

EXERCICE 1 : Oxydation du plomb

On donne $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

- Une lame de plomb décapée est plongée dans une solution aqueuse désaérée d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; quelle réaction s'attend-on à observer ? En réalité on ne met en évidence qu'un très faible dégagement gazeux. Tracer qualitativement les courbes courant-tension rendant compte de ce comportement.
- Si, dans les mêmes conditions, on touche la lame de plomb avec un fil de platine, on observe un abondant dégagement gazeux et une attaque de la lame. Expliquer, toujours en traçant qualitativement des courbes intensité-potential.

EXERCICE 2 : Potentiel mixte

Deux électrodes, l'une de fer et l'autre de zinc plongent dans une solution de chlorure de sodium (dont le seul rôle est d'assurer la conduction électrolytique).

Ces deux électrodes sont court-circuitées. On observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer et l'apparition d'un précipité blanc au niveau de l'électrode de zinc.

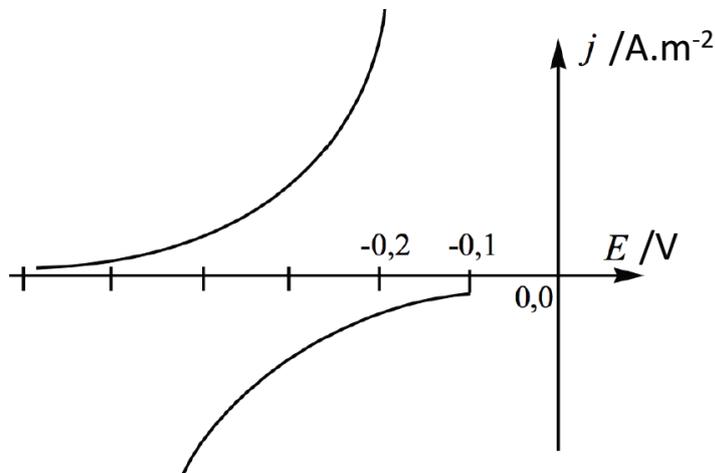
Interpréter ces observations à l'aide de courbes intensité-potential et évaluer le potentiel mixte de la solution.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$; $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 17$.

Surtension sur le fer pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_{(2g)}$: $-0,2 \text{ V}$; On prendra $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et $\text{pH} = 7$.

EXERCICE 3 : Corrosion d'un béton armé (Mines-Ponts PSI 2016)

La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potential. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



19- Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{cor} et de la densité de courant de corrosion j_{cor} .

Indiquer si ces courbes sont susceptibles de présenter un pallier de diffusion et pourquoi ?

Les valeurs de potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l'approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potentiel sont alors généralement des exponentielles et on a la relation $E = a + b \log|j|$.

On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en $A.m^{-2}$), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l'armature.

E / V	- 0,7	- 0,6	- 0,5	- 0,2	- 0,1	0,0
$\log j $	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

20- A partir d'une construction à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

La corrosion de l'armature d'un béton armé carbonaté se traduit par une réduction de l'épaisseur ou de la section transversale de l'armature dans le temps.

21- Exprimer la vitesse de réduction de l'épaisseur e (donnée par de/dt) en fonction de : la densité surfacique du courant de corrosion j_{cor} , la masse molaire M du fer, la masse volumique ρ du fer et la constante de Faraday F .

22- Application numérique: pour une densité du courant de corrosion égale à $1,0 \mu A/cm^2$, calculer la vitesse de réduction de l'épaisseur de l'armature en $\mu m/an$.

On donne :

$$M_{Fe} = 55 \text{ g/mol} ; \rho_{Fe} = 8000 \text{ kg/m}^3 ; F = 96500 \text{ C}$$

EXERCICE 4 : Electrolyse du sulfate de cobalt (e3a PSI 2012)

Données nécessaires à la résolution de ce problème :

- Potentiels standard à 298 K :

Couple	Co^{2+}/Co	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe
E° (V)	- 0.29	0	1.23	0.34	- 0.44

- $F = 96500 \text{ C/mol}$

- Surtensions aux électrodes :

$$\eta_A(H_2O)_{\text{graphite}} = + 0.7 \text{ V} ; \eta_C(H_{2(g)})_{Al} = - 0.4 \text{ V} ; \eta_C(Co)_{Al} = - 0.1 \text{ V} ; \eta_C(Co)_{Fe} = - 0.15 \text{ V}$$

- Numéros atomiques :

$$Co = 27 ; N = 7 ; H = 1$$

- Masses molaires en g/mol :

$$H = 1.0 ; O = 16.0 ; S = 32.1 ; Co = 58.9$$

La solution à électrolyser renferme de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort), du sulfate de cobalt et du sulfate de cuivre (qui seront supposés entièrement dissociés).

Avant de réaliser l'électrolyse proprement dite, le cuivre est éliminé par **cémentation** du cuivre par le fer (opération durant laquelle la solution est chauffée au contact de la poudre de fer sous agitation et contrôle du pH).

L'électrolyse est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.

La solution initiale à électrolyser ne renferme plus d'ions Fe^{2+} et contient $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ à la concentration massique de 50 g.L^{-1} .

Pour simplifier, les calculs de potentiels seront réalisés dans les conditions standard à 25°C , excepté pour les concentrations en H_3O^+ et Co^{2+} qui seront celles de l'électrolyse ($pH = 3$).

B0. Quelle est l'équation bilan traduisant l'opération de cémentation ? En utilisant les données du texte, justifier, par un tracé de courbes courant-tension, la possibilité d'éliminer uniquement les ions du cuivre.

Dans les questions B.1. et B.2., on ne s'intéresse qu'à des considérations thermodynamiques.

B1. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode, puis à la cathode, sachant que l'intervention de l'ion sulfate n'est pas prise en compte ?

Préciser pour chacune d'elles, la valeur théorique des potentiels d'électrodes (NERNST).

B2. Quelles sont les réactions les plus favorisées thermodynamiquement à l'anode et à la cathode ? Quelle tension minimum faut-il appliquer pour obtenir une électrolyse ? De quelle électrolyse s'agit-il ?

Pour récupérer du cobalt métal, il convient de considérer les aspects cinétiques.

B3. Représenter schématiquement, en tenant compte des surtensions, l'allure des courbes intensité-potentiel correspondantes.

B4. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse ; est-elle maintenant sous contrôle thermodynamique ou cinétique ?

La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à 1,1 V.

B5. Déterminer la tension minimale de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité de 10 kA, et une densité de courant j de 400 A.m^{-2} .

B6. Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse ?

La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg.

B7. Définir puis calculer le rendement faradique. Expliquer, en vous appuyant sur les courbes intensité-potentiel précédemment tracées, pourquoi ce rendement ne peut atteindre 100% .

B8. Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en kJ.kg^{-1} (énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de cobalt).