




Électrochimie

COMPÉTENCES

A la fin de ce chapitre, je saurai :

- Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.
- Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples.
- Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques.
- Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel.
- Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.
- Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.
- Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.
- Identifier des paliers de diffusion limite sur des relevés expérimentaux.
- Relier, à l'aide de la loi de Fick, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.
- Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels.
-  Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.
- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.
- Déterminer la capacité électrique d'une pile.
- Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique.
- Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.
- Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.
- Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur.
- Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.
- Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
-  Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.
- Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.
- Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.
- Déterminer une vitesse de corrosion.
- Citer des facteurs favorisant la corrosion.
- Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement :
 - la qualité de la protection par un revêtement métallique ;
 - le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
- Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.
-  Mettre en évidence le phénomène de corrosion et les facteurs l'influençant.

RÉSUMÉ DU COURS

1 Thermodynamique d'une réaction électrochimique

1.1 Enthalpie libre de réaction

Pour une réaction électrochimique, les potentiels des couples redox sont liés à l'enthalpie libre de réaction.

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}U$$

Avec

- $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- n le nombre d'électrons échangés (sans unité)
- $U = E_+ - E_-$ la différence des potentiels des couples^a (en V)
- $\mathcal{F} = \mathcal{N}_a e$ la constante de Faraday (en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- $\mathcal{N}_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro.
- $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire

^a E_+ correspond au potentiel du couple dont l'oxydant est coté réactif.

APPLICATION

Déterminer l'enthalpie libre de réaction de $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Zn} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Zn}^{2+}$. On donne $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,7628 \text{ V}$

APPLICATION

Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction précédente.

APPLICATION

Écrire la réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. En déduire le potentiel standard du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à la température de référence.

$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\text{H}_2\text{O} (l)$	H_2	O_2
S_m (J/mol/K)	-241,8	130,46	204,82
	188,74		

1.2 Travail électrique

Le travail électrique reçu par un système chimique est borné par la variation d'enthalpie libre.

Hypothèses

- Pour une transformation isotherme isobare.
- Les seuls travaux sont les travaux électriques et les travaux des forces de pression.

Avec

- W le travail reçu par le système chimique (en J)
- ΔG la variation d'enthalpie libre (en J)

$$-W \leq \Delta G$$

Travail maximal récupérable d'un système électrochimique

$$-W \leq \Delta G$$

2 Réaction et courant électrique

2.1 Courant électrique

Dans une pile ou un électrolyseur, la vitesse de réaction est liée au courant électrique.

Courant électrique

Hypothèses La réaction électrochimique s'effectue à la surface d'une électrode grâce au courant arrivant à celle-ci.

Avec

- i le courant électrique **arrivant** à l'électrode (en A)
- \mathcal{F} la constante de Faraday (en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ξ l'avancement (en mol)

$$i = -n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}$$

Courant rentrant à une électrode

$$i = -n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}$$

On peut également définir $j = \frac{i}{S}$ la densité volumique de courant arrivant à l'électrode. avec S la surface immergée de l'électrode.

2.2 Montage à 3 électrodes

Pour mesurer la valeur du courant i rentrant dans l'électrode en fonction de son potentiel, on a recourt au montage à 3 électrodes.

SCHÉMA Montage à trois électrodes

Le voltmètre mesure la différence de potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Cette dernière ayant un potentiel fixe et connu, on peut en déduire le potentiel E de l'électrode de travail.

Comme il n'est pas possible de faire passer du courant dans une électrode de référence (risque de dommages et perte du caractère « de référence »), on utilise une troisième électrode appelée contre-électrode dont le rôle est de fermer le circuit.

Avec ce montage, on peut mesurer point par point la courbe $i(E)$.

2.3 Courbes intensité-potentiel

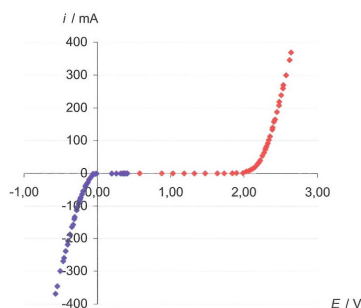
Une courbe intensité-potentiel représente l'intensité du courant arrivant à une électrode en fonction du potentiel électrique de l'électrode.

Une courbe intensité-potentiel dépend du couple redox, des concentrations et de l'électrode sur lequel il est tracé.

SCHÉMA Allure d'une courbe intensité-potentiel

EXEMPLE

Courbe intensité-potentiel pour les courbes de l'eau sur une électrode de platine.



Pour $i = 0$, la réaction est à l'équilibre chimique : elle n'évolue ni dans un sens ni dans l'autre. Son potentiel E_{eq} est donné par la formule de Nernst.

Pour $i > 0$, la vitesse $v = -\frac{i}{n\mathcal{F}} < 0$. La réaction évolue dans le sens indirect. L'électrode est une anode.

Pour $i < 0$, la vitesse $v = -\frac{i}{n\mathcal{F}} > 0$. La réaction évolue dans le sens direct. L'électrode est une cathode.

Expérimentalement, il n'est pas possible de savoir à quelle réaction chimique participent les électrons qui sont mesurés par l'ampèremètre. Les courbes intensité-potentiel mesurées représentent la somme des courants pour toutes les réactions en cours.

2.3.1 Système rapide et système lent

Pour certaines réactions et sur certaines électrodes, un courant mesurable n'apparaît pas forcément dès que le potentiel s'éloigne du potentiel d'équilibre. Il faut alors attendre d'avoir dépassé un certain écart appelé surpotentiel. On dit alors que le système est un système lent.

SCHÉMA Système rapide et système lent

Remarque : La valeur du surpotentiel¹ dépend de la valeur arbitrairement choisie d'un « courant mesurable ».

2.3.2 Paliers de diffusion

Les solutés sont transportés dans la solution par

- diffusion (dans la couche limite)
- convection (en dehors de la couche limite)
- migration (pour les ions)

En pratique, le phénomène de migration est négligeable.

Lorsque les courants gagnent en intensité, les solutés nécessaires à la réaction peuvent venir à manquer au voisinage immédiat de l'électrode. Ils n'ont pas le temps de diffuser jusqu'à l'électrode, ce qui limite le courant. Des **paliers de diffusion** apparaissent alors sur la courbe.

SCHÉMA Palier de diffusion

¹Le surpotentiel est parfois appelé surtension.

Avec

$$i_{\max} = \frac{n\mathcal{F}SDc}{\delta}$$

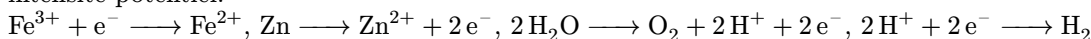
- i_{\max} l'intensité du courant sur le palier de diffusion (en A)
- n le nombre d'électrons échangés (sans dimension)
- \mathcal{F} la constante de Faraday (en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- S la surface immergée de l'électrode (en m^2)
- D le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- c la concentration de l'espèce limitant le courant (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- δ l'épaisseur de la couche limite (en m)

Lorsque le réactif ne peut pas manquer à l'électrode (si c'est le solvant ou l'électrode elle-même), il n'y a pas de palier de diffusion.

APPLICATION

7

Parmi toutes les réactions ci-après, déterminer celles qui peuvent posséder un palier de diffusion sur leur courbe intensité-potentiel.



2.3.3 Mur du solvant

Si le solvant participe à au moins un couple redox, on peut tracer sa courbe intensité-potentiel, appelée mur du solvant.

C'est le cas de l'eau, qui intervient comme oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($E^\circ = 0 \text{ V}$) et comme réducteur dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$). Leur courbe dépend beaucoup de la nature de l'électrode qui catalyse plus ou moins la réaction, celle-ci est donc précisée sur la courbe.

SCHEMA Mur du solvant

APPLICATION

8

Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel d'une électrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifiée à $pH = 1$. On fera figurer le mur du solvant, les éventuels paliers de diffusion et les éventuelles surpotentiels.

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,77 \text{ V}$, surpotentiel de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sur l'argent : $-0,22 \text{ V}$, surpotentiel de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur l'argent : $0,91 \text{ V}$, Ag^+/Ag est un couple rapide.

3 Piles, accumulateurs et électrolyseurs

3.1 Présentation et rappels

Une pile est un dispositif permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Une pile utilise une réaction spontanée pour faire transiter des électrons dans un circuit électrique.

Lorsque cette conversion est réversible, on parle d'accumulateur².

Une pile est constitué de deux demi piles. Un demi-pile est constitué d'une électrode plongée dans une solution.

SCHÉMA Pile

EXEMPLE

Pile alcaline, pile au lithium, pile Daniel.

EXEMPLE

Accumulateur Li-ion, accumulateur au plomb.

Un électrolyseur est un dispositif permettant de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique. Un électrolyseur utilise une tension pour forcer une réaction à se produire dans le sens opposé au sens spontané.

EXEMPLE

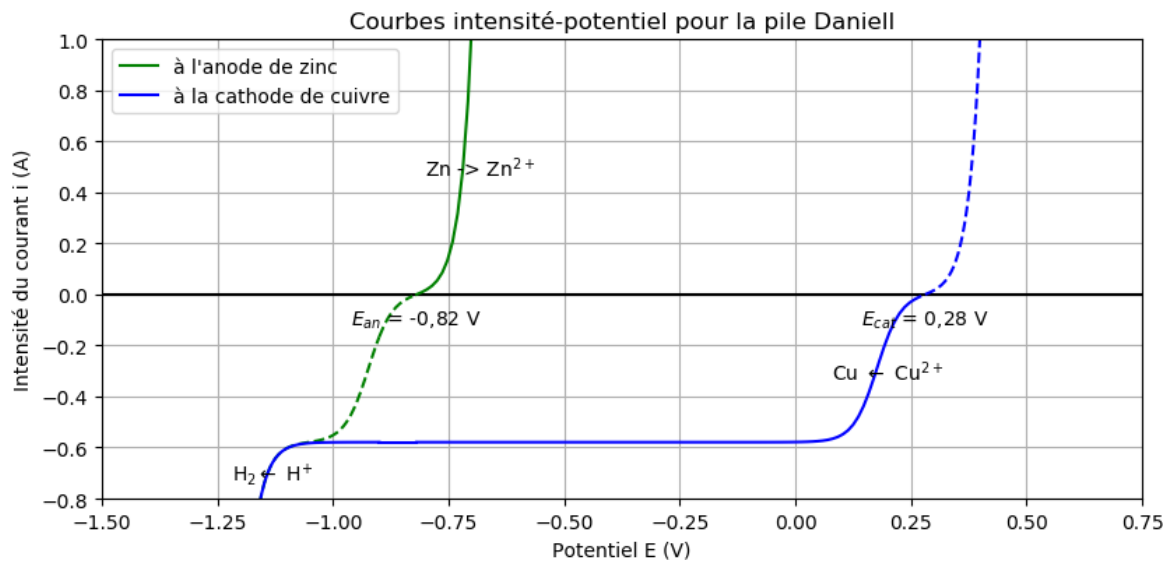
Production de dihydrogène, d'aluminium.

3.2 Caractéristique

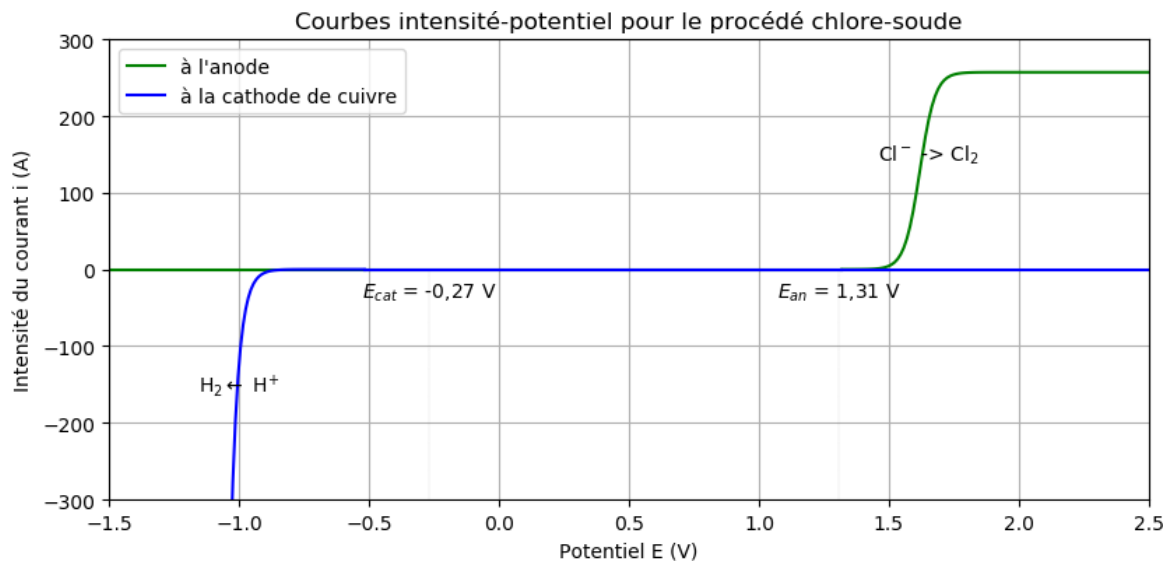
Il est possible de construire la caractéristique d'une pile ou d'un électrolyseur à partir de la courbe intensité-potentiel de ses deux électrodes.

²Dans la vie courante, on parle de batterie.

On considère une pile Daniel constitué d'une électrode en cuivre et d'une électrode en zinc. Les courbes intensité-potential sont fournies ci-dessous. Quel courant maximale peut débiter la pile. Que vaut sa tension à vide? Tracer la caractéristique courant-tension de la pile Daniel. On prendra les courants $\{0, 0,2, 0,4 \text{ A}\}$ pour le tracé et on fera également apparaître la saturation en courant.



Le procédé chlore-soude permet de produire de la soude, du dihydrogène et du dichlore à partir d'une solution de chlorure de sodium. Quelle tension minimale faut-il appliquer pour que la réaction voulue démarre? Quel courant maximal peut-on faire passer dans cet électrolyseur? Quelle tension imposer pour avoir un courant de 200 A?



La tension effectivement mesurée aux bornes d'une pile peut être plus faible que la tension prévue par les courbes intensité-potential. Ce phénomène s'explique par la présence d'une résistance interne dans la pile qui est essentiellement due au pont ionique séparant les deux demi-piles. La résistance interne est d'autant plus faible que les ions sont mobiles, que le pont salin est court et que les ions sont concentrés.

3.3 Capacité et masse électrolysée

La capacité d'une pile³ est la quantité d'électricité qu'elle peut débiter avant d'atteindre l'équilibre chimique. La capacité d'une pile se mesure en C. Les capacités sont usuellement données en A · h (1 A · h = 3600 C).

La capacité d'une pile peut être déduite d'un tableau d'avancement.

APPLICATION

11

On s'intéresse à une pile Daniell constituée des deux demi-piles suivantes.

- Une électrode de cuivre dans 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Une électrode de zinc dans 100 mL d'une solution de sulfate de zinc à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Déterminer l'avancement lorsque l'équilibre chimique est atteint. En déduire la capacité de la pile.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,7618 \text{ V}$.

Le même raisonnement peut être utilisé pour déterminer la masse électrolysée.

APPLICATION

12

Un électrolyseur industriel permet de produire 7 kg de Al (s) par jour à partir de $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$. Déterminer le courant passant dans l'électrolyseur en supposant qu'il n'y a pas de réactions parasites.

Donnée : $M(\text{Al}) = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.4 Rendement faradique

Le **rendement faradique** est la proportion des électrons participant à la réaction chimique désirée.

APPLICATION

13

En réalité, le courant est de 1000 A dans l'électrolyseur précédant. Déterminer le rendement faradique.

4 Corrosion humide

4.1 Présentation

La corrosion est un phénomène par lequel les métaux et les alliages subissent une attaque de leur environnement qui les fait évoluer à l'état d'ions métalliques par une réaction d'oxydation. Le dioxygène dissous et l'eau sont les deux principaux agents oxydants.

La corrosion est d'autant plus rapide que le solvant est riche en ions et en dioxygène. La présence de microorganismes favorise également la corrosion. Les infrastructures navales et les bateaux sont particulièrement sujets à la corrosion.

4.2 Corrosion uniforme

On parle de corrosion uniforme lorsque l'intégralité de la pièce métallique est corrodée de façon homogène sur sa surface. Elle se produit en solution acide ou en solution neutre oxygénée.

EXEMPLE

En milieu acide : $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ le fer est corrodé.

4.2.1 Aspect thermodynamique

L'existence de phénomène de corrosion peut être déduite de la superposition du diagramme potentiel-pH du métal avec celui de l'eau. Trois cas sont possibles :

Domaine d'immunité Le métal a un domaine commun avec l'eau. Aucune réaction ne se produit. Le métal n'est pas corrodé.

Domaine de corrosion Le métal n'a pas de domaine commun avec l'eau et l'espèce formée est un ion. Le métal est corrodé. La réaction électrochimique se poursuit jusqu'à disparition du métal.

³Attention, la capacité d'une pile n'a rien à voir avec la capacité d'un condensateur, bien que le terme utilisé soit le même. Ces grandeurs n'ont même pas la même unité.

Domaine de passivation Le métal n'a pas de domaine commun avec l'eau et l'espèce formée est un solide. La surface du métal réagit mais le solide formé protège⁴ le reste du métal de tout contact avec le solvant. La réaction s'arrête dès que la passivation a eu lieu.



(a) Bronze poli.

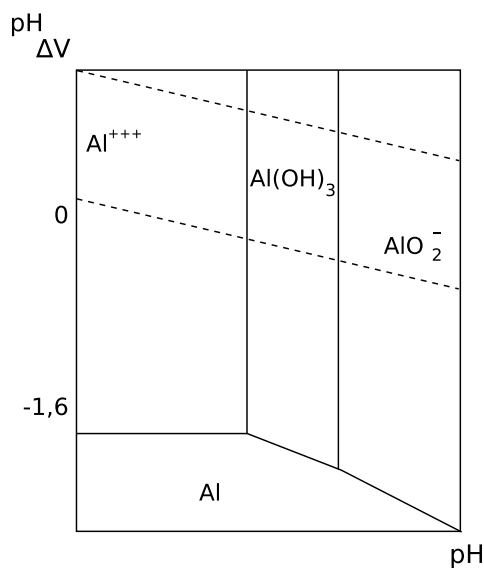
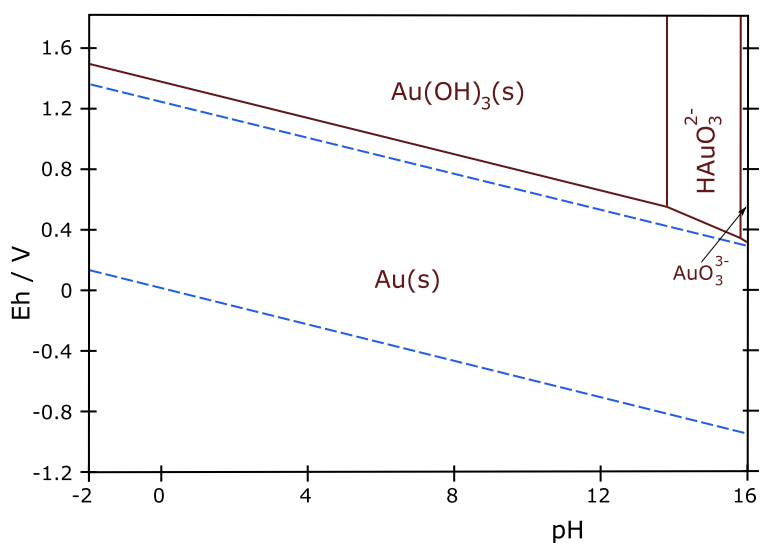
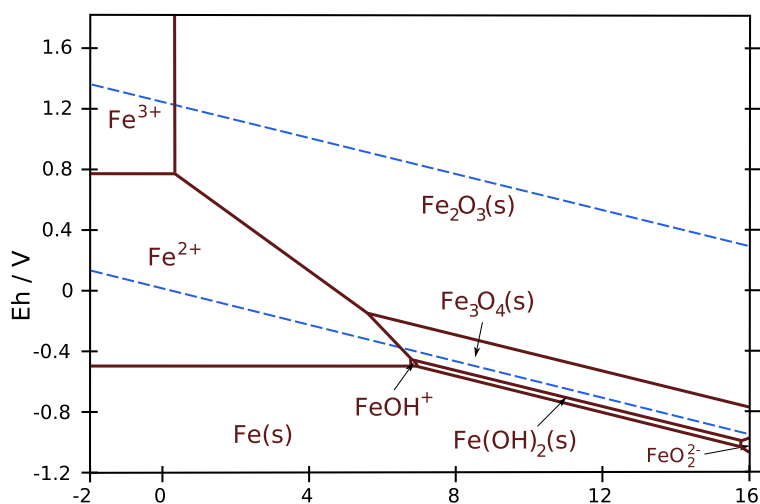


(b) Bronze recouvert d'une couche de vert de gris par passivation naturelle.

APPLICATION



Déterminer pour le fer, l'or et l'aluminium et en fonction du pH, si on a immunité, passivation ou corrosion. Les traits en pointillés représentent les courbes potentiel-pH de l'eau.



⁴Cette protection n'est pas totale. Par exemple, pour le fer, l'oxyde de fer III (la rouille) est poreuse et laisse passer l'eau qui oxyde le fer en profondeur.

4.2.2 Aspect cinétique

La cinétique des phénomènes de corrosion peut être déduite des courbes intensité-potentiel.

L'oxydation et la réduction s'effectuant au même endroit, il n'y a qu'un seul potentiel, appelé potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est un cas particulier de potentiel mixte. L'électrode reste électriquement neutre donc il y a autant d'électrons produits par l'oxydation que consommés par la réduction, les courants anodiques et cathodiques sont donc égaux. Un seul point des courbes intensité-potentiel vérifie ces conditions.

SCHÉMA Potentiel de corrosion

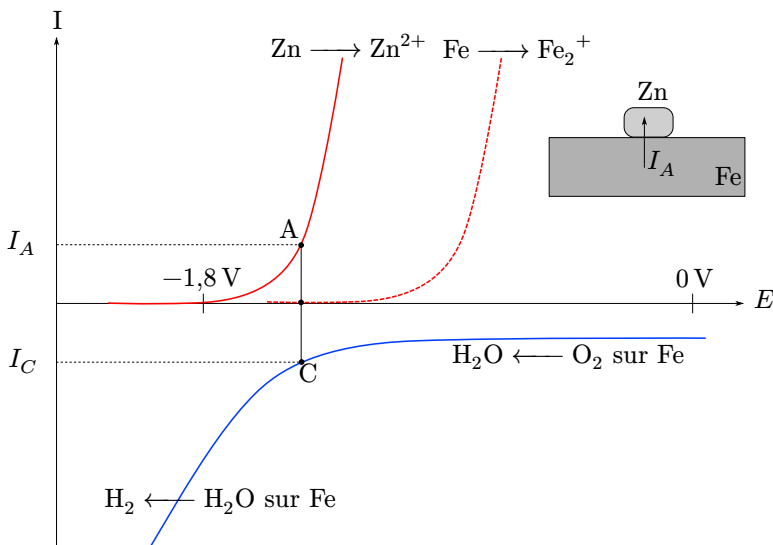
4.3 Corrosion différentielle

La corrosion différentielle apparaît lorsque deux pièces métalliques différentes sont en contact ou que le milieu est inhomogène. On parle de pile de corrosion.

L'oxydation et la réduction se font donc à des endroits différents.

EXEMPLE

Corrosion du zinc en présence de fer.



4.4 Protection contre la corrosion

Il existe différentes techniques pour protéger un métal de la corrosion.

4.4.1 Recouvrement

On peut recouvrir le métal d'une substance étanche pour empêcher le contact avec l'eau.

La substance peut être de la peinture, un métal (chromage, galvanisation, ...) ou un oxyde métallique.

La passivation peut être naturelle lorsque la réaction se fait spontanément en contact de l'eau ou forcée si elle est faite par électrolyse.

EXEMPLE

La passivation du zinc et de l'aluminium sont naturelle.

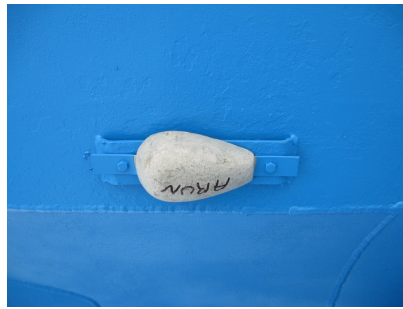
4.4.2 Anode sacrificielle

La protection par anode sacrificielle consiste à réaliser volontairement une pile de corrosion en mettant la pièce à protéger en contact avec une anode. La pièce à protéger sera alors une cathode et une oxydation ne pourra pas s'y produire.

SCHÉMA Protection par anode sacrificielle



(a) Anodes sacrificielles en places.



(b) Détail des anodes sacrificielles neuves.



(c) Anodes sacrificielles usées.

FIG. 2 : Anodes sacrificielles en zinc installées sur un bateau.

EXEMPLE

La galvanisation (recouvrir une pièce en acier par une fine couche de zinc) permet de protéger l'acier par recouvrement, et, en cas de raillure, l'acier est toujours protégé car le zinc joue le rôle d'anode sacrificielle.

4.4.3 Courant imposé

La protection par courant imposé consiste à imposer un courant pour contrôler les réactions se produisant à l'électrode à protéger.

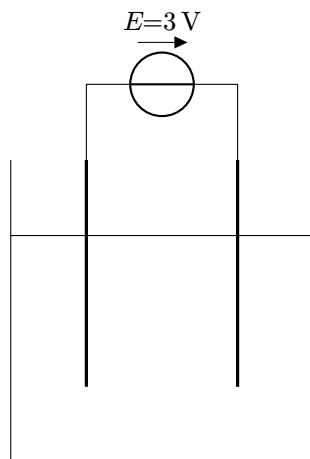
La protection cathodique consiste à augmenter le potentiel pour empêcher l'oxydation de se produire.

La protection anodique consiste à diminuer le potentiel pour forcer une réaction de passivation à se produire.

TD

1 Étamage

Une application importante de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger.



Une expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de fer de surface totale $S = 240\text{ cm}^2$. L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique et d'une solution d'ions Sn^{2+} ; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude par le couple rédox $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{s})$.

1. Le potentiel standard du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ n'est pas donné, pourquoi ?
2. Compléter le schéma de la figure, en précisant la polarité du générateur ainsi que le sens de passage du courant. Qualifier chaque électrode du terme « anode » ou « cathode ».

La surtension cathodique du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ ($\eta_c = -0,40\text{ V}$) est la même sur le fer et sur l'étain. Le couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{s})$ est rapide sur le fer et sur l'étain; l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique est considéré comme inerte.

3. Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode en fer. Quel est-il ?
4. Écrire les échanges électroniques au niveau de chaque électrode et représenter les courbes intensité-potential correspondant à ces échanges.
5. Exprimer puis calculer la masse m d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est $i = 1,0\text{ A}$ et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.
6. En réalité, la masse mesurée est $0,12\text{ g}$. Calculer le rendement Faradique.

Données Masse molaire de l'étain : $M(\text{Sn}) = 118,7\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Couple	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{s})$	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$E^0(\text{V})$	-0,44	-0,14		1,23

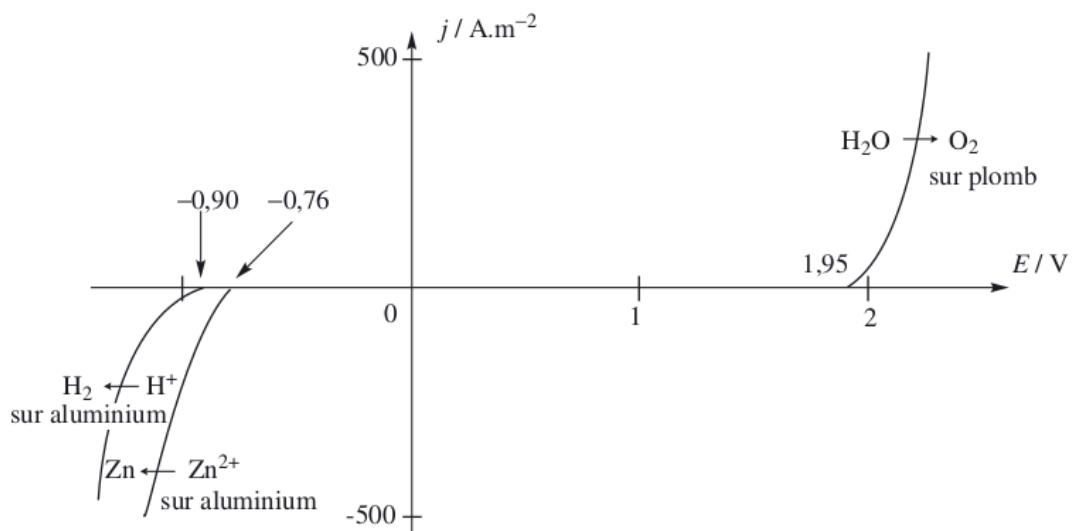
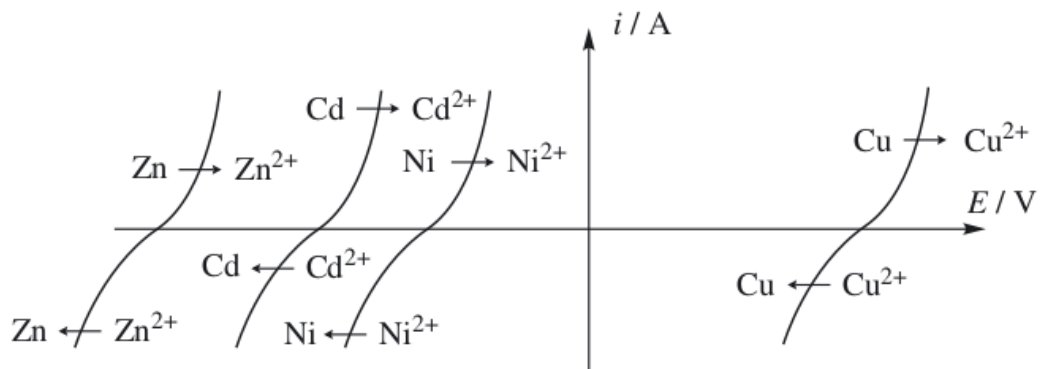
2 Étude du zinc

On étudie une solution contenant des ions Zn^{2+} , accompagnés d'impuretés cationiques. On ne prendra en compte que les impuretés suivantes : Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On procède alors à un ajout de zinc solide (en poudre) dans la solution dans le but de purifier la solution.

1. À l'aide de la figure, justifier le procédé de purification en écrivant les équations bilans des différentes réactions qui ont lieu. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

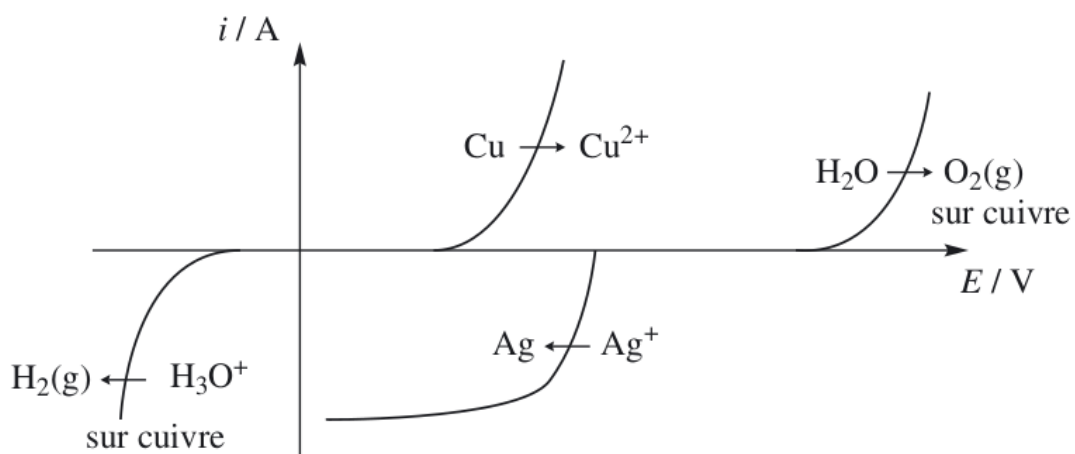
On obtient une solution de sulfate de zinc à $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à $1,5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les activités de H^+ , O_2 et H_2 seront prises égales à 1. Pour obtenir du zinc sous forme métallique solide, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathodes en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

2. Nous considérerons dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction. D'un point de vue thermodynamique, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? À l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer ?
3. À l'aide de la figure suivante, donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. À quoi sont dus ces changements ? Si on impose une densité de courant de $500\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ? Estimer approximativement le rendement faradique associé au dépôt de zinc à la cathode.



3 Raffinage électrolytique du cuivre

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.



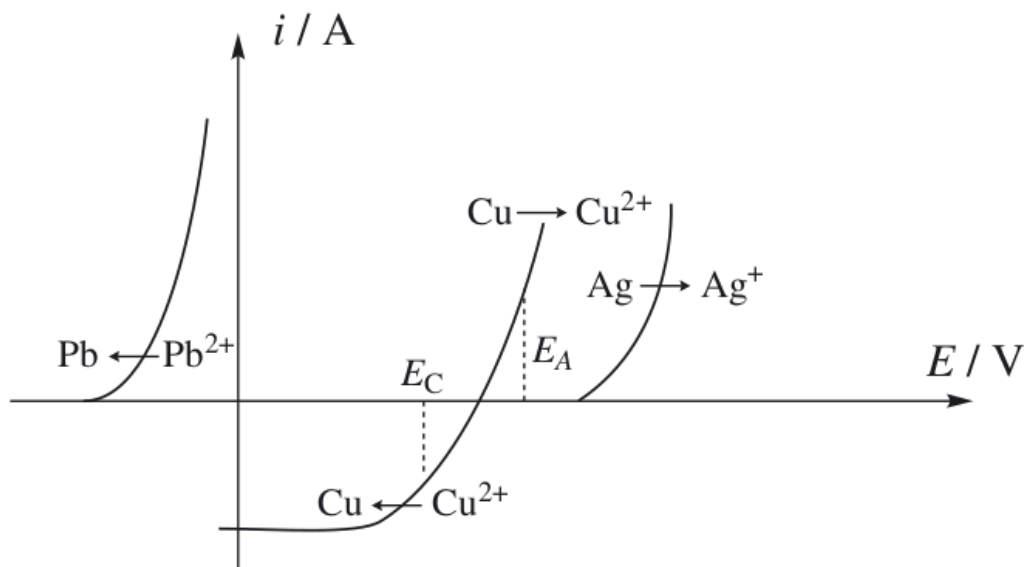
Couple	Pb ²⁺ /Pb(s)	Cu ²⁺ /Cu(s)	Ag ⁺ /Ag(s)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)
E ⁰ (V)	-0,13	0,34	0,80	1,23

Données

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

2. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Le système est modélisé de façon simple par une électrode de cuivre comportant des particules d'argent pur et de plomb pur (cette modélisation est une approximation de la réalité : il existe probablement une solution solide de plomb/argent dans le cuivre). Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, et E_C celui de la cathode.



3. Écrire la(les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.
 4. Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

4 Corrosion du zinc

On considère un litre d'eau désaérée par un barbotage de gaz argon (qui chasse O_2 dissous) à $pH = 6,0$ sous $p = p^0$ et $T = 298 K$. Une tôle en acier électro-zingué est introduite (tôle recouverte de zinc solide). On admet que la concentration en ions zinc(II) est donnée par $[Zn^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (seuil de corrosion du zinc). Les pressions des gaz sont prises égales à 1 bar.

- Quelles sont, à $pH = 6,0$, les valeurs des potentiels d'équilibre des couples $H^+(aq)/H_2(g)$, $O_2(g)/H_2O(l)$ et $Zn^{2+}/Zn(s)$?
- Écrire la réaction qui peut *a priori* être observée en considérant les valeurs des potentiels d'équilibre.
- En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat en calculant le potentiel de début de dégagement gazeux (le potentiel à laquelle la réaction démarre significativement). Tracer l'allure de la courbe i, E . Dans quel domaine de potentiel se situe le potentiel de la tôle ?
- La tôle est accidentellement rayée, l'acier est mis à nu au fond d'une rayure. La tôle est plongée dans la solution aqueuse désaérée à $pH = 6, 0$. Déterminer le potentiel d'oxydoréduction du couple $Fe^{2+}/Fe(s)$ (on prendra les concentrations des espèces solubles contenant du fer égales à $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$).
- Représenter l'allure des courbes i, E correspondant aux couples $Fe^{2+}/Fe(s)$ et $Zn^{2+}/Zn(s)$, ainsi que $H^+ \longrightarrow H_2(g)$ sur Fe et sur Zn. Écrire les réactions ayant lieu au voisinage de la rayure en identifiant anode et cathode. Expliquer pourquoi la présence de zinc évite l'oxydation du fer.

Données Surtensions cathodiques (à vide) de dégagement de $H_2(g)$: $-0,75 V$ sur Zn et $-0,25 V$ sur Fe.
 Surtensions anodiques (à vide) de dégagement de $O_2(g)$: $0,50 V$ sur Fe et sur Zn.

Couple	Zn ²⁺ /Zn(s)	Fe ²⁺ /Fe(s)	H ⁺ /H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)
E ⁰ (V)	-0,76	-0,44		1,23

5 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.

1. Quelle est la formule chimique 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 potentielle suffisante pour maintenir une densité de courant de 1 A · dm⁻². Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 min d'électrolyse ?
3. On lit dans un manuel « Avec une densité de courant de 150 A · m⁻², la couche d'oxyde atteint 10 m en 30 min. » Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ? Sinon quelle explication peut-on proposer ?

Données La masse volumique de l'oxyde d'aluminium (III) est de 3,16 g · cm⁻³.

6 Principe d'une pile à combustible

Pour comprendre le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, nous allons considérer le modèle simple d'une cellule électrochimique composée de deux compartiments constitués d'une électrode en platine plongeant dans un électrolyte d'acide phosphorique (pH = 0), séparés par une jonction électrolytique supposée idéale. Un des compartiments (compartiment 1) est alimenté en continu par du dihydrogène tandis que l'autre (compartiment 2) est alimenté par du dioxygène.

1. Expliquer le principe de fonctionnement de la pile à combustible décrite ci-dessus en indiquant le nom de chaque électrode ainsi que la réaction dont elle est le siège, la polarité de la pile, le sens conventionnel du courant et le sens de circulation des électrons.
2. Quel est le rôle de l'électrolyte ? Écrire la réaction globale de fonctionnement de la pile avec un coefficient stœchiométrique relatif à l'eau égal à 2.
3. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, montrer que $\Delta_r G^\circ = -570.2 + 0.326T \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
4. Exprimer la force électromotrice de la pile (tension à vide) en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu, de la température T et des pressions partielles $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2)$ d'alimentation en gaz des électrodes.
5. On se place dans le cas où $p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. Calculer la force électromotrice de la pile à $T = 350 \text{ K}$.

Données $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$ (ébullition de l'eau sous $p = 1 \text{ bar}$).

Couple	O ₂ (g)/H ₂ O	H ⁺ /H ₂
E ⁰ (V) à 298 K	1,23	

Espèce	H ₂ O (l)	H ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-285,10		
S_m° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	69,96	130,46	204,82

7 Pile au lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Cette pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO₂ et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium (LiPF₆) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li⁺. Le compartiment cathodique contient en outre des ions H⁺. Les couples électrochimiques concernés sont respectivement MnO₂(s)/MnO(OH)(s) et Li⁺/Li(s).

1. Écrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile. Exprimer la force électromotrice théorique initiale (tension à vide) en faisant intervenir les données et les activités des ions H⁺ et Li⁺. Pourquoi l'électrolyte n'est-il pas une solution aqueuse ?

- Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que la quantité de matière n_e d'électrons que peut transférer la pile (on supposera que le réactif limitant est ici le lithium). En déduire la quantité d'électricité Q (exprimée en C puis en A · h) qu'elle peut fournir. On indique $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$.
- Exprimer la capacité massique C_m , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en A · h · kg⁻¹) s'élèvent respectivement à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
- Calculer l'autonomie (en années) de la pile.

Données Masse de l'électrode en lithium : 2,0 g ; courant débité par la pile : $I = 0,1 \text{ mA}$. Masse molaire : $M = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (lithium Li).

Couple	Li ⁺ /Li(s)	H ⁺ /H ₂ (g)	MnO ₂ (s)/MnO(OH)(s)
E^0 (V)	-3,0		1,0

8 Accumulateur au plomb

Découverts par G.Planté en 1859, les accumulateurs au plomb sont toujours les plus employés. C'est ce type d'accumulateur dit « au plomb ouvert » qui équipe encore actuellement beaucoup de véhicules. Les deux électrodes sont des plaques de plomb et d'oxyde de plomb PbO₂(s), l'électrolyte une solution d'acide sulfurique (H⁺ + HSO₄⁻). Le schéma est Pb(s) | PbSO₄(s) | H⁺ + HSO₄⁻ | PbSO₄(s) | PbO₂(s).

Les réactions en fonctionnement (décharge) sont :

- $\text{PbO}_2(\text{s}) + 3 \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ (potentiel standard $E_1^0 = 1,70 \text{ V}$)
- $\text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ (potentiel standard $E^0 = -0,36 \text{ V}$)

et la tension délivrée à la décharge est de l'ordre de 2 V.

Dans la pratique, les plaques d'électrode ont souvent été constituées par des grilles de plomb antimonié, l'antimoine ayant pour effet d'augmenter la dureté du plomb et d'améliorer l'accrochage des espèces actives sur les grilles. On associe un certain nombre d'éléments montés en imbriquant les plaques positives et les plaques négatives isolées les unes des autres par des séparateurs en plastique microporeux à travers lesquels circule l'électrolyte.

Tension à vide	Capacité	Longueur	Largeur	Hauteur	Poids	Courant maximal	Résistance
12 V	100 Ah	407 mm	172 mm	240 mm	39 kg	400 A	4,0 mΩ

La capacité correspond à la charge maximale qui peut être débitée ; le courant maximal correspond au courant délivré au démarrage pendant 1 min.

Données $pK_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = -3$; $pK_{a2}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$; $E_3^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_S = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- On suppose que l'électrolyte d'un accumulateur au plomb est obtenu en introduisant de l'acide sulfurique H₂SO₄ en concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Placer les domaines de prédominance de H₂SO₄, HSO₄⁻, SO₄²⁻ sur un axe de pH. Conclure quant aux concentrations en ion H⁺ et HSO₄⁻ à l'équilibre. En déduire la tension à vide d'un accumulateur.
- Écrire la réaction de fonctionnement de la pile lors de la décharge.
- De combien de cellules en série la batterie dont les caractéristiques sont de le tableau est constituée ? Quelle est la capacité de chacune d'entre elles ?
- Calculer, lors d'une décharge complète, la masse de HSO₄⁻ consommée et celle d'eau formée.