

Cinétique électrochimique

1. Réaction électrochimique

1.1. Définition

Considérons une électrode, conducteur métallique (ou plus généralement électronique comme dans le cas du graphite) au contact d'une solution électrolytique.

On appelle **réaction électrochimique** la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.

1.2. Vitesse d'une réaction électrochimique

Considérons un couple rédox Ox/Red tous deux solutés.

Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Ox en l'absence de Red. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une réduction : $\alpha\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \beta\text{Red}$. L'électrode est une cathode.

Par analogie avec la vitesse de réaction d'un système en transformation chimique, on peut définir la vitesse de réduction électrochimique $v_{\text{Red}} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$ où S est la surface du conducteur métallique au contact de l'électrolyte et ξ

l'avancement de la transformation. L'expression générale d'une vitesse de réaction $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ faisant intervenir le volume V du réacteur est mal adaptée ici, l'échange électronique s'effectuant à l'interface entre le conducteur électronique et l'oxydant, il est naturel de faire intervenir la surface S du conducteur électronique.

Alors $v_{\text{Red}} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dn_{\text{red}}}{S dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_{\text{ox}}}{S dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{\text{e}}}{S dt}$, en notant dn_{e} la quantité d'électrons (en mol), échangée au niveau du conducteur métallique au cours de la transformation de dn_{Red} mole de Red pendant une durée dt.

La charge électrique d'une mole d'électrons valant 1 Faraday, la charge électrique échangée pendant dt vaut donc $dq = F dn_{\text{e}}$ (avec $1 F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

On obtient alors $v_{\text{Red}} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{\text{e}}}{S dt} = -\frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{nF} \frac{i_{\text{c}}}{S} = -\frac{j_{\text{c}}}{nF}$ avec i_{c} l'intensité du courant traversant le conducteur

métallique de surface S et j_{c} la densité de courant correspondante. L'indice c indique que l'électrode considérée est une cathode.

Par convention, les vitesses des transformations chimiques sont comptées positivement, cela impose le signe de l'intensité du courant parcourant une cathode.

i_{c} et j_{c} sont des grandeurs négatives. L'intensité du courant parcourant la cathode est directement liée à la vitesse de la réduction se déroulant à cette électrode. La vitesse de la réduction est proportionnelle à la densité de courant parcourant la cathode.

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red en l'absence de Ox. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une oxydation : $\beta\text{Red} \rightarrow \alpha\text{Ox} + n\text{e}^-$. L'électrode est une anode.

Alors $v_{\text{Ox}} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{dn_{\text{ox}}}{S dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_{\text{red}}}{S dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_{\text{e}}}{S dt}$, en notant dn_{e} la quantité d'électrons (en mol), échangée au niveau du conducteur métallique au cours de la transformation de dn_{Ox} mole de Ox pendant une durée dt.

On obtient alors $v_{\text{Ox}} = + \frac{1}{n} \frac{dn_e}{S dt} = + \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} = + \frac{1}{nF} \frac{i_a}{S} = + \frac{j_a}{nF}$ avec i_a l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S et j_a la densité de courant correspondante. L'indice a indique que l'électrode considérée est une anode.

Par convention, i_a et j_a sont des grandeurs positives. L'intensité du courant parcourant l'anode est directement lié à la vitesse de l'oxydation se déroulant à cette électrode. La vitesse de l'oxydation est proportionnelle à la densité de courant parcourant l'anode.

1.3. Polarisation d'une électrode, surtension.

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre E_{eq}).

Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, a priori, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

On définit la **surtension η** par $\eta = E - E_{\text{thermo}}$.

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une oxydation, l'électrode est une anode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée positivement.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une réduction, l'électrode est une cathode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée négativement.

L'application du Second Principe de la thermodynamique à la réaction électrochimique associé à la convention de signe pour l'intensité du courant permet de montrer que :

* pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

* pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

La surtension de l'anode est appelée surtension anodique, elle est notée η_a et $\eta_a > 0$.

La surtension de la cathode est appelée surtension cathodique, elle est notée η_c et $\eta_c < 0$.

Le tracé des courbes **intensité- potentiel** ($i = f(E)$) ou **densité de courant-potentiel** ($j = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des **courbes de polarisation** $E = f(i)$ ou $E=f(j)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

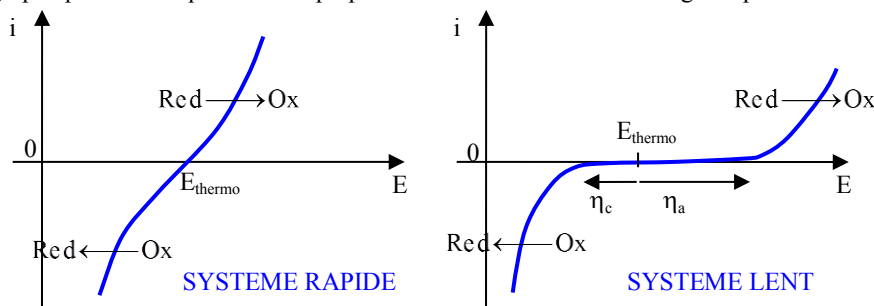
1.4. Systèmes rapides, systèmes lents.

On étudie l'intensité de courant i ou la densité de courant j parcourant le conducteur métallique en fonction de E potentiel pris par l'électrode.

Remarque : par la suite, sauf indication contraire, E se réfère à l'électrode standard à hydrogène. Il faudra être vigilant si, dans un exercice, E est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Pour toutes les interprétations qualitatives qui suivent, les axes ne sont pas gradués. L'axe des potentiels coupe systématiquement celui des intensités pour $i = 0$. On a donc toujours $i > 0$ au dessus de l'axe des potentiels et $i < 0$ en dessous.

Par contre, l'intersection des axes n'est pas représentée, par souci de clarté, pour $E = 0$; on le trace plutôt à gauche du graphe pour éviter qu'il ne se superpose aux courbes. Deux cas de figures peuvent être rencontrés :



Le système est dit **rapide** lorsque l'intensité prend des valeurs significatives dès que le potentiel s'écarte du potentiel thermodynamique.

Si le système est rapide, le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst.

Remarque : en notant la transformation $\text{Red} \leftarrow \text{Ox}$ (au lieu $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$) sur la portion de courbe correspondant à la réduction on conserve l'idée de domaine de l'oxydant à un potentiel plus élevé que celui du réducteur par rapport à la frontière.

Dans le second cas, on a un **système lent** avec une surtension $\eta_a > 0$ (dans le sens de l'oxydation) et une surtension $\eta_c < 0$ (dans le sens de la réduction).

Si le système est lent, la mesure du potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est imprécise puisque l'intensité est quasiment nulle sur tout un domaine de potentiel.

η_a et η_c dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature et de l'état de surface du conducteur électronique.

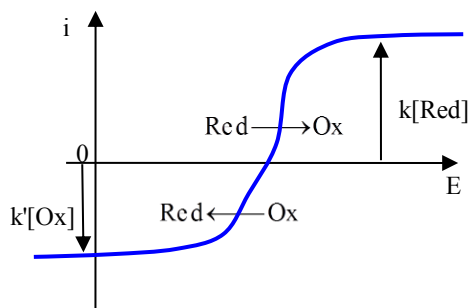
Remarque : Ici, les surtensions correspondent aux valeurs à rajouter au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst pour observer $i \neq 0$. Ces surtensions, appelées surtensions à vide, sont parfois notées $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$.

1.5. Tracé expérimental des courbes intensité-potentiel

Un montage dit « à 3 électrodes », permet le tracé expérimental de courbes intensité-potentiel. Son principe est abordé dans l'exercice 1 de la rubrique « Pour s'entraîner ».

2. Modifications des courbes intensité-potentiel

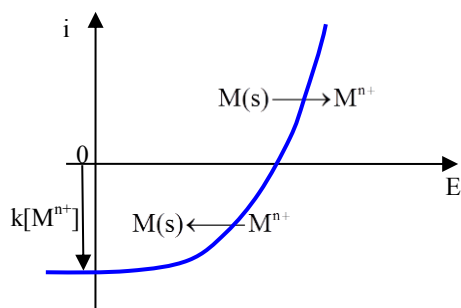
2.1. Courant limite de diffusion



Lorsque l'espèce électroactive (qui intervient dans le couple rédox) est en solution, l'intensité ne peut prendre de valeur trop importante.

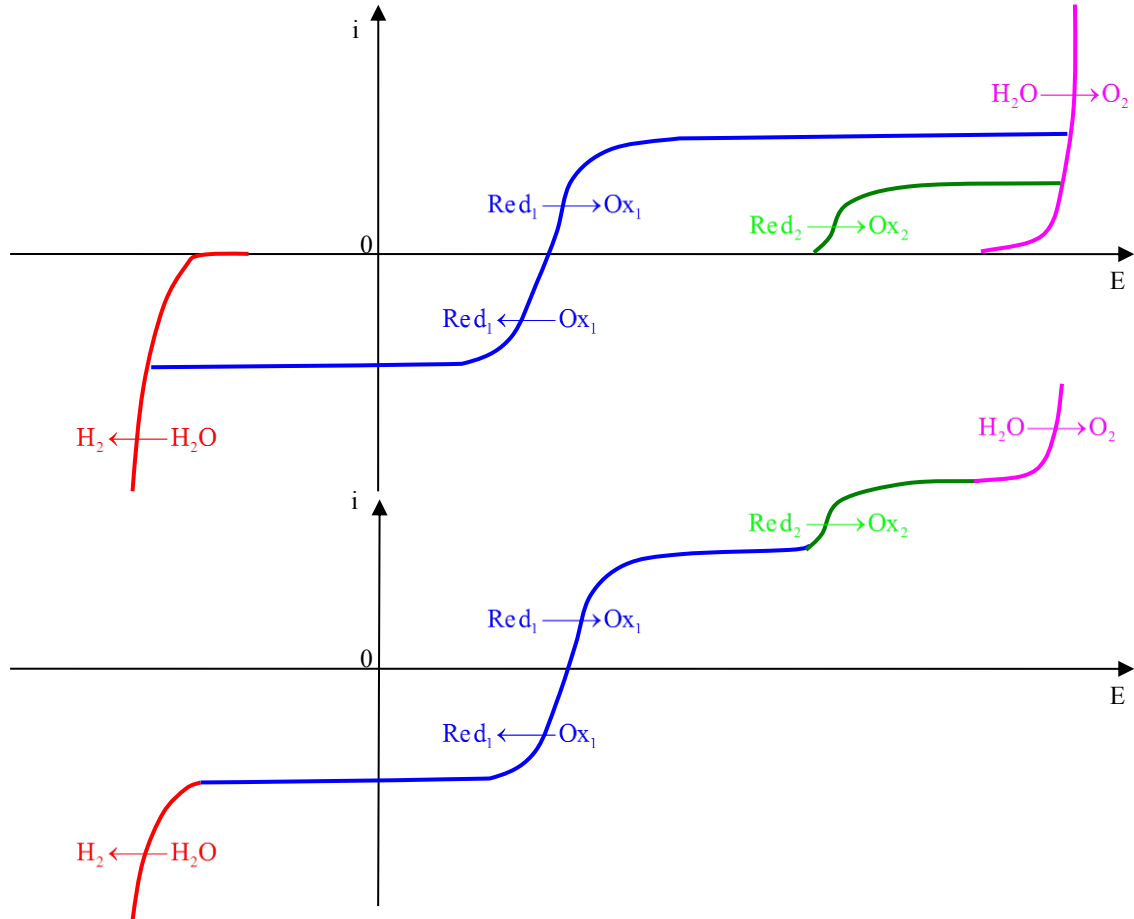
Ce qui limite alors la cinétique de la réaction électrochimique, ce n'est plus la vitesse d'échange d'électrons au niveau du conducteur électronique, mais la vitesse de diffusion de l'espèce en question de la solution vers le conducteur.

La courbe $i = f(E)$ présente alors un plateau dont la hauteur est proportionnelle à la concentration, en solution, de l'espèce consommée (cf exercice 1 de la rubrique « Pour s'entraîner »).



Bien sûr, lorsque l'espèce électroactive est le conducteur métallique lui-même (ou un solide agrégé au niveau de l'électrode), on n'a pas de palier de diffusion.

La courbe intensité-potentiel pour $\text{M}^{n+}(\text{aq}) + n e^- = \text{M}(\text{s})$ a typiquement l'allure ci-contre pour un système rapide.



Les courbes $i = f(E)$ de plusieurs systèmes présents au niveau d'une électrode sont représentées en haut de la figure. L'intensité globale qui traverse l'électrode (représentée en bas de la figure) apparaît comme la somme (algébrique) des intensités des différents couples.

Dans tous les cas, on ne peut aller au delà du mur du solvant.

Remarque : on indique, sur le graphe, les transformations qui sont à l'origine des différentes « vagues » sur la courbe $i = f(E)$. Cependant, à un potentiel donné, plusieurs oxydations ou réductions peuvent intervenir. Par exemple dans le domaine où l'on envisage la transformation $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, il faut également tenir compte de $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1$. De même lorsque l'on envisage l'oxydation de l'eau, les deux oxydations précédentes interviennent.

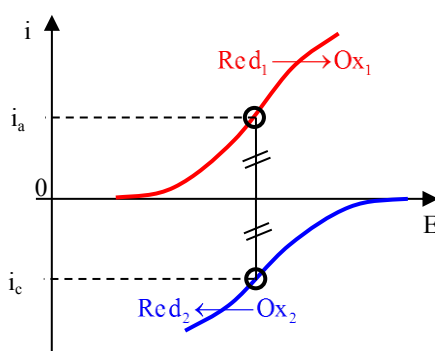
3. Evolution ou... pas d'évolution ?

3.1. Interprétation d'une transformation chimique à l'aide des courbes intensité-potentiel

On considère deux couples rédox $\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2$ dont, pour simplifier, toutes les espèces sont des solutés et dont on connaît l'allure des courbes intensité potentiel.

On met en présence Red_1 et Ox_2 et l'on suppose la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2 = n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2$ à lieu à une vitesse significative.

Interpréter ce qui se passe alors dans le bécher revient à interpréter ce qui se passe si l'on laisse débiter une pile l'un des compartiments contenant Red_1 , l'autre Ox_2 . On étudie ainsi la pile, en court-circuit, avec, d'un côté un fil de platine trempant dans une solution de Red_1 , et de l'autre, un fil de platine trempant dans une solution de Ox_2 .



Red_1 ne peut être qu'oxydé. La vitesse de la réaction d'oxydation v_{ox} est proportionnelle à l'intensité anodique i_a ($i_a > 0$): $v_{\text{ox}} = \frac{i_a}{nFS}$ (cf

1.2).

Ox_2 , quant à lui, est réduit. La vitesse de la réaction de réduction v_{red} est proportionnelle à l'intensité cathodique i_c ($i_c < 0$): $v_{\text{red}} = -\frac{i_c}{nFS}$ (cf

1.2).

Les électrons ne pouvant s'accumuler dans le circuit électrique, on obtient $i_a = -i_c$ (on en déduit alors que $v_{ox} = v_{red}$).

Pour une pile en court-circuit ou pour un système dont la transformation chimique est une réaction d'oxydoréduction, le point de fonctionnement représentatif du système est tel que $E_A = E_c$ et $i_a = -i_c$

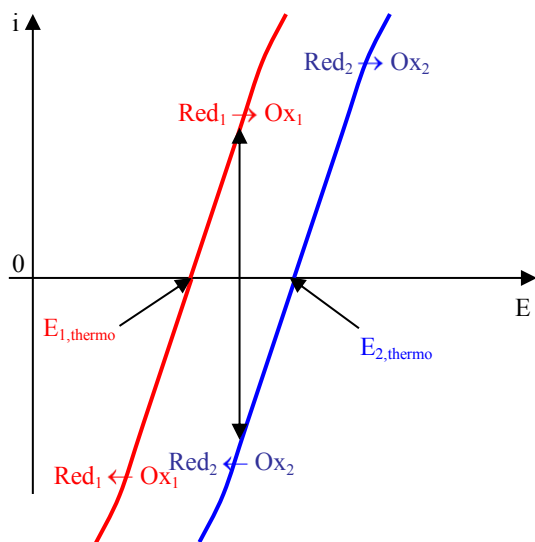
Remarque : le potentiel $E = E_A = E_c$ est, ici, un potentiel mixte car il met en jeu deux couples rédox différents.

3.2. Aspects thermodynamique et cinétique

On met maintenant en présence dans la solution Ox_1 , Red_1 , Ox_2 et Red_2 et on se demande si un tel système évolue et si oui quel est le sens de cette évolution. On note $E_{1,thermo}$ et $E_{2,thermo}$ les potentiels d'oxydoréduction des couples calculés avec la loi de Nernst.

Sur un même graphique, on trace les courbes intensité-potential relatives aux deux couples et on cherche le point de fonctionnement tel que $E_A = E_c$ et $i_a = -i_c$.

Plusieurs cas de figures sont possibles :



$E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$: la thermodynamique prévoit que Ox_2 sera réduit et Red_1 sera oxydé.

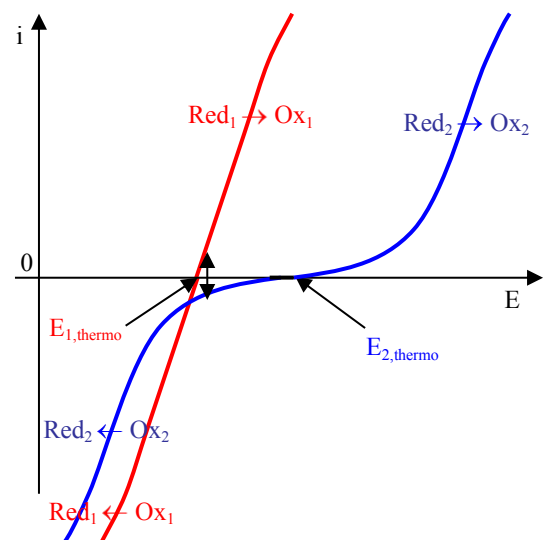
L'utilisation des courbes intensité-potential montre que le point de fonctionnement du système permettant $E_A = E_c$ et $i_a = -i_c$ est tel que les intensités anodiques et cathodiques sont importantes, la vitesse de la transformation sera grande.

Remarque : Ce cas de figure correspond à la cémentation des ions cuivrique par Zn.

$E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$: la thermodynamique prévoit que Ox_2 sera réduit et Red_1 sera oxydé.

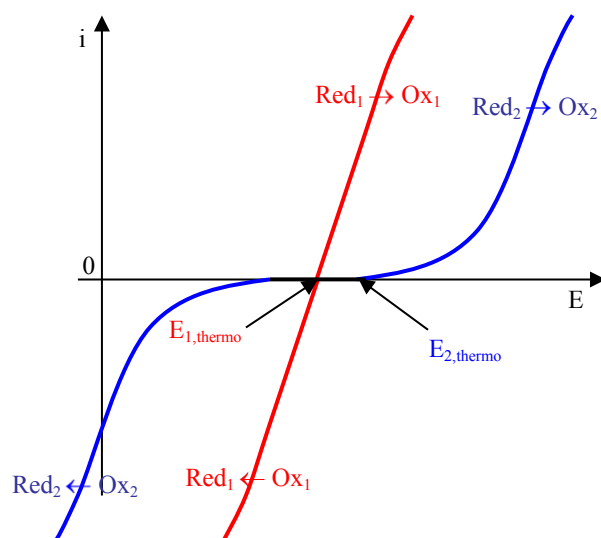
L'utilisation des courbes intensité-potential montre que le point de fonctionnement du système permettant $E_A = E_c$ et $i_a = -i_c$ est tel que les intensités anodiques et cathodiques sont très faibles, la vitesse de la transformation sera très petite.

La transformation est thermodynamiquement possible mais cinétiquement lente.



$E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$: la thermodynamique prévoit que Ox_2 sera réduit et Red_1 sera oxydé.

L'utilisation des courbes intensité-potential montre que le point de fonctionnement du système permettant $E_A = E_c$ et $i_a = -i_c$ est tel que les intensités anodiques et cathodiques sont nulles, la vitesse de la transformation sera nulle.



La transformation est thermodynamiquement possible mais cinétiquement bloquée.

L'utilisation des courbes intensité-potentiel renseigne sur la cinétique de la transformation.

4. Applications

Si les courbes intensité-potentiel sont fournies dans l'énoncé, il suffit de les utiliser.

Si l'énoncé donne des surtensions sans préciser les valeurs de l'intensité celles-ci correspondent aux surtensions à vide, c'est à dire aux valeurs à rajouter (ou à soustraire) au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst pour observer $i \neq 0$.

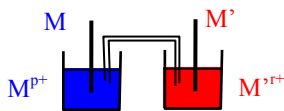
Si le potentiel thermodynamique n'est pas calculable car l'un des partenaires du couple est absent, on convient d'assimiler le potentiel thermodynamique au potentiel standard du couple à considérer. Si le couple considéré met aussi en jeu un échange de proton et que le pH de la solution est donné, on convient d'assimiler le potentiel thermodynamique au potentiel standard apparent.

Définition: Pour une demi-équation rédox $Ox + mH^+ + ne^- = Red$, le potentiel standard apparent est $E^0 - \frac{0,06 \times m}{n} pH$.

Parfois seul un raisonnement très qualitatif est attendu. Dans ces conditions, l'allure et la position relative des courbes suffisent pour répondre à la question posée.

4.1. Piles et accumulateurs

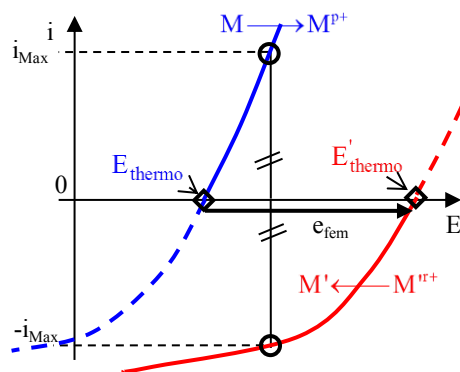
Une pile (ou un accumulateur qui débite) est un système siège d'une transformation spontanée.



Etudions, le fonctionnement d'une pile constituée :

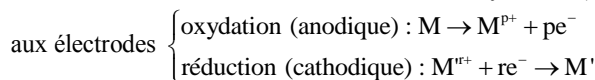
- d'une lame métallique M plongeant dans une solution de M^{p+} ;
- d'une lame métallique M' plongeant dans une solution de M'^{r+} ;

On suppose les deux systèmes rapides et M métal plus réducteur que M'. Les courbes $i = f(E)$ ont alors l'allure ci-contre.

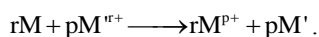


- si on branche aux bornes de la pile un voltmètre (de grande impédance), l'intensité i débitée par la pile est quasiment nulle. Dans ces conditions, on a $i = i_a = -i_c = 0$. L'abscisse des points représentatifs du système (repérés par \diamond) correspond au potentiel de Nernst des deux couples mis en jeu. La force électromotrice de la pile se lit directement sur le graphe entre ces points. La lame métallique M' se trouve, bien sûr, au pôle positif de la pile.

- si les deux lames sont en court-circuit, elles prennent le même potentiel. La pile débite une intensité I dans le circuit extérieur : $i = i_a = -i_c \neq 0$. On trouve alors l'intensité maximale i_{Max} que peut débiter la pile. Les points représentatifs du systèmes (repérés par \circ) permettent de retrouver les réactions



La transformation chimique spontanée qui intervient dans la pile est donc modélisée par l'équation de réaction :

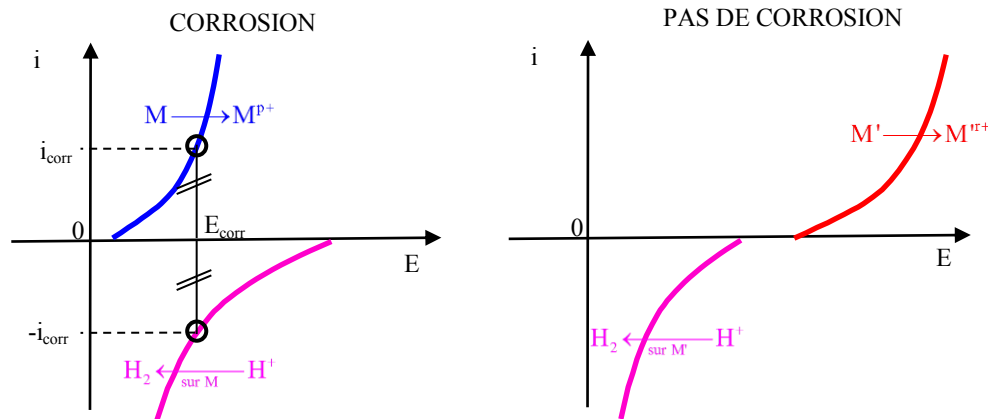


4.2. Corrosion des métaux

Le chapitre 14 est consacré à l'étude de la corrosion.

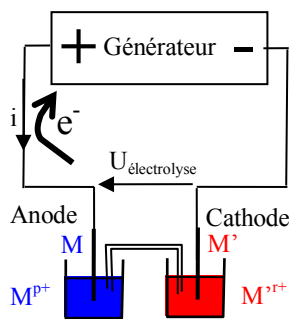
L'oxydation d'un métal par H^+ s'interprète simplement. On regarde si la courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation du métal et celle relative à la réduction de H^+ sur ce métal conduisent à une intensité d'oxydation (appelée ici intensité de corrosion i_{corr}) quasi-nulle ou pas. Le potentiel mixte pris par le système est appelé potentiel de corrosion E_{corr} .

Sur la figure ci-dessous, le métal M est corrodé alors que M' ne l'est pas.



4.3. Electrolyse

4.3.1. Présentation

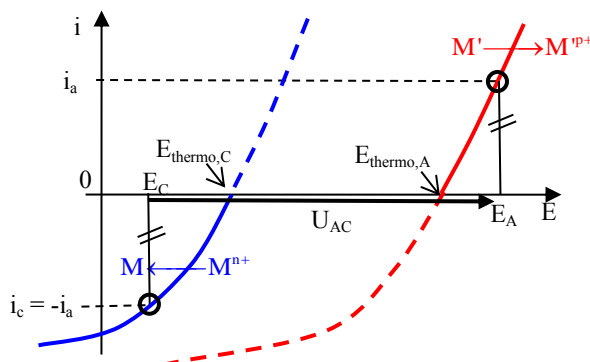


Un générateur extérieur impose le sens de passage du courant dans le système.

Les électrons arrivent au pôle positif du générateur qui impose le sens de circulation du courant.

L'intensité qui parcourt le circuit i est telle que $i = i_a = -i_c$.

Les électrons { arrivent au conducteur électronique de droite \Rightarrow réduction \Rightarrow cathode
sortent du conducteur électronique de gauche \Rightarrow oxydation \Rightarrow anode



L'électrolyse peut être effectuée :

- à intensité imposée : on fixe $i = i_a$, alors $i_c = -i_a$; on en déduit $U_{AC} = E_A - E_C$;

- à différence de potentiel imposée : on doit avoir $i_a = -i_c$; on recherche le long de l'axe des abscisses où placer $U_{AC} = E_A - E_C$ pour avoir $i_a = -i_c$.

Bien souvent, il faut tenir compte, au niveau de l'électrolyseur d'une chute ohmique liée à la résistance R de l'ensemble du circuit.

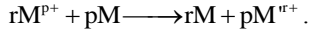
La différence de potentiel à appliquer aux bornes de l'électrolyseur se met sous la forme :

$$U_{\text{électrolyse}} = \underbrace{(E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})}_{\substack{\text{aspect thermodynamique : lois de Nernst} \\ = E_A - E_C \text{ (déterminés à partir des courbes in tensité-potentiel)}}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)}_{\text{aspect cinétique : surtension}} + \underbrace{Ri}_{\text{chute ohmique}}$$

Les points représentatifs du systèmes (repérés par \bigcirc) permettent de retrouver les réactions aux électrodes

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{oxydation (anodique)} : M' \rightarrow M'^{r+} + r e^- \\ \text{réduction (cathodique)} : M^{p+} + p e^- \rightarrow M \end{array} \right.$$

La transformation chimique qui intervient lors de l'électrolyse est donc modélisée par l'équation de réaction :



4.3.2. L'électrolyse est une transformation forcée

Notons n, le nombre électrons mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction (n = rp).

Pour la transformation chimique se déroulant dans l'électrolyseur, l'expression de l'enthalpie libre de réaction met en jeu les potentiels de Nernst ($E_{\text{thermo,C}}$ et $E_{\text{thermo,A}}$) et vaut (cf chapitre 11) :

$$\Delta_r G = r \times \underbrace{\Delta_{1/2} G(M^{p+} + p e^- \rightarrow M)}_{-pF E_{\text{thermo,C}}} - p \times \underbrace{\Delta_{1/2} G(M'^{r+} + r e^- \rightarrow M')}_{-rF E_{\text{thermo,A}}} \quad \text{soit}$$

$$\Delta_r G = r \times p \times F (-E_{\text{thermo,C}} + E_{\text{thermo,A}}) = nF (E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}) > 0 .$$

Rappel : pour la transformation Ox + ne- = Red, écrite dans le sens de la réduction, $\Delta_{1/2} G = - n F E_{\text{thermo}}$.

Or, à température et pression constantes, la différentielle de l'enthalpie libre du système vaut :

$$dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = nF (E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}) d\xi .$$

Cette transformation chimique résulte du passage d'un courant dans les électrodes.

Si une intensité i traverse l'électrolyseur pendant un intervalle de temps dt, la variation de l'avancement de la réaction dξ sera tel que : dq = idt = nFdξ .

Pendant dt, le travail électrique effectivement mis en jeu vaut $\delta W^* = U_{\text{électrolyse}} idt$, soit encore : $\delta W^* = U_{\text{électrolyse}} nF d\xi$.

D'après le Second Principe de la thermodynamique, $dG_{T,P} \leq \delta W^*$.

On obtient, ici, $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = nF (E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}) d\xi \leq \delta W^* = nF U_{\text{électrolyse}} d\xi$ et on en déduit :

$$U_{\text{électrolyse}} \geq E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}} .$$

$$\text{L'électrolyse est une transformation forcée : } U_{\text{électrolyse}} \geq E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}$$

Remarque : dans le cas d'une pile on aurait $dG_{T,P} \leq \delta W^* \leq 0$.

4.3.3. Rendement en potentiel d'un électrolyseur

On peut aussi définir un rendement faradique comme le rapport de l'intensité du courant nécessaire à la transformation pendant une durée donnée à l'intensité du courant qui parcourt effectivement les électrodes.

Si on tenait compte du seul critère thermodynamique, pour un avancement ξ de la réaction, il faudrait fournir à l'électrolyseur une énergie égale à $\xi \Delta_r G = nF \xi (E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})$. En fait, l'énergie à fournir vaut $W^* = nF \xi U_{\text{électrolyse}}$.

Le rendement énergétique de l'électrolyseur vaut :

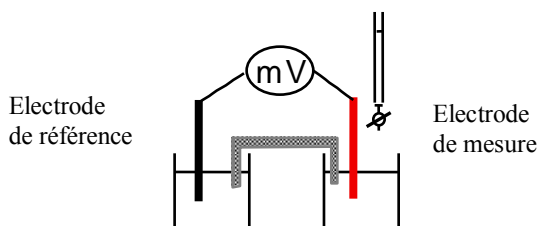
$$\frac{\text{énergie minimale à fournir pour effectuer la transformation}}{\text{énergie réellement fournie}} = \frac{\xi \Delta_r G}{W^*} = \frac{nF \xi (E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})}{nF \xi U_{\text{électrolyse}}} .$$

$$\Leftrightarrow \text{rendement énergétique} = \frac{E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}}}{U_{\text{électrolyse}}}$$

Remarque : dans les applications numériques, on n'oubliera pas de tenir compte, dans $U_{\text{électrolyse}}$ de la chute ohmique dans l'électrolyseur.

4.4. Dosage potentiométrique

Un dosage potentiométrique consiste en la mesure d'une différence de potentiel « à intensité nulle » entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence.



La courbe intensité potentielle d'une électrode de référence doit être la plus verticale possible. Dans la pratique, l'intensité n'est jamais nulle dans un voltmètre ; il faut que la polarisation de l'électrode de référence soit négligeable afin d'avoir un potentiel fixe. La plupart du temps on utilise une électrode au calomel saturé (E.C.S) avec un pont salin.

Par ailleurs, afin que le potentiel de l'électrode de mesure corresponde à son potentiel de Nernst, il faut également que l'électrode de mesure soit un système rapide.

Le choix de l'électrode de mesure dépend... de ce qu'on cherche à mesurer !

On cherche à mesurer...	On utilise...
- un pH	- une électrode de verre
- la concentration en ion Ag^+	- une électrode d'argent
- le potentiel lors d'un dosage rédox	- une électrode de platine

EXERCICES

On donne à 298 K et pH = 0 : $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$; à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$;

$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Tous les potentiels donnés sur les graphes se rapportent à l'ESH.

Par contre, on considère qu'un dégagement gazeux se produit à une électrode lorsque la pression partielle du gaz vaut P^0 .

Tester ses connaissances

1. Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potential pour :

1. une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$).

2. une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$).

2. 1. Tracer l'allure de la courbe intensité-potential pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de pH = 5,0.

La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut, dans ces conditions, 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau 0,20 V.

2. Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra 0,10 V de surtension pour la réduction de O_2) ?

3. Tracer l'allure des courbes intensité potential pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants :

1. Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.

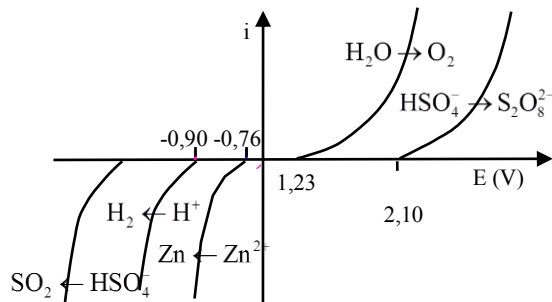
2. Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (avec dégagement de $\text{NO}(\text{g})$) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.

3. Le plomb n'est pas oxydé par une solution d'acide chlorhydrique alors que $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$.

4. L'aluminium très pur n'est pas attaqué par les solutions acides (de pH inférieur à 3). Si on touche la plaque d'aluminium avec un fil de platine, on observe un important dégagement gazeux sur le fil de platine.

Interpréter ces résultats expérimentaux.

5. Le zinc est obtenu, en grande partie, par électrolyse d'une solution acide de sulfate de zinc. Les courbes intensité-potentiel mises en jeu lors du processus sont données ci-dessous.



(NB : l'échelle horizontale n'est, volontairement, pas respectée).

1. Qu'obtient-on par électrolyse de la solution de sulfate de zinc ?
2. Quelle est la différence de potentiel minimale à appliquer ?
3. La solution à électrolyser contient, comme impureté un cation métallique susceptible d'être réduit en métal.
 - a. Est-ce gênant si le métal en question est plus réducteur que le zinc ?
 - b. Est-ce gênant si le métal en question est moins réducteur que le zinc ?

Savoir appliquer le cours

1. Le système Ag^+/Ag est rapide. On donne $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}$. Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes intensité-potentiel suivantes (on ne tiendra pas compte des couples de l'eau) :

1. une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
2. une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.
3. une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 10$) qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
4. une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 10$) qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. On opère à $\text{pH} = 0$.

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fait qu'une solution aqueuse d'ions permanganate se dégrade très lentement. Le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est lent avec des surtensions (en valeur absolue) d'environ $0,15 \text{ V}$ en oxydation et en réduction) ; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$.

2. Pourquoi le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ à $\text{pH} = 0$ n'est-il pas égal à $1,51 \text{ V}$? Doit-on s'attendre à une valeur plus petite ou plus grande que $1,51 \text{ V}$?

3. On considère une pile constituée :

- d'une électrode de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

(les systèmes sont rapides ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$).

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.
2. Repérer sur la courbe la fem de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{Max} qui peut être débitée.
3. La pile a débité la moitié de sa charge. Par rapport à la question 2, quelle grandeur a le plus varié : la fem ou i_{Max} ?

4. On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On précise que les ions sulfate et hydrogénosulfate n'interviennent pas. On applique une différence de potentiel supérieur à $2,0 \text{ V}$ afin d'observer un dégagement gazeux notoire sur les électrodes. L'intensité qui traverse l'électrolyseur vaut alors $1,0 \text{ A}$. On négligera la chute ohmique.

1. Faire un schéma du montage. A quelle électrode obtient-on le dioxygène ?
2. Pourquoi n'observe-t-on pas de dégagement gazeux dès que la différence de potentiel est supérieure à $1,23 \text{ V}$?
3. Quelle quantité de matière de dihydrogène et de dioxygène produit-on par unité de temps ?
4. Quel est le rendement énergétique (en tension) de l'électrolyseur ?

5.

1. Deux lames de cuivre trempent dans une solution de sulfate de cuivre et sont reliées aux bornes d'un générateur.

Expliquer ce que l'on va observer ?

Quelle différence de potentiel minimale doit-on appliquer ?

2. On souhaite réaliser une purification électrochimique du cuivre. On considère comme exemple une lame de cuivre contenant deux impuretés métalliques solides. L'un des métaux (Fe par exemple) est plus réducteur que le cuivre, l'autre (Ag par exemple) est moins réducteur. La solution utilisée est une solution de sulfate de cuivre initialement sans impureté. Expliquer comment (et pourquoi) l'on peut obtenir du cuivre pur.

1. Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Enoncé (d'après Mines-Ponts)

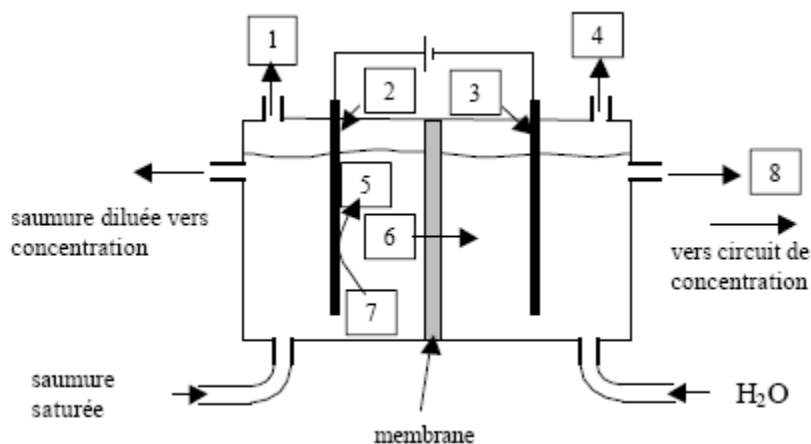
Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium préalablement traitée afin d'éliminer les ions indésirables.

On donne à 25°C et à $\text{pH} = 0$: $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$; $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,39 \text{ V}$; $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$; $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ V}$

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

2. Procédé à cellules à membranes

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



Les anodes sont en titane ; les cathodes en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes cationiques (perméables aux cations) très peu conductrices.

a. Dans ces conditions, l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl permet l'obtention de dichlore et de dihydrogène. Comment expliquer ce résultat ? Tracer les courbes intensité-potentiel en prenant comme surtension (en valeur absolue) environ $1,4 \text{ V}$ pour l'oxydation de H_2O ; $0,1 \text{ V}$ pour l'oxydation de Cl^- et $0,4 \text{ V}$ pour la réduction de H^+ .

Préciser les réactions aux électrodes et la réaction associée à l'électrolyse du chlorure de sodium.

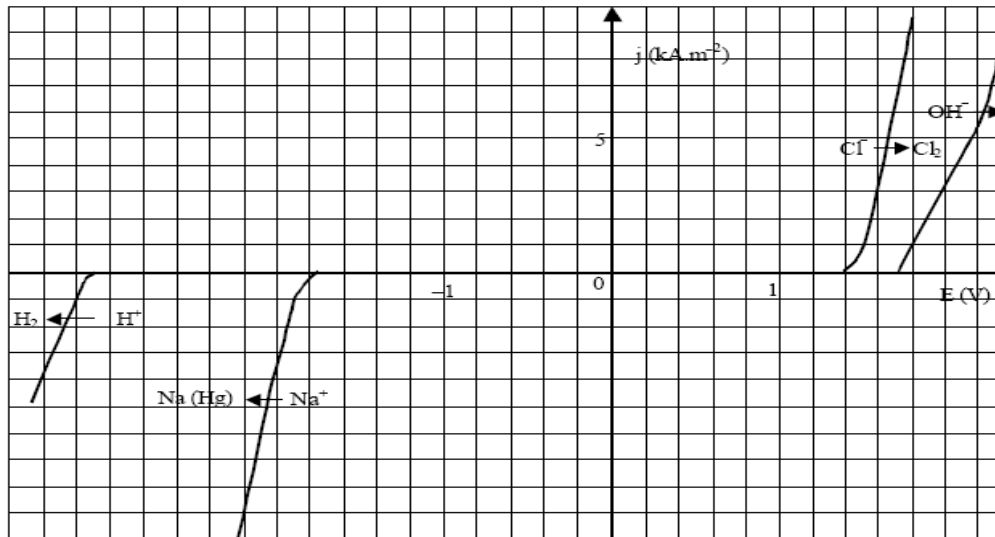
b. A l'aide des courbes intensité-potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe.

c. Aux bornes de l'électrolyseur, la tension est de 3,45 V. Estimer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore ($\text{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$).

3. Procédé à cellule à cathode de mercure

La cathode est, cette fois, constituée d'un lit de mercure situé sur un plan incliné au fond de la cellule. Le sodium forme avec le mercure un amalgame (Na(Hg)) qui est extrait de la cellule d'électrolyse pour être décomposé dans un réacteur annexe.

Du fait de la présence de la cathode au mercure, on obtient les courbes densité de courant-potentiel suivantes :



a. Préciser la différence de potentiel minimale pour réaliser cette électrolyse. 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 ?

b. Sachant que la tension appliquée est de 4 V, quelle est la densité du courant qui circule dans le circuit (on suppose qu'anode et cathode ont la même surface) ?

c. Calculer, dans ces conditions, la masse de sodium amalgamé en 1 heure par une nappe de mercure de 25 m^2 ($\text{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$).

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

Ecrire l'équation de réaction modélisant cette transformation. Justifier à l'aide de courbes intensité potentiel que l'amalgame puisse se décomposer dans ces conditions.

Résolution méthodique

1.

On ne précise pas les concentrations. Pour une analyse qualitative, on assimile le potentiel thermodynamique au potentiel standard du couple ou au potentiel standard apparent quand H^+ intervient on peut prendre les activités de chacune des espèces égales à l'unité, excepté pour H^+ qui intervient dans les couples de l'eau.

Comparons les potentiels thermodynamiques de chacun des couples.

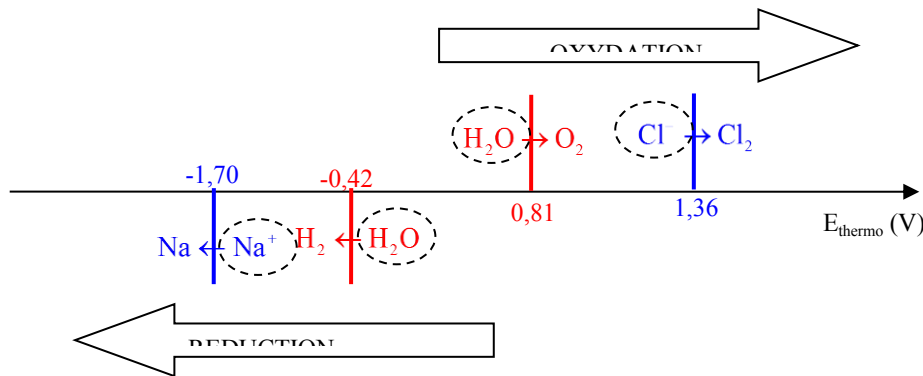
Pour Cl_2/Cl^- et Na^+/Na on prend $E_{\text{thermo}} = E^0$ et, pour les couples de l'eau :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} : E_{\text{thermo}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{4} \log \left([\text{H}^+]^4 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) \right) = 1,23 - 0,06\text{pH} \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) : E_{\text{thermo}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right)} \right) = 0 - 0,06\text{pH} \end{array} \right.$$

soit, à $\text{pH} = 7,0$,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O} : E_{\text{thermo}} = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ V} \\ \text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) : E_{\text{thermo}} = 0 - 0,06 \times 7 = -0,42 \text{ V} \end{array} \right.$$

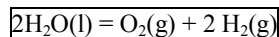
L'électrolyse est une réaction forcée. On cherche sur le diagramme l'espèce la plus facile à oxyder et la plus facile à réduire. Les espèces présentes en quantité significatives sont entourées.



L'espèce la plus facile à oxyder est le réducteur qui a le potentiel thermodynamique le plus petit : ici, il s'agit d' H_2O (réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

L'espèce la plus facile à réduire est l'oxydant qui a le potentiel thermodynamique le plus grand : ici, il s'agit d' H_2O (oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$).

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium revient à l'électrolyse de l'eau :



2.a.

En tenant compte des critères cinétiques, il faut se placer à un potentiel supérieur au potentiel de Nernst pour provoquer l'oxydation et à un potentiel inférieur au potentiel de Nernst pour la réduction.

On trace le graphe en tenant compte des surtensions :

Au pôle (-) on a la cathode (3) ; le gaz qui se dégage dans ce compartiment est du dihydrogène (4). La réaction forme des HO^- ; un circuit extérieur permet d'extraire la solution d'hydroxyde de sodium (8).

Seuls les cations Na^+ (6) peuvent traverser la membrane afin d'assurer l'électroneutralité de chacun des compartiments.

c.

L'énergie électrique à fournir à l'électrolyseur vaut $W = QU$. Q étant la charge électrique (en Coulomb) mise en jeu lors de l'électrolyse sous la différence de potentiel U . Pour connaître Q , il faut avant tout déterminer les quantités de matières mises en jeu.

Une tonne de dichlore représente $\frac{1000}{2 \times 35,5 \cdot 10^{-3}} \approx 14,1 \cdot 10^3$ moles .

Puisque 2 moles d'électrons sont mises en jeu pour obtenir 1 mole de dichlore, l'électrolyse nécessite $2 \times 14,1 \cdot 10^3 = 28,2 \cdot 10^3$ moles d'électrons soit $28,2 \cdot 10^3$ F.

Il faut convertir la charge d'une mole d'électron (1 Faraday) en Coulomb. On trouve ainsi $Q = 96500 \times 28,2 \cdot 10^3 \approx 2,72 \cdot 10^9 \text{ C}$.
 La tension d'électrolyse étant $U = 3,45 \text{ V}$, on trouve $W = 3,45 \times 2,72 \cdot 10^9 \approx 9,4 \cdot 10^9 \text{ J}$: A.N. $W = 9,4 \cdot 10^9 \text{ J}$.

Attention aux unités dans le calcul des charges électriques : l'unité du système international est le Coulomb alors que la charge correspondant à 1 mole d'électrons est le Faraday.

3.a. Sur le schéma, on peut voir que : l'oxydation de Cl^- est possible au dessus de $1,4 \text{ V}$ et la réduction de Na^+ en dessous de $-1,8 \text{ V}$. La différence de potentiel minimale pour effectuer l'électrolyse est donc $1,4 - (-1,8) = 3,2 \text{ V}$.

Dans le domaine de densités de courant proposé on a $\begin{cases} \text{oxydation de } \text{Cl}^- : 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \\ \text{réduction de } \text{Na}^+ : \text{Na}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\text{Hg}} \text{Na}(\text{Hg}) \end{cases}$
 soit, en présence de Hg : $2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na}(\text{Hg}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

b. On doit chercher sur le graphe deux points (l'un sur la branche d'oxydation de Cl^- et l'autre sur la courbe de réduction de Na^+) tels que leurs ordonnées soient opposées et la différence des abscisses corresponde à 4V . Le premier a pour coordonnées $\begin{pmatrix} 1,8 \\ 9 \end{pmatrix}$ le second $\begin{pmatrix} -2,2 \\ -9 \end{pmatrix}$.

La densité de courant j qui circule dans l'électrolyseur vaut donc environ $9 \cdot 10^3 \text{ A.m}^{-2}$.
 c.

La réduction d'une mole d'ion Na^+ nécessite 1 mole d'électron puisqu'elle s'écrit $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$. Il faut donc 1 Faraday par mole de Na.

L'intensité dans le circuit vaut $i = j \cdot S = 9 \cdot 10^3 \times 25 = 2,25 \cdot 10^5 \text{ A}$

En 3600 s , la charge électrique mise en jeu vaut $Q = i \cdot t = 2,25 \cdot 10^5 \times 3600 = 8,1 \cdot 10^8 \text{ C}$.

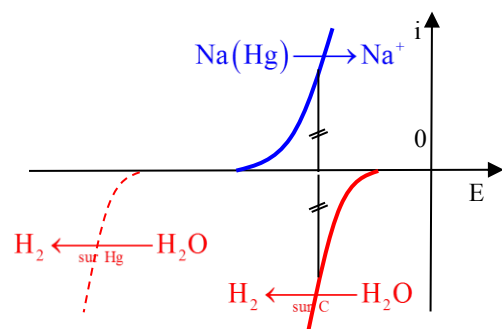
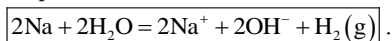
Ainsi, $\frac{8,1 \cdot 10^8}{96500} \approx 8394$ moles d'électrons sont échangés, ce qui conduit à 8394 moles de sodium soit environ à 193 kg de sodium dans l'amalgame.

d. La surtension pour le dégagement de dihydrogène sur le carbone est faible. La courbe intensité potentiel relative à cette réduction apparaît, sur le graphe, à droite de celle relative à l'oxydation du sodium.

Une réaction spontanée est donc possible. Elle conduit à la décomposition de l'amalgame.

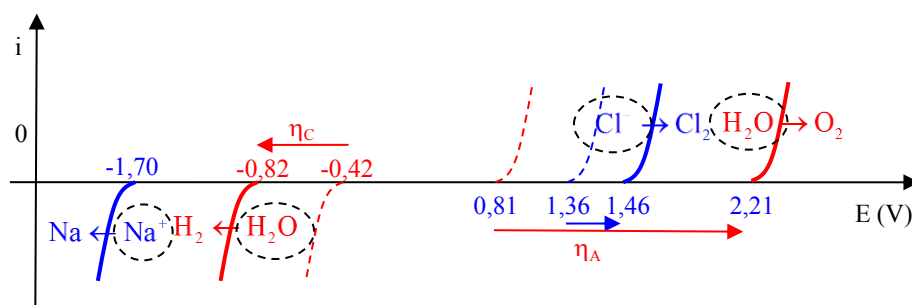
On n'utilise pas une solution acide dans le décomposeur mais de l'eau pure : le milieu devient basique puisque la réduction de l'eau s'écrit : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$.

La décomposition de l'amalgame est modélisée par l'équation de réaction :



Cette réaction est la même que la réaction du sodium sur l'eau !

La présence de mercure à la cathode dans le procédé d'électrolyse permet d'éviter cette décomposition mais... au prix d'une toxicité important du procédé.

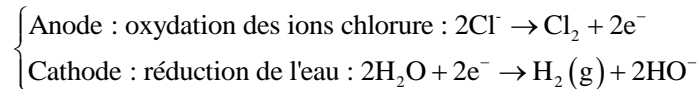


On peut tout de même tracer l'allure du graphe même si on ne vous donne pas les valeurs des surtensions.

Pour rendre compte des résultats expérimentaux, on applique des surtensions pour l'oxydation et pour la réduction de telles sortes, ici, :

- que l'espèce la plus facile à réduire soit H_2O (c'était déjà elle d'un point de vue thermodynamique) ;
- que l'espèce la plus facile à oxyder soit Cl^- (ce qui nous oblige à envisager une forte surtension pour le dégagement de O_2).

Dans ces conditions l'espèce la plus facile à oxyder est Cl^- alors que la plus facile à réduire est H_2O . On observe les transformations suivantes aux électrodes :



L'eau étant, initialement neutre, des ions HO^- sont produit lors de la réduction de l'eau ; le compartiment cathodique devient basique.

La réaction globale d'électrolyse s'écrit : $2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2(g) + Cl_2 + 2HO^-$.

La membrane, imperméable aux ions HO^- , empêche un contact entre ces ions et le dichlore produit à l'anode et évite ainsi la dismutation du dichlore (cf exercice 1 « Savoir résoudre » du chapitre 12).

b.

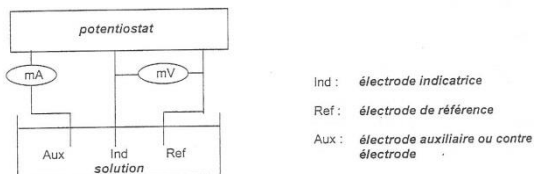
Puisqu'on dispose des courbes $i = f(E)$, inutile de « risquer » de se tromper entre anode, cathode... Le pôle (+) du générateur est à un potentiel... supérieur au pôle (-) ! Il suffit donc de lire sur les courbes à un potentiel le plus grand ce qui se passe au pôle (+) et au potentiel le plus petit ce qui se passe au pôle (-).

Le pôle (+) du générateur est relié au compartiment de gauche de la cellule.

(2) est l'anode ; il s'y produit l'oxydation des ions chlorure (7) et on obtient du dichlore aqueux (5) qui se dégage de la cellule sous forme de $Cl_2(g)$ (1).

1. A propos des courbes intensité-potentiel (CCP)

Le montage expérimental permettant d'établir les courbes intensité-potentiel comporte en général trois électrodes dont une électrode indicatrice inattaquable (appelée également électrode de travail), d'aire suffisamment petite pour que les quantités d'espèces consommées soient négligeables, plongée dans une solution contenant un couple Ox/Red, de potentiel standard $E_{Ox/Red}^0$, représenté par le processus électrochimique (1) $Ox + n e^- = Red$. Le schéma d'un tel montage à trois électrodes (comprenant un potentiostat, un milliampèremètre (noté mA), un millivoltmètre (noté mV)) est le suivant :



1.a. Pourquoi ne doit-il pas passer de courant au travers de l'électrode de référence ? Indiquer les branches où l'intensité du courant est nulle ou quasi nulle. Préciser la nature du métal constituant l'électrode indicatrice inattaquable.

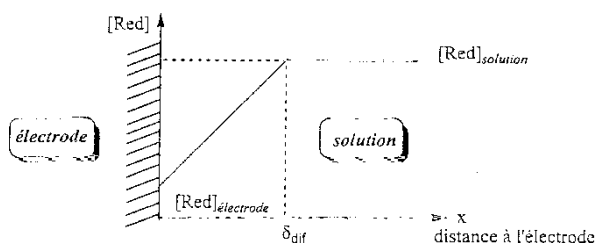
b. Qu'appelle-t-on un système rapide ? un système lent ?

Donner l'allure des courbes $i = f(E)$ correspondantes en rappelant la convention habituellement choisie pour le signe de l'intensité du courant qui traverse.

Indiquer clairement la réaction se produisant à l'électrode indicatrice ayant lieu pour chaque portion de courbes.

c. Qu'observe-t-on en imposant à l'électrode indicatrice des potentiels positifs très élevés et négatifs très faibles en absence d'espèces autres que le solvant ?

On se propose d'étudier dans cette question la relation existant entre l'intensité i et la concentration en réducteur $[\text{Red}]$, introduit seul en solution, et appartenant au système électrochimique (1) considéré comme rapide. On applique à l'électrode indicatrice un potentiel supérieur au potentiel standard $E_{\text{Ox/Red}}^0$. Il s'établit alors un flux de matière, J_{Red} , qui s'accompagne d'un courant d'intensité i proportionnel à ce flux. On adopte en première approximation un profil de concentration linéaire dans une couche de solution, dite couche de diffusion, d'épaisseur δ_{dif} (voir figure suivante). On note $[\text{Red}]_{\text{solution}}$ et $[\text{Red}]_{\text{électrode}}$ les concentrations en réducteur, respectivement en solution et à proximité immédiate de la surface de l'électrode. On supposera dans cette question que la couche de diffusion est de très faible épaisseur et indépendante du temps (solution agitée ou électrode tournante).



Dans ces conditions et pour le système électrochimique (1), la relation entre l'intensité i et le flux J_{Red} est, en notant A l'aire de l'électrode indicatrice, : $i = -n.F.A.J_{\text{Red}}$.

2.a. En appliquant la première loi de Fick, $\vec{J} = -D_{\text{Red}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}([\text{Red}])$, donner l'expression de l'intensité i en fonction de $[\text{Red}]_{\text{solution}}$ et $[\text{Red}]_{\text{électrode}}$, D_{Red} le coefficient de diffusion de l'espèce Red, A et δ_{dif} .

b. Lorsque le potentiel auquel est porté l'électrode indicatrice est nettement supérieur au potentiel thermodynamique du couple Ox/Red, l'intensité tend vers une valeur limite, noté i_{lim} , ce qui se traduit par l'existence d'un palier sur la courbe intensité-potentiel.

Quelle est alors la valeur de la concentration à proximité immédiate de la surface de l'électrode, $[\text{Red}]_{\text{électrode}}$?

En déduire l'expression de i_{lim} .

2. Etude du titrage des ions Sn(II) par I₂ (Centrale Supélec)

On donne les potentiels redox standard en V à 25°C :

	H ⁺ /H ₂ (g)	Sn ⁴⁺ /Sn(s)	I ₂ (aq)/I ⁻	O ₂ (g)/H ₂ O
E ⁰ (V)	0	0,15	0,62	1,23

Dans cette question, pour l'iode au nombre d'oxydation zéro, on ne tiendra compte que de l'espèce I₂ en solution aqueuse.

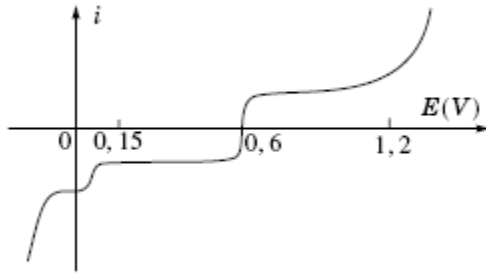
Les couples H⁺/H₂ et I₂/I⁻ sont des systèmes électrochimiques rapides sur une électrode de platine.

Les couples Sn⁴⁺/Sn²⁺ et O₂/H₂O sont des systèmes électrochimiques lents sur une électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

1. Étude de courbes intensité-potentiel

a. Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à pH = 0) contient comme espèces électroactives : H⁺, I⁻, I₂ et Sn⁴⁺ (en concentrations comparables), l'allure de la

courbe intensité-potentiel est donnée ci-dessous.



Interpréter l'allure de cette courbe. Identifier les réactions électrochimiques mises en jeu.

b. Donner l'allure de la courbe $i = f(E)$ lorsque la solution aqueuse (à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- (les concentrations des espèces Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- sont comparables).

c. Même question si la solution (à $\text{pH} = 0$) contient H^+ , Sn^{4+} et I^- : (les concentrations des espèces Sn^{4+} et I^- sont comparables).

2. Titration suivi par potentiométrie à courant nul

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode.

On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle.

Le pH de la solution est maintenu à 0.

Notations :

On note c_0 : la concentration en Sn^{2+} , V_0 : le volume de cette solution, c : la concentration de la solution de I_2 , V : le volume versé, V_{eq} : le volume versé à l'équivalence. On pose : $x = \frac{V}{V_{\text{eq}}}$.

a. Quelles électrodes doit-on utiliser pour suivre un tel dosage ?

b. Donner l'allure de la courbe représentant l'évolution du potentiel de l'électrode de mesure au cours du titrage en fonction de x . Calculer la valeur du potentiel pour $x = 0,5$.

c. Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après l'équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes $i = f(E)$ de la question 1.

3. Titration suivi par potentiométrie à courant imposé

Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode ; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

3. Préparation du manganèse par électrolyse (d'après e4a)

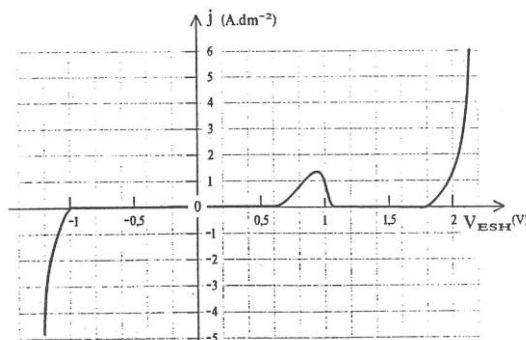
L'électrolyse d'une solution acide de sulfate de manganèse permet d'obtenir un métal très pur (99,9 % de manganèse).

On considère que les ions sulfate et les ions ammonium sont, dans cet exercice, indifférents aux échanges électroniques en solution aqueuse.

1. Comportement d'une électrode de plomb

La figure 1, ci-dessous, décrit la courbe j (densité surfacique de courant) en fonction de V_{ESH} (potentiel de l'électrode rapportée à l'ESH) pour une électrode de Pb plongeant dans une solution (notée solution A par la suite) de sulfate de manganèse acidifiée ($\text{pH} \approx 1$).

a. Etude de la partie anodique de la courbe.



Quand dit-on qu'un métal est passivé ?

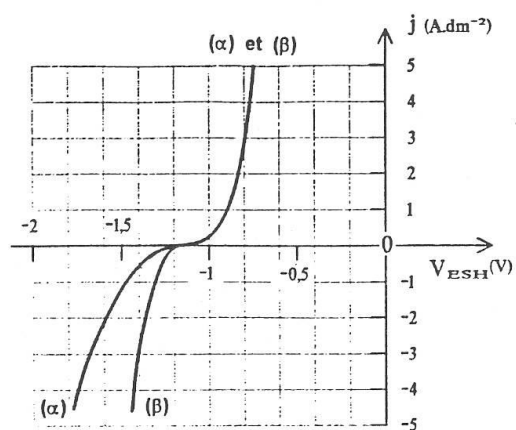
Quelle est la réaction qui passive l'électrode de plomb ?

Quelle est alors la réaction qui apparaît au delà de cette passivation ?

b. Quelle est la réaction qui intervient dans la partie cathodique de la courbe ?

2. Comportement d'une électrode de manganèse dans deux électrolytes différents.

La figure 2, ci-dessous, décrit la courbe j en fonction de V_{ESH} pour une électrode de Mn lors de deux études différentes (α) et (β).



a. L'étude (α) a été faite pour un électrolyte constitué par une solution de sulfate d'ammonium ($\text{pH} = 6$).

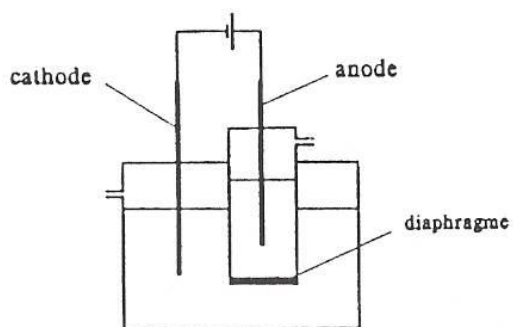
Déterminer les réactions intervenant dans les parties anodique et cathodique de la courbe (α).

b. L'électrolyte de l'étude (β) est une solution (notée solution B par la suite) de sulfate de manganèse ajustée à $\text{pH} = 6$ par une solution de sulfate d'ammonium.

Pourquoi trouve-t-on la même réaction dans la partie anodique que lors de l'étude (α) ? Déterminer la (les) réaction(s) intervenant dans la partie cathodique.

3. Description de l'électrolyseur

Les deux compartiments de l'électrolyseur sont séparés par un diaphragme comme le montre le schéma de la figure ci-dessous.



Anode : On assimile l'anode à une électrode en plomb. Elle plonge dans la solution A, solution de sulfate de manganèse acidifiée (pH ≈ 1).

Cathode : La cathode est en acier ; le manganèse qui s'y dépose est enlevé par martelage ; on peut donc considérer que cette électrode est en manganèse. Elle plonge dans la solution B, solution de sulfate de manganèse ajustée à pH = 6 par une solution de sulfate d'ammonium.

Industriellement, la densité de courant est de 3 A.dm⁻². La chute ohmique de tension aux bornes des électrodes est de 800 mV. On suppose qu'anode et cathode ont même surface.

- Ecrire la réaction de l'électrolyse qui conduit au manganèse.
- Evaluer la tension à appliquer aux bornes de la cellule. Donner la valeur des surtensions anodique et cathodique. (Les ions Mn²⁺ sont en concentration de 1,0 mol.L⁻¹ dans la solution B).
- Tout le courant qui traverse la cathode contribue-t-il à l'obtention de manganèse ? Vérifier sur les courbes que le rendement est de 5/6.
- La surface d'une électrode est de 2,0 m² et l'installation comporte 50 cellules identiques disposées en parallèle ; déterminer la production journalière de manganèse, exprimée en kg.
- Pourquoi est-il nécessaire d'éviter toute interruption de courant ?

On donne :

- la masse molaire de Mn : 55 g.mol⁻¹
- les potentiels standard à 298 K :

	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	Mn ²⁺ /Mn	Pb ²⁺ /Pb	PbO ₂ /Pb
E ⁰ (V)	0	1,23	-1,17	- 0,13	0,63

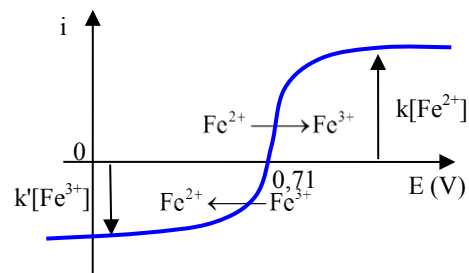
Tester ses connaissances

1. 1. Pour le couple Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺, la loi de Nernst donne

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$\text{Soit } E = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{0,01}{0,10} \right) = 0,71 \text{ V.}$$

Puisque l'oxydant et le réducteur sont des espèces en solution, on aura un palier de diffusion pour l'oxydation de Fe²⁺ et pour la réduction de Fe³⁺.



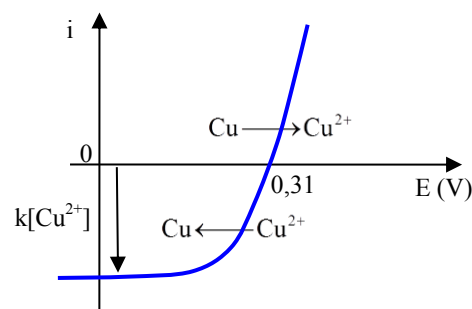
Remarque : si les constantes k et k' ont des valeurs voisines, la hauteur du palier de réduction devrait être 10 fois plus petite que celle du palier d'oxydation puisque l'oxydant (Fe³⁺) est 10 fois moins concentré que le réducteur (Fe²⁺).

2. Pour le couple Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu(s), la loi de Nernst

$$\text{donne } E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\text{Soit } E = 0,34 + 0,03 \log (0,10) = 0,31 \text{ V.}$$

Puisque Cu²⁺ est une espèce en solution, on aura un palier de diffusion pour la réduction de Cu²⁺. Par contre, aucun palier ne sera observé pour l'oxydation du cuivre métallique.



2. 1. Pour l'oxydation de l'eau, on tient compte du couple O_2/H_2O : $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$. La loi de Nernst

donne $E_{\text{thermo,Ox}} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)}{1} \right)$. A $\text{pH} = 5,0$ et lorsque $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$, on trouve

$E_{\text{thermo,Ox}} = 1,23 - 0,06 \times 5 = 0,93 \text{ V}$. En tenant compte d'une surtension de $0,50 \text{ V}$ pour l'oxydation de l'eau, on observe un dégagement de dioxygène à partir de $E_{\text{Ox}} = E_{\text{thermo,Ox}} + \eta_a = 0,93 + 0,50 = 1,43 \text{ V}$ (on a bien $+ 0,50 \text{ V}$ car il s'agit d'une oxydation).

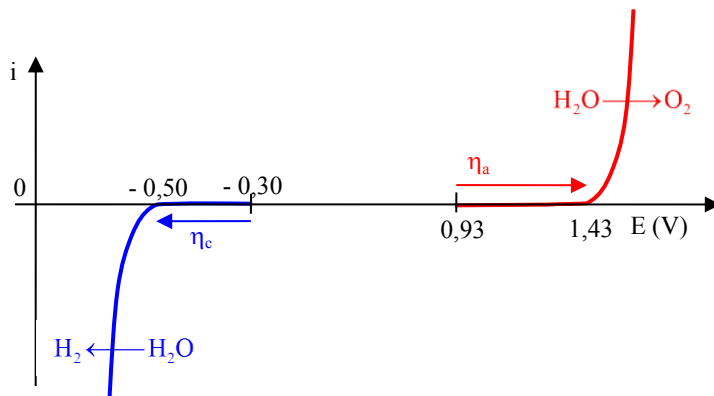
Puisque la solution est désaérée, on n'a pas à tenir compte de la réduction du dioxygène dissous.

Pour la réduction de l'eau, le couple qui intervient est, en milieu acide, H^+/H_2 : $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$. La loi de Nernst

donne $E_{\text{thermo,Red}} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)} \right)$. A $\text{pH} = 5,0$ et lorsque $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$, on trouve

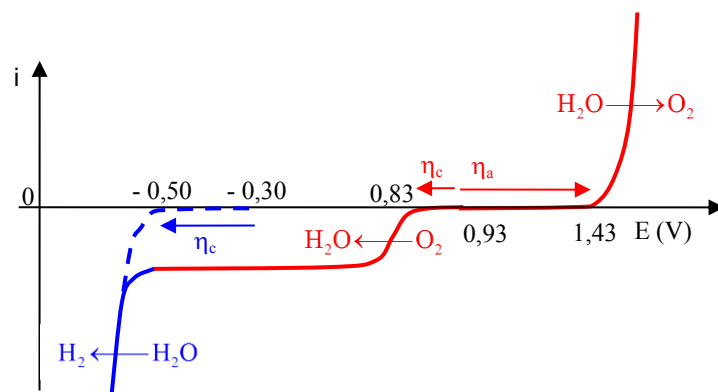
$E_{\text{thermo,Red}} = 0 - 0,06 \times 5 = -0,30 \text{ V}$. En tenant compte d'une surtension de $0,20 \text{ V}$ pour la réduction de l'eau, on observe un dégagement de dihydrogène pour un potentiel inférieur à $E_{\text{Red}} = E_{\text{thermo,Red}} + \eta_c = -0,30 - 0,20 = -0,50 \text{ V}$ (On a bien $- 0,20 \text{ V}$ car il s'agit d'une réduction).

On obtient alors :

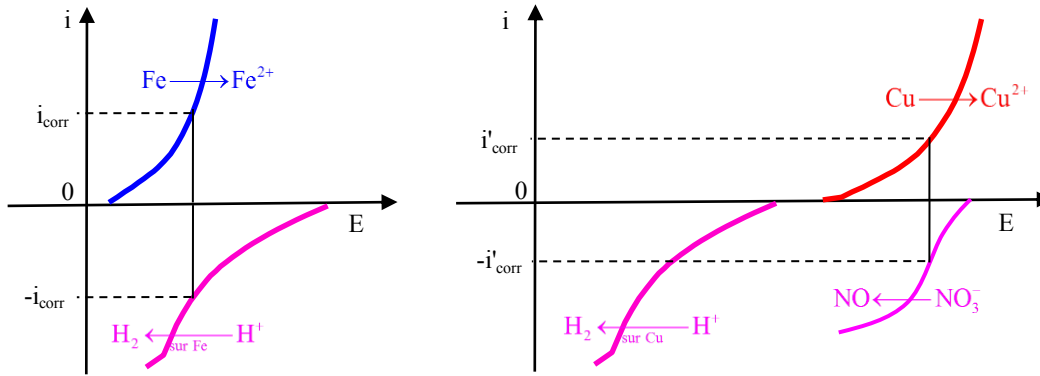


2. En présence de dioxygène, il faut tenir compte de la réduction de O_2 . Avec une surtension de $0,10 \text{ V}$ pour la réduction de O_2 , la réduction apparaît pour un potentiel inférieur à $0,93 - 0,10 = 0,83 \text{ V}$.

Celle-ci met en jeu une espèce en solution, on doit alors s'attendre à un palier de diffusion. Lorsqu'on atteint la courbe de réduction de H^+ , l'intensité peut, à nouveau fortement varier.



3.



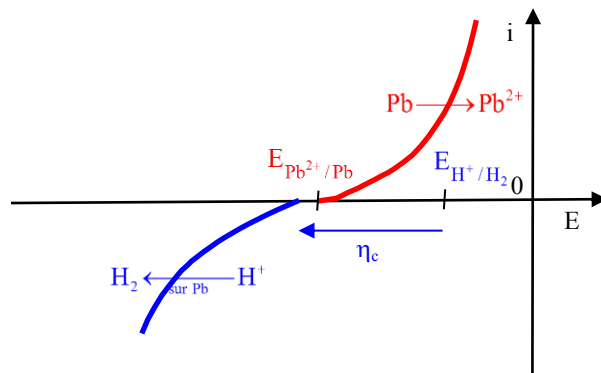
1. En présence d'un acide à anion non oxydant (comme HCl ou H₂SO₄), l'oxydant est H⁺. On doit rendre compte du fait que l'intensité d'oxydation (ou de corrosion ici) i_{corr} doit être importante pour le fer (figure de gauche) et quasi-nulle pour le cuivre (figure de droite).

2. En présence d'un acide à anion oxydant (comme HNO₃), l'oxydant le plus fort est l'ion nitrate (oxydant du couple $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$). Il en résulte une intensité de corrosion i'_{corr} du cuivre non négligeable (figure de droite).

Notons que ces résultats sont conformes aux prévisions thermodynamiques (cf diagrammes potentiel-pH du fer et du cuivre au chapitre 12).

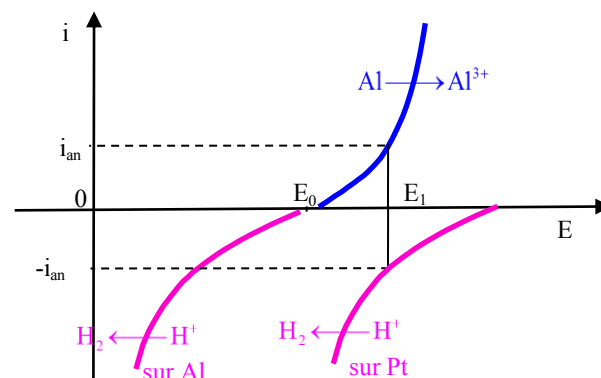
3. D'un point de vue thermodynamique, le plomb devrait être oxydé (dans les conditions standard) par une solution acide puisque $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$.

Aucune réaction n'est perceptible, on doit faire intervenir les aspects cinétiques de la réaction et faire intervenir des surtensions : soit pour l'oxydation de Pb, soit pour la réduction de H⁺ sur le plomb, soit les deux. En l'absence d'informations supplémentaires, on va attribuer le blocage cinétique au dégagement de dihydrogène sur la lame de plomb. On peut alors proposer des courbes intensité-potentiel ayant l'allure ci-contre.



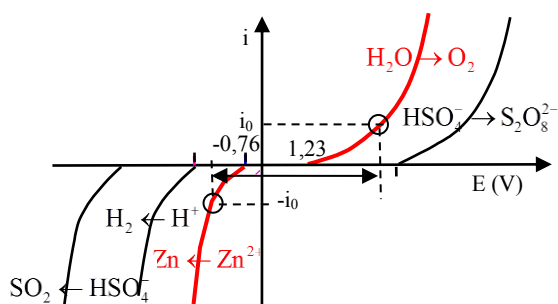
4. L'aluminium (très pur) n'est pas attaqué par les solutions acides. Ceci s'explique par le fait qu'il existe une importante surtension cathodique au contact de l'aluminium pour la réduction des ion H⁺. Une plaque d'aluminium plongée dans la solution prend un potentiel mixte E_0 (potentiel d'abandon) correspondant à une intensité globale nulle. Les intensités anodiques et cathodiques sont, elles aussi, quasiment nulles. On n'observe donc aucune réaction chimique.

Si on touche la plaque d'aluminium avec un fil de platine, on peut observer un important dégagement gazeux, preuve de la réduction effective des ions H⁺. L'électrode "complexe" (aluminium + platine réunis électriquement) a pris un potentiel à l'équilibre E_1 qui, ici encore, correspond à un courant global nul. Mais, cette fois, les intensités anodique (i_{an}) et cathodique ($i_{\text{cat}} = -i_{\text{an}}$) sont importantes : l'aluminium est oxydé et passe en solution et de l'hydrogène se dégage au contact du platine.



Remarque : l'aluminium impur peut être attaqué par les acides, les impuretés jouant le même rôle que le platine.

5. 1.



Lors de l'électrolyse de la solution de sulfate de zinc on obtient :

À l'anode : oxydation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

A la cathode : réduction des ions zinc(II) : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

Remarque : la courbe relative à la réduction de Zn^{2+} étant proche de celle relative à la réduction de H^+ ; il n'est pas exclu d'observer un dégagement de dihydrogène à la cathode.

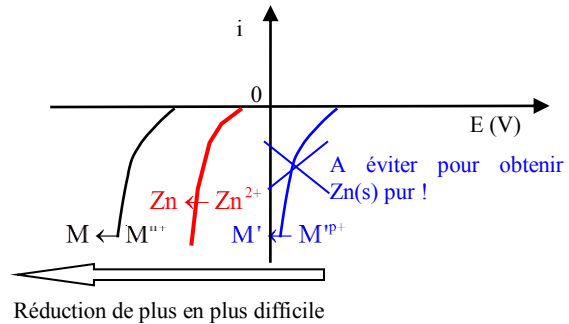
2. Au minimum, il faut appliquer une différence de potentiel égale, d'après le graphe à $1,23 - (-0,76) = 2,0 \text{ V}$.

3. Par électrolyse, un cation métallique M^{n+} est d'autant plus facile à réduire que le potentiel du couple M^{n+}/M est grand.

a. Les cations métalliques M^{n+} dont la branche de réduction (en noir) apparaît à gauche de celle du cation Zn^{2+} (en rouge) ne sont donc pas gênant. Si on contrôle la différence de potentiel aux bornes de la cellule d'électrolyse, ces cations M^{n+} ne seront pas réduits.

b. Par contre, si la branche de réduction de M^{p+} (en bleu) se trouve à droite de celle de Zn^{2+} , on ne pourra éviter la réduction du cation métallique M^{p+} et l'on ne pourra obtenir un dépôt de zinc pur.

Avant de procéder à l'étape d'électrolyse, il faut purifier la solution et éliminer tous les cations métalliques plus faciles à réduire que ceux que l'on souhaite traiter.



Savoir appliquer le cours

1. 1. Pour le couple $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$, la loi de Nernst donne $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log([\text{Ag}^+])$.

Le système est rapide, la courbe $i = f(E)$ coupe l'axe des abscisse avec une pente importante pour

$E = 0,80 + 0,06 \log(0,10) = 0,74 \text{ V}$ et présente un palier de diffusion pour la réduction de Ag^+ .

2. Si la concentration en Ag^+ est deux fois plus importante, le potentiel de Nernst augmente légèrement :

$E = 0,80 + 0,06 \log(0,20) \approx 0,76 \text{ V}$. La principale différence intervient au niveau du palier de diffusion ; l'intensité y est deux fois plus importante que précédemment. La courbe est représentée en pointillé sur le graphe.

3. En présence d'ions chlorure, le couple rédox s'écrit : $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$. On peut toujours écrire la loi de

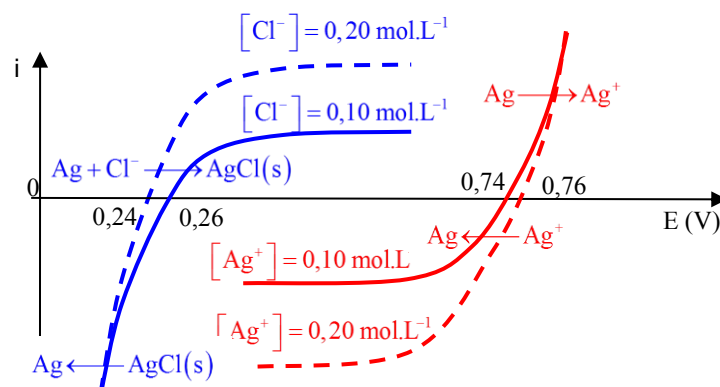
Nernst sous la forme $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}\right)$.

On obtient ici $E = 0,80 + 0,06 \log\left(\frac{10^{-10}}{0,1}\right) = 0,26 \text{ V}$. Cette fois, on observe un palier sur la courbe d'oxydation de Ag :

la réaction, dans le sens de l'oxydation, est limitée par la diffusion des ions chlorure.

4. Si la concentration en Cl^- est deux fois plus importante, le potentiel de Nernst diminue légèrement :

$E = 0,80 + 0,06 \log\left(\frac{10^{-10}}{0,2}\right) \approx 0,24 \text{ V}$. La principale différence intervient, là encore, au niveau du palier de diffusion ; l'intensité y est deux fois plus importante que précédemment. La courbe est représentée en pointillé sur le graphe.



2.

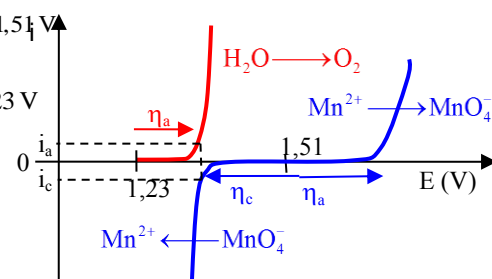
1.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$$

>

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$$

: d'un



point de vue thermodynamique, le permanganate devrait (dans les conditions standard) oxyder l'eau avec dégagement de dioxygène.

Cette réaction est très lente mais a effectivement lieu puisque l'on constate qu'une solution de permanganate se dégrade dans le temps. Pour rendre compte de ce résultat, on doit faire apparaître, sur les courbes intensité-potential, une très faible intensité i_a d'oxydation de l'eau (ou $i_c = -i_a$ de réduction de MnO_4^-).

On donne une surtension de l'ordre de 0,15 V pour la réduction de MnO_4^- , celle-ci apparaît donc vers 1,35 V. On doit alors évoquer une faible surtension pour l'oxydation de l'eau afin de traduire la stabilité cinétique des ions permanganate.

Remarque : la stabilité de nombreux autres oxydants dans l'eau comme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} , $\text{Cl}_2(\text{aq})$... s'explique également par la surtension pour le dégagement de dioxygène lors de l'oxydation de l'eau.

2. Pour le couple $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, la loi de Nernst s'écrit $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$.

A pH = 0 et lorsque $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ on devrait avoir $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$.

En fait, si on analyse les courbes intensité potential sur la figure ci-dessus, le potentiel pris par l'électrode de platine est un potentiel « mixte » qui fait intervenir d'une part l'oxydation de l'eau et d'autre par la réduction de MnO_4^- . Ce potentiel est plus petit que 1,51 V.

Remarque : l'existence de ce potentiel mixte (qui met en jeu l'oxydation de l'eau) explique pourquoi lorsque l'on effectue le dosage des ions ferreux par MnO_4^- ou Ce^{4+} , le potentiel de l'électrode de platine ne dépasse guère une valeur supérieure à 1,4 V après l'équivalence.

3.

1. Pour le couple $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{M}$,

$$E = E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{M}^{2+}])$$

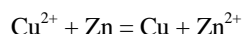
soit $\begin{cases} E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log(0,10) = -0,79 \text{ V} \\ E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 \log(0,10) = 0,31 \text{ V} \end{cases}$

On observe un palier de diffusion pour la réduction des cations métalliques (en solution).

2. On lit sur le graphe, pour $i = 0$, la fem de la pile $e_{\text{fem}} = 1,10 \text{ V}$.

Lorsque les deux électrodes sont en court-circuit, elles ont le même potentiel ; on lit sur le graphe l'intensité maximale i_{Max} qui traverse le système.

3. La pile a débité la moitié de sa charge selon la transformation :

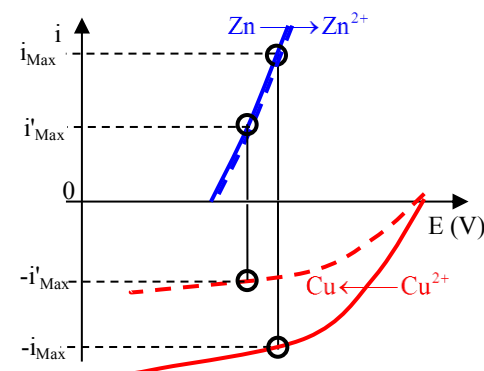
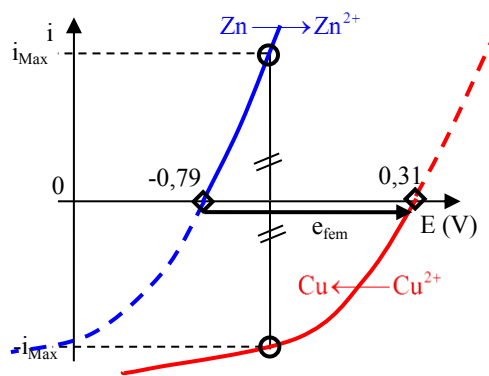


Quantité initiales (en mol)	0,010	0,01
Quantité après réaction	0,005	0,015
Concentrations (mol.L ⁻¹)	0,05	0,15

Alors $\begin{cases} E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log(0,15) = -0,78 \text{ V} \\ E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 \log(0,05) = 0,30 \text{ V} \end{cases}$

La fem de la pile a donc très peu varié, passant de 1,10 V à 1,08 V.

Par contre, la concentration en Cu^{2+} étant réduite de moitié, la hauteur du palier de diffusion est deux fois moins importante. Les courbes en pointillés sur le graphe représentent l'allure des courbes intensités potential lorsque la



moitié des ions cuivriques ont été réduits. La valeur de l'intensité maximale i'_{Max} que la pile peut débiter dans ces conditions est alors nettement plus petite que la valeur initiale i_{Max} .

4. 1. Les électrons arrivent au pôle (+) du générateur.

Au pôle (+) on a donc : $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Sur cette électrode, l'eau est oxydée avec dégagement de dioxygène : c'est l'anode.

Au pôle (-) on a donc : $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$. Sur cette électrode, l'eau est réduite avec dégagement de dihydrogène : c'est la cathode.

2. D'après la loi de Nernst, l'oxydation de l'eau devrait se faire pour un potentiel thermodynamique supérieur à $1,23 - 0,06 \text{ pH}$ (V), la réduction de l'eau pour un potentiel inférieur à $0 - 0,06 \text{ pH}$.

La différence entre les deux potentiels vaut $1,23 \text{ V}$, valeur indépendante du pH. D'un point de vue thermodynamique, il suffit d'appliquer $1,23 \text{ V}$ pour que l'électrolyse de l'eau se fasse. En réalité, à cause de surtension pour l'oxydation et la réduction de l'eau, il faut appliquer une différence de potentiel de l'ordre de $2,0 \text{ V}$ pour qu'un dégagement gazeux soit perceptible sur les électrodes.

3. La transformation chimique lors de l'électrolyse peut être modélisée par l'équation de réaction :

$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ au cours de laquelle 4 électrons sont mis en jeu. Alors $\frac{n_{\text{e}^-}}{4} = \frac{n_{\text{O}_2}}{1} = \frac{n_{\text{H}_2}}{2}$. En 1 s, pour une

intensité de 1 A , la charge électrique mis en jeu vaut $1 \text{ C} = \frac{1}{96500} \approx 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ F}$.

En 1 s, on met donc en jeu $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'électrons pour obtenir **$0,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de O_2** et **$0,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de H_2** .

4. Le travail électrique mis en jeu, pendant le temps t , vaut $W = U_{\text{AC}} I t$. Sur les $2,0 \text{ V}$ appliqués à l'électrolyseur, seul

$1,23 \text{ V}$ sert réellement au processus d'électrolyse ; le rendement vaut donc $\frac{1,23}{2,0} \approx 0,62$. On a donc un rendement de

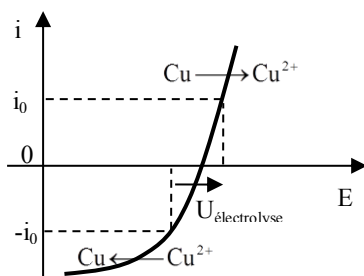
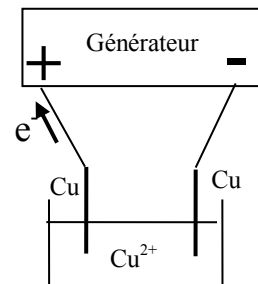
l'ordre de **60 %**.

5. 1.

Les électrons arrivent au pôle (+) du générateur extérieur.

Sur la lame de cuivre de gauche on a donc oxydation du plomb selon $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Sur celle de droite, on a réduction des ions Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$



Un dépôt (cathodique) de cuivre a donc lieu sur l'électrode de droite alors que celle de gauche est consommée (on parle d'anode soluble).

Une différence de potentiel quasi-nulle suffit, si le couple est rapide pour provoquer le dépôt cathodique.

Remarque : dans le cas général, pour réaliser une électrolyse, il faut appliquer une différence de potentiel (cf § 4.3.1.

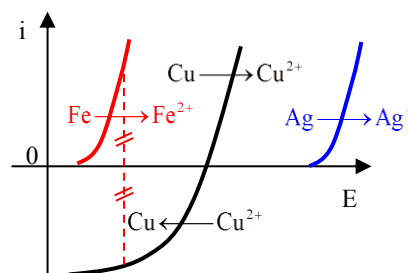
de l'essentiel du cours) : $U_{\text{électrolyse}} = \underbrace{(E_{\text{thermo,A}} - E_{\text{thermo,C}})}_{\text{aspect thermodynamique : lois de Nernst}} + \underbrace{(\eta_{\text{A}} - \eta_{\text{C}})}_{\text{aspect cinétique : surtension}} + \underbrace{Ri}_{\text{chute ohmique}}$

Ici, la différence entre les potentiels thermodynamiques est nulle : $U_{\text{électrolyse}} = \underbrace{\eta_{\text{A}} - \eta_{\text{C}}}_{\text{très faible si le système est rapide}} + Ri$

2. Avant toute électrolyse, lorsqu'on introduit la lame de cuivre et ses impuretés métalliques Fe(s) et Ag(s) dans une solution d'ion cuivrique, une réaction spontanée intervient puisque Fe(s) est susceptible de réduire Cu^{2+} .

L'argent n'est pas oxydé.

Le système étudié est donc équivalent à une lame de cuivre avec de l'argent comme impureté solide et la solution de Cu^{2+} avec Fe^{2+} comme impureté.



D'après la question 1. si l'on souhaite effectuer un dépôt de cuivre pur, il est absolument nécessaire de relier l'électrode « impure » au **pôle + du générateur**. Cette électrode doit jouer le rôle d'anode puisqu'on doit y réaliser l'oxydation du cuivre.

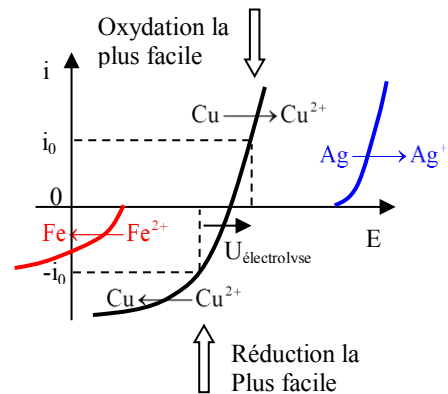
Lors de l'électrolyse :

- à l'anode : le métal Cu(s) est plus facile à oxyder que Ag(s)
- à la cathode : les ions Cu^{2+} sont plus faciles à réduire que les ions Fe^{2+}

si on contrôle la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur on peut alors s'arranger pour que :

- Ag(s) ne soit pas oxydé. L'argent métallique va donc tomber au fond de la cuve d'électrolyse lorsque l'anode va petit à petit se désagréger ;
- Fe^{2+} ne soit pas réduit. Le fer présent sur le cuivre impur est oxydé par Cu^{2+} , se trouve en solution sous forme de fer(II) sans se déposer à la cathode

On a ainsi possibilité d'obtenir un dépôt cathodique de cuivre pur.



Exercices d'entraînement

1.

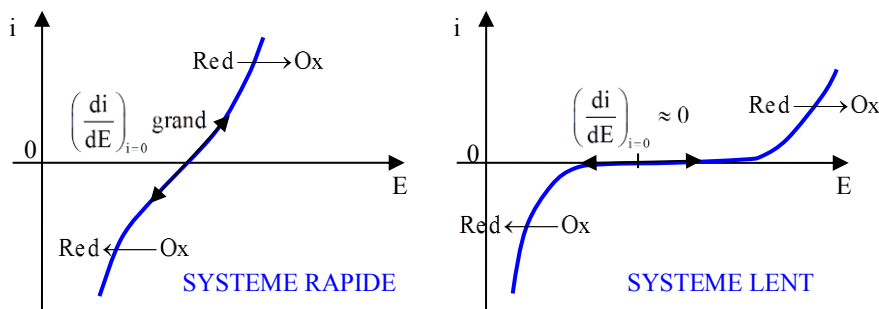
1.a. L'électrode de référence est un système électrochimique comme un autre ; si elle est traversée par un courant, l'électrode va se polariser. Elle va alors acquérir un potentiel différent de celui attendu lorsque aucun courant ne la traverse. On ferait ainsi référence à un potentiel non constant !

Grâce au montage à 3 électrodes, l'intensité du courant est quasi nulle dans le millivoltmètre et l'électrode de référence. Dans ces conditions, c'est le même courant qui passe dans l'électrode indicatrice et dans l'électrode auxiliaire.

L'électrode indicatrice est, dans le cas présent, une électrode de platine puisque Ox et Red sont des espèces en solution.

b. Par convention, sur le graphe : $i > 0$ correspond à l'oxydation (courant anodique $i_a > 0$), $i < 0$ correspond à la réduction ($i_c < 0$).

Le système est dit rapide si la pente au point $i = 0$ de la courbe $i = f(E)$ est grande. Le système est lent si cette pente est très faible.



c. Dans l'eau, si on impose à l'électrode un potentiel positif important on observe l'oxydation de l'eau (en dioxygène) ; si on impose un potentiel négatif très faible on observe la réduction de l'eau (en dihydrogène).

2.a. Avec le profil de concentration proposé : $J = -D_{\text{Red}} \frac{[\text{Red}]_{\text{solution}} - [\text{Red}]_{\text{électrode}}}{\delta_{\text{dif}}}$.

On trouve alors $i = -n.F.A.J_{\text{Red}} = \frac{n.F.A.D_{\text{Red}}}{\delta_{\text{dif}}} ([\text{Red}]_{\text{solution}} - [\text{Red}]_{\text{électrode}})$.

b. Avec le modèle précédent, la valeur maximale que i puisse atteindre est obtenue lorsque $[\text{Red}]_{\text{électrode}} = 0$. Ceci revient à dire, que lorsqu'on applique à l'électrode un potentiel nettement supérieur au potentiel thermodynamique du couple Ox/Red, le réducteur est consommé très rapidement, de telle sorte que sa concentration au niveau de l'électrode est quasi nulle. Ce n'est pas la vitesse du transfert électronique qui limite ici la réaction mais la diffusion du réducteur vers l'électrode.

Dans ces conditions :
$$i_{\text{lim}} = \frac{n.F.A.D_{\text{Red}}}{\delta_{\text{dif}}} [\text{Red}]_{\text{solution}}$$

2.

1. Étude de courbes intensité-potentiel

Pour le couple I_2/Γ : $I_2 + 2 e^- = 2 \Gamma$; la loi de Nernst s'écrit : $E = E_{I_2/\Gamma}^0 + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]}{[\Gamma]^2} \right) = 0,60 + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]}{[\Gamma]^2} \right)$. C'est

un système rapide : l'oxydation de Γ et la réduction de I_2 auront lieu aux alentours de 0,6 V.

Pour le couple Sn^{4+}/Sn^{2+} : $Sn^{4+} + 2 e^- = Sn^{2+}$; la loi de Nernst s'écrit :

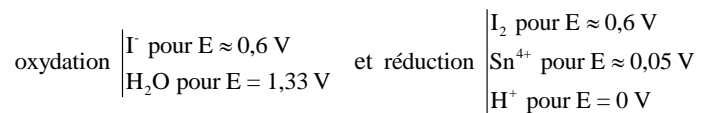
$$E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + 0,03 \log \left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) = 0,15 + 0,03 \log \left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) = 0,15 \text{ V} .$$

C'est un système lent. L'oxydation de Sn^{2+} interviendra pour un potentiel de l'ordre de $0,15 + 0,10 = 0,25 \text{ V}$ et la réduction de Sn^{4+} pour un potentiel de l'ordre de $0,15 - 0,10 = 0,05 \text{ V}$.

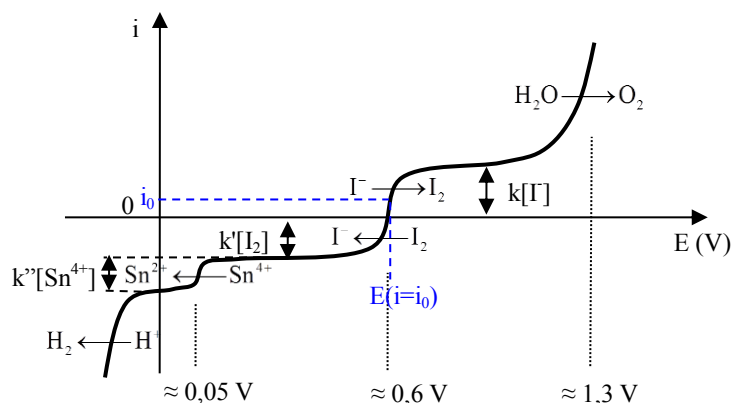
L'oxydation de l'eau (en O_2) intervient pour $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \eta_{\text{oxydation de l'eau}} \approx 1,33 \text{ V}$ (à $\text{pH} = 0$).

La réduction de H^+ (en H_2) intervient pour $E = -0,06 \text{ pH} = 0 \text{ V}$ (à $\text{pH} = 0$) puisque l'on considère, ici, ce couple comme rapide.

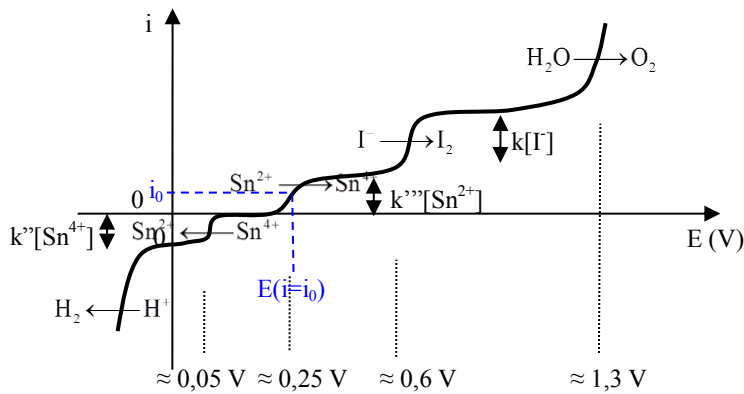
a. Les espèces électroactives sont : H^+ , Γ , I_2 et Sn^{4+} ; on peut s'attendre, à $\text{pH} = 0$, aux transferts électroniques suivants :



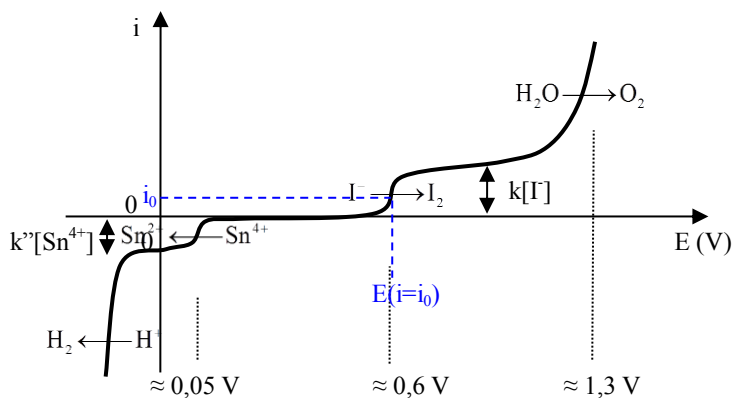
On peut alors attribuer, à partir des ordres de grandeur des potentiels mis en jeu, les différentes parties de la courbe $i = f(E)$. On en déduit la nature des paliers de diffusion pour les espèces électroactives en solution.



b. On est, cette fois, en présence de H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et Γ . Par rapport à la courbe précédente, la vague de réduction de I_2 n'apparaît pas. Par contre, on doit tenir compte de l'oxydation de Sn^{2+} (pour $E \approx 0,25 \text{ V}$) avec un palier de diffusion puisque Sn^{2+} est une espèce en solution. La courbe intensité-potentiel a alors l'allure suivante :



c. Par rapport à la question 1.a. il suffit, maintenant, de ne pas tenir compte de la réduction de I_2 ni de l'oxydation de Sn^{2+} . On voit alors apparaître un large domaine de potentiel pour lequel l'intensité est quasiment nulle.



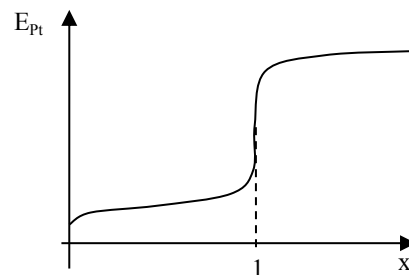
2. a. Pour suivre ce dosage on branche aux bornes d'un voltmètre : $\left\{ \begin{array}{l} \text{électrode de mesure : \u00e9lectrode de platine} \\ \text{\u00e9lectrode de r\u00e9f\u00e9rence : \u00e9lectrode au calomel satur\u00e9} \end{array} \right.$

b. La r\u00e9action, support du titrage, est l'oxydation des ions Sn^{2+} par le diiode : $Sn^{2+} + I_2 = Sn^{4+} + 2I^-$.

On s'attend, qualitativement, \u00e0 une augmentation du potentiel de l'\u00e9lectrode de platine lors du dosage (puisque l'on rajoute l'oxydant) avec un saut de potentiel \u00e0 l'\u00e9quivalence.

A la demi-\u00e9quivalence on a $[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}]$ donc

$$E_{Pt} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V}.$$



c. Avant l'\u00e9quivalence, on a H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- en solution. On se trouve en pr\u00e9sence d'une courbe intensit\u00e9-potentiel qui a l'allure de celle propos\u00e9e \u00e0 la question 1.b. D'apr\u00e8s le graphe, pour $i = 0$, le potentiel E est un potentiel mixte, peu stable, compris entre 0,05 et 0,25 V.

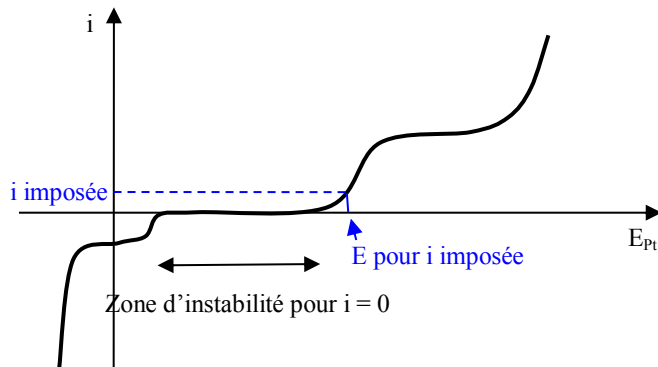
A l'\u00e9quivalence, les seules esp\u00e8ces pr\u00e9sentes en quantit\u00e9 significatives, autres que H^+ , sont Sn^{4+} et I^- . L'allure de la courbe intensit\u00e9-potentiel correspond \u00e0 celle propos\u00e9e \u00e0 la question 1.c. On remarque que, l\u00e0 encore, pour $i = 0$, le potentiel E est un potentiel mixte compris entre 0,05 et 0,6 V.

Apr\u00e8s l'\u00e9quivalence, les esp\u00e8ces pr\u00e9sentes en solution sont H^+ , Sn^{4+} , I^- et le r\u00e9actif titrant I_2 . On constate, d'apr\u00e8s la courbe de la question 1.a. que, cette fois, le potentiel est bien d\u00e9fini (et qu'il correspond au potentiel thermodynamique du couple I_2/I^-).

Pour conclure, on peut dire que, lors de ce dosage, la mesure du potentiel est peu fiable (et non reproductible) avant et au voisinage de l'\u00e9quivalence.

3. Pour remédier au manque de fiabilité de la mesure avant l'équivalence, on fait passer un courant (très faible) i_0 dans l'électrode de platine. On cherche alors, sur les différentes courbes intensité potentiel, la valeur de $E(i = i_0)$ qui correspond à cette intensité imposée. Les constructions sont représentées en bleu sur les différents graphes.

On constate que, cette fois, en toutes circonstances, la valeur de $E(i = i_0)$ est précise et fiable. Le graphe ci-dessous résume le cas de figure correspondant à l'équivalence.



Le potentiel présente un saut de potentiel important passant de valeurs voisines de 0,25 V avant l'équivalence à des valeurs de l'ordre de 0,6 V après l'équivalence. Notons toutefois qu'elle dépend, bien sûr, de l'intensité imposée et qu'elle ne correspond pas au potentiel donné par la loi de Nernst.

4.

1.a.

Lorsque l'on augmente le potentiel à partir de la valeur correspondant à $i = 0$, on observe un phénomène de passivation. La passivation correspond à la formation d'une couche d'oxyde à la surface du métal.

On doit, ici, envisager la formation d'oxyde de plomb selon : $\text{Pb(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2\text{(s)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Lorsque le métal est totalement recouvert par son oxyde, la densité de courant chute brutalement (cf courbe) et s'annule quasiment. Au delà de cette « bosse », vers 1,1 V, le plomb n'est plus oxydé.

Lorsque le potentiel devient important, on observe le « mur » du solvant vers 1,8 V. La réaction qui se produit alors est l'oxydation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

b. En réduction on peut s'attendre soit à la réduction de Mn^{2+} , soit à la réduction de H^+ sur l'électrode de plomb.

Puisque $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,17\text{ V}$, la réduction de Mn^{2+} ne peut intervenir que pour des potentiels inférieurs à $-1,17\text{ V}$.

Sur le graphe, on observe une courbe qui décroît très rapidement lorsque le potentiel diminue et devient inférieur à $-1,1\text{ V}$. Il ne peut s'agir de la réduction de Mn^{2+} , c'est, à nouveau, le mur du solvant : on y observe la réduction de H^+ sur la lame de plomb : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{(g)}$.

2.a. La courbe intensité potentiel (α) correspond à une électrode de manganèse plongeant dans une solution de sulfate d'ammonium. On n'a pas d'ions Mn^{2+} en solution et on ne peut envisager leur réduction. Les ions sulfate et ammonium étant inertes, seule la réduction de l'eau est envisageable.

A l'anode ($j > 0$) : on a oxydation du manganèse : $\text{Mn(s)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$. On exclut l'oxydation de l'eau car on se trouve ici aux alentours de $-0,8\text{ V}$; l'oxydation de l'eau intervenant pour des potentiels supérieurs à $1,23 - 0,06\text{ pH} = 0,87\text{ V}$ à $\text{pH} = 6,0$ (valeur à laquelle il faudrait encore ajouter la surtension pour le dégagement de dioxygène).

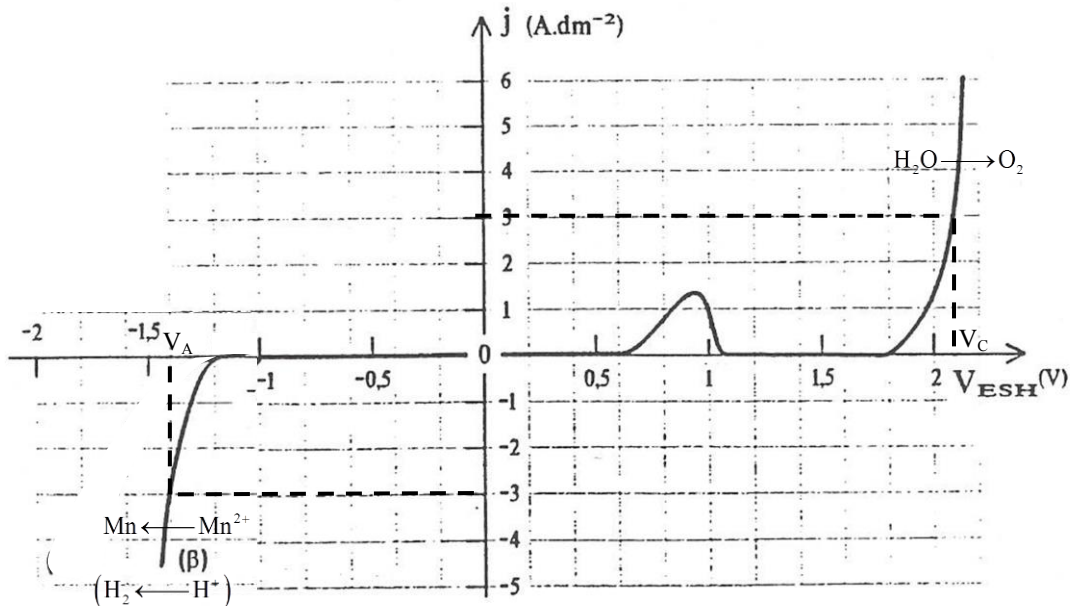
A la cathode ($j < 0$) : on a réduction de H^+ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{(g)}$. On n'a pas d'ions Mn^{2+} dans la solution, seul H^+ peut-être réduit ici (les ions sulfates et ammoniums étant inertes).

b. Par rapport à la solution précédente, dans le cas de la solution (β), on a ajouté des ions Mn^{2+} que l'on peut réduire.

A l'anode, l'espèce la plus facile à oxyder demeure Mn ; on a toujours : $\text{Mn(s)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

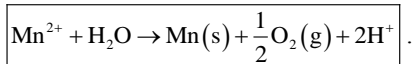
A la cathode, la courbe β est différente de la courbe α . Pour une valeur imposée du potentiel, l'intensité lue sur la courbe β est, en valeur absolue, plus grande que celle lue sur la courbe α . Les ions H^+ peuvent toujours être réduits mais, on doit, en plus, envisager la réduction des ions Mn^{2+} : $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$.

3. a. Pour étudier ce qui se passe lors de l'électrolyse, il faut envisager la partie anodique de la figure 1 et la partie cathodique de la courbe (β) de la figure 2.



Lors de l'électrolyse on a $i_a = -i_c$. Comme les surfaces des électrodes sont identiques, on en déduit que $j_a = -j_c$. On peut repérer sur le graphe, pour $j_a = 3 \text{ A.dm}^{-2}$ la transformation $H_2O \rightarrow O_2$. Pour $j_c = -3 \text{ A.dm}^{-2}$, on obtient principalement la réduction $Mn^{2+} \rightarrow Mn$ (mais la réduction de H^+ intervient également).

La réaction d'électrolyse, pour $j = 3 \text{ A.dm}^{-2}$ peut être modélisée par l'équation de réaction :



Par ailleurs, il existe une réaction parasite : $H_2O \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$.

b. Pour $\begin{cases} j = 3 \text{ A.dm}^{-2} \text{ on lit sur le graphe : } V_A \approx 2,1 \text{ V} \\ j = -3 \text{ A.dm}^{-2} \text{ on lit sur le graphe : } V_C \approx -1,4 \text{ V} \end{cases} \Rightarrow V_A - V_C \approx 3,5 \text{ V}.$

En tenant compte de $0,8 \text{ V}$ de chute ohmique dans le circuit, il faut appliquer aux bornes de la cellule d'électrolyse une différence de potentiel $V_{\text{Electrolyse}} = 4,3 \text{ V}$.

Pour estimer les surtensions à appliquer, il faut comparer V_A et V_C aux potentiels thermodynamiques $E_{\text{thermo,A}}$ et $E_{\text{thermo,C}}$ des couples mis en jeu.

Pour l'oxydation de l'eau : $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$. La loi de Nernst donne

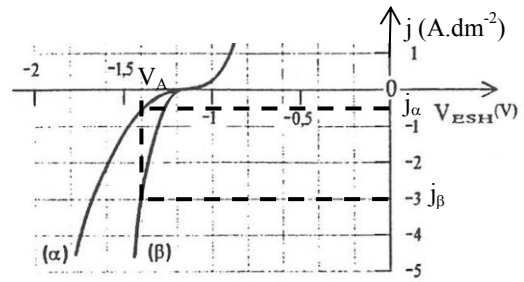
$E_{\text{thermo,A}} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,06}{4} \log \left([H^+]^4 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right)$. A $pH = 1,0$ (dans le compartiment anodique) et lorsque $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$, on trouve $E_{\text{thermo,A}} = 1,23 - 0,06 \times 1 \approx 1,2 \text{ V}$. La surtension pour l'oxydation de l'eau, dans les conditions de cette électrolyse, vaut alors $\eta_A = V_A - E_{\text{thermo,A}} = 2,1 - 1,2 = 0,9 \text{ V}$; $\boxed{\eta_A = 0,9 \text{ V}}$

Pour le couple $Mn^{2+} + 2e^- = Mn(s)$, $E_{\text{thermo,C}} = E_{Mn^{2+}/M}^0 + \frac{0,06}{2} \log ([Mn^{2+}]) \approx -1,2 \text{ V}$ puisque $[Mn^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit la surtension pour la réduction des ions Mn^{2+} : $\eta_C = V_C - E_{\text{thermo,C}} = -1,4 - (-1,2) = -0,2 \text{ V}$; $\boxed{\eta_C = -0,2 \text{ V}}$.

c. La figure 2 nous permet d'analyser quantitativement les densités de courant mises en jeu lors de la réduction.

La courbe (β), prend en compte à la fois la réduction de Mn^{2+} et la réduction de H^+ . Lorsque $j_{\beta} = -3 \text{ A.dm}^{-2}$ sur cette électrode, on a, dans la question précédente, trouvé le potentiel $V_A = -1,4 \text{ V}$ de cette électrode.

En l'absence d'ion manganèse, on lit sur la courbe (α), $j_{\alpha} = -0,5 \text{ A.dm}^{-2}$.



On peut donc considérer que la densité de courant cathodique se décompose de la façon suivante :

$$j = -3 \text{ A.dm}^{-2} \begin{cases} -0,5 \text{ A.dm}^{-2} \text{ sont mis en jeu pour la réduction de } H^+ \\ -2,5 \text{ A.dm}^{-2} \text{ sont mis en jeu pour la réduction de } Mn^{2+} \end{cases}$$

Le rendement de l'électrolyse, que l'on peut définir comme :

$$\text{rendement} = \frac{\text{densité de courant utilisée pour la réduction de } Mn^{2+}}{\text{densité de courant totale}} = \frac{j_{\beta} - j_{\alpha}}{j_{\beta}} = \frac{-2,5}{-3} = \boxed{\frac{5}{6}}$$

d. Si l'installation compte 50 cathodes de 2 m^2 de surface, la surface totale des cathodes vaut $S = 100 \text{ m}^2$.

La densité de courant d'électrolyse vaut $j = 3 \text{ A.dm}^{-2} = 300 \text{ A.m}^{-2}$.

L'intensité du courant d'électrolyse vaut alors $i = j S = 300 \times 100 = 3 \cdot 10^4 \text{ A}$.

$\frac{5}{6}i = 25000 \text{ A}$ servent, réellement, à la réduction de Mn^{2+} .

En 1 jour, la charge électrique mise en jeu vaut $Q = i t = 25000 \times 24 \times 3600 = 2,16 \cdot 10^9 \text{ C}$.

Il faut 2 Faraday pour obtenir 1 mol de Mn, on récupère donc : $\frac{2,16 \cdot 10^9}{2 \times 96500} = 1,12 \cdot 10^5 \text{ moles}$ de Mn par jour soit $1,12 \cdot 10^5$

$\times 55 \cdot 10^{-3} \approx \boxed{616 \text{ kg de Mn par jour}}$

Remarque : on peut, bien sûr, mener un calcul littéral qui conduit à $m = \frac{j S t M}{2 F}$.

e. En cas de coupure de courant, une réaction spontanée est possible. On a formation d'une pile qui met en jeu l'oxydation du manganèse et la réduction de H^+ sur l'électrode de plomb.

On a superposé la partie cathodique de l'électrode de plomb (question 1. b) et la partie anodique de l'électrode de manganès

