

Corrigé des TD R2 et R3

Cinétique électrochimique

QCM DE COURS

- 1/ **Faux** : la contre-électrode doit être constituée d'un matériau inerte, non électro-actif, ce qui n'est pas le cas du zinc (il peut subir une oxydation si la contre-électrode joue le rôle d'anode).
 2/ **Faux** : c'est le signe d'une limitation par la vitesse de diffusion du réactif vers l'électrode.
 3/ **Faux** : il s'agit d'une grandeur cinétique qui dépend des conditions expérimentales, notamment de la nature et de l'état de l'électrode. 4/ **Vrai** 5/ **Faux** : elle est plus importante.
 6/ **Faux** : ce n'est vrai que si aucune réaction parasite ne vient perturber l'électrolyse. 7/ **Vrai**.

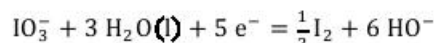
COURBES DE POLARISATION : CARACTERISTIQUES ET UTILISATION

EXERCICE 1 : PALIERS DE DIFFUSION

1/ Aucune surtension à vide anodique ou cathodique n'est repérable sur les vagues anodique et cathodique du **système (a)**, qui est donc **rapide sur électrode d'argent**. En revanche, la vague cathodique du **système (b)** ne semble intervenir qu'à un potentiel notablement inférieur au potentiel d'équilibre : c'est un système **lent sur électrode de platine**.

2/ Pour le système (a), **l'espèce oxydée à l'électrode est l'argent, qui est le matériau constitutif de l'électrode**. Il n'y a donc pas de problématique de diffusion de l'argent vers l'électrode pour cette vague anodique.

3/ La première vague de réduction implique la réaction suivante, en partant des potentiels les plus élevés :



La seconde vague de réduction qui intervient à potentiel plus faible est : $\text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O(l)} + 6 \text{e}^- = \text{I}^- + 6 \text{HO}^-$

Or, on sait que les intensités cathodiques des paliers de diffusion correspondants sont proportionnelles au nombre d'électrons échangés dans les réactions de réduction. On constate en effet expérimentalement que :

$$\frac{I_{c,\text{lim}}(\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2)}{5} \approx \frac{I_{c,\text{lim}}(\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-)}{6}$$

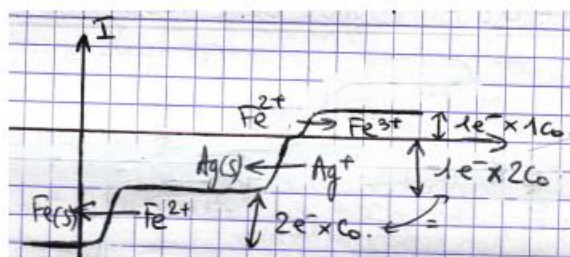
3/ On commence par lister les réactions possibles aux différentes électrodes :

- oxydation anodique : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ (potentiel d'équilibre $E_{\text{eq1}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$) = $0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_0}$ voisin de mais inférieur à 0,77 V : pas de mention de la concentration résiduelle en ions Fe^{3+} , très inférieure à C_0)
- réductions cathodique : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$ (potentiel d'équilibre $E_{\text{eq2}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log (2C_0) \approx 0,70 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$ (potentiel d'équilibre $E_{\text{eq3}} = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log (C_0) \approx -0,50 \text{ V}$)

L'intensité limite de diffusion du palier de chacune de ces vagues redox est proportionnelle au nombre d'électrons échangés, à la concentration en solution et au coefficient de diffusion de l'espèce transformée à l'électrode. Il en résulte, à coefficients de diffusion de Ag^+ et de Fe^{2+} équivalents :

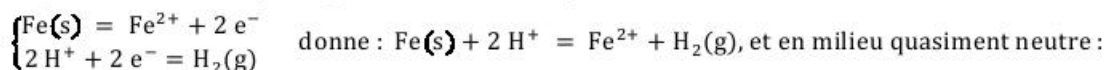
$$\frac{I_{c,\text{lim},2}}{I_{c,\text{lim},3}} = \frac{1 \times 2 C_0}{2 \times C_0} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{I_{c,\text{lim},2}}{I_{a,\text{lim},1}} = -\frac{1 \times 2 C_0}{1 \times C_0} = -2$$

On en déduit l'allure de la courbe de polarisation enregistrée :

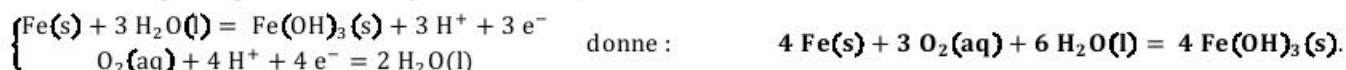


EXERCICE 2 : PREMIERE APPROCHE DE LA CORROSION DU FER EN MILIEU HUMIDE

1.a/ D'une part, le fer n'est pas stable dans l'eau car les domaines de stabilité thermodynamique de ces deux espèces sont disjoints. Le fer est oxydé, à $\text{pH} = 8,2$, en milieu quasi-neutre, en ions Fe^{2+} :



D'autre part, il y a du dioxygène dissout dans l'eau de mer, et cet oxydant n'est pas compatible thermodynamiquement avec le fer métallique : à $\text{pH} = 8,2$, il l'oxyde en $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$:



1.b/ D'après la première équation de réaction, au voisinage de la surface métallique, en se corrodant en Fe^{2+} , il y a libération d'ions HO^- : **la solution devient plus basique**, jusqu'à dépasser le pH de précipitation du fer (+II) en $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$. On peut donc affirmer que **la rouille est, de façon possible, un mélange d'hydroxydes de fer (+II) et de fer (+III)**.

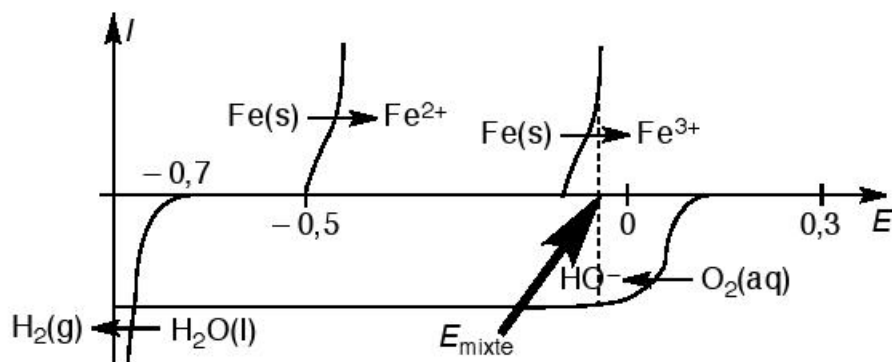
2.a/ En oxydation :

- Fe(s) peut s'oxyder en Fe^{2+} (qui précipite ensuite en $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$) : $E_{\text{eq1}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ} \lesssim E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$ (ordre de grandeur : $-0,5 \text{ V}$), et le système est rapide.
- Fe(s) peut s'oxyder en Fe^{3+} (qui précipite ensuite en $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$) : $E_{\text{eq2}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c^\circ} \lesssim E_2^\circ = -0,04 \text{ V}$ (ordre de grandeur : $-0,1 \text{ V}$), et le système est rapide.

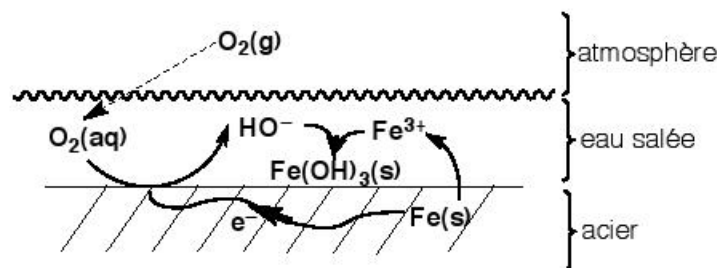
En réduction :

- $\text{H}_2\text{O(l)}$ peut se réduire en $\text{H}_2(\text{g})$: $E_{\text{eq3}} = -0,030 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} - 0,060 \text{ pH} \gtrsim -0,060 \text{ pH} = -0,49 \text{ V}$. Avec une surtension cathodique à vide de $-0,2 \text{ V}$, l'eau est effectivement réduite en-dessous d'environ $-0,49 - 0,2 \approx -0,7 \text{ V}$.
- $\text{O}_2(\text{aq})$ peut se réduire en $\text{H}_2\text{O(l)}$: $E_{\text{eq4}} = 1,28 + 0,015 \log \frac{[\text{O}_2]}{c^\circ} - 0,060 \text{ pH} = 0,72 \text{ V}$. Avec une surtension cathodique à vide de $-0,6 \text{ V}$, l'eau est effectivement réduite en-dessous d'environ $0,72 - 0,6 \approx 0,1 \text{ V}$.

Le tracé des courbes intensité-potential montre que la réaction de Fe(s) avec l'eau est cinétiquement bloquée sur le fer, ce qui n'est pas le cas de celle avec le dioxygène dissout. **La rouille est donc principalement constituée d'hydroxyde de fer (+III)**.



2.b/



2.c/ L'eau salée, conductrice de courant, permet un transport ionique plus rapide au sein de l'électrolyte (notamment celui des contre-ions des ions indiqués sur la figure précédente) et accélère donc la corrosion.

2.d/ Si $[O_2]$ diminue, E_{eq4} diminue. La vague de réduction cathodique de O_2 se déplace donc vers la droite, et à potentiel donné, la vitesse de réduction diminue. Proche de la surface de l'eau, $[O_2]$ sera plus important qu'en profondeur. On aura donc tendance à trouver des zones de réduction cathodique proches de la surface. Les zones d'oxydation anodique du fer sont donc repoussées plus en profondeur. La corrosion a donc lieu préférentiellement sur le fond des coques.

PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

EXERCICE 3 : PILES SALINES ET PILES ALCALINES

1/ Le graphite est un bon conducteur, non électro-actif. Il permet donc de réduire considérablement la résistance interne de la pile. Fonctionnellement, il permet de conduire les électrons du pôle positif (cathode) vers le lieu de réduction (MnO_2 dispersé).

2/

	Pile saline	Pile alcaline
Anode	$Zn(s) = Zn^{2+} + 2e^-$ (milieu acide)	$Zn(s) + 4HO^- = Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$ (milieu basique)
Cathode	$MnO_2(s) + NH_4^+ + e^- = MnO(OH)(s) + NH_3$	$MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- = MnO(OH)(s) + HO^-$
Réaction de fonctionnement	$Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2NH_4^+ = Zn^{2+} + 2MnO(OH)(s) + 2NH_3$	$Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2HO^- = Zn(OH)_4^{2-} + 2MnO(OH)(s)$

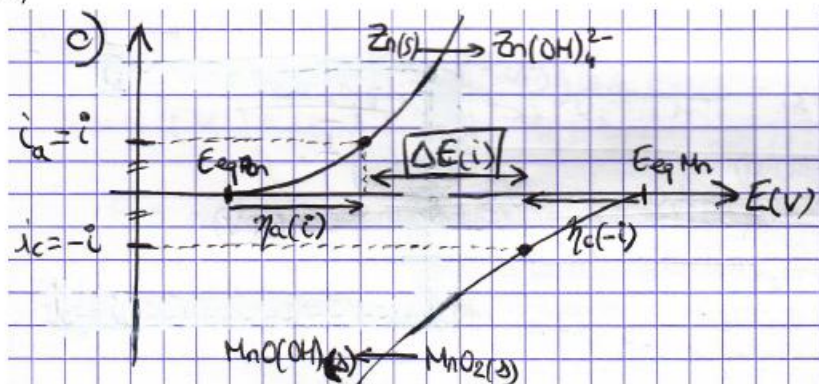
3.a/ On recherche tout d'abord le réactant limitant : $\begin{cases} n_{Zn}^0 = \frac{m_{Zn}^0}{M_{Zn}} \approx 92 \text{ mmol} > \frac{n_{MnO_2}^0}{2} \\ n_{MnO_2}^0 = \frac{m_{MnO_2}^0}{M_{MnO_2}} \approx 92 \text{ mmol} \end{cases}$. On en déduit que le dioxyde de

manganèse est le réactif limitant dans la pile, et que $\xi_{max} = \frac{n_{MnO_2}^0}{2} \approx 46 \text{ mmol}$. A l'épuisement du dioxyde de manganèse, $n_{e^-} = 2 \xi_{max} \approx 92 \text{ mmol}$ d'électrons ont été échangés, ce qui correspond à une capacité de la pile de $Q = n_{e^-} \times F$ soit $Q \approx 6,4 \text{ kC}$.

3.b/ L'énergie libérée par la pile au cours de sa vie est donc, sous une tension $e = 1,5 \text{ V}$ supposée stable : $E = Q \times e \approx 9,6 \text{ kJ}$. Or, $1 \text{ J} = 1 \text{ W s} = \frac{1}{3600} \text{ W h}$. On a donc : $E \approx 2,7 \text{ W h}$, pour une masse de pile de $m = 6,0 + 8,0 + 18 \approx 32 \text{ g}$.

Donc, l'énergie massique libérée est : $E_m = \frac{E}{m} \approx 84 \text{ W h kg}^{-1}$.

3.c/



Si r est la résistance interne de la pile, la tension à ses bornes en cours de fonctionnement, quand elle débite un courant i , se met sous la forme :

$$U = \Delta E(i) - r \cdot i \quad \text{soit :}$$

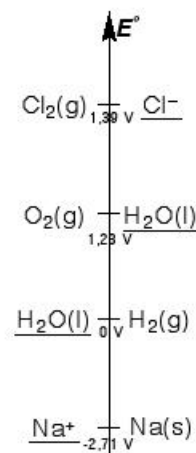
$$U = (E_{eq,Mn} - E_{eq,Zn}) - (\eta_a(i) - \eta_c(-i)) - r \cdot i$$

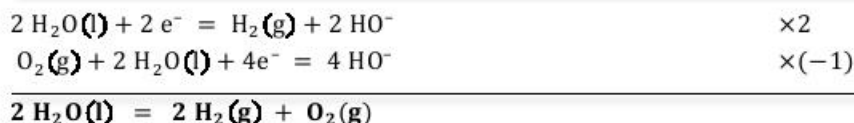
EXERCICE 4 : PRODUCTION DE DICHLORE PAR DES PROCEDES ELECTROLYTIQUES ET APPLICATION

A- Etude préliminaire

Il s'agit de déterminer la réaction la moins défavorable thermodynamiquement entre les espèces présentes dans le système, soulignées sur l'axe ci-contre, avec l'approximation que l'on se place dans l'état standard (absence de données précises sur les concentrations, les pressions... des différents constituants).

L'oxydant le plus fort, parmi $H_2O(l)$ et Na^+ , est $H_2O(l)$. Parmi les réducteurs $H_2O(l)$ et Cl^- , le réducteur le plus fort est aussi $H_2O(l)$. La réaction d'électrolyse de l'eau est donc la plus favorable thermodynamiquement :





B- Procédé à cellules à membranes

B1/ A l'anode, la réaction la plus rapide et facile est l'oxydation de Cl^- : $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

A la cathode, il s'agit de la réduction de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-$

La réaction d'électrolyse effective est donc : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^- = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-$

B2/ Compartiment anodique (pôle +, $I > 0$) :

2 : anode de Ti (recouverte de TiO_2 et de RuO_2) **7 : Cl^-** **5 : $\text{Cl}_2(\text{aq})$** **1 : $\text{Cl}_2(\text{g})$**

Compartiment cathodique (pôle -, $I < 0$) :

3 : cathode de nickel **4 : $\text{H}_2(\text{g})$** **8 : soude (Na^+, HO^-)(aq)**

6 : $\text{Na}^+(\text{aq})$ [migration *via* la jonction électrolytique, permet de maintenir l'électroneutralité des deux cellules]

B3/ La densité de courant $j = I/S$ est une **grandeur intensive** par rapport à la surface de chacune des électrodes : **les courbes $j = f(E)$ présentées sont donc transposables d'un électrolyseur à l'autre** même si ces surfaces d'électrodes ne sont pas les mêmes.

Point de fonctionnement :

- ✓ pour $j_a = 4 \text{ kA m}^{-2}$, on lit sur la vague d'oxydation de Cl^- la valeur du potentiel de l'anode : $E_a = 1,6 \text{ V}$. A ce potentiel, on vérifie qu'il n'y a pas d'oxydation notable du solvant ;
- ✓ pour $j_c = -4 \text{ kA m}^{-2}$, on lit sur la vague de réduction de l'eau : $E_c = -1,3 \text{ V}$. Là aussi, à ce potentiel, la réduction de Na^+ n'a pas démarré.

Au final, la tension d'électrolyse est (si on néglige la chute ohmique au sein de la cellule) : $U_{el} = E_a - E_c = 2,9 \text{ V}$.

B4/ On veut produire $n = \frac{m}{M} = \frac{1 \times 10^6}{70,9} = 14,1 \times 10^3 \text{ mol}$ de dichlore. Pour cela, avec un rendement faradique de 100 %, il faut transférer $2n = 28,2 \times 10^3 \text{ mol}$ d'électrons, soit une charge $|Q| = 2n \times F = 2,72 \times 10^9 \text{ C}$. L'énergie transférée pendant la durée de l'électrolyse à l'électrolyseur est donc :

$$W = U_{el} \cdot I \cdot \Delta t = U_{el} \cdot Q \quad \text{soit :} \quad W \approx 7,89 \times 10^9 \text{ J} = 7,89 \text{ GJ}$$

C- Procédé à cellules à cathodes de mercure

C1/ On cherche ici à **augmenter la surtension cathodique de réduction de l'eau** et **diminuer celle de réduction de Na^+** , afin de favoriser cinétiquement la réduction de Na^+ et défavoriser celle de l'eau.

C2/ A l'anode, la réaction unique, si $j < 7 \text{ kA m}^{-2}$, est toujours l'oxydation de Cl^- : $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

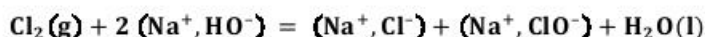
A la cathode, cette fois-ci, il s'agit de la réduction de Na^+ en amalgame de sodium : $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}(\text{Hg})$

La réaction d'électrolyse effective est donc : $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{Hg})$

C3/ Tout d'abord, on recherche $I_a = -I_c$, soit $j_a = -j_c$ (car la surface des anodes et de la cathode sont supposées égales), tels que $E_a - E_c = 3,6 \text{ V}$. Graphiquement, en « scannant », on trouve $j_a = -j_c = 3,2 \text{ kA m}^{-2}$ (on vérifie que la seule oxydation qui a lieu à l'anode est bien celle de Cl^-). Ainsi, $|I_c| = |j_c| \times S_c = 57, (6) \text{ kA}$. Pendant $\Delta t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$, on a donc transféré $Q' = |I_c| \Delta t = 2,0(7) \times 10^8 \text{ C}$ soit $n' = \frac{Q'}{F} = 2,1(5) \text{ kmol}$ d'électrons à la cathode. On a donc réduit la même quantité de matière de Na^+ en sodium, soit une masse $m' = n' \times M(\text{Na}) = 49 \text{ kg}$ de sodium produits en 1h.

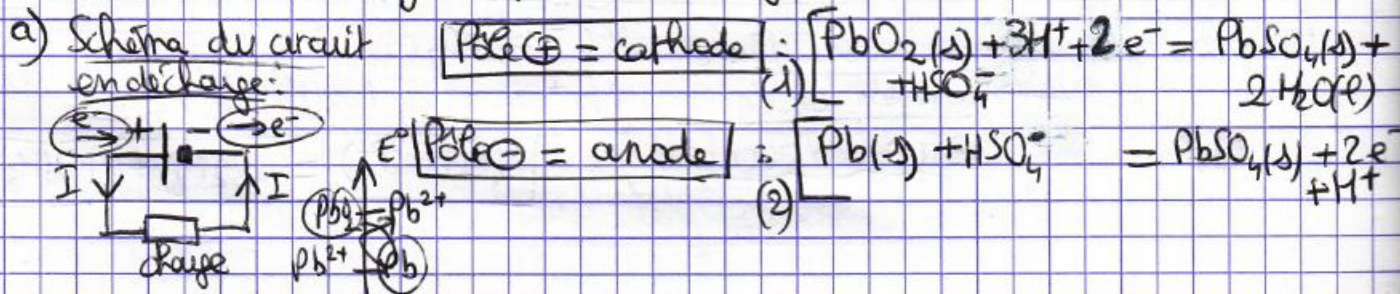
C4/ $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = (\text{Na}^+, \text{HO}^-) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$

D- Application : l'eau de javel



EXERCICE 5 : L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

1) Etude thermodynamique en décharge



$E_+ = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right)$

(car $E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})}$ m'est pas fourni) avec $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s(\text{PbSO}_4) c^0$

$\Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} c^0$

$\Rightarrow E_+ = E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4 c^0}{[\text{SO}_4^{2-}] K_s(\text{PbSO}_4)} \right)$

$E_- = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c^0} \right)$ $[\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s})]$

avec $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} c^0 \Rightarrow E_- = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{K_s(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} c^0 \right)$

Donc $e = E_+ - E_- \Rightarrow e = \left(E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}} - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})} \right) + 0,059 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]}{c^0 K_s(\text{PbSO}_4)} \right)$

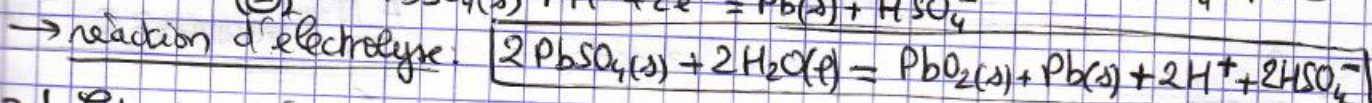
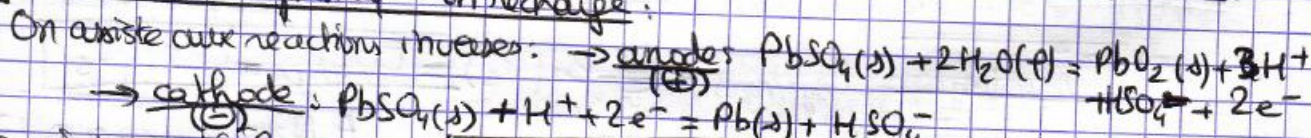
Or, $K_A = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-] c^0} \Rightarrow [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] = c^0 K_A [\text{HSO}_4^-]$

avec $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 5 \text{ mol/L}$ (milieu à pH=0)

$\Rightarrow e = \left(E_{\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}} - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})} \right) + 0,059 \log \left(\frac{K_A}{K_s(\text{PbSO}_4)} \times 5 \times 5 \right)$

AN: $e \approx 2,23 \text{ V}$

2) Etude thermodynamique en recharge



3) Etude cinétique en recharge

a) L'oxydation de l'eau à l'anode et sa réduction à la cathode doivent être moins favorables que les réactions de recharge du 2/:

fortes surtensions anodiques ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et cathodiques ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) associées.

