

## Exercices

### Cinétique électrochimique – Courbes intensité-potentiel

#### Applications directes du cours

Potentiels standard :

Couple	Al <sup>3+</sup> /Al	Zn <sup>2+</sup> /Zn	Fe <sup>2+</sup> /Fe	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>
E° (V/ESH)	-1,67	-0,76	-0,44	-0,13	0,34	0,77	0,96	1,23	1,36

- Rappeler et établir la relation entre vitesse d'une réaction électrochimique et intensité du courant.
- Quels phénomènes peuvent limiter cinétiquement une réaction électrochimique ?
- Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel dans les deux cas présentés ci-après.
  - une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que [Fe<sup>2+</sup>] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et [Fe<sup>3+</sup>] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.
  - une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu<sup>2+</sup> à la concentration [Cu<sup>2+</sup>] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.
- Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel 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.
- Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra 0,10 V de surtension pour la réduction de O<sub>2</sub>) ?
- Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants :
  - Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
  - Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (écrire l'équation de réaction) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.
  - L'oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique est très lente.
- 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.
- Dans un élément de pile à combustible d'aire  $S = 100 \text{ cm}^2$  parcouru par un courant tel que  $j = 0,2 \text{ A. cm}^{-2}$ . Calculer les débits volumiques de dihydrogène consommé et d'eau produite dans les conditions normales de température et de pression (c.n.t.p.).

9. On considère le dépôt de nickel sur un métal à partir d'une solution aqueuse acide contenant des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Expérimentalement, on peut mesurer une épaisseur de nickel égale à  $60 \mu\text{m}$  pour un dépôt effectué à une densité de courant de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant une heure. Calculer le rendement faradique de ce dépôt électrochimique. On donne :  $M_{\text{Ni}} = 59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
10. Donner l'expression de la force électromotrice d'une pile en tenant compte des termes de chute ohmique et de surtension.
11. Donner l'expression de la tension minimale d'une électrolyse en tenant compte des termes de chute ohmique et de surtension.

[Correction détaillée en vidéo](#)



Vérifiez que vous avez retenu l'essentiel du cours en répondant à ce quiz.

[Quiz de cours](#)



**Exercice n° 1 : Électrolyse à anode soluble (d'après ESIM 2000)**

On a obtenu, par pyroméallurgie, de l'étain impur (principale impureté Ag) que l'on peut purifier par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 3$ ), contenant du sulfate stanneux  $\text{SnSO}_4$  à  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ . En solution aqueuse, les ions sulfate sont électro-inertes. La cathode est une feuille mince d'étain pur. L'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

1. Écrire toutes les réactions possibles aux électrodes.
2. Placer les courbes intensité-potential en tenant compte du pH, des données redox et des surtensions cinétiques.
3. Conclure sur la réaction d'électrolyse qui se produira pour la valeur de la tension d'électrolyse la plus faible. Justifier alors le nom d'électrolyse à anode soluble, et préciser ce que devient l'impureté Ag contenue dans le barreau brut.

Données :

- Potentiels standard :  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}$  ;  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$  ;  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$  ;
- Les couples de l'étain et de l'argent sont rapides ;
- Surtensions cinétiques sur étain :  $+1 \text{ V}$  pour le couple  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  et  $-1 \text{ V}$  pour le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$

[Correction en vidéo](#)



## Exercice n° 2 : Électrolyse d'une solution d'ions cuivrique

On souhaite réaliser l'électrolyse d'une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  afin de récupérer du cuivre métallique. La solution utilisée est une solution concentrée et acide de sulfate de cuivre (II). La cuve contient une anode en plomb passivé sur laquelle il y a dégagement de dioxygène et une cathode en cuivre très pur sur lequel le cuivre se dépose.

1. Quelles sont les réactions aux électrodes ?
2. Calculer la tension minimale à appliquer aux bornes des électrodes pour que l'électrolyse ait lieu. La concentration des ions cuivre (II) dans la solution est égale à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le pH est égal à zéro et la pression partielle en dioxygène est égale à 0,2 bar. Les couples du plomb n'interviennent pas.
3. Faire un schéma des courbes intensité-potential à l'anode et à la cathode. Faire figurer sur le schéma l'intensité et la tension de fonctionnement. On néglige les surtensions aux électrodes.
- 4.a. En réalité, la tension à appliquer est de 2,1 V. Proposer une explication à cette valeur de la tension.
- 4.b. Établir la relation qui existe entre la masse du cuivre raffiné (en g), l'intensité  $i$  du courant (en A) et le temps (en heures).
- 4.c. Industriellement, le rendement de cette électrolyse est proche de 100 %. Calculer l'énergie en kWh nécessaire pour produire une tonne de cuivre par ce procédé.

Données à 298 K :

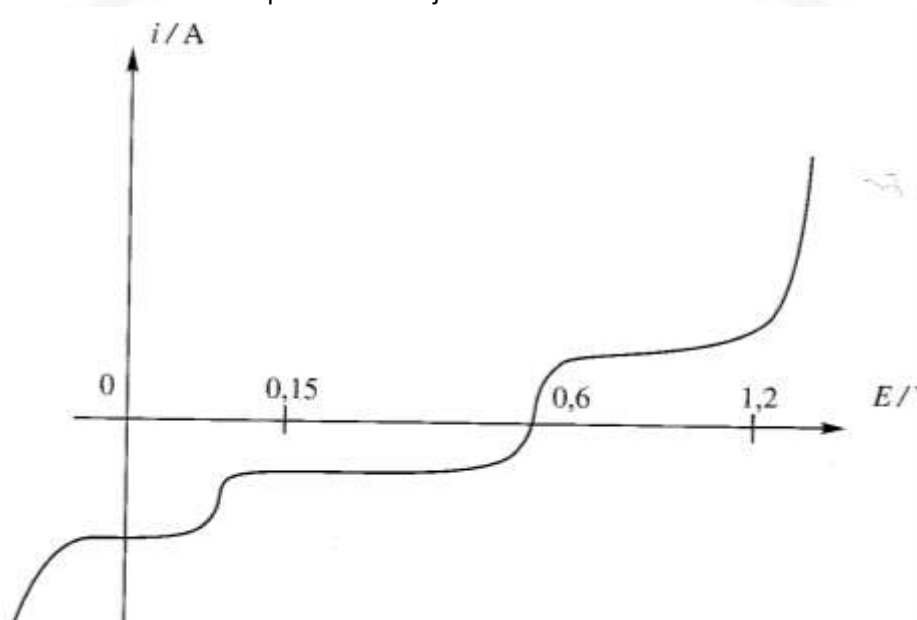
- Potentiels standard :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$  ;  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$
- Masse molaire du cuivre :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice n° 3 : Étude du titrage des ions Sn(II) par le diiode

Données à 25 °C

- Potentiels redox standard :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V}$  ;  $E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-}^0 = 0,62 \text{ V}$  ;  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$
- Les couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$  sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine. Les couples  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine, l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue est de 0,1 V.

1. On souhaite tracer la courbe  $i(E)$  pour un couple rédox ; on utilise un montage à trois électrodes. Faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées. L'électrode de travail est ici une électrode de platine.
2. Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? Système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes  $i(E)$  correspondantes.
3. Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  (en concentrations comparables), l'allure de la courbe  $i(E)$  est donnée ci-dessus. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.



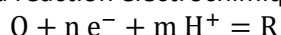
4. Donner l'allure de la courbe  $i-E$  lorsque la solution aqueuse (à  $\text{pH} = 0$ ) contient comme espèces électroactives :  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  (les concentrations des espèces  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  sont comparables).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

On veut titrer une solution contenant des ions  $\text{Sn}^{2+}$  par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le  $\text{pH}$  de la solution est maintenu à 0.

6. 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  $i(E)$  précédentes.
7. 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.

## Exercice n° 4 : Cinétique électrochimique limitée par la diffusion\*

On se propose d'étudier une réaction électrochimique faisant intervenir des protons  $H^+$ . La solution contient un mélange d'oxydant (O) et de réducteur (R). La réaction électrochimique considérée est :



On supposera le système rapide. On travaille en présence d'un électrolyte support et on admet que le courant est limité par le transfert de masse.

### I. Transport de matière en solution

**I.1.** Rappeler les trois phénomènes de transport en solution.

**I.2.** À l'aide d'un bilan, établir dans le cas unidimensionnel l'équation de conservation :

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} + \frac{\partial J_O}{\partial x} = 0$$

$C_O(x, t)$  désigne la concentration molaire de l'oxydant et  $J_O(x, t)$  désigne la densité de courant de quantité de matière en oxydant. Ces deux fonctions sont *à priori* dépendantes de la position  $x$  et du temps  $t$ .

On peut écrire la même équation de conservation pour le réducteur.

**I.3.** On définit une longueur caractéristique du système  $\delta_O$  appelée **épaisseur de la couche de diffusion de l'oxydant**. On admet que :

- Pour  $x < \delta_O$  (zone de diffusion) : le transport de masse est assuré par la diffusion.

- Pour  $x > \delta_O$  (zone de convection) : le transport de masse est assuré par la convection.

On peut donc écrire les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} C_O(0, t) = C_O^{el} \\ C_O(x \geq \delta_O, t) = C_O^{sol} \end{cases}$$

$C_O^{el}$  désigne la concentration de l'oxydant à l'interface métal-solution et  $C_O^{sol}$  la concentration initiale de l'oxydant dans la solution.

Dans la zone de diffusion, établir la relation suivante :

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} - D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = 0$$

$D_O$  désigne le coefficient de diffusion de l'oxydant.

### II. Cas du régime stationnaire

Lorsque la convection est suffisante pour assurer un renouvellement continu du voisinage de l'électrode en réactif, un régime stationnaire peut s'établir entre la consommation du réactif à l'électrode du fait de la réaction électrochimique et son renouvellement par convection. En régime stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion est constante.

**II.1.** On considère une réduction électrochimique. Etablir l'expression de la concentration molaire  $C_O(x)$  en fonction de  $C_O^{el}$ ,  $C_O^{sol}$ ,  $\delta_O$  et  $x$  dans la zone de diffusion et dans la zone de convection. Tracer l'allure de  $C_O = f(x)$ .

**II.2.** Donner l'expression de  $J_O$  dans la zone de diffusion.

**II.3.** Après avoir défini la vitesse de réaction électrochimique, montrer que l'intensité  $i$  du courant peut s'écrire sous la forme :

$$i = -\frac{nFSD_O}{\delta_O} (C_O^{sol} - C_O^{el}) = -nFSm_O (C_O^{sol} - C_O^{el})$$

$m_O = \frac{D_O}{\delta_O}$  est appelé coefficient de transfert de masse de l'oxydant.

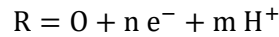
**III. Expression mathématique et utilisation de la courbe  $i = f(E)$**

**III.1.** Écrire l'expression du potentiel d'électrode E en fonction des concentrations des espèces à l'électrode et du pH. Pourquoi pouvons-nous appliquer la loi de Nernst dans ce cas ?

**III.2.** Établir l'expression de la courbe intensité-potentielle supposant que les coefficients de transfert de masse de l'oxydant et du réducteur sont égaux. Indiquer les expressions des courants limites de diffusion anodique et cathodique notés respectivement  $i_{lim,a}$  et  $i_{lim,c}$ .

**III.3.** Exprimer le potentiel de demi-vague, défini tel que  $i = \frac{i_{lim,a} + i_{lim,c}}{2}$ .

**III.4.** On étudie la courbe  $i = f(E)$  d'une solution contenant une espèce réductrice R. La demi-équation redox associée est :



A l'aide du graphique et des tableaux 1 et 2, déterminer les coefficients stœchiométriques m et n.

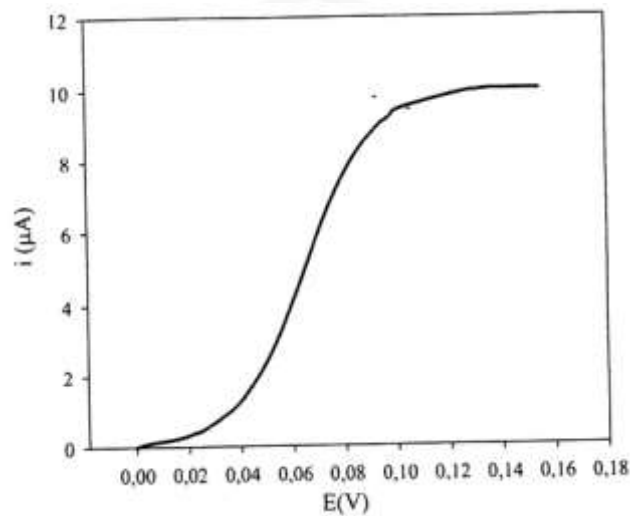


Tableau 1 : Solution de réducteur à 25 °C et à pH = 3

E (V. ECS <sup>-1</sup> )	0,005	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
i (μA)	0,1	0,3	0,5	2,5	4	6	7,5	8,5	9,5

Tableau 2 : Potentiels de demi-vague obtenues pour la même solution à différentes pH à 25 °C

E <sub>1/2</sub> (mV. ECS <sup>-1</sup> )	216	190	150	125	65
pH	0,5	1	1,5	2	3

[Correction détaillée en vidéo](#)



**Exercice n° 5 : Cinétique électrochimique limitée par le transfert de matière\***

Soit une électrode inattaquable de surface S portée au potentiel E plongeant dans une solution contenant la forme oxydée et la forme réduite d'un même couple oxydant – réducteur O/R. La réaction électrochimique s'écrit :



On considère le cas où l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction électrochimique et non la diffusion des réactifs. Les vitesses de réaction électrochimique s'écrivent :

- pour l'oxydation :  $v_a = k_a[R]_{el}$
- pour la réduction :  $v_c = k_c[O]_{el}$

Les constantes de vitesse ont pour expression :

$$k_a = k_a^0 \cdot e^{\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^0)} \text{ et } k_c = k_c^0 \cdot e^{-\frac{\beta n F}{RT}(E-E^0)}$$

Les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  sont caractéristiques du système redox et sont respectivement appelés coefficients de transfert anodique et cathodique.  $k_a^0$  et  $k_c^0$  sont les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction pour  $E = E^0$ .

1. Montrer que  $k_a^0 = k_c^0$  et  $\alpha + \beta = 1$ .
2. En déduire que la densité de courant se met sous la forme ci-après :

$$j = j_0 \cdot \left[ e^{\frac{\alpha n F}{RT}\eta} - e^{-\frac{\beta n F}{RT}\eta} \right]$$

Cette équation est appelée équation de Butler-Volmer. Le premier terme représente la densité de courant d'oxydation (anodique) et le second la densité de courant de réduction (cathodique).  $j_0$  est la densité de courant d'échange et  $\eta$  la surtension. Indiquer la signification physique de  $j_0$  et  $\eta$ .

3. L'équation de Butler-Volmer est vérifiée pour le couple  $H^+/H_2$  avec  $n = 1$ ,  $\alpha = \beta = 0,5$  et  $j_0$  donné pour différentes électrodes à 25 °C :

métal	Pt	Ni	Fe	Hg
$-\log(j_0) \text{ (A. cm}^{-2}\text{)}$	3,1	5,2	7,0	12,3

Tracer la courbe densité de courant – surtension pour ces différents systèmes électrochimiques. Conclure.

4. Montrer qu'aux faibles surtensions, la densité de courant est proportionnelle à  $\eta$ . Montrer que pour des valeurs importantes de  $|\eta|$ , la courbe  $\eta = f(\ln|j|)$  est une droite (approximation de Tafel). En déduire une méthode de détermination de  $j_0$ .