

Courbes courant - potentiel

1 Quand l'argent rencontre le cuivre (d'après concours CCP)

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes individuelles courant - potentiel relatives aux différents couples sont représentées figure 1. Des données numériques se trouvent en fin d'énoncé.

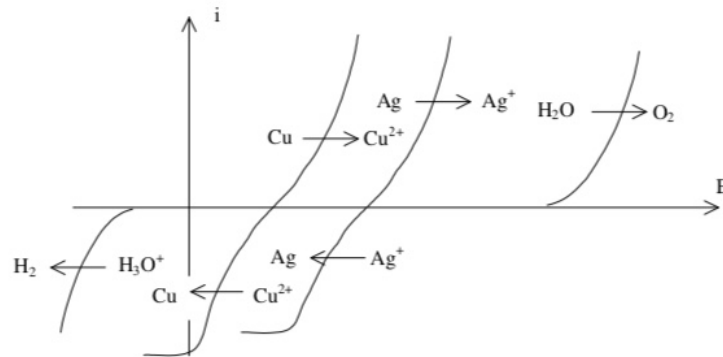


FIGURE 1: Courbes courant - potentiel

1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu. Dans un modèle thermodynamique, prévoir l'évolution du système.
2. A l'aide des courbes intensité - potentiel, prévoir si cette réaction est plutôt rapide ou lente (en détaillant le raisonnement).

Le raffinage électrolytique consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre acidifiée à pH voisin de 1, par de l'acide sulfurique. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour que le cuivre s'y dépose par réduction cathodiques. Les seules impuretés ici considérées sont le plomb Pb et l'argent Ag. L'allure des courbes individuelles courant - potentiel relatives aux différents couples en présence est représentée figure 2. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, E_C le potentiel auquel est portée la cathode. Les ions sulfate et hydrogénosulfate sont électrochimiquement inertes.

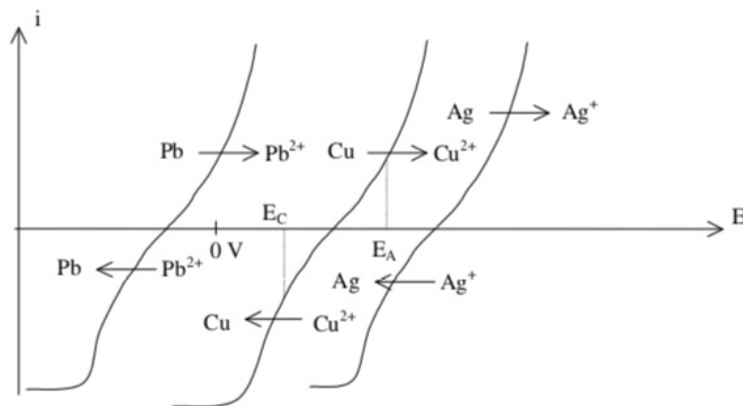


FIGURE 2: Courbes courant - potentiel

3. Ecrire la / les demi-réactions se produisant à la cathode, et à l'anode.
4. Expliquer l'intérêt de cette méthode pour purifier le cuivre.
5. Indiquer sous quelle forme est récupéré l'argent.

Données numériques :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K, et à pH = 0 : $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}(s)) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(s)) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}(s)) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(g) / \text{H}_2\text{O}(l)) = 1,23 \text{ V}$

2 Titrage des ions mercure (II) par l'EDTA (d'après concours X-ESPCI)

On considère le couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(l)$ de potentiel standard $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$. Sur la figure 3 est représentée la courbe densité de courant - potentiel $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ions Hg^{2+} de concentration $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

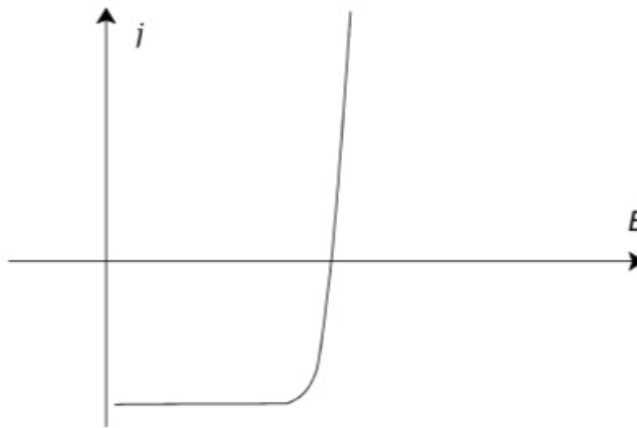


FIGURE 3: Courbes courant - potentiel du couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(l)$ sur électrode de mercure

1. Interpréter l'allure de la courbe. Expliquer l'absence de palier sur la partie droite de la courbe.
2. Comment est-il possible de déduire de cette courbe le caractère rapide du couple étudié?

Dans la solution d'ions mercure (II), on ajoute progressivement de l'EDTA, noté symboliquement Y^{4-} , dont la formule semi-développée est $(\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{COO}-)_2)_2$. L'EDTA forme avec les ions mercure (II) un complexe HgY^{2-} dont la constante de formation β vérifie : $\log \beta = 22$.

3. Représenter la formule semi-développée de Y^{4-} et indiquer les sites de complexation du ligand.
4. Préciser l'influence de la complexation du mercure (II) sur les propriétés du couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(l)$.
5. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{HgY}^{2-}(\text{aq}) / \text{Hg}(l)$.
6. Expliquer pourquoi en présence d'ions HgY^{2-} (à concentration fixée), l'électrode de mercure devient indicatrice de la concentration en ions Y^{4-} .
7. On note x le taux d'avancement du titrage de la solution de mercure (II) par l'EDTA. Indiquer dans un tableau la composition qualitative de la solution pour $x = 0$; $x = 0,5$; $x = 1$ et $x = 1,5$.
8. Interpréter l'allure des courbes de la figure 4. On identifiera à chaque fois les différentes réactions électrochimiques mises en jeu. Expliquer la présence des différentes vagues d'oxydation et de réduction.
9. Indiquer s'il est possible de suivre l'avancement du titrage par potentiométrie à courant nul (selon la méthode habituelle), en précisant le matériel nécessaire. Donner, le cas échéant, l'allure de la courbe de titrage. Justifier précisément la réponse.

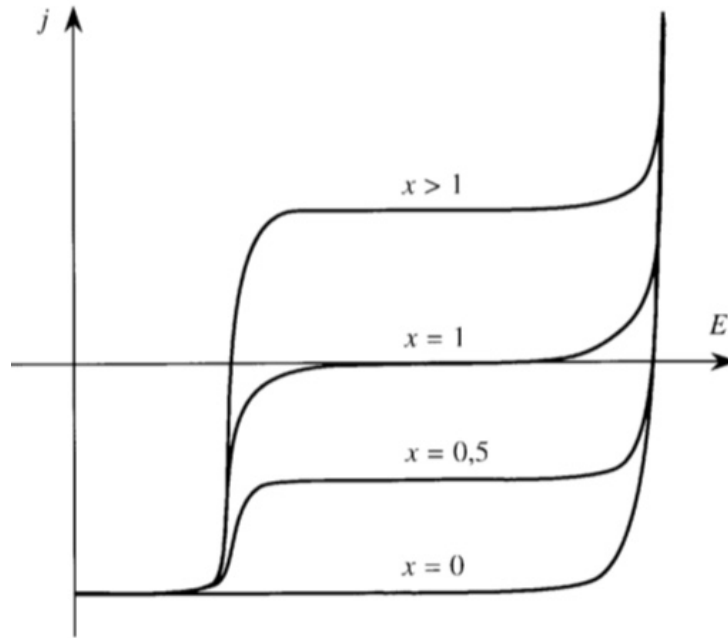


FIGURE 4: Courbes courant - potentiel au cours du titrage d'une solution d'ions mercure (II) par l'EDTA

3 Titration des ions étain (II) par les ions triiodure (d'après concours Centrale-Supélec)

Le montage représenté figure 5 permet le tracé de courbes courant - potentiel de systèmes électrochimiques; l'électrode de travail est une électrode de platine.

On relève ainsi la courbe intensité - potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse acidifiée ($\text{pH} = 0$) contenant comme espèces électroactives des ions hydrogène H^+ (aq), des ions iodure I^- (aq), des ions triiodure I_3^- et des ions étain (IV) notés Sn^{4+} , en concentrations molaires comparables. L'allure de cette courbe est tracée figure 6.

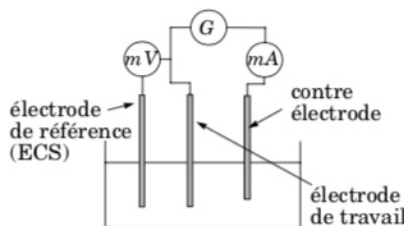


FIGURE 5: Montage à trois électrodes

1. Expliquer l'intérêt du montage retenu par rapport à un montage simple à deux électrodes.
2. Identifier les réactions électrochimiques mises en jeu sur les différentes parties de la courbe (figure X).
3. Compte tenu de l'allure de la courbe, préciser la nature des différents couples oxydoréducteurs (lents ou rapides) présents dans la solution. Donner une estimation des surtensions-seuil le cas échéant.
4. Donner l'allure de la courbe intensité - potentiel attendue lorsque la solution aqueuse, maintenue à $\text{pH} = 0$, contient comme espèces électroactives des ions hydrogène H^+ (aq), des ions étain (II) Sn^{2+} , des ions Sn^{4+} (aq) et des ions I^- (aq). On suppose toujours que les concentrations molaires des différentes espèces sont comparables.
5. Même question quand il y a dans la solution des ions H^+ , I^- et des ions Sn^{4+} .

On souhaite titrer une solution aqueuse contenant des ions étain (II) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$, maintenue à $\text{pH} = 0$, par une solution d'ions triiodure. On note a la concentration molaire en ions étain (II), E le volume de prise d'essai de solution à titrer, c_T la concentration molaire en ions triiodure dont on dispose, et v le volume d'icelle ajoutée. On appelle v_e le volume à l'équivalence, et on pose $x = v/v_e$. On propose de suivre le titrage en mesurant la tension U - à l'aide d'un voltmètre de très grande impédance d'entrée - aux bornes d'une électrode de platine, en présence d'une électrode de référence plongeant dans la solution à titrer.

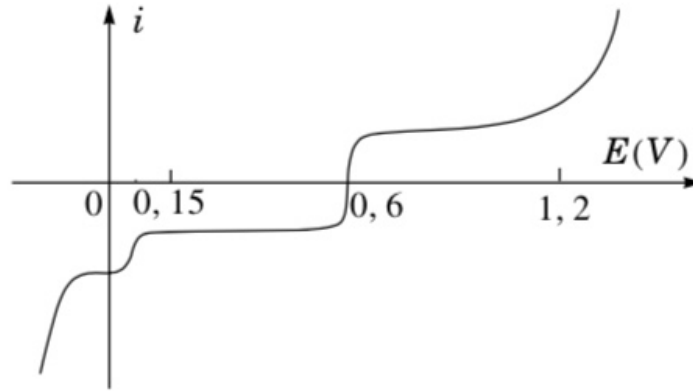


FIGURE 6: Courbes courant - potentiel

6. Etudier la faisabilité, d'un point de vue purement thermodynamique, de ce protocole. Tracer l'allure de la courbe : $U/V = f(x)$.
7. Montrer, à l'aide des courbes courant - potentiel tracées précédemment, qu'en pratique le relevé des mesures n'est que possible après l'équivalence (on justifiera que la valeur mesurée n'est pas stable pour $x < 1$).
8. Pour améliorer le titrage, on propose de faire passer un courant très faible et constant, entre l'électrode de platine et la référence, la première jouant le rôle d'anode. Les variations de concentration des espèces sont supposées uniquement dues au titrage. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

4 Corrosion en phase aqueuse : aspects cinétiques (d'après concours Centrale-Supélec)

La corrosion d'un métal consiste en son oxydation par le milieu avec lequel il est en contact. On se propose ici d'étudier différents exemples de corrosion. Des données numériques sont rassemblées en fin d'énoncé.

4.1 Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

1. En justifiant, donner l'allure de la courbe courant - potentiel pour le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(s)$, supposé rapide.
2. Expliquer pourquoi la courbe intensité - potentiel du couple $\text{H}_2(g) / \text{H}^+(\text{aq})$ dépend du métal sur laquelle elle est enregistrée.
3. On examine l'oxydation du zinc par les ions $\text{H}^+(\text{aq})$. Ecrire l'équation de réaction et indiquer si elle est thermodynamiquement favorable.

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique $|j_a|$ (resp. cathodique $|j_c|$), on peut écrire (dans l'approximation dite de TAFEL) :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \quad j_c = A_c \exp(b_c E)$$

La constante b_a (resp. b_c) est positive et dépend de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant et du réducteur.

On envisage un phénomène de "corrosion uniforme", observé quand une lame de zinc trempe totalement dans

une solution acide. Cette situation peut être modélisée par la suivante : deux électrodes de zinc, reliées par un fil sans résistance, plongent dans la solution étudiée. On admet alors que les surfaces d'électrode sont égales pour l'oxydation et la réduction.

4. En remarquant qu'aucun courant ne circule dans la plaque de zinc (ce qui revient à dire que les flux électroniques d'oxydation et de réduction - assimilés par la suite à des intensités d'oxydation et de réduction - sont égaux et que les deux électrodes de la pile équivalente sont équipotentielles), donner la relation entre les intensités anodique et cathodique, et en déduire la relation correspondante pour les densités de courant anodique et cathodique dans les conditions indiquées. Le potentiel pris par la plaque de zinc est appelé "potentiel de corrosion uniforme".

Une étude expérimentale a permis d'obtenir des lois de ce type, reliant la densité de courant j et le potentiel d'électrode E mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH); on pose $j_0 = 1,0 \text{ A.m}^{-2}$. On considère :

- pour l'oxydation du zinc : $E/V = 0,0774 \lg(j_a/j_0) - 0,196$
- pour la réduction des ions hydrogènes sur le zinc : $E/V = -0,0780 \lg(j_c/j_0) - 0,778$

5. Calculer les valeurs de la densité de courant de corrosion uniforme j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .
6. La vitesse de corrosion v_{corr} est mesurée en μm par année (on supposera que l'aire de la plaque ne varie pas). Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de FARADAY, de la masse molaire atomique du zinc et de sa masse volumique. Faire l'application numérique.

4.2 Comparaison de la corrosion du zinc et du fer

7. A partir de considérations thermodynamiques, indiquer quel serait le métal (zinc ou fer) le plus corrodé par la solution acide étudiée.

Une étude expérimentale, réalisée avec la même solution acide, a permis d'obtenir les lois suivantes reliant les densités de courant et les potentiels mesurés par rapport à l'ESH quand on utilise du fer à la place du zinc :

- pour l'oxydation du fer : $E/V = 0,0760 \lg(j_a/j_0) - 0,0348$
- pour la réduction des ions hydrogènes sur le fer : $E/V = -0,0780 \lg(j_c/j_0) - 0,476$

8. Calculer la valeur de la densité de courant de corrosion uniforme pour le fer, puis conclure.

Données numériques :

Pour la zinc : $M = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 7,14 \text{ kg.L}^{-1}$

Potentils standard : à $T = 298 \text{ K}$: $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(s)) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(s)) = -0,76 \text{ V}$

5 Elaboration industrielle du zinc (d'après concours ENS)

L'élaboration industrielle du zinc par voie électrochimique est réalisée par électrolyse d'une solution aqueuse contenant des ions Zn^{2+} , des ions métalliques (impuretés), des ions hydrogènes et des ions hydrogénosulfate HSO_4^- (ces derniers ne sont ni oxydables, ni réductibles dans les conditions d'étude). L'anode est en plomb et la cathode en zinc. On va, dans un premier temps, justifier le choix du plomb comme matériau anodique. Des données numériques sont rassemblées en fin d'énoncé.

1. A l'aide des données, écrire toutes les demi-équations plausibles des réactions observables aux électrodes dans les conditions indiquées. En déduire quelle(s) doit(vent) être, sur la base de prévisions thermodynamiques, la (les) équation(s) des réactions d'électrolyse pour une tension appliquée $U = 3,5 \text{ V}$. Préciser quel(s) problème(s) semble(nt) poser le choix de plomb comme matériau anodique.

La figure 7 présente la courbe intensité - potentiel enregistrée avec une électrode de plomb comme électrode de travail, et comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique demi-molaire (courbe (a)).

2. Préciser, en justifiant, les phénomènes qui ont lieu sur l'électrode dans les différentes parties de la courbe.
3. Expliquer pourquoi, dans de telles conditions de travail, l'usage de l'électrode de plomb comme anode est rendu possible. Donner un ordre de grandeur des surtensions-seuil pour les dégagements de dioxygène et de dihydrogène sur le plomb. Ces valeurs sont-elles fixes?

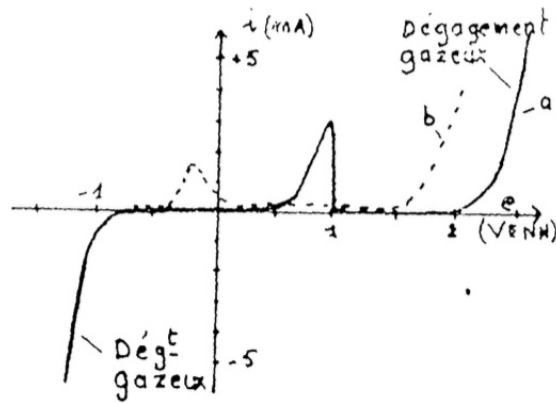


FIGURE 7: Courbes courant - potentiel

Concernant la stabilité des anodes en plomb, au cours de l'électrolyse, il est révélé, dans l'ouvrage *Electrochimie G. MILAZZO (éd. Dunod)* les informations suivantes : "la présence d'ions chlorure dans la solution électrolytique provoque la corrosion des anodes, transformées plus ou moins rapidement en dioxyde de plomb avec formation intermédiaire de chlorure de plomb. En conséquence, il est nécessaire, au préalable, de purifier la solution d'électrolyse."

4. Commenter ces observations à l'aide des données thermodynamiques, de la courbe (b) et de la figure 7.
5. Analyser les courbes relevées figure 8 pour une électrode de zinc plongeant respectivement dans une solution molaire de sulfate de sodium (courbe (a)), et dans une solution molaire de sulfate de zinc (courbe (b)). Donner un ordre de grandeur de la surtension-seuil de dégagement du dihydrogène sur le zinc.

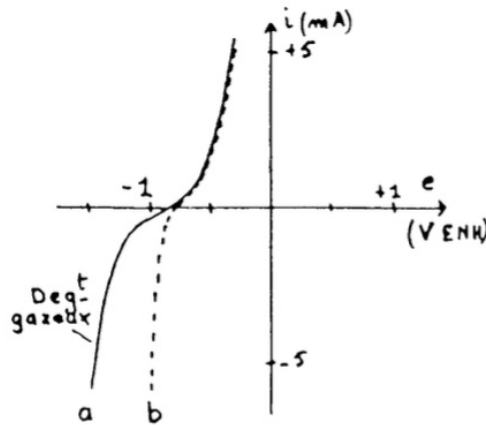


FIGURE 8: Courbes courant - potentiel

Données numériques :

Potentiel standard des couples, à $T = 298 \text{ K}$, et à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbCl}_2(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$	$\text{PbCl}_2(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$
E° / V	1,53	1,23	0,63	-0,13	-0,27	-0,76