuitées. On ajoute dans la solution de l'orthophénantroline qui donne un complexe de couleur rose en présence d'ions Fe^{2+} . Au bout de trente minutes, on observe une coloration rose de la solution et on constate que la solution est devenue basique au voisinage de l'électrode de platine ; il se produit de plus un dégagement gazeux au contact de cette même électrode.

1 - Proposer un indicateur coloré permettant de prouver que la solution est devenue basique.

2 - Indiquer les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la réaction globale.

3 - Compléter le schéma de la pile avec les polarités et le sens de circulation des électrons.

En remplaçant l'électrode de platine par une électrode de zinc, le reste étant inchangé, on n'observe plus de coloration rose de la solution. On



constate que la solution devient basique au niveau de l'électrode de fer et on obtient une coloration blanchâtre au voisinage du zinc due à la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$).

4 - Préciser les pôles de la pile ainsi constituée, le sens de circulation des électrons ainsi que les réactions se produisant à chacune des électrodes. Conclure.

On utilise les résultats précédents pour protéger de la corrosion une cuve en acier enterrée en la reliant à une électrode en zinc de masse m . On note I le courant de protection.

5 - Calculer au bout de combien de temps il est nécessaire de changer l'électrode.

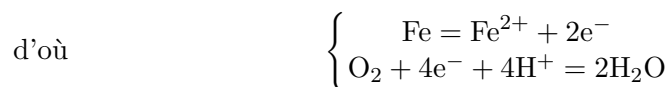
Données :

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$, $M = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ kg}$ et $I = 0,3 \text{ mA}$

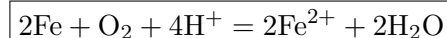
Exercice 3

1 - Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré acidobasique.

2 - Si la solution devient basique c'est qu'il y a consommation des ions H^+ . Prenons le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.



soit



La consommation des ions H^+ conduit nécessairement à l'augmentation du pH de la solution.

3 - On obtient alors :

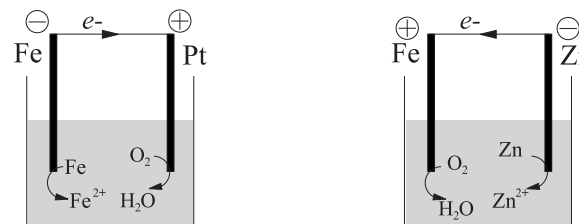
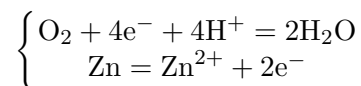
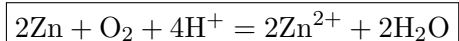


FIGURE 1 – Pile Fer/Pt et pile Fer/Zn

4 - D'après les résultats expérimentaux, on obtient :



soit



Le schéma demandé est alors représenté ci-dessus.

5 - D'après les résultats précédents, 2 moles d'électrons sont créées pour une mole de zinc disparu.

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{dn_e \mathcal{F}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(n_{\text{Zn}} \mathcal{F})}{dt} = \frac{1}{2M_{\text{Zn}}} \frac{d(m_{\text{Zn}} \mathcal{F})}{dt}$$

d'où
$$dt = \frac{\mathcal{F}}{2M_{\text{Zn}}} \frac{dm_{\text{Zn}}}{I}$$

En intégrant cette relation on obtient le temps τ au bout duquel il faut changer l'électrode :

$$\tau = \frac{\mathcal{F}}{2M_{\text{Zn}}} \frac{m_{\text{Zn}}}{I}$$

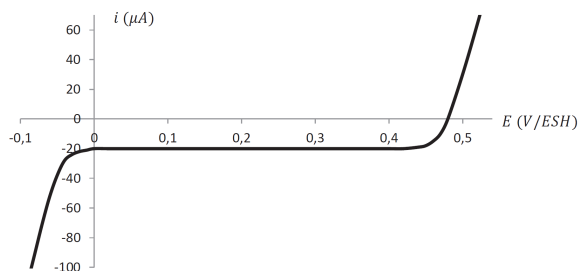
Avec les données de l'énoncé, on trouve :

A.N. :
$$\tau = 1,2 \cdot 10^9 \text{ s} = 39 \text{ ans}$$

Exercice 5

D'après Banque PT 16

On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant : de l'iodure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+, \text{I}_{(aq)}^-$) à la concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$; du triiodure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+, \text{I}_{3(aq)}^-$) à la



concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1 - Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer le nom des électrodes 1, 2, et 3 ainsi que le nom des appareils électriques 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.

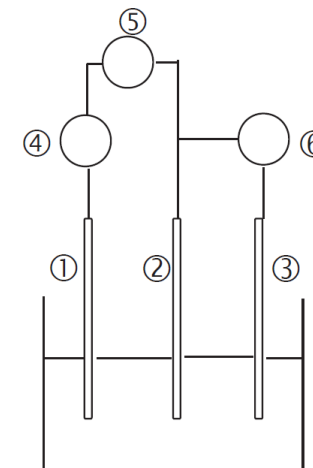
2 - Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

3 - Préciser - en justifiant brièvement la réponse - si le couple I_3^-/I^- est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

4 - Nommer le phénomène physique responsable du palier observé. Justifier l'absence de palier visible pour la branche anodique.

5 - Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

Données : $E^\circ(\text{I}_{3(aq)}^-/\text{I}_{(aq)}^-) = 0,54 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

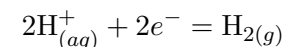
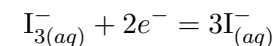


Exercice 4

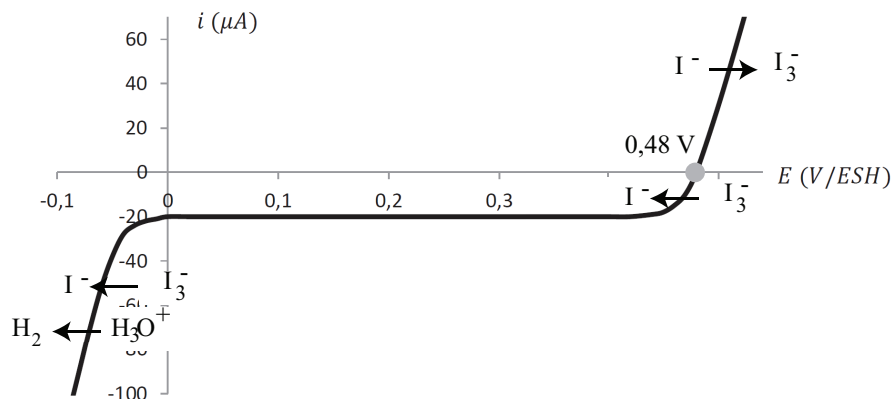
1 - Pour le montage à 3 électrodes on a :

- (1) : contre-électrode
- (2) : électrode de travail
- (3) : électrode de référence
- (4) : générateur continu
- (5) : ampèremètre
- (6) : voltmètre

2 - Les équations sont :



3 - On n'observe pas de surtension, le couple est considéré comme rapide.



4 - L'espèce $I_{3(aq)}^-$ est un soluté, on observe un palier de diffusion. Le palier de diffusion est proportionnel à la concentration or $c_2 \ll c_1$, le palier de diffusion pour $I_{(aq)}^-$ est donc trop haut pour être visible.

5 - Le potentiel de Nernst est donné par :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[I_{3(aq)}^-]}{[I_{(aq)}^-]^3}$$

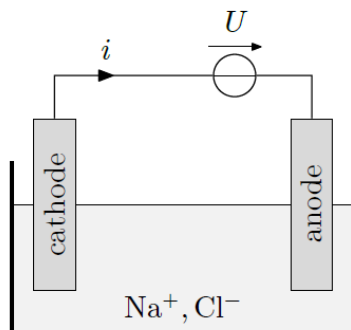
On obtient alors :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \frac{c_2}{c_1^3} = 0,48 \text{ V}$$

Exercice 6

D'après centrale 18

L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Le schéma de principe est donné ci contre. La tension U et le courant i sont des grandeurs positives. Lors de la mise sous tension de l'électrolyseur, on observe une production de $H_2(g)$ et de $Cl_{2(aq)}$. L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau. On envisage une piscine de particulier de contenance $V_0 = 150 \text{ m}^3$.



1 - Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

2 - Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ $c_s = 5 \text{ g.L}^{-1}$ (on prendra cette valeur pour les applications numériques). Quelle masse de sel le particulier doit-il acheter lors de la première mise en route du dispositif? Un fabricant d'électrolyseurs de piscines annonce, pour un modèle adapté à un volume maximal de bassin de 150 m^3 , une production horaire maximale $\dot{m}_{\text{max}} = 26 \text{ g.h}^{-1}$ de Cl_2 . Pour ce modèle, $U = 7,5 \text{ V}$.

3 - Calculer la valeur de i correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.

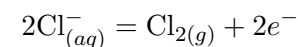
4 - Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.

Données :

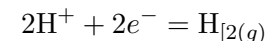
- Potentiel standard du couple O_2/H_2O : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple H_2O/H_2 : $E^\circ(H_2O/H_2) = 0 \text{ V}$
- Constante de Faraday : $F = N_A e = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de Cl : $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 5

1 - L'anode est l'électrode siège de l'oxydation :



La cathode est l'électrode siège de la réduction :



2 - Il faut donc une masse de sel de

$$m = c_s \times V_0 = 5.10^{-3} \times 150.10^3 = 750 \text{ kg}$$

3 - D'après la première demi-équation, si n_{Cl_2} est la quantité de dichlore alors la quantité d'électron échangée vaut :

$$n_e = 2n_{Cl_2}$$

On en déduit que :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{dn_e \times F}{dt} = 2F \frac{dn_{Cl_2}}{dt}$$

En utilisant la production massique :

$$i = \frac{2F}{M_{Cl_2}} \dot{m}_{max} = 19,6 \text{ A}$$

4 - Par définition :

$$\mathcal{P} = U \times I = 150 \text{ W}$$

Exercice 7

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) dans le but d'obtenir du cuivre métallique. Pour apprécier l'efficacité de l'électrolyse, on mesure l'accroissement de la masse de l'électrode à la surface de laquelle se dépose le cuivre. L'intensité de l'électrolyse est maintenue constante à 3,7 mA durant 6 heures. Les deux électrodes sont en cuivre.

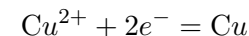
1. Effectuer un schéma de l'électrolyseur en fonctionnement
2. À quelle électrode le dépôt de cuivre est-il observé ?
3. La masse de l'électrode a augmenté de 24,1 mg. Calculer le rendement faradique défini comme le rapport de la quantité réellement obtenue sur la quantité théorique.

Données :

- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$;
- surtension cathodique (H^+/H_2) sur Cu : $\eta_C = -0,6 \text{ V}$.
- Masse molaire du cuivre : $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96480 \text{ C.mol}^{-1}$

Exercice 6

1 - Le dépôt de cuivre est obtenu à la cathode ou a lieu la réduction :



2 - La quantité d'électrons qui a circulé est :

$$n_e = i \times \Delta t / \mathcal{F} = 8,3.10^{-4} \text{ mol}$$

On en déduit que la quantité de cuivre qui a pu être fabriquée est :

$$n_{Cu} = \frac{n_e}{2} = 4,15.10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité de cuivre effective sur l'électrode est :

$$n'_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = 3,8.10^{-4} \text{ mol}$$

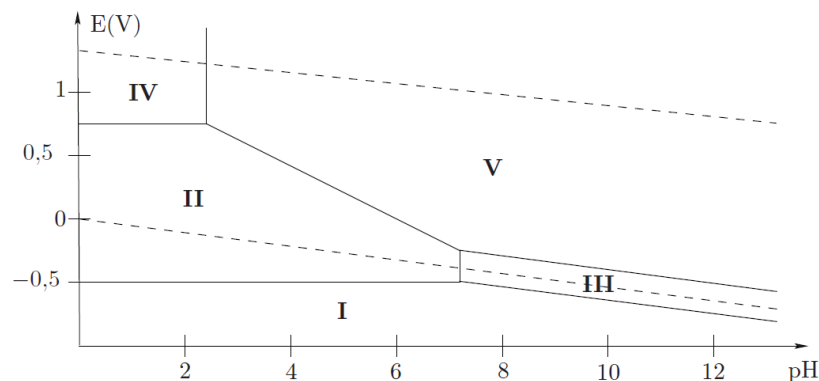
Le rendement faradique est donc de :

$$\eta = \frac{n'_{Cu}}{n_{Cu}} = 91\%$$

Exercice 8

D'après E3A 19

Les espèces prises en compte sont : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée ci-dessous. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$.



1 - Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure de l'énoncé.

2 - Sur le document réponse placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.

3 - Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.

4 - Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure fournie.

Comme pour le fer, le cuivre qui constitue certains câbles classiques, peut s'oxyder par le dioxygène dissous dans l'eau. On doit donc le protéger. Pour y arriver, on utilise des anodes sacrificielles de fer.

5 - On suppose que les couples du fer et du cuivre sont des couples rapides. représenter le diagramme intensité-potential pour ces deux couples avec une concentration en solution de c_0 .

6 - Justifier l'utilisation du fer pour protéger le cuivre. Lorsqu'on protège du cuivre par une anode en fer (méthode de l'anode sacrificielle), un courant de protection s'établit au niveau de la surface S du câble en cuivre. Sa densité surfacique de courant moyenne vaut $j = 0,05 \text{ A.m}^{-2}$.

7 - Proposer deux autres méthodes de protection contre la corrosion en détaillant brièvement.

8 - Estimer la masse de fer nécessaire pour protéger un câble de cuivre de rayon $r = 1 \text{ cm}$ et de longueur $L = 1 \text{ km}$ pendant une durée de 10 ans.

Données

- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}$
- masse molaire du fer : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$
- Produit de solubilité : $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 10^{-31}$

Exercice 7

1 - Les couples de l'eau sont :

- $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$, $E = -0,06\text{pH}$
- $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}_{(aq)}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$, $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$

2 - Établissons les nombres d'oxydation pour chaque espèce. On obtient :

Espèce	$\text{Fe}_{(s)}$	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
n.o.	0	+II	+III	+II	+III

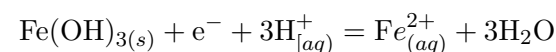
Dressons un diagramme de situation, en tenant compte des propriétés acido-basiques :

Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
Fe	

Ainsi, $\text{IV} = \text{Fe}^{3+}$, $\text{V} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{II} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{III} = \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{I} = \text{Fe}$

L'eau se trouve entre les pointillés, H_2 dans la partie basse et O_2 dans la partie supérieure.

3 - La demi-équation rédox est :



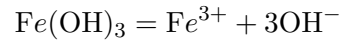
Le potentiel de Nernst associé à ce couple est :

$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

Sur la frontière, $[Fe^{2+}] = c_0$, on en déduit que :

$$E = C^{te} - 0,18pH$$

4 - Considérons la réaction :



de constante :

$$K = [Fe^{3+}][OH^{-3}]$$

sur la frontière : $[Fe^{3+}] = C_0$. On en déduit que

$$[HO^-] = \left(\frac{Ks_2}{C_0} \right)^{1/3} = 10^{-11,7}$$

d'où

$$\boxed{pH = 14 + \log[HO^-] = 2,3}$$

On retrouve bien la valeur par lecture graphique.

5 - Les potentiels de Nernst pour les couples (Fe^{2+}/Fe) et (Cu^{2+}/Cu) vérifient :

$$E_{Fe} = E_{Fe}^\circ + 0,03 \log c_0 = -0,50 \text{ V}$$

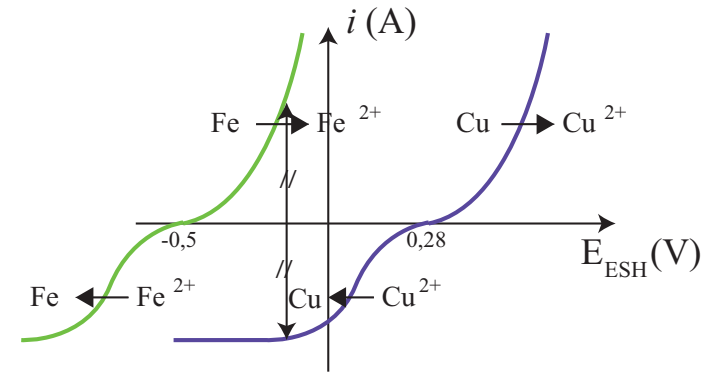
$$E_{Cu} = E_{Cu}^\circ + 0,03 \log c_0 = 0,28 \text{ V}$$

En faisant attention au palier de diffusion pour les espèces en solution il vient :
6 - On remarque l'existence d'un potentiel mixte entre le cuivre et le fer. Ainsi l'oxydation du fer conduit à une réduction des ions cuivre.

7 - Pour protéger le cuivre on peut utiliser une peinture étanche pour éviter le contact avec un milieu oxydant pour utiliser un générateur pour forcer le potentiel du câble pour en faire une cathode. On peut encore maintenir un pH suffisant pour qu'il y ait passivation grâce à une couche d'oxyde imperméable.

8 - La surface en contact est :

$$S \approx 2\pi r \times L$$



Le courant vaut donc :

$$I = j \times S = 2\pi jrL$$

Sur une durée de $\tau = 10 \text{ ans}$ la charge échangée vérifie :

$$Q = I \times \tau = 2\pi jrL\tau$$

Soit une quantité d'électron de :

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{2\pi jrL\tau}{\mathcal{F}}$$

Comme il y a 2 électrons échangée pour un fer, la quantité de fer vaut :

$$n_{Fe} = \frac{n_e}{2} = \frac{\pi jrL\tau}{\mathcal{F}}$$

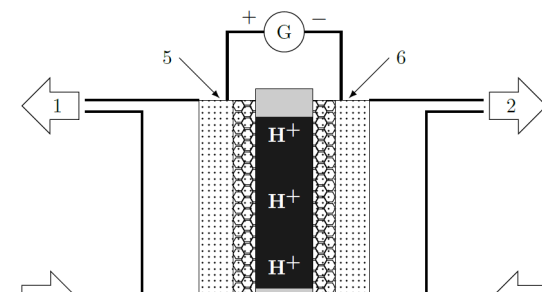
La masse de fer vaut alors :

$$M_{Fe} = M_{Fe} \times n_{Fe} \approx 250 \text{ kg}$$

Exercice 9

D'après Centrale 16

La figure 1 schématise la constitution d'un électrolyseur à



électrolyte polymère solide pour l'électrolyse de l'eau : dans ce dispositif, l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de proton (Nafion[®]), placée entre deux électrodes recouvertes de matériau catalytique.

- 1 - Écrire les demi-équations mises en jeu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau non tritiée H₂O.
- 2 - En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
- 3 - Indiquer la nature des espèces 1 à 4 de la figure et la nature des électrodes 5 et 6. Préciser le sens de transfert des protons à travers la membrane de l'électrolyseur.
- 4 - Sachant que l'électrolyse de l'eau tritiée HTO conduit à la libération de HT_(g), écrire l'équation de la réaction d'électrolyse correspondante.
- 5 - Avant d'être introduit dans l'électrolyseur, l'échantillon d'effluent à enrichir doit préalablement subir un traitement visant à éliminer les particules en suspension, ions, bactéries, matière organique. Justifier la nécessité de ce traitement.

L'efficacité énergétique des électrolyseurs à membrane échangeuse de cations repose principalement sur la nature des électrodes et de la membrane. On donne l'allure de la caractéristique tension-densité de courant $U_c = f(j)$ obtenue à 80°C pour une cellule d'électrolyse avec une membrane polymère Nafion[®]-115. L'anode est constituée d'un dépôt de platine sur composite de carbone Vulcan XC-72, la cathode est constituée d'oxyde de ruthénium. U_c est la tension aux bornes de l'électrolyseur et j la densité de courant parcourant les électrodes.

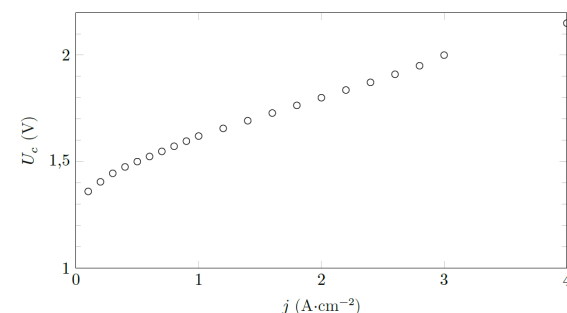


FIGURE 3 – Caractéristique $U_c = f(j)$ de l'électrolyseur

On donne l'allure de la caractéristique tension-densité de courant $U_c = f(j)$ obtenue à 80°C pour une cellule d'électrolyse avec une membrane polymère Nafion[®]-115. L'anode est constituée d'un dépôt de platine sur composite de carbone Vulcan XC-72, la cathode est constituée d'oxyde de ruthénium. U_c est la tension aux bornes de l'électrolyseur et j la densité de courant parcourant les électrodes.

6 - À partir de la courbe de la figure 2, estimer la surtension anodique, on indique que le couple H^+/H_2 est rapide sur les électrodes considérées. Représenter sur un même graphe l'allure des courbes densité de courant-potentiel $j = f(E)$ anodique et cathodique de la cellule d'électrolyse. Légender les courbes et mettre soigneusement en évidence sur le schéma la tension minimale d'électrolyse, dont on donnera la valeur.

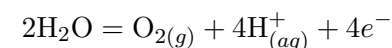
7 - Montrer que cette courbe permet de calculer la résistance par unité de surface de la membrane. On exprimera le résultat en $\Omega \cdot cm^2$.

Données :

Potentiel standard de l'eau : $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$ et $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Exercice 8

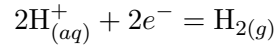
- 1 - À l'anode, on observe une oxydation :



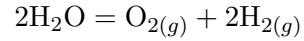
À la cathode, on observe une réduction :

On remarque un comportement quasi-linéaire de la tension en fonction de j

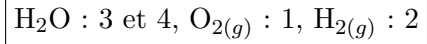
$$r = \frac{2 - 1,6}{3 - 1} = 0,2 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$$



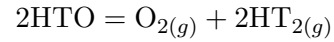
2 - En simplifiant les électrons, on obtient :



3 - Pour un électrolyseur, l'anode est la borne positive (5) et la cathode la borne négative (6). Ces deux électrodes sont certainement recouvertes de platine pour que le couple de l'eau soit rapide. On en déduit que



4 - La réaction attendue est alors :



5 - L'électrolyse doit être unique et on veut éviter d'oxyder ou réduire tout autre espèce chimique.

6 - La tension minimale d'électrolyse est la tension minimale pour laquelle j est non nul, soit environ 1,30 V. La surtension anodique vaut donc :

$$\eta_a = 0,07 \text{ V}$$

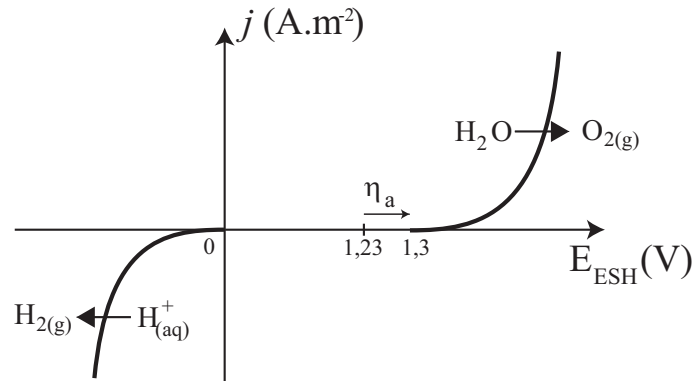


FIGURE 4 – Courbes intensité potentiel

7 - Par définition, la tension d'électrolyse est donnée par :

$$U = \Delta E_{\text{nernst}} + \Delta \eta + Ri$$