

## Exercices : 20 - Électrochimie

### A. Thermodynamique de l'oxydo-réduction

#### 1. Pile à combustible

On réalise la pile à combustible représentée par :



la pression partielle des gaz restant fixée à 1 bar. La force électromotrice normale de cette pile vaut  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ; elle dépend légèrement de la température avec, dans le domaine  $20^\circ\text{C} < t < 30^\circ\text{C}$  :

$$\frac{\partial E^\circ}{\partial T} = -840 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

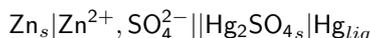
- Quelle est la réaction chimique qui a lieu lorsque la pile fonctionne ?
- Quelle est la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à  $25^\circ\text{C}$  ?
- Évaluer pour cette même réaction et toujours à  $25^\circ\text{C}$  les valeurs de  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$ .

Un prototype de pile à combustible a été réalisé en mettant en série 256 cellules du type précédent câblées en série. Dans ce prototype, la tension aux bornes de chaque cellule de la pile à combustible n'est que de 0,7 V. Elle développe une puissance totale de 20 kW. On estime à 500 mol la quantité du dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture pendant 100 km.

- Évaluer la vitesse moyenne d'une voiture équipée d'un tel prototype de pile à combustible. Commenter.

#### 2. Pile de Clark

La pile de CLARK est schématisée par la chaîne tensiométrique suivante :



On notera que le sulfate de zinc est bien soluble dans l'eau alors que celui de mercure ne l'est pas (dans les conditions expérimentales adoptées). On fournit le tableau de données suivant (pour une température de  $25^\circ\text{C}$ ) :

Formule	État	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (J.K. <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Hg	Liquide	0	0	76,0
Zn	Solide	0	0	41,6
Zn <sup>2+</sup>	Aqueux	-154	-147	-112
HgSO <sub>4</sub>	Solide	-743	-626	201
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aqueux	-909	-745	20,1

- Écrire les demi-équations électroniques de chaque couple en jeu et calculer les potentiels d'oxydoréduction standard associés.
- Écrire l'équation-bilan chimique (EB) de la pile et expliciter la force électromotrice en fonction, notamment, des potentiels d'oxydoréduction standard.
- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction pour (EB) en fonction de la température en faisant toute hypothèse jugée raisonnable. En déduire la force électromotrice de la pile dans les conditions standard à  $25^\circ\text{C}$ ; confronter le résultat obtenu avec celui issu de deux autres démarches.

On a les mesures expérimentales suivantes, pour  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

Température (°C)	25	27	30	33	35	39
f.é.m. V	1,420	1,418	1,414	1,411	1,409	1,405

- En déduire, pour l'équation-bilan (EB), les enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction.

## B. Diagrammes $E - pH$

### 3. Diagramme de l'élément Cadmium

Le diagramme potentiel-pH de la figure 1 est celui du Cadmium pour une concentration totale de Cadmium dissous égale à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette concentration de trace a été affectée à toutes les espèces dissoutes, on n'a pas pratiqué l'équirépartition.

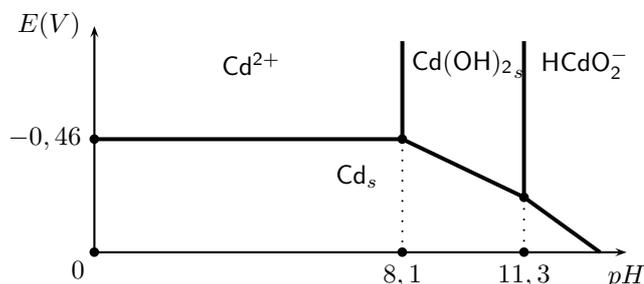


FIGURE 1 – Diagramme Potentiel - pH du Cadmium

1. Que peut-on en déduire (quantitativement !)?
2. On appelle  $s$  la solubilité de l'hydroxyde de Cadmium (II) dans une solution de  $pH$  donné et  $ps = -\log(s)$ . Tracer la courbe donnant  $ps$  en fonction de  $pH$ . Quelle est la solubilité  $s'$  de l'hydroxyde de Cadmium (II) dans l'eau pure?
3. On introduit du Cadmium métallique dans de l'eau pure. Que se passera-t-il? La réaction est très lente pour un  $pH$  compris entre 8 et 11. Proposer une explication.

### 4. Diagramme de l'élément Chlore

On indique sur la figure 2 l'aspect du diagramme potentiel-pH du chlore à  $25^\circ\text{C}$  pour des concentrations en espèces dissoutes toutes égales à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\text{Cl}_2$  désigne ici le dichlore dissous.

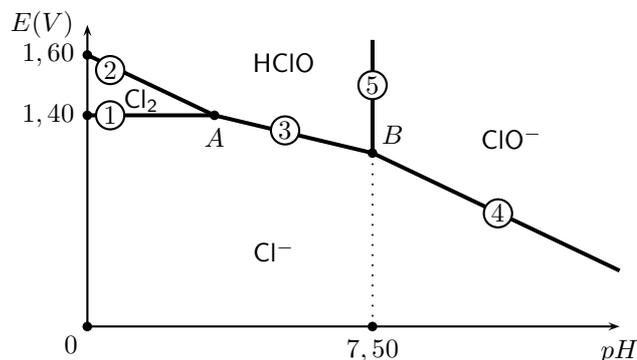


FIGURE 2 – Diagramme Potentiel - pH du Chlore

1. Déterminer les coordonnées des points  $A$  et  $B$  et la pente de la droite (4).
2. Dans un litre de soude à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute progressivement du dichlore sans variation du volume. Montrer que le dichlore disparaît, le  $pH$  diminuant progressivement, au cours de deux phases consécutives pour lesquelles on précisera le domaine de variation du  $pH$ , le nombre  $x$  de moles de dichlore ajoutées en début et en fin de phase, et la nature de la réaction prépondérante.

### 5. Acide formique

On considère le diagramme  $E - pH$  présenté à la figure 3 qui considère les espèces suivantes de l'élément carbone :  $\text{CO}_{2\text{gaz}}$ ,  $\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOO}^-$ . L'acide formique (acide méthanoïque) a pour base conjuguée les ions  $\text{HCOO}^-$ . Le diagramme est construit pour une concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une pression des gaz égale à la pression de référence :  $p_{\text{gaz}} = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

1. Affecter les espèces dans les domaines  $A$ ,  $B$  et  $C$  en justifiant vos réponses.
2. Déterminer le  $pK_a$  du couple acide-base  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .
3. Déterminer le taux de dissociation d'une solution d'acide formique de concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sachant que son  $pH = 2,9$ . L'acide formique est-il un acide faible ou un acide fort?

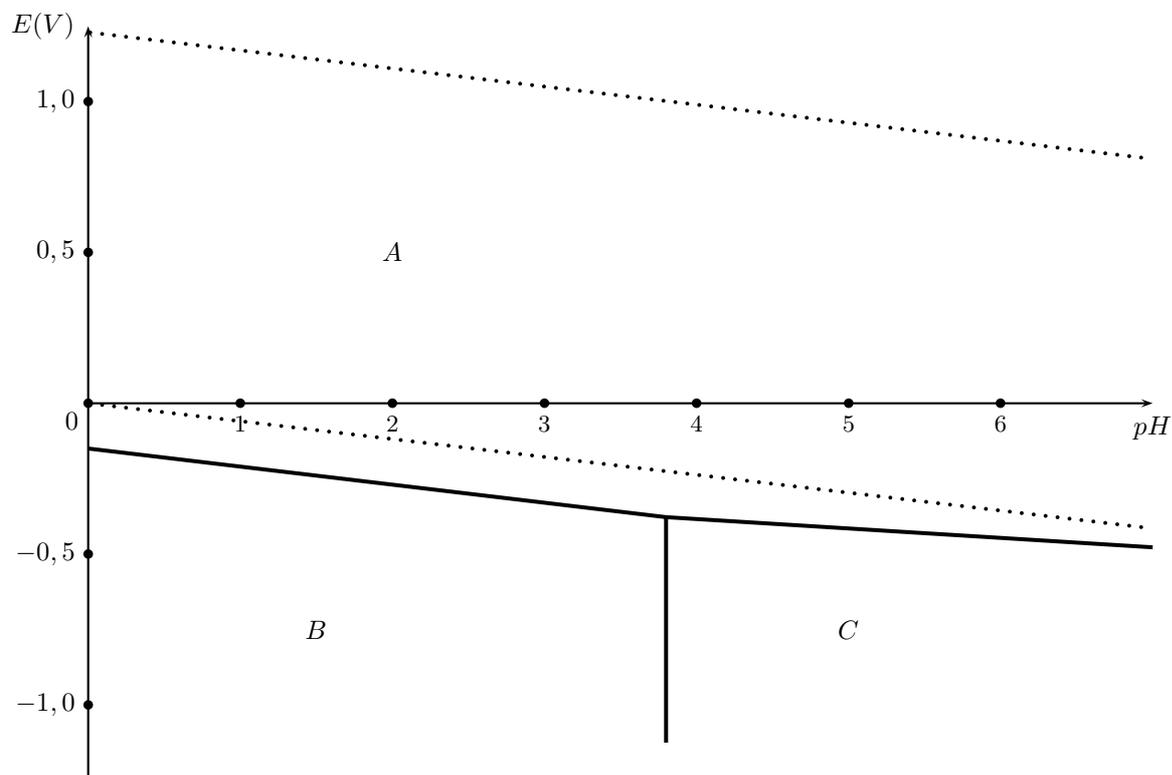


FIGURE 3 – Diagramme Potentiel-pH - Dioxyde de carbone et acide formique

- Déterminer les pentes des droites séparant les domaines A et B et séparant les domaines A et C.
- À quoi correspondent les droites en pointillés figurant sur le diagramme  $E - pH$ ? Que peut-on dire d'une solution d'acide formique à  $pH = 2,9$ ?

### 6. Diagramme du glucose

On étudie le diagramme  $E - pH$  du glucose pour une concentration totale des espèces dissoutes  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il est représenté à la figure 4. On peut écrire la formule du glucose selon  $\text{GICOH}$ . L'acide gluconique correspondant et sa base conjuguée le gluconate sont respectivement  $\text{GICOOH}$  et  $\text{GICOO}^-$ .

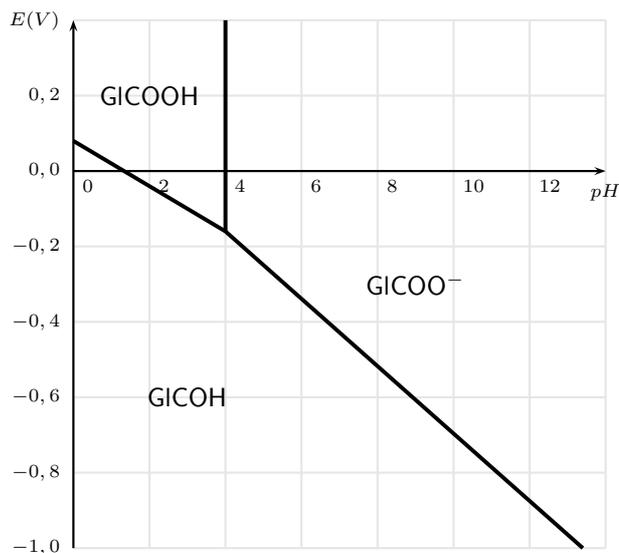


FIGURE 4 – Diagramme Potentiel-pH du glucose

- Déterminer, en justifiant, le  $pK_a$  du couple acide-base  $\text{GICOOH}/\text{GICOO}^-$ .
- Déterminer le potentiel standard du couple rédox  $\text{GICOOH}/\text{GICOH}$ .

3. Déterminer de deux façons différentes le potentiel standard du couple rédox  $\text{GICOO}^- / \text{GICOH}$ .

### C. Construction

#### 7. Diagramme du Mercure

Établir le diagramme  $E - pH$  des nombres d'oxydation 0, (I) et (II) du mercure en prenant pour toutes les espèces dissoutes une concentration de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On ne pratiquera pas ici l'équirépartition.

On donne :  $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_{\text{liquide}}$  :  $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$  ;  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$  :  $E_2^\circ = 0,91 \text{ V}$  et  $\text{Hg}(\text{OH})_2_{\text{solide}}$  :  $pK_S = 26$ .

#### 8. Diagramme simplifié de l'Azote

On cherche à établir le diagramme  $E - pH$  de l'azote relatif aux nombre d'oxydation (II), (III) et (V) en prenant une concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour toutes les espèces dissoutes et une pression de 1 bar pour les corps à l'état gazeux. On donne :

Couple	(1) $\text{HNO}_2 / \text{NO}_{\text{gaz}}$	(2) $\text{NO}_3^- / \text{NO}_{\text{gaz}}$	(3) $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$
$E^\circ$ en V	0,99	0,96	0,94

Pour le couple (4)  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$  :  $pK_A = 3,3$ .

- Donner les expressions de  $E = f(pH)$  pour les trois couples proposés dans les conditions de l'énoncé pour  $pH < 3,3$ . Que dire de  $\text{HNO}_2$  ?
- Quelle est la courbe représentative pour  $pH < 3,3$  ?
- Au-delà de  $pH = 3,3$ , étudier les couples (5)  $\text{NO}_2^- / \text{NO}_{\text{gaz}}$  et (6)  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ .
- Montrer que  $\text{NO}_2^-$  n'existe qu'au-delà de  $pH = 5,8$ .
- Tracer le diagramme  $E - pH$ .

#### 9. Diagramme de l'uranium

Le diagramme de l'uranium sera établi pour une concentration de toutes les espèces dissoutes égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On prendra en compte les espèces apparaissant dans les tableaux ci-dessous :

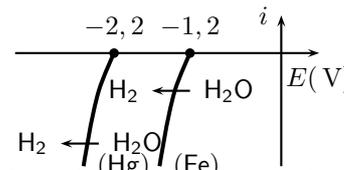
	$\text{U}(\text{OH})_{3s}$	$\text{U}(\text{OH})_{4s}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_{2s}$
$pK_s$	18,5	49	24
	$\text{U}^{3+} / \text{U}$	$\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$	$\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$
$E^\circ$ (V)	-1,80	-0,61	0,33

- Déterminer le degré d'oxydation de l'uranium pour les espèces  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2s}$ .
- Déterminer les équations des frontières dans lesquelles sont engagées ces deux espèces.
- Montrer que l'uranium au degré d'oxydation III n'est pas stable à partir d'un certain  $pH$  que l'on calculera.
- Calculer le potentiel rédox du couple  $\text{U}^{4+} / \text{U}$ .
- Déterminer l'équation de la frontière entre les espèces de degrés IV et 0.
- Tracer le diagramme complet de l'uranium.
- Superposer le diagramme de l'eau. Que peut-on en déduire ?

### D. Courbes intensité-potentiel

#### 10. Surtensions cathodiques

On donne à  $pH = 14$ , les courbes de réduction cathodique de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  sur le fer et le mercure. Le potentiel standard du couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  est  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ . Déterminer les surtensions cathodiques de  $\text{H}_2$  sur ces deux métaux.



#### 11. Principe d'une batterie au plomb

L'électrolyte est constitué par de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'anode est en plomb et la cathode est composée de plomb  $\text{Pb}$  et de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$ . On rappelle que le sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  est peu soluble. On donne les courbes intensité-potentiel sur la figure 5.

- Écrire les réactions aux électrodes et en déduire le bilan de la réaction se produisant pendant le fonctionnement en accumulateur, puis pendant le fonctionnement en générateur.
- Calculer la tension à vide de l'accumulateur.

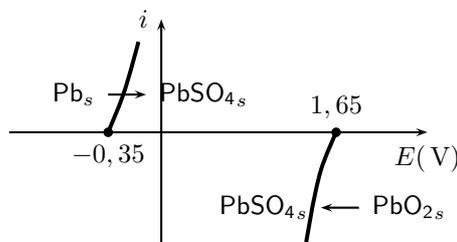


FIGURE 5 – Accumulateur au plomb

3. Est-ce que du dihydrogène peut apparaître à la borne négative ? Quel est le paramètre qui gouverne cette réaction de décharge spontanée ?

## 12. Accumulateur cadmium-nickel

On se propose d'étudier le fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium.

- On considère une solution à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Cd}^{2+}$ .
  - Calculer le  $pH$  de précipitation de l'hydroxyde  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  à partir de cette solution.
  - Exprimer, en fonction du  $pH$ , le potentiel  $E_1$  du couple  $\text{Cd}(\text{II})/\text{Cd}(0)$ .
  - Sur un diagramme, représenter les variations  $E_1 = f(pH)$ .
- On considère une solution à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Ni}^{2+}$ .
  - Calculer le  $pH$  de précipitation de l'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à partir de cette solution.
  - Exprimer, en fonction du  $pH$ , le potentiel  $E_2$  correspondant aux couples  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Sur le diagramme précédent, représenter les variations  $E_2 = f(pH)$ .
- Un accumulateur nickel-cadmium est constitué d'une électrode de cadmium (électrode 1), d'une solution aqueuse de potasse concentrée et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (électrode 2).
  - Quelle est la borne positive de l'accumulateur ? Écrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.
  - Montrer que la f.é.m. est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à  $25^\circ\text{C}$ .
  - Placer, sur un même diagramme intensité-potentiel, les courbes correspondant aux deux électrodes. Comparer la tension de fonctionnement et la f.é.m. et commenter.
- Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles réactions se produisent ? En utilisant les courbes  $I(V)$ , comparer la f.é.m. et la d.d.p. nécessaire pour obtenir une intensité  $I$ .
  - Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

Données :

- Potentiels standard des couples redox  $E^\circ$  (V) :  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ,  $-0,25$  ;  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$ ,  $+1,74$  ;  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ,  $-0,40$  ;  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $+1,23$ .
- Produits de solubilité :  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $K_{s1} = 10^{-14}$  ;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $K_{s2} = 10^{-16}$ .

## 13. Solution aérée ou désaérée

Les potentiels standard des couples de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  sont :

$$\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}} : E_1^\circ = 0,00 \text{ V} \quad \text{et} \quad \text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O} : E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Dans ces conditions, les valeurs absolues des surtensions sont pour l'oxydation de l'eau  $0,50 \text{ V}$  et pour la réduction de l'eau  $0,20 \text{ V}$ .

- Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de  $pH = 5,0$ .
- Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène ? On prendra une valeur absolue de  $0,10 \text{ V}$  pour la surtension de réduction du dioxygène.

#### 14. Corrosion uniforme et corrosion différentielle

Lorsqu'on plonge un morceau de fer dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique désaérée (en l'absence de dioxygène dissous), on observe une lente dissolution de la pièce de fer ainsi qu'un léger dégagement gazeux à sa surface.

Lorsqu'on dépose une goutte d'eau sur une plaque de fer préalablement décapée, on observe un dépôt de rouille (hydroxyde de fer III) à la périphérie de la goutte et une altération de la plaque au centre de la goutte.

1. Donner la nature de la corrosion dans chacun des cas présentés, à savoir corrosion uniforme ou corrosion différentielle.
2. Dans le cas du morceau de fer dans la solution acide, interpréter le phénomène en écrivant les demi-équations rédox mises en jeu ainsi que l'équation-bilan et en utilisant les courbes intensité-potential.
3. Faire de même dans le second cas.

Données :  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s}^\circ = -0,44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}}^\circ = 0,00 \text{ V}$ ,  $E_{\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$ , surtension pour  $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$  sur  $\text{Fe}_s$   $\eta_c = -0,40 \text{ V}$ , surtension pour  $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$  sur  $\text{Fe}_s$   $\eta_c = -0,50 \text{ V}$ , concentration en ions fer  $C = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et pression de dioxygène ambiante.

#### 15. Corrosion d'une tôle en acier zingué

On se propose d'étudier la corrosion d'une tôle en acier zingué. Les calculs des grandeurs thermodynamiques seront effectués pour une concentration du soluté  $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Données à 298 K et  $pH = 0$  :  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s}^\circ = -0,76 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s}^\circ = -0,44 \text{ V}$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}}^\circ = 0,00 \text{ V}$ ,  $E_{\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$ , surtension pour  $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$  sur  $\text{Zn}_s$   $\eta_{c1} = -0,75 \text{ V}$ , surtension pour  $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$  sur  $\text{Fe}_s$   $\eta_{c2} = -0,25 \text{ V}$  et  $pK_s = 16$  pour  $\text{Zn}(\text{OH})_{2s}$ .

1. Une tôle en acier zingué est plongée dans une solution aqueuse à  $pH = 6$  désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire ? La transformation envisagée est-elle thermodynamiquement possible ? En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat. Dans quel domaine de potentiel se situe le potentiel de la tôle mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène ?
2. La tôle en acier a été accidentellement rayée. L'acier est mis à nu au fond de la rayure. La tôle est toujours plongée dans une solution aqueuse à  $pH = 6$  désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire ? Donner sur un même graphe l'allure des courbes intensité-potential correspondant aux différentes transformations électrochimiques. Montrer comment la présence du zinc évite la corrosion du fer.
3. La tôle en acier zingué non rayée est plongée dans une solution aqueuse de  $pH = 6$  contenant du dioxygène dissous. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire ? Le zinc est-il corrodé ? Dans le cas de la tôle rayée accidentellement expliquer pourquoi un précipité de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2s}$  peut apparaître localement au voisinage de rayure.

#### 16. Passivation du métal aluminium

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse. On donne la masse volumique de l'oxyde d'aluminium (III) :  $3,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La masse molaire de l'aluminium est  $27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Quelle est la formule de l'oxyde d'aluminium (III) ? En déduire l'équation de la réaction électrochimique d'obtention de l'oxyde.
2. Pour réaliser l'opération, on immerge, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable, puis on applique une différence de potentiel suffisante pour maintenir une densité de courant de  $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 minutes d'électrolyse ?
3. On lit dans un manuel : Avec une densité de courant de  $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , la couche d'oxyde atteint  $10 \mu\text{m}$  en 30 minutes. Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ? Sinon, quelle explication peut-on proposer ?

### 17. Anode sacrificielle

Le dioxygène  $O_{2gaz}$  a tendance à oxyder le cuivre. Pour le protéger, on le recouvre de fer qui constitue une anode sacrificielle. Un câble de cuivre de rayon  $r = 1$  cm et de longueur  $L = 1$  km est protégé par une couche de fer. On fournit les données suivantes :  $E_1^{\circ} = 1,23$  V pour le couple  $O_{2gaz}/H_2O$ ,  $E_2^{\circ} = 0,34$  V pour le couple  $Cu^{2+}/Cu_s$  et  $E_3^{\circ} = -0,44$  V pour le couple  $Fe^{2+}/Fe_s$ . La masse molaire du fer est  $M_{Fe} = 56$  g · mol<sup>-1</sup>, sa masse volumique est  $\rho_{Fe} = 7,9 \times 10^3$  kg · m<sup>-3</sup>. On rappelle les valeurs suivantes :  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C et  $\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.

1. Montrer que, sur le plan thermodynamique, l'oxydation du fer est nettement favorisée par rapport à celle du cuivre et que, par conséquent, le fer constituera une anode alors que le cuivre sera une cathode où le dioxygène viendra se réduire.
2. On indique que les conclusions précédentes ne sont pas remises en cause par des questions cinétiques. Estimer la masse de fer nécessaire pour protéger le câble de cuivre pendant 10 ans sachant que la densité de courant surfacique de corrosion est  $j_{cor} = 0,05$  A · m<sup>-2</sup>.
3. Déterminer l'épaisseur  $e$  de la couche de fer recouvrant le câble de cuivre. Commenter le résultat et valider le calcul effectué.

### 18. Nickelage de pièces métalliques

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles-ci de la corrosion. On distingue le nickelage chimique du nickelage électrochimique qui passe par une électrolyse.

1. Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel  $Ni^{2+}$  ? Si oui, calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.
2. Industriellement, on prépare une solution de chlorure de nickel ( $Ni^{2+} + 2Cl^{-}$ ) et d'hypophosphite de sodium ( $Na^{+} + H_2PO_2^{-}$ ) toutes deux à la concentration de 1 mol · L<sup>-1</sup>. Le  $pH$  est amené à 4 avec une solution tampon. Cette solution semble inerte. Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de sa préparation. Comment expliquer le fait que l'on n'observe rien ?
3. Lorsqu'une lame de fer ou d'acier est plongée dans la solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter.

On réalise une électrolyse à partir d'une solution d'ions nickel  $Ni^{2+}$  à la concentration de 1 mol · L<sup>-1</sup>. La solution utilisée possède un  $pH = 4$ . Le potentiel cathodique est noté  $E_{cath}$  deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La densité de courant total est  $j = 5,0$  A · dm<sup>-2</sup>. La surtension  $\eta_{Ni}$  de dépôt de nickel est donnée par la relation :

$$\eta_{Ni} = -0,15 \log |j_{Ni}| - 0,31 \text{ en V}$$

avec  $\eta_{Ni}$  en V et  $j_{Ni}$  en ampère par décimètre-carré (A · dm<sup>-2</sup>). On admettra que la surtension, à courant nul, du couple  $H^{+}/H_{2gaz}$  est nulle sur le nickel.

4. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.
5. Rappeler la définition de la surtension cathodique relative au nickel. Donner l'allure du graphe  $j_{Ni} = f(E_{cath})$  pour la réduction du nickel pour  $|j_{Ni}|$  compris entre 0 et 5 A · dm<sup>-2</sup>.
6. Le potentiel cathodique est fixé à  $E_{cath} = -0,65$  V. Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel  $j_{Ni}$  dans ces conditions.
7. En déduire le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est-il pas de 100% ?
8. Calculer la vitesse de dépôt du nickel  $v_d$  en  $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ .

On donne à 298 K les potentiels suivants :

Couple	$H_2PO_3^{-}/H_2PO_2^{-}$	$Fe^{2+}/Fe_s$	$Ni^{2+}/Ni_s$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$O_{2gaz}/H_2O_{liq}$
$E^{\circ}$ (V)	-0,75 à $pH = 4$	-0,44	-0,25	0,77	1,23

La masse molaire du nickel est  $M_{Ni} = 58,7$  g · mol<sup>-1</sup>, sa masse volumique  $\rho_{Ni} = 8,90$  g · cm<sup>-3</sup>.

### 19. Utilisation de l'hydrazine pour lutter contre la corrosion

- Donner les formules de LEWIS des molécules d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans ces molécules ? En déduire les propriétés oxydo-réductrices de ces deux substances.
- L'hydrazine est une dibase liquide, soluble dans l'eau.
  - Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du  $pH$ .
  - Écrire les réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance. En déduire, dans chaque domaine, l'expression du potentiel standard apparent  $E^*$  correspondant, en fonction du  $pH$  (les valeurs de  $E^*$  sont établies pour  $p_{\text{N}_2} = 1$  bar et une concentration de l'espèce prédominant dans chaque domaine de  $pH$  égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
  - À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme  $E^* = f(pH)$  de l'hydrazine en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme. Ajouter la droite  $E^* = f(pH)$  correspondant au potentiel apparent d'oxydation de l'eau.
- Dans les eaux des circuits de chaudière, l'une des principales causes de corrosion des canalisations et des réservoirs en acier est la présence de dioxygène dissous dans l'eau. L'un des remèdes utilisés consiste à ajouter un peu d'hydrazine dans l'eau du circuit de la chaudière avant de le fermer.
  - Expliquer la validité de cette méthode et la justifier.
  - La solubilité du dioxygène dans l'eau est donnée par la loi de HENRY :  $p_{\text{O}_2} = k x_{\text{O}_2}$ , où  $p_{\text{O}_2}$  représente la pression partielle du dioxygène,  $x_{\text{O}_2}$  sa fraction molaire et  $k$  une constante égale à  $4,34 \cdot 10^4$  bar à 298 K. Déterminer la masse de dioxygène dissous dans 100 litres d'eau à 25 °C et abandonnés, à cette température, à l'air à la pression atmosphérique.
  - Déduire le volume d'hydrazine liquide minimum nécessaire pour traiter efficacement les 100 litres d'eau avant de les introduire dans le circuit.

Données :

- Masses volumiques respectives de l'ammoniac et de l'hydrazine liquides en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  : 1,00 et 1,01.
- Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse : pour  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}/\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $pK_{a2} = 0,3$  et, pour  $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $pK_{a1} = 7,9$ .
- $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0,20 \text{ V}$  (extrapolée à  $pH$  nul).