

TDR2 et R3

Cinétique électrochimique

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Reconnaitre le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes intensité-potentiel (R22)	Exo 1
Identifier les espèces électro-actives pouvant donner lieu à une limitation du courant par la diffusion (R23)	Exo 1
Relier qualitativement/quantitativement, à partir des courbes intensité-potentiel, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés à la surface immergée de l'électrode (R24)	Exo 1
Tracer l'allure de courbes intensité-potentiel à partir de données de potentiel standard, concentrations et surtensions « seuil » (R25)	Exo 2
Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant (R26)	Exo 4
Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel (R27)	Exo 2
Identifier piles, accumulateurs et électrolyseurs comme dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique (R31)	Exos 3,4,5
Utiliser les courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide (R32)	Exo 3
Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique (R33)	Exo 3
Utiliser les courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension de seuil (R34)	Exos 4, 5
Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier la nécessité de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue (R36)	Exo 4
Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié (R37)	Exo 4
Evaluer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse (R38)	Exo 4
Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur (R39)	Exo 5

WARNING !

- Un couple redox n'est jamais rapide ou lent en lui-même : on parle de système redox rapide ou lent, et cela prend également en compte la nature et l'état de l'électrode, et les conditions de manipulation de façon plus générale.
- Deux métaux (ou électrodes) en contact électrique ont, en première approximation, même potentiel électrique.
- Lors d'une électrolyse, la réaction prépondérante à l'anode (+) est l'oxydation du réducteur le plus facilement oxydable, et celle à la cathode (-) est la réduction de l'oxydant le plus facilement réductible.

QCM DE COURS

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

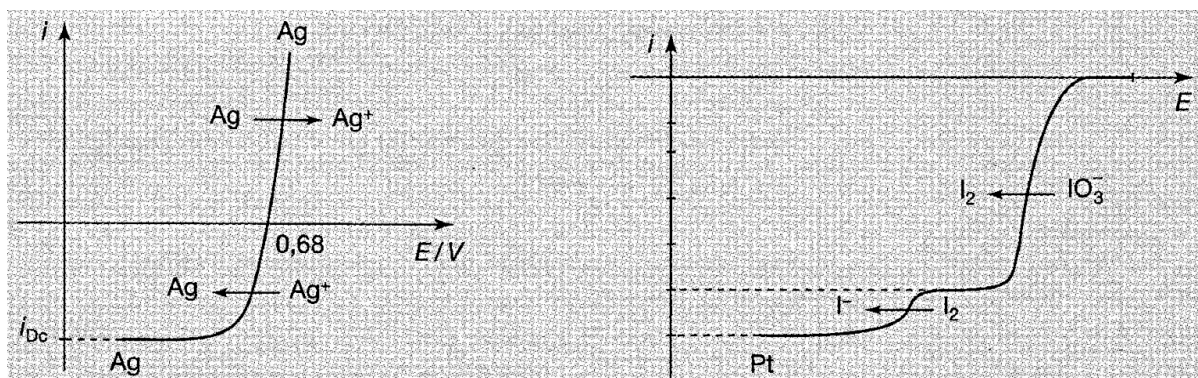
- 1/ Une électrode de zinc peut être employée comme contre-électrode dans un montage à trois électrodes destiné au tracé de courbes intensité-potentiel.
- 2/ L'existence de paliers de diffusion sur une courbe intensité-potentiel est le signe d'une limitation de la vitesse de transfert de charge vers l'électrode.
- 3/ Une surtension anodique ou cathodique est caractéristique d'un couple redox.
- 4/ La tension disponible aux bornes d'une pile en fonctionnement est plus faible que celle prévue par la thermodynamique en évolution réversible.
- 5/ La tension à appliquer aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement est plus faible que celle prévue par la thermodynamique en évolution réversible.
- 6/ Lors d'une électrolyse, pour augmenter le rendement faradique et la vitesse d'électrolyse, on a tout intérêt à augmenter la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur.
- 7/ Pour un accumulateur donné, la différence de potentiel anode/cathode est plus élevée lors du processus de charge que lors du processus de décharge.

COURBES DE POLARISATION : CARACTERISTIQUES ET UTILISATION

EXERCICE 1 (**): PALIERS DE DIFFUSION

On donne les courbes intensité-potentiel relatives aux systèmes suivants :

- a/ solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à la concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ / électrode d'argent ;
- b/ solution d'iodate de sodium ($\text{Na}^+, \text{IO}_3^-$) à la concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ / électrode de platine (courbe obtenue en faisant décroître très lentement le potentiel de l'électrode de travail à partir de sa valeur maximale).



- 1/ Les systèmes électrochimiques (a) et (b) sont-ils rapides ou lents ?
- 2/ Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique pour le système (a) ?
- 3/ Pour quelle raison observe-t-on des vagues de réduction de hauteur différente pour le système (b) ?
- 4/ Prévoir l'allure de la courbe de polarisation correspondant à une solution d'ions Fe^{2+} et d'ions Ag^+ aux concentrations respectives C_0 et $2 C_0$ sur électrode de platine. On considèrera que les coefficients de diffusion des diverses espèces sont très voisins, et que tous les couples sont rapides sur électrode de platine.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$

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

Le fer est un métal ductile très abondant dans la croûte terrestre. Additionné de carbone et de divers additifs métalliques, il forme des alliages, appelés aciers, dont les propriétés mécaniques sont très largement supérieures à celles du fer, avec un module d'Young de l'ordre de 200 GPa. Les aciers sont ainsi des matériaux très courants dans la construction.

Le principal défaut des aciers est leur sensibilité à la corrosion. À l'air libre et en présence d'humidité, le fer s'oxyde en formant de la rouille, composée de divers oxydes et hydroxydes de fer (II) et (III).

Nous étudions ici quelques caractéristiques élémentaires de la corrosion du fer dans une atmosphère humide marine, comme celle que l'on rencontre dans les zones littorales guadeloupéennes. L'objectif est de déterminer la nature et le mode de formation de la rouille, et de justifier une observation courante sur la localisation de la corrosion d'un navire.

**1. Stabilité thermodynamique du fer en milieu humide**

A partir des données et des documents à votre disposition :

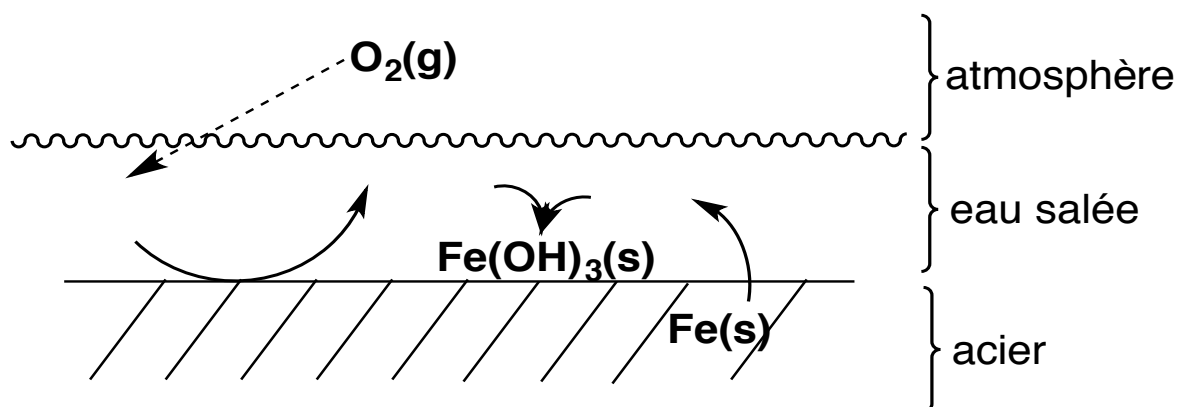
1.a/ Justifier que dans les conditions humides décrites, le fer n'est pas stable et peut s'oxyder en Fe(+II) et en Fe(+III). Donner les équations des réactions correspondantes au pH marin.

1.b/ En prenant en compte l'évolution du pH dans la fine couche d'eau de mer déposée à la surface de l'acier, proposer une composition chimique qualitative possible pour la rouille.

2. Caractéristiques cinétiques de la formation de la rouille

2.a/ En traçant l'allure des courbes intensité-potentiel appropriées, justifier qualitativement que l'oxydation prépondérante entraîne la formation d'hydroxyde de fer (+III).

2.b/ Compléter le schéma suivant en indiquant les espèces manquantes et le trajet des électrons entre zones anodiques et zones cathodiques, que l'on indiquera.



2.c/ [Bonus] En quoi une eau salée accélère-t-elle le processus de corrosion d'après la question précédente ?

On peut facilement vérifier, en observant de vieux rafiots, que la corrosion est plus prononcée sur le fond de la coque que proche du niveau de flottaison du navire. Ce phénomène s'appelle « corrosion différentielle ».

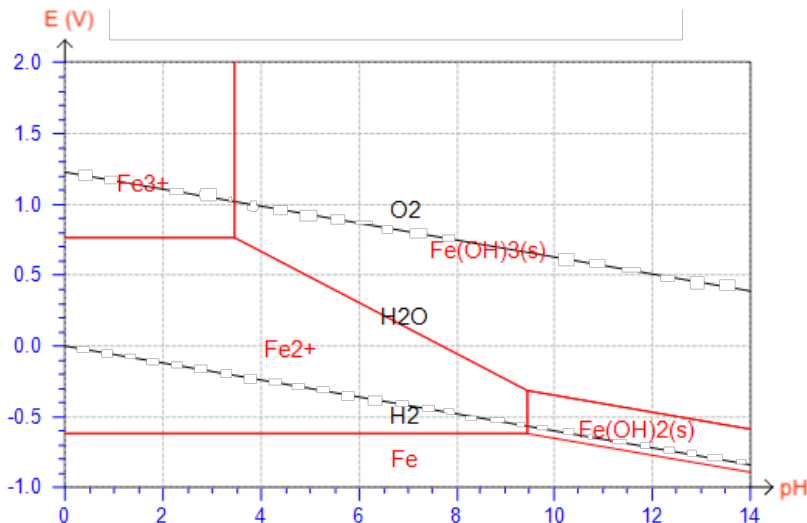
2.d/ En considérant l'évolution de la position de la vague cathodique pour la réduction de O_2 en fonction de la concentration dissoute en dioxygène, comment peut-on expliquer que les zones cathodiques sont plutôt localisées à proximité de la surface de flottaison. Justifier alors l'observation décrite.

Document 1 : Potentiels redox à 298 K

Couple redox	Fe ³⁺ (aq)/Fe(s)	Fe ²⁺ (aq)/Fe(s)	O ₂ (aq)/H ₂ O(l)	H ₂ O(l)/H ₂ (g)
Potentiel redox standard E° (V)	-0,04	-0,44	1,28	0

$$E_{\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = \left(1,28 + 0,015 \log \frac{[\text{O}_2]}{c^\circ} - 0,060 \text{ pH} \right) \text{ V}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})} = \left(-0,030 \log \frac{P_{\text{H}_2}}{p^\circ} - 0,060 \text{ pH} \right) \text{ V}$$

Document 2 : Diagrammes E-pH du fer et de l'eau

Concentrations de tracé :

$C_{\text{T,Fe}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (diagramme du fer) ;

$C_{\text{O}_2(\text{aq})} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (diagramme de l'eau)

Pression de tracé : $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ (diagramme de l'eau)

Document 3 : Surtensions cinétiques

Surtensions anodiques sur fer : négligeables pour les couples Fe²⁺(aq)/Fe(s) et Fe³⁺(aq)/Fe(s).

Surtensions cathodiques sur fer : $\eta_c(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \approx -0,6 \text{ V}$ $\eta_c(\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})) \approx -0,2 \text{ V}$

Document 4 : L'eau de mer

Salinité moyenne : 35 g L⁻¹ (essentiellement ions Na⁺ et ions Cl⁻)

pH moyen : 8,2

PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS**EXERCICE 3 (***) : PILES SALINES ET PILES ALCALINES**

On considère les deux piles décrites dans le tableau à la page suivante.

- 1/ Expliquer pourquoi et dans quel but, dans ces piles, le dioxyde de manganèse est mélangé à du graphite.
- 2/ Écrire, pour chaque pile, l'équation de la réaction de fonctionnement lorsque celle-ci débite ; on considèrera que, pour les deux piles, MnO₂(s) est réduit en MnO(OH)(s).
- 3/ On considère une pile alcaline constituée de 6,0 g de zinc en poudre et 8,0 g de dioxyde de manganèse ; la masse des autres constituants (électrolyte, boîtier, graphite...) est de 18 g. La force électromotrice de la pile

est $e = 1,5 \text{ V}$.

3.a/ Calculer la capacité de la pile, en C.

3.b/ Calculer l'énergie massique maximale (en W h kg^{-1}) produite par cette pile.

3.c/ Indiquer, à l'aide de courbes intensité-potentiel, les points de fonctionnement anodique et cathodique de la pile. Comment s'exprime la tension délivrée par cette pile quand elle débite une intensité i ?

		Pile saline	Pile alcaline
Anode	Réducteur	Récipient de zinc	Poudre de zinc
	Collecteur		Tige métallique
Cathode	Oxydant	Dioxyde de manganèse MnO_2 + poudre de carbone	Dioxyde de manganèse MnO_2 + poudre de carbone
	Collecteur	Graphite	Récipient en acier
Électrolyte		Chlorures d'ammonium et de zinc gélifiés	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium

Données :

Constante globale de formation du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ à 25°C : $\beta = 1,0 \times 10^{15}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, à 25°C : $K_S = 1,0 \times 10^{-17}$

Constante d'acidité de NH_4^+ : $K_A = 10^{-9,2}$

Masses molaires en g mol^{-1} : $M(\text{Mn}) = 54,9$ $M(\text{O}) = 16,0$ $M(\text{Zn}) = 65,4$

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

EXERCICE 4 (***) : PRODUCTION DU DICHLORE PAR DES PROCÉDES ÉLECTROLYTIQUES ET APPLICATION (MINES PSI 2003)

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). Celle-ci est traitée préalablement pour éliminer les ions calcium, magnésium et autres ions métalliques gênants.

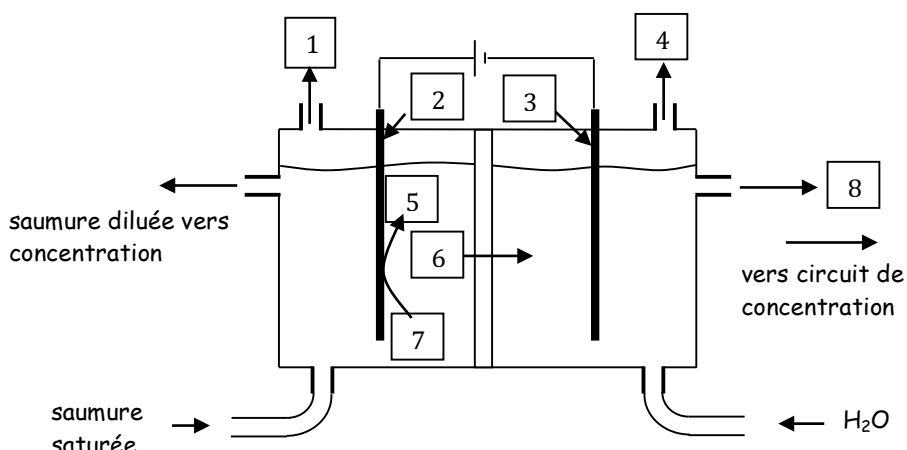
Il existe différents procédés électrolytiques : cellules à diaphragmes (non étudiées dans ce problème), cellules à membranes et cellules à cathode de mercure (plus vieux procédé, tombé en désuétude).

A- Etude préliminaire

A quelle réaction d'électrolyse doit-on s'attendre à $\text{pH} = 7,0$ si on ne tient compte que de critères thermodynamiques.

B- Procédé à cellules à membrane

Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est représenté ci-après :

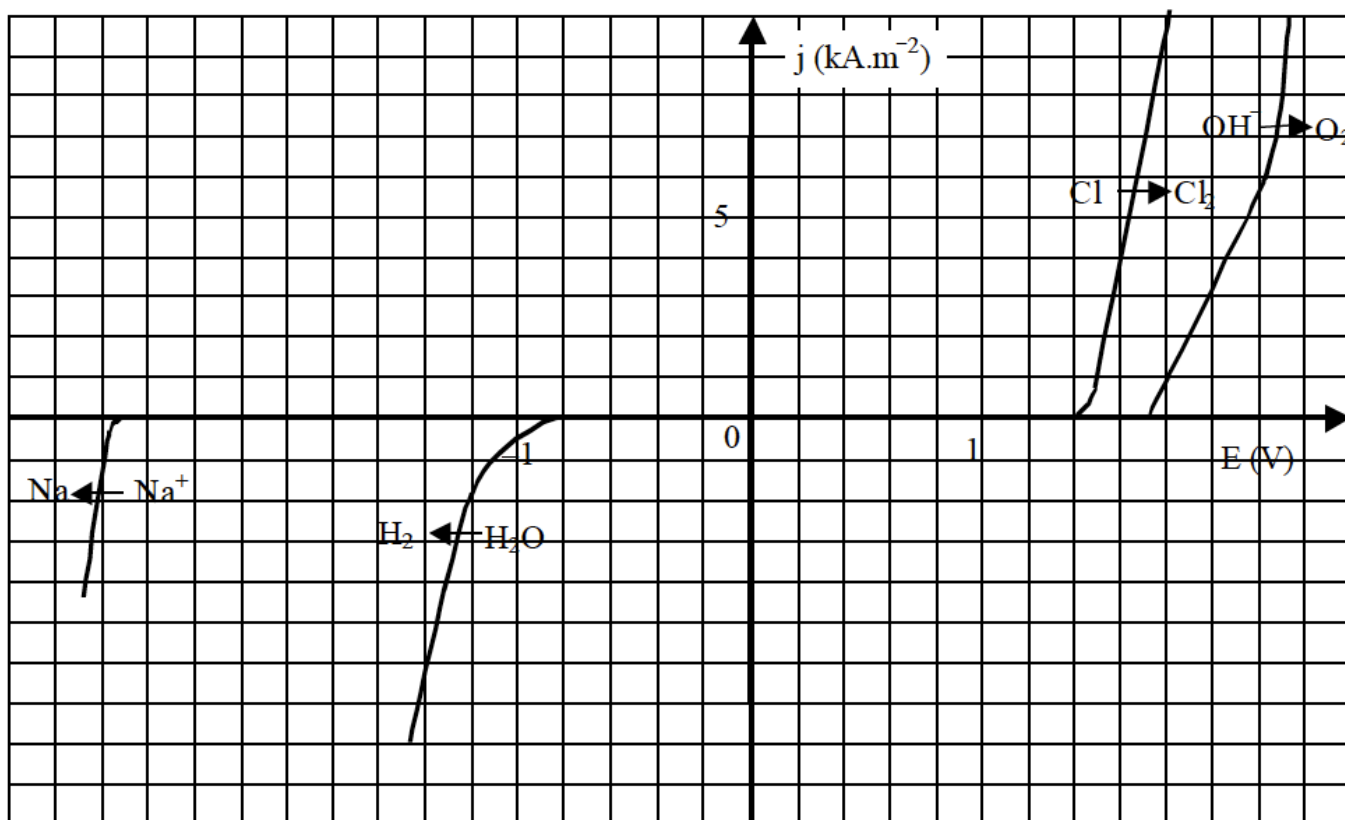


Les anodes en titane sont recouvertes d'oxydes de titane et de ruthénium, et les cathodes sont en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes perméables aux seuls cations. Ces membranes sont des polymères perfluorosulfoniques ou perfluorocarboxyliques.

On obtient les courbes densité de courant-potential présentées à la page suivante.

B1/ Quelle est la réaction prépondérante qui a effectivement lieu à chaque électrode d'une part, globalement d'autre part, pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?

B2/ Après avoir figuré le sens de circulation des électrons à l'extérieur de l'électrolyseur et à l'aide des courbes densité de courant-potential, légénder chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe.



La densité de courant j utilisée dans ce procédé est égale à 4 kA m^{-2} . On néglige les pertes par effet Joule.

B3/ Pourquoi préfère-t-on utiliser la densité de courant plutôt que l'intensité ? Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur pour ce procédé ? Détailler la démarche et le raisonnement.

B4/ En déduire l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore ($M(\text{Cl}_2) = 70,9 \text{ g mol}^{-1}$).

C- Procédé à cellules à cathodes de mercure

La cathode est, dans ce procédé, constituée d'un lit de mercure liquide situé sur un plan incliné au fond de la cellule. Les anodes sont disposées parallèlement à la surface du mercure à une distance de l'ordre de 1 cm. La vitesse d'écoulement du mercure est d'environ 1 m s^{-1} . La nappe de mercure a une surface de 18 m^2 , qu'on suppose égale à celle de l'ensemble des anodes immergées.

Le sodium forme avec le mercure un alliage liquide appelé amalgame de sodium, noté Na(Hg) .

C1/ Quel sont les effets recherchés par l'utilisation d'une cathode au mercure ?

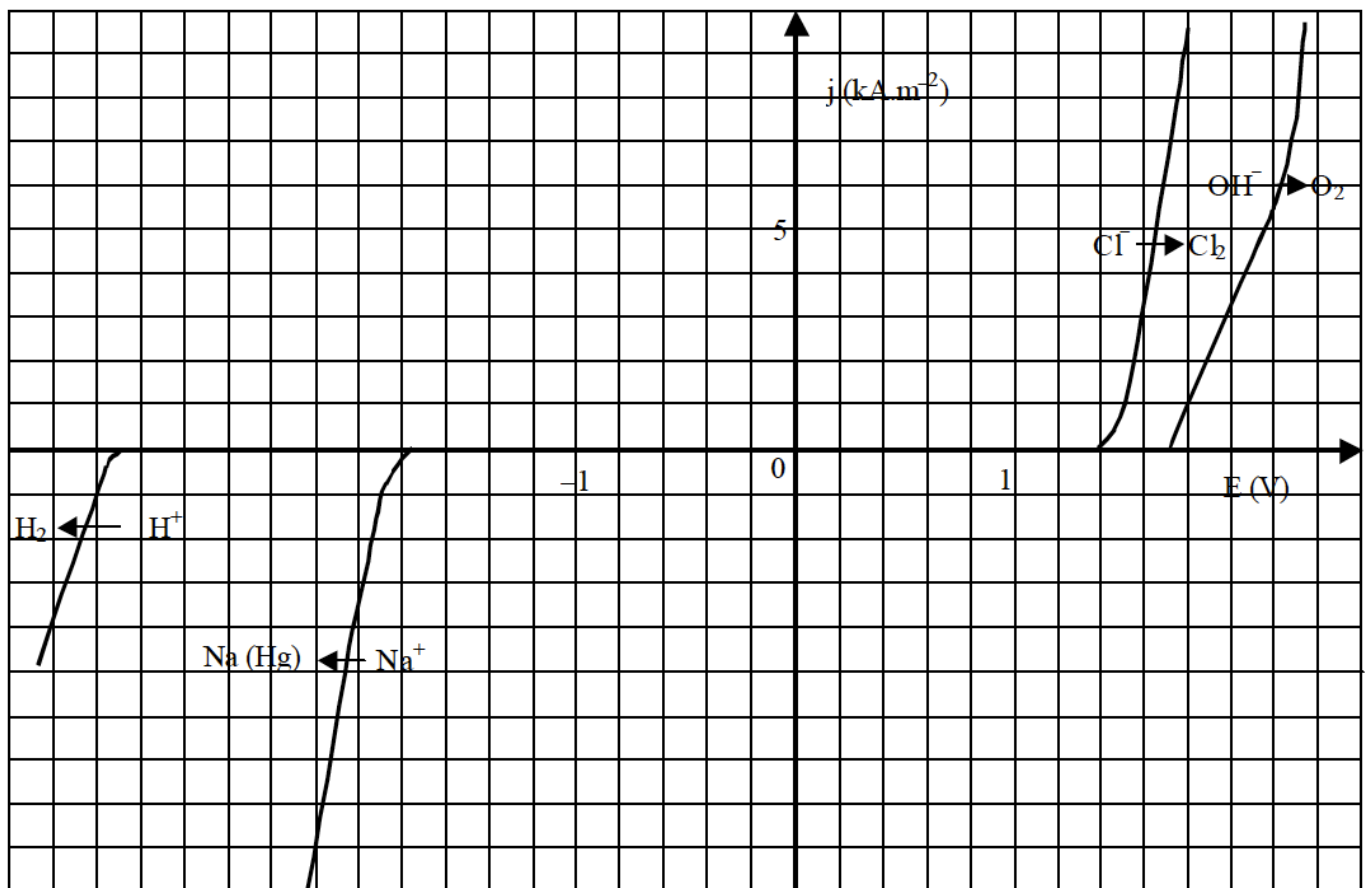
C2/ Quelle est la réaction qui a réellement lieu dans la cellule à électrolyse pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?

C3/ Sachant que la tension appliquée est de 3,6 V, quelle est la densité du courant qui circule dans le circuit ? Calculer, dans ces conditions, la masse de sodium produite en 1 h dans la cellule.

L'amalgame Na(Hg) qui s'écoule par gravité (du fait du plan incliné) est envoyé dans un décomposeur (cylindre en acier, garni à l'intérieur de morceaux de graphite) où, par réaction avec de l'eau adoucie, on régénère le mercure et on obtient de la soude et du dihydrogène.

C4/ Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

Le mercure est recyclé ; la lessive de soude formée (NaOH de concentration égale à 740 g L^{-1}) est évacuée par le trop-plein.



D- Application : l'eau de Javel (complément)

L'eau de Javel est une solution aqueuse basique équimolaire d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium produits par l'électrolyse du chlorure de sodium.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel.

Données

Potentiels standard E° à 25°C et à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{ClOH}/\text{Cl}_2(\text{g})) = 1,59 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})) = - 2,71 \text{ V}$$

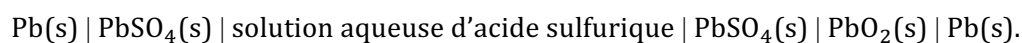
Masse molaire du dichlore et du sodium : $M(\text{Cl}_2) = 70,9 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,059 \text{ V}$$

EXERCICE 5 (**): L'ACCUMULATEUR AU PLOMB (D'APRES CCP PC)

Les batteries de voiture sont constituées de la mise en série d'accumulateurs au plomb. Le fonctionnement de ces accumulateurs est basé sur les couples redox $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$. Leur représentation schématique est la suivante :



Une des électrodes est constituée de plomb recouvert d'une couche imperméable de dioxyde de plomb, et l'autre est constituée de plomb pur. L'électrolyte est l'acide sulfurique concentré à 5 mol L^{-1} ($\text{pH} = 0$); dans ces conditions, les ions Pb^{2+} précipitent sous la forme de sulfate de plomb (+II) $\text{PbSO}_4(\text{s})$.

1/ Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

2/ Etude thermodynamique en décharge

2.a/ Donner l'équation des deux réactions se déroulant au pôle + et au pôle - de l'accumulateur en décharge, en tenant compte des espèces prépondérantes. Identifier l'anode et la cathode.

2.b/ Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.

2.c/ Montrer que le potentiel redox standard du couple $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ vaut $- 0,36 \text{ V}$.

2.c/ Exprimer la tension à vide (fém) de ce générateur, en prenant en compte la précipitation des ions Pb^{2+} . Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V .

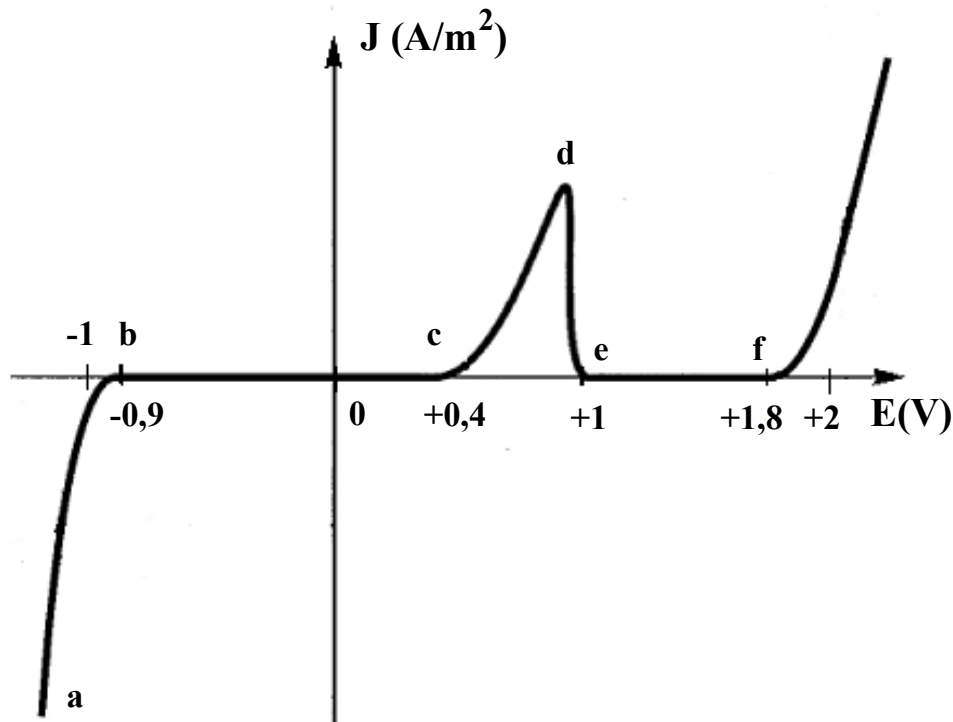
3/ Etude thermodynamique en recharge

Quelles sont les réactions d'électrolyse se déroulant au pôle + et au pôle - ? Identifier anode et cathode.

4/ Tension limite de recharge de l'accumulateur

La courbe intensité-potential suivante représente la densité de courant J ou densité de courant, mesurée par unité de surface (en A m^{-2}) d'une électrode de plomb, en fonction du potentiel E (en V) imposé à cette même

électrode. L'électrode en plomb plonge dans une solution aqueuse désaérée (sans dioxygène dissous) d'acide sulfurique à 5 mol L^{-1} .



On admet que les surtensions d'électrodes rendent les ions sulfate et hydrogénosulfate non-électroactifs.

4.a/ Que signifie cette donnée ?

4.b/ Ecrire les équations des réactions électrochimiques correspondant à la partie (**ab**) d'une part, et au-delà du point **f** d'autre part. Commenter l'allure de ces portions de courbe. Que peut-on dire des couples redox impliqués sur électrode de plomb ?

4.c/ Ecrire l'équation de réaction électrochimique correspondant à la partie (**cd**) de la courbe intensité-potentiel.

4.d/ A quelle condition sur la surtension du couple $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ le fonctionnement de l'accumulateur est-il possible en recharge ?

La densité de courant J chute brutalement au point **d** (où le potentiel s'appelle « potentiel de Flade »), et devient quasi-nulle sur la partie de courbe (**ef**). Ce phénomène s'appelle passivation de l'électrode.

4.e/ Sachant que le dioxyde de plomb est un très mauvais conducteur électronique, expliquer le phénomène à l'origine de ce comportement.

4.f/ Le potentiel de Flade est-il une grandeur thermodynamique ou cinétique ?

4.g/ En déduire deux raisons pour lesquelles il est nécessaire de ne pas dépasser une tension limite et un courant limite (d'environ 4 A pour une batterie de voiture) lors de la charge de l'accumulateur, si celui-ci est scellé.

