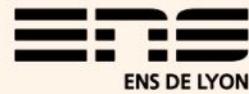


AgPh\_electr  
ochimie\_...



## ÉLECTROCHIMIE

Lilian Guillemeney

[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

PARTIE I : Thermodynamique  
électrochimique

PARTIE II : Cinétique électrochimique

- 4 séances de 2h :

09/11/23 (10h15)

16/11/23 (10h15)

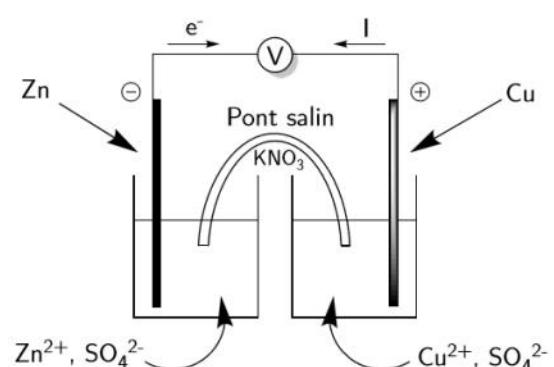
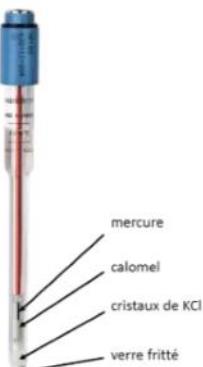
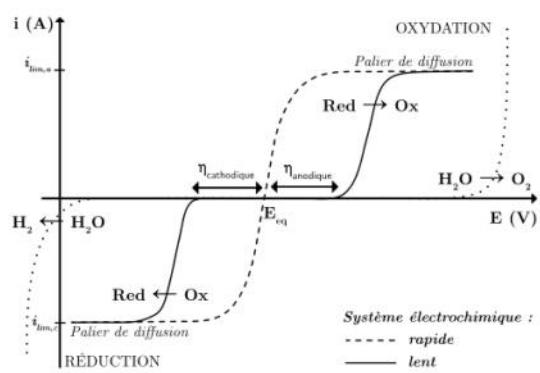
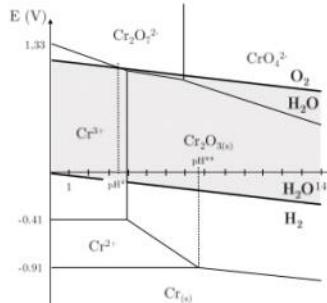
23/11/23 (10h15)

30/11/23 (10h15)

Électrochimie :

Quésako ?

# Électrochimie



## I. Thermodynamique électrochimique

- ▶ Réactions d'oxydo-réduction
- ▶ Loi de Nernst
- ▶ Pile
- ▶ Titrage potentiométrique
- ▶ Diagramme E-pH

## I. Thermodynamique électrochimique

- ▶ Réactions d'oxydo-réduction
- ▶ Loi de Nernst
- ▶ Pile
- ▶ Titrage potentiométrique
- ▶ Diagramme E-pH

## II. Cinétique électrochimique

- ▶ Vitesse des réactions électrochimiques et intensité électrique
- ▶ Courbes i/E
- ▶ Pile et accumulateur / électrolyse
- ▶ Titrage potentiométrique
- ▶ Corrosion
- ▶ Transport en solution : Conductimétrie

# ÉLECTROCHIMIE

## ❖ L'électrochimie à l'épreuve de Chimie de l'agrégation de Physique

	2023	2022	2021	2020	2019	2018	2017	2016	2015	2014
<b>Concepts</b>										
Thermodynamique de l'oxydoréduction <i>dont diagramme E-pH</i>	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cinétique de l'oxydoréduction	✓		✓	✓		✓		✓	✓	✓
<b>Applications</b>										
Piles et accumulateurs								✓		
Procédés industriels et électrolyses				✓			✓	✓		
Conductimétrie										✓
Titrage redox						✓		✓		
Corrosion										

## ÉLECTROCHIMIE

Lilian Guillemeney

[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

PARTIE I: Thermodynamique  
électrochimique

- 4 séances de 2h :

**09/11/23 (10h15)**

16/11/23 (10h15)

23/11/23 (10h15)

30/11/23 (10h15)

PARTIE II: Cinétique électrochimique

## I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction

### Définitions :

**Oxydation d'une espèce :**

Perte d'électron(s) de cette espèce selon  $X = X^+ + e^-$ .

**Réduction d'une espèce :**

Gain d'électron(s) de cette espèce selon  $Y + e^- = Y^-$ .

X et Y représentent dans les deux cas des ions ou des molécules neutres.

**Oxydant** : Espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, donc de se réduire.

**Réducteur** : Espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons, donc de s'oxyder.

**Couple oxydo-réducteur** : Couple d'espèces noté Ox/Red que l'on peut relier par une relation d'échange électronique :  $Ox + ne^- = Red$ .

**exemple**

## I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction

### Nombre d'oxydation :

Le **nombre (ou degré) d'oxydation DO** d'un atome dans un ion ou une molécule est un nombre (positif ou négatif) qui caractérise l'importance de la perte ou du gain d'électron(s) de cet élément par rapport à l'atome neutre.

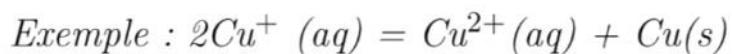
#### ○ Généralités sur le calcul de DO :

1. Dans un édifice chimique, la somme des degrés d'oxydation est égale à la charge électrique de l'édifice.  
*Exemple : Pour le permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> :*  
$$1 \times \text{DO(K)} + 1 \times \text{DO(Mn)} + 4 \times \text{DO(O)} = 0.$$
2. Le DO des éléments d'un corps simple (O<sub>2</sub>, C, Fe, H<sub>2</sub>...) est égal à 0.
3. L'oxygène **O a généralement un DO de -II** (oxyde) ou parfois -I (dans les peroxydes).
4. L'hydrogène **H est au DO = +I** lorsqu'il est uni à des éléments non métalliques et est au DO = -I lorsqu'il est uni à des éléments métalliques. (comme pour les hydrures H<sup>-</sup>, dans LiH, etc...).
5. Les alcalins (1<sup>ère</sup> colonne du tableau périodique) ont un DO = +I lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.
6. Les alcalino-terreux (2<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique) ont un DO = +II lorsqu'ils sont combinés à d'autres éléments.

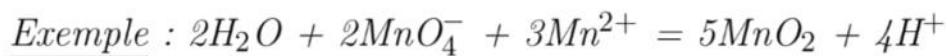
**exo I**

### Nombre d'oxydation :

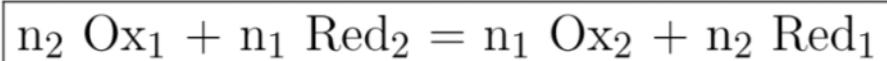
On appellera réaction de **dismutation** par ailleurs une réaction où le DO d'un même élément se voit augmenter et diminuer simultanément.



On appellera réaction de **médiamutation** ou de rétrodismutation la réaction « inverse » d'une dismutation.



### Réaction d'oxydo-réduction :



Exemple :  $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

En règle générale, ce sera l'oxydant le plus fort qui réagira avec le réducteur le plus fort.

# I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction



## Méthodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

- Etape 1 : écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.
  1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.
  2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H<sub>2</sub>O (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.
  3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H<sup>+</sup> (en général du côté de l'oxydant) en stoechiométrie adaptée.
  4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.

## I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction



### Méthodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

- Etape 1 : écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.

Une autre technique serait d'utiliser les nombres d'oxydation : après ajustement stoechiométrique des éléments des espèces Ox et Red (hors H et O), on détermine les DO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou une réduction. On calcule ensuite la variation du DO qui correspond au nombre d'électrons échangés et on équilibre ce nombre d'électrons échangés. Enfin on équilibre les charges avec des ions  $H^+$  puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau  $H_2O$ .

# I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction



## Méthodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

- Etape 1 : écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.
  1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.
  2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H<sub>2</sub>O (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.
  3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons H<sup>+</sup> (en général du côté de l'oxydant) en stoechiométrie adaptée.
  4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.

Une autre technique serait d'utiliser les nombres d'oxydation : après ajustement stoechiométrique des éléments des espèces Ox et Red (hors H et O), on détermine les DO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou une réduction. On calcule ensuite la variation du DO qui correspond au nombre d'électrons échangés et on équilibre ce nombre d'électrons échangés. Enfin on équilibre les charges avec des ions H<sup>+</sup> puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H<sub>2</sub>O.

- Etape 2 : Ajuster les demi-équations de sorte que le même nombre d'électrons soit échangé dans les deux (càd entre les deux couples).

# I. - II. - III. - IV. Généralités sur l'oxydo-réduction



## Méthodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

- Etape 1 : écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.
  1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.
  2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H<sub>2</sub>O (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.
  3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protones H<sup>+</sup> (en général du côté de l'oxydant) en stoechiométrie adaptée.
  4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.

Une autre technique serait d'utiliser les nombres d'oxydation : après ajustement stoechiométrique des éléments des espèces Ox et Red (hors H et O), on détermine les DO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou une réduction. On calcule ensuite la variation du DO qui correspond au nombre d'électrons échangés et on équilibre ce nombre d'électrons échangés. Enfin on équilibre les charges avec des ions H<sup>+</sup> puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H<sub>2</sub>O.

- Etape 2 : Ajuster les demi-équations de sorte que le même nombre d'électrons soit échangé dans les deux (càd entre les deux couples).
- Etape 3 : Faire une combinaison linéaire de ces deux demi-équations pour avoir l'équation globale. Vérifier la conservation en éléments et en charges.

**exo 2**

## I. - II. - III. - IV. Thermodynamique électrochimique

## Notion d'électrode :

$$\Delta E = \Delta V - \Delta V_{ref} = V_{metal} - V_{ref}.$$

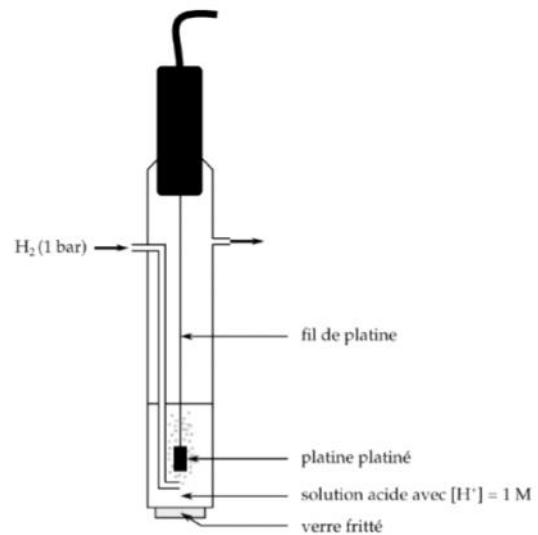


Figure 4 – Schéma de l'électrode normale à hydrogène

## Notion d'électrode :

### En résumé

Une **électrode** est l'association d'un conducteur électronique (métal) et d'un conducteur ionique (électrolyte).

Chaque couple Ox/Red admet un potentiel  $E(\text{Ox}/\text{Red})$  dit **potentiel d'oxydoréduction** qui correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact de ce couple et par rapport à un potentiel de référence, donné par une **électrode de référence**.

Dans les conditions standards de température (298,15 K) et de pression (1 bar), on associera à chaque couple un **potentiel d'oxydoréduction standard**  $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ , dont la valeur est tabulée et ne dépend que de la température.

## Notion d'électrode :

### Force relative des couples redox

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel du couple Ox/Red dans lequel il intervient est élevé.

Un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel du couple Ox/Red dans lequel il intervient est faible.

démo

## Loi de Nernst :

### A retenir - Loi de Nernst

Pour une réaction écrite dans le sens de la réduction :

$\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$ , le potentiel d'oxydoréduction de ce couple **par rapport à l'ENH** s'écrira :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{(a_{\text{Red}})^\beta}{(a_{\text{Ox}})^\alpha} \right)$$

$$\iff E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Red}]^{\beta_f}}{[\text{Ox}]^{\alpha_f}} \right)$$

$E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$  est le potentiel standard du couple Ox/Red,  $a_i$  est l'activité de l'espèce i considérée (assimilée à la concentration de i pour des solutions diluées),  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday valant  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

L'**enthalpie libre de réaction**  $\Delta_r G$  associée à cette demi-réaction (toujours écrite dans le sens de la réduction), dans les conditions de température et de pression considérées, sera exprimée par :

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E(\text{Ox}/\text{Red}) \text{ (a).}$$

Règle du "gamma" :

$$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ (\text{Ox}/\text{Red})$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

En règle générale, ce sera l'oxydant le plus fort qui réagira avec le réducteur le plus fort.



## Diagramme de prédominance :

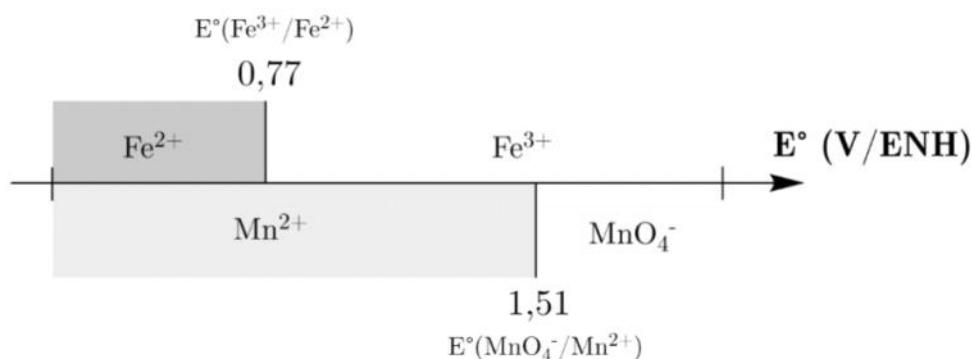
### A retenir - Diagramme de prédominance

Pour un couple *Ox/Red* donné de potentiel standard  $E^\circ$ , et d'après la loi de Nernst :

Si  $E < E^\circ$ , la forme *Red* prédomine.

Si  $E = E^\circ$ ,  $[Ox] = [Red]$ .

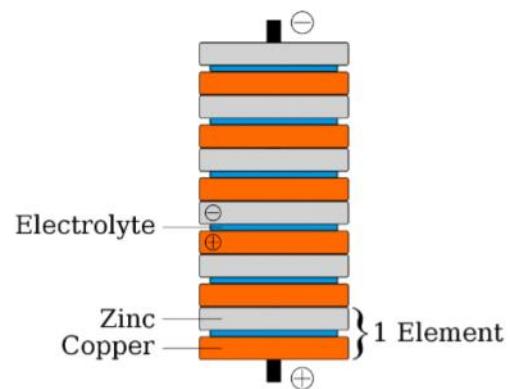
Si  $E > E^\circ$ , la forme *Ox* prédomine.



# I. - II. - III. - IV. Applications

## Les piles :

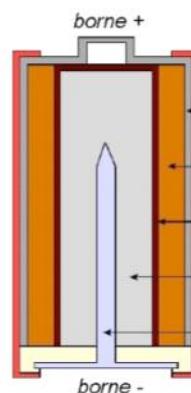
1799 : pile Volta



1866 : Pile Leclanché



FIG. 152. — Pile Leclanché. — V, vase de verre renfermant une solution saturée de sel ammoniac; Z, cylindre de zinc amalgamé; T, vase porneux renfermant du binoxide de manganèse ( $MnO_2$ ); C, charbon de cornue.



- enveloppe isolante de la pile
- tube en acier
- cathode en dioxyde de manganèse + carbone
- séparation
- zinc en poudre dans électrolyte (potasse)
- anode



## Les piles :

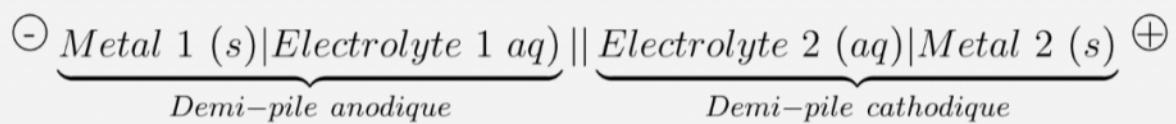
Une **pile** est un générateur électrochimique non rechargeable, càd basé sur une réaction chimique non renversable (pour des raisons cinétiques) par l'utilisation d'un générateur extérieur. On a constitution d'une pile dès lors que l'on relie électriquement dans un électrolyte deux électrodes de potentiels différents.

Un **accumulateur** est un générateur électrochimique rechargeable, càd basé sur une réaction renversable par l'utilisation d'un générateur extérieur (soit par électrolyse).

La **force électromotrice** de la pile (fem) est égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes et est une grandeur positive.

## Les piles :

### A retenir - Convention d'écriture : Diagramme de pile



Le symbole | représente une interface entre deux phases, tandis que || représente une jonction ionique (pont salin ou membrane)

Chaque demi-pile (ou électrode) est constituée soit d'un métal réactif dans une solution d'ions métalliques, soit d'un métal inerte dans une solution contenant un couple oxydo-réducteur.

## I. - II. - III. - IV. Applications

### Les piles :

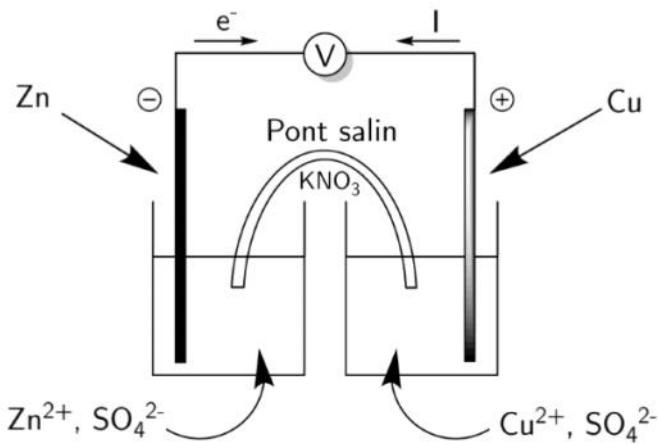
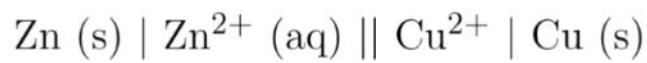


Schéma de la pile Daniell

# Pile Daniell

## I. - II. - III. - IV. Applications

### Les piles :

#### A retenir

On appellera **cathode** le lieu où il y a une réaction de **réduction**.

On appellera **anode** le lieu où il y a une réaction d'**oxydation**.

#### A retenir - Force électromotrice

La force électromotrice (fem) de la pile peut alors être mesurée par un voltmètre et calculée par la loi de Nernst :

$$fem = E_{cathode} - E_{anode}$$

## I. - II. - III. - IV. Applications

### Les piles :

#### ❖ Calcul des concentrations finales dans chaque compartiment :

$$\Delta rG_T^\circ = -RT\ln K$$

$$\text{Or } \Delta rG_T^\circ = -2F[E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

En égalisant les deux expressions et en passant au log décimal :

$$\log K = \frac{1}{0,03} \cdot [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] = 36,7$$

La réaction est totale.

	[Cu <sup>2+</sup> ] en mol/L	[Zn <sup>2+</sup> ] en mol/L
t=0	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>
t>(t=0)	10 <sup>-2-x</sup>	10 <sup>-2+x</sup>
t <sub>équilibre</sub>	~0	2.10 <sup>-2</sup>

Quand la pile débite, on voit que  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  va diminuer et que  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  va augmenter (cf loi de Nernst), donc que la fem va diminuer. Lorsque l'équilibre est atteint, on a  $\text{fem}=0$  soit :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

## Les piles :

### **❖ Effet d'une augmentation de pH dans le compartiment anodique :**

On notera que le pH peut aussi avoir une influence sur le fem de certaines piles : pour la pile Daniell par exemple, augmenter le pH conduit à l'apparition d'hydroxyde de zinc qui conduit à augmenter la fem de la pile si le compartiment cathodique est inchangé.

En effet on aura l'équilibre suivant :  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$  de  $pK_s = 13,7$ .  
 $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log[\text{Zn}^{2+}]$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_s.(c^\circ)^3}{[\text{OH}^-]^2}\right)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_s.[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2.c^\circ}\right)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right) - 0,06.pH$$

Comme  $\text{fem} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , la fem augmentera bien avec le pH du compartiment anodique.

## exo 5

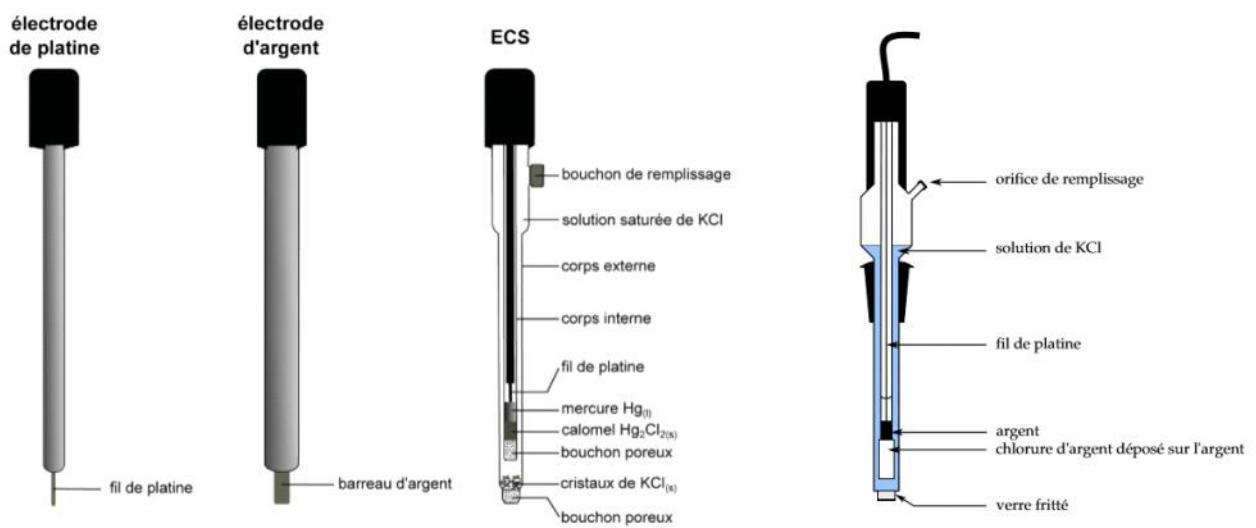
# I. - II. - III. - IV. Applications

## Titrage : Electrodes

<b>1<sup>ère</sup> espèce</b>	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{Ag}^+_{(aq)}$
<b>2<sup>ème</sup> espèce</b>	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}^-_{(aq)}$
<b>3<sup>ème</sup> espèce</b>	Un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{(s)} \text{Fe}^{2+}_{(aq)}, \text{Fe}^{3+}_{(aq)}$

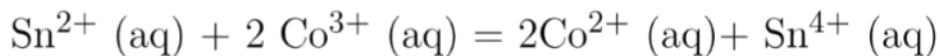
Électrode de référence	Composition	$E_{\text{réf}} / V$
Chlorure d'argent	$\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	$\text{Hg}_{(l)} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,248
Sulfate mercureux	$\text{Hg}_{(l)} \text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}, \text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat.})}$	0,650

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.



## I. - II. - III. - IV. Applications

### Titrage :



	$\text{Sn}^{2+} +$	$2 \text{ Co}^{3+} =$	$2 \text{ Co}^{2+} +$	$\text{Sn}^{4+}$
$t=0$	CsVs	CcVc		
$\text{teq} > t > 0$	$\text{CsVs} - \frac{1}{2} \cdot \text{CcVc}$	0	CcVc	$\frac{1}{2} \cdot \text{CcVc}$
$\text{teq}$	0	0	<b>CcVe = 2.CsVs</b>	$\frac{1}{2} \cdot \text{CsVs}$
$t > \text{teq}$	0	$\text{CcVc} - 2 \cdot \text{CsVs}$	2.CsVs	CsVs

AVANT l'équivalence :  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \cdot \log \left( \frac{V_c}{V_e + V_c} \right)$

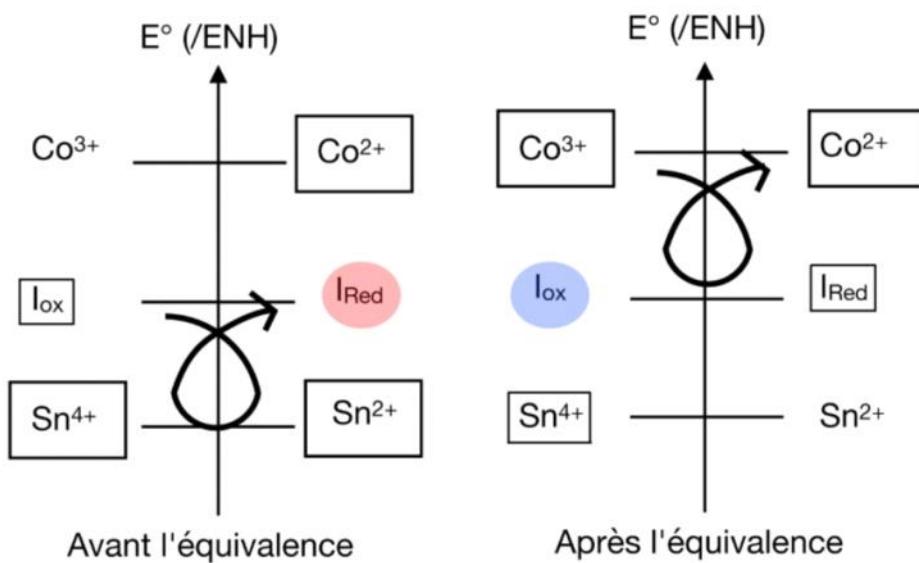
APRES l'équivalence :  $E(/ENH) = E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0,06 \cdot \log \left( \frac{V_c - V_e}{V_e} \right)$

A l'équivalence, le potentiel n'est pas défini en soi : on a un **potentiel mixte** (et non plus défini par l'un ou l'autre des couples redox mis en jeu).

## I. - II. - III. - IV. Applications

### Titrage :

*Indicateurs colorés redox*



Indicateur	$E^\circ /V$ à 25 °C et pH = 0	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

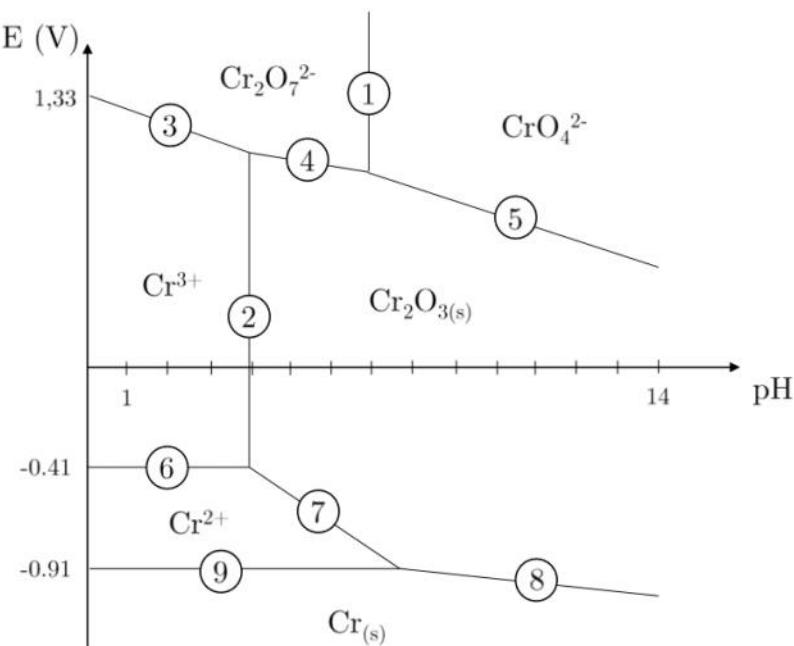


Diagramme E-pH du chrome

Données (à 298 K) :

- Espèces du chrome :  $\text{Cr}_{(s)}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- $pK_s(\text{Cr(OH)}_3) = 30,2$  ;     $pK_a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}) = 13,8$
- $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V/ESH}$  ;         $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V/ESH}$   
 $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(s)}) = -0,91 \text{ V/ESH}$  ;

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

Données (à 298 K) :

- Espèces du chrome :  $\text{Cr}_{(s)}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- $pK_s(\text{Cr(OH)}_3) = 30,2$  ;     $pK_a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}) = 13,8$
- $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V/ESH}$  ;         $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = - 0,41 \text{ V/ESH}$   
 $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(s)}) = - 0,91 \text{ V/ESH}$  ;

1. Diagramme de situation
2. Choisir une convention de tracé
3. Calculer les frontières du diagramme
4. Exploiter le diagramme (superposition)

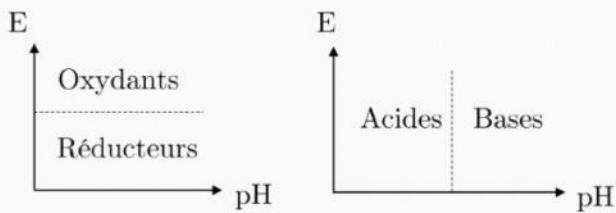
## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 1. Diagramme de situation

##### Méthode

- 1) Identifier les espèces qui interviendront dans le diagramme E-pH final.
- 2) Classer ces espèces par ordre croissant de degré d'oxydation de l'élément central (ici le chrome).
- 3) Placer ces espèces dans un diagramme E en fonction du pH, fictif, en suivant l'ordre suivant :
  - les espèces sont placées de bas en haut par ordre croissant de degré d'oxydation
  - pour un même degré d'oxydation, les espèces acides sont placées à gauche et basiques à droite.

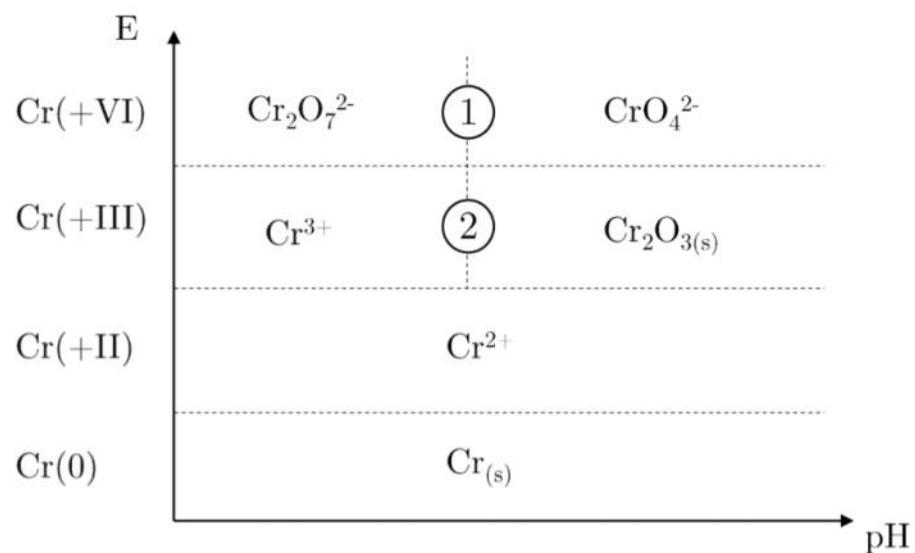


# diagramme de situation

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 1. Diagramme de situation



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 2. Choisir une convention de tracé

##### ✿ Frontière entre deux espèces solubles A et B

- Égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] = [B]$$

Exemple frontière ⑥ :  $C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$

- Concentration totale en espèces solubles fixée et égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] + [B] \text{ et } [A] = [B]$$

Exemple frontière ⑦ :  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$

$$\text{et } C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}] \text{ d'où } [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

- Concentration totale en éléments fixée et égalité des concentrations atomiques.

Pour une frontière entre une espèce A et une espèce  $\text{A}_2\text{B}$  :

$$\rightarrow C_{tr} = 2 \times [\text{A}_2\text{B}] + [A] \text{ et } 2 \times [\text{A}_2\text{B}] = [A]$$

Exemple frontière ⑧ :  $C_{tr} = 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$

$$\text{et } 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ d'où } [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{tr}}{3} \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

Enfin, nous fixerons une **température T de tracé**, en général égale à 298 K.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 2. Choisir une convention de tracé

##### ✿ Frontière entre deux espèces solubles A et B

- Egalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] = [B]$$

*Exemple frontière ⑥ :* 
$$C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$$

- Concentration totale en espèces solubles fixée et égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] + [B] \text{ et } [A] = [B]$$

*Exemple frontière ⑥ :* 
$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$$

$$\text{et } C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}] \text{ d'où } [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

- Concentration totale en éléments fixée et égalité des concentrations atomiques.

Pour une frontière entre une espèce A et une espèce  $A_2B$  :

$$\rightarrow C_{tr} = 2 \times [A_2B] + [A] \text{ et } 2 \times [A_2B] = [A]$$

*Exemple frontière ① :* 
$$C_{tr} = 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$\text{et } 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ d'où } [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{tr}}{3} \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

Enfin, nous fixerons une **température T de tracé**, en général égale à 298 K.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 2. Choisir une convention de tracé

##### ✿ Frontière entre deux espèces solubles A et B

- Egalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] = [B]$$

$$Exemple\ frontière\ ⑥ : C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$$

- Concentration totale en espèces solubles fixée et égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] + [B] \text{ et } [A] = [B]$$

$$Exemple\ frontière\ ⑥ : [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$$

$$\text{et } C_{tr} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}] \text{ d'où } [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

- Concentration totale en éléments fixée et égalité des concentrations atomiques.

Pour une frontière entre une espèce A et une espèce A<sub>2</sub>B :

$$\rightarrow C_{tr} = 2 \times [A_2B] + [A] \text{ et } 2 \times [A_2B] = [A]$$

$$Exemple\ frontière\ ① : C_{tr} = 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$\text{et } 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ d'où } [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{tr}}{4} \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

Enfin, nous fixerons une **température T de tracé**, en général égale à 298 K.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 2. Choisir une convention de tracé

##### ✿ Frontière entre deux espèces solubles A et B

- Égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] = [B]$$

$$Exemple\ frontière\ ⑥ : C_{tr} = [Cr^{3+}] = [Cr^{2+}]$$

- Concentration totale en espèces solubles fixée et égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{tr} = [A] + [B] \text{ et } [A] = [B]$$

$$Exemple\ frontière\ ⑥ : [Cr^{3+}] = [Cr^{2+}]$$

$$\text{et } C_{tr} = [Cr^{3+}] + [Cr^{2+}] \text{ d'où } [Cr^{3+}] = [Cr^{2+}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

- Concentration totale en éléments fixée et égalité des concentrations atomiques.

Pour une frontière entre une espèce A et une espèce A<sub>2</sub>B :

$$\rightarrow C_{tr} = 2 \times [A_2B] + [A] \text{ et } 2 \times [A_2B] = [A]$$

$$Exemple\ frontière\ ① : C_{tr} = 2 \times [Cr_2O_7^{2-}] + [CrO_4^{2-}]$$

$$\text{et } 2 \times [Cr_2O_7^{2-}] = [CrO_4^{2-}] \text{ d'où } [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{C_{tr}}{4} \text{ et } [CrO_4^{2-}] = \frac{C_{tr}}{2}$$

Enfin, nous fixerons une **température T de tracé**, en général égale à 298 K.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme

- Lorsque la frontière est entre espèces solubles

→ Frontière ①

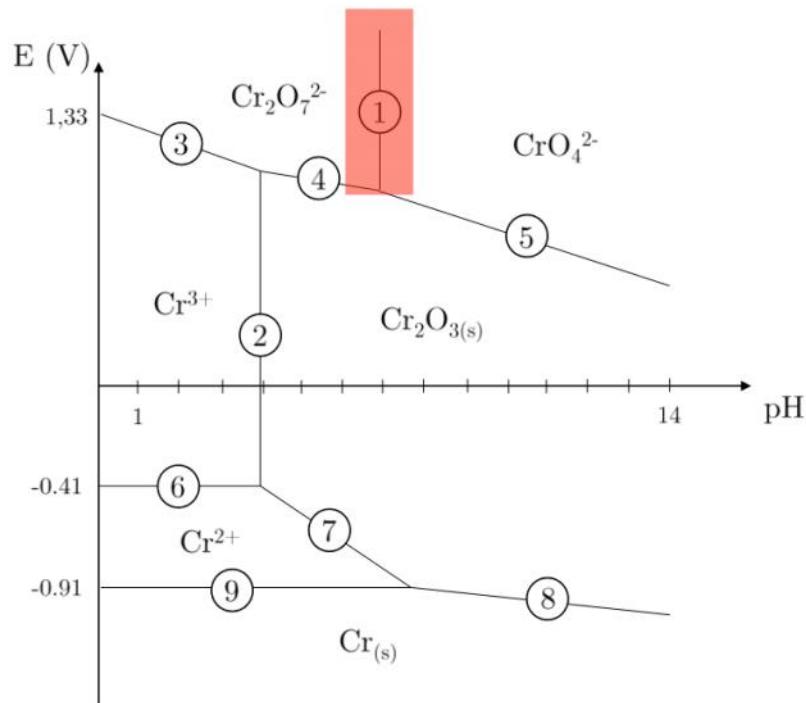
#### Méthode

- 1) Écrire l'équation acido-basique du couple pour 1  $\text{H}^+$ .
- 2) Écrire la constante thermodynamique de cette réaction en fonction du  $K_a$  du couple.
- 3) Réécrire cette relation en faisant intervenir le pH et le  $pK_a$  du couple.
- 4) Utiliser les conventions de tracé (voir partie 2 ci-dessous) pour trouver le pH de la frontière.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

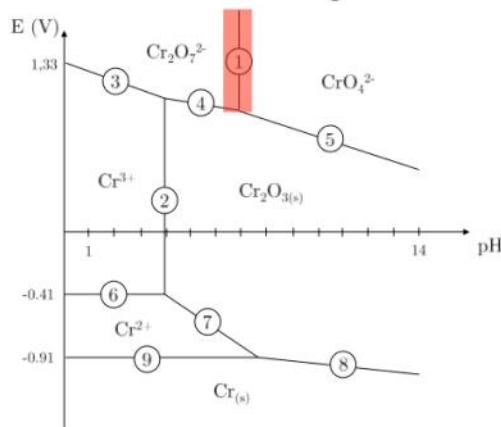
3. Calculer les frontières du diagramme



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme



Exemple sur la frontière ① :  $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}(c^\circ)^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{K_a} \iff \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}(c^\circ)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

La convention de tracé du diagramme donne  $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
D'où  $\text{pH}_{①} = \frac{1}{2} \text{p}K_a = 6,9$ .

frontière

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme

- Lorsque la frontière implique un solide (hors couple redox)

→ Frontière ②

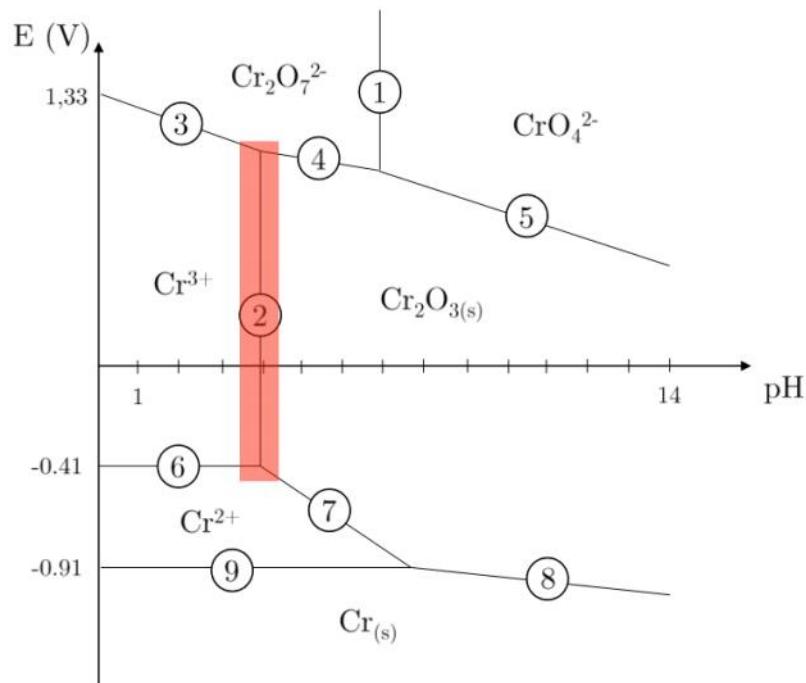
#### Méthode

- 1) Ecrire l'équation ~~acido basique du couple~~ de dissolution / précipitation
- 2) Expliciter la constante thermodynamique de cette réaction et faire le lien avec le  $K_S$  du solide.
- 3) Isoler les ions  $H^+$  ou  $OH^-$  dans cette relation.
- 4) Utiliser la convention de tracé pour déterminer le pH d'apparition du solide.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

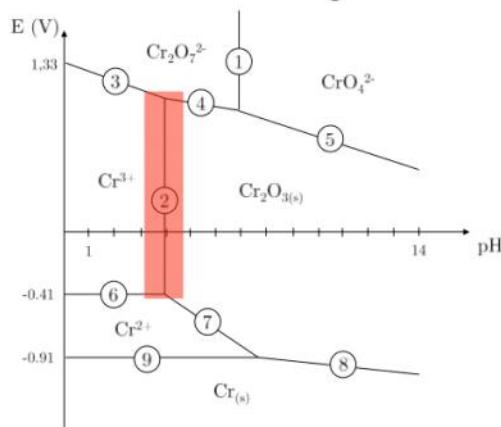
#### 3. Calculer les frontières du diagramme



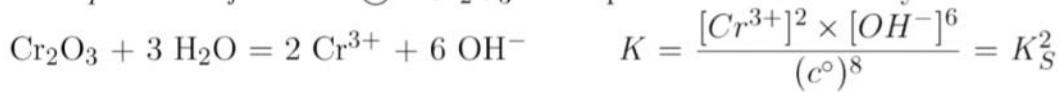
## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme



Exemple sur la frontière ② : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspond à la forme déshydratée de Cr(OH)<sub>3</sub>.



$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S \times (c^\circ)^4}{[\text{Cr}^{3+}]}}. \text{ La convention de tracé donne } [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où  $[\text{OH}^-] = 8,6 \cdot 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup> d'où  $\text{pH}_{(2)} = 3,9$ .

frontière

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme

##### ❖ Placement des frontières des couples oxydant-réducteurs

→ Frontières ③ à ⑨

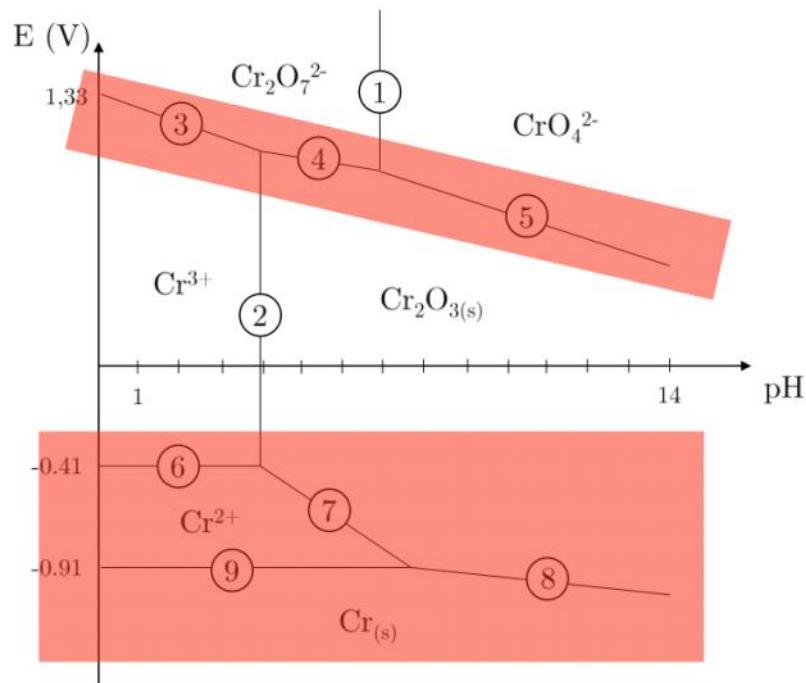
##### Méthode

- 1) Identifier les couples oxydants-réducteurs sur le diagramme donné.
- 2) Pour une frontière, écrire la demi-équation du couple oxydant-réducteur.
- 3) Écrire la relation de Nernst pour ce couple.
- 4) Faire apparaître le pH dans cette relation.
- 5) Utiliser la convention de tracé du diagramme pour calculer numériquement la pente et l'ordonnée à l'origine de la frontière.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

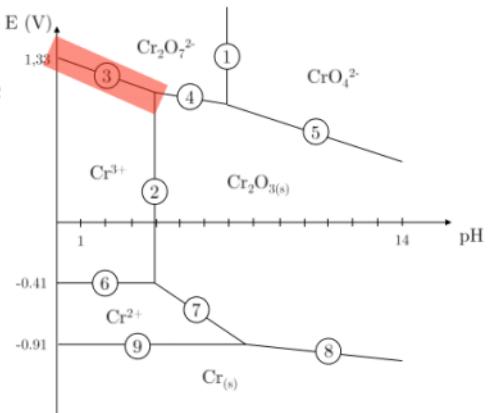
#### 3. Calculer les frontières du diagramme



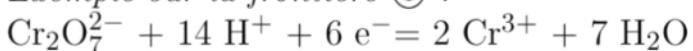
## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 3. Calculer les frontières du diagramme



Exemple sur la frontière 3 :



$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times (c^\circ)^{13}}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}} \right)$$

$$= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \underbrace{\frac{RT \ln(10)}{6F} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times (c^\circ)^{13}} \right)}_{\text{ordonnée à l'origine}} - \underbrace{14 \cdot \frac{RT \ln(10)}{6F} \times pH}_{\text{pente}}$$

La convention de tracé impose  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $T = 298 \text{ K}$ .

D'où  $E_3 = 1,33 - 0,14 \text{ pH}$

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 4. Exploiter le diagramme (superposition)

##### ❖ Superposition de diagrammes E-pH

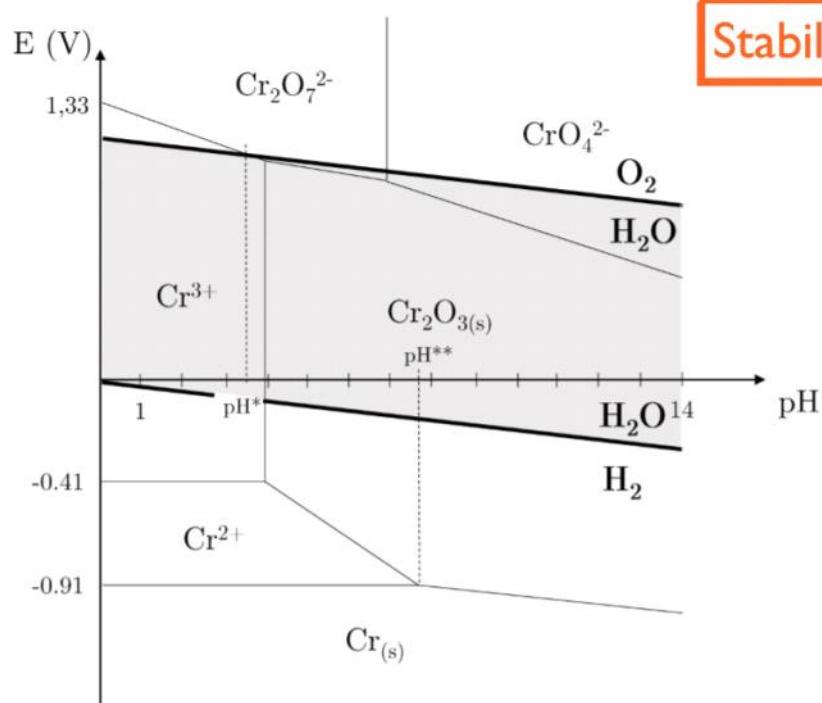
L'intérêt des diagrammes E-pH réside en leur superposition, qui permet de prédir les réactions qui se feront spontanément entre différentes espèces oxydo-réductrices **d'un point de vue thermodynamique**.

1. Si un oxydant d'un couple présente un **domaine de stabilité disjoint** avec celui d'un réducteur d'un autre couple dont on aura superposé le diagramme E-pH, alors la réaction entre cet oxydant et ce réducteur se fera spontanément.
2. A l'inverse, si après superposition des diagrammes E-pH de ces deux espèces un **domaine de stabilité commun** est observé, alors il y a coexistence de ces espèces oxydantes et réductrices : aucune réaction d'oxydoréduction n'est thermodynamiquement possible entre elles.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

Diagramme E-pH du chrome

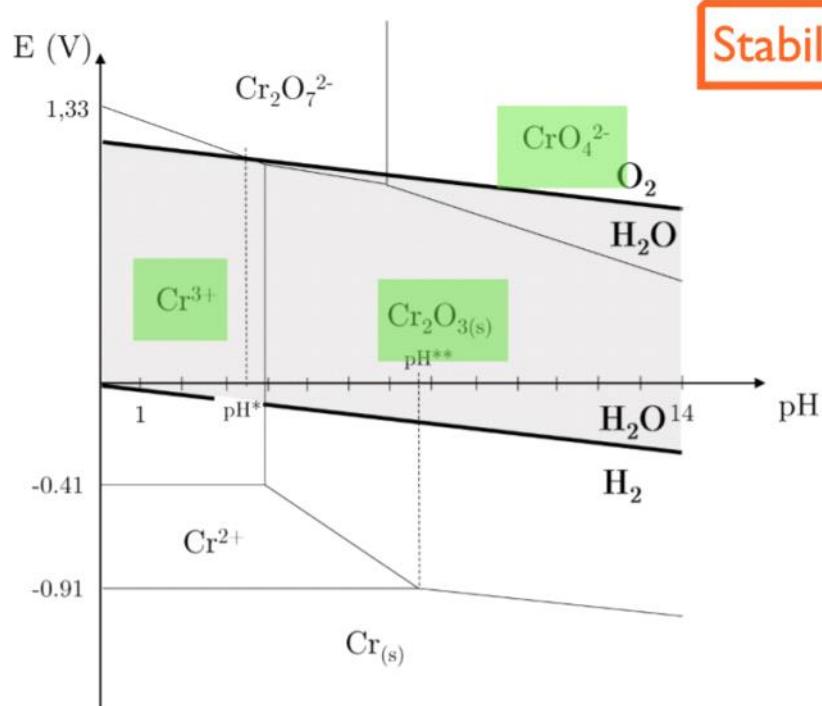
4. Exploiter le diagramme (superposition)



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

Diagramme E-pH du chrome

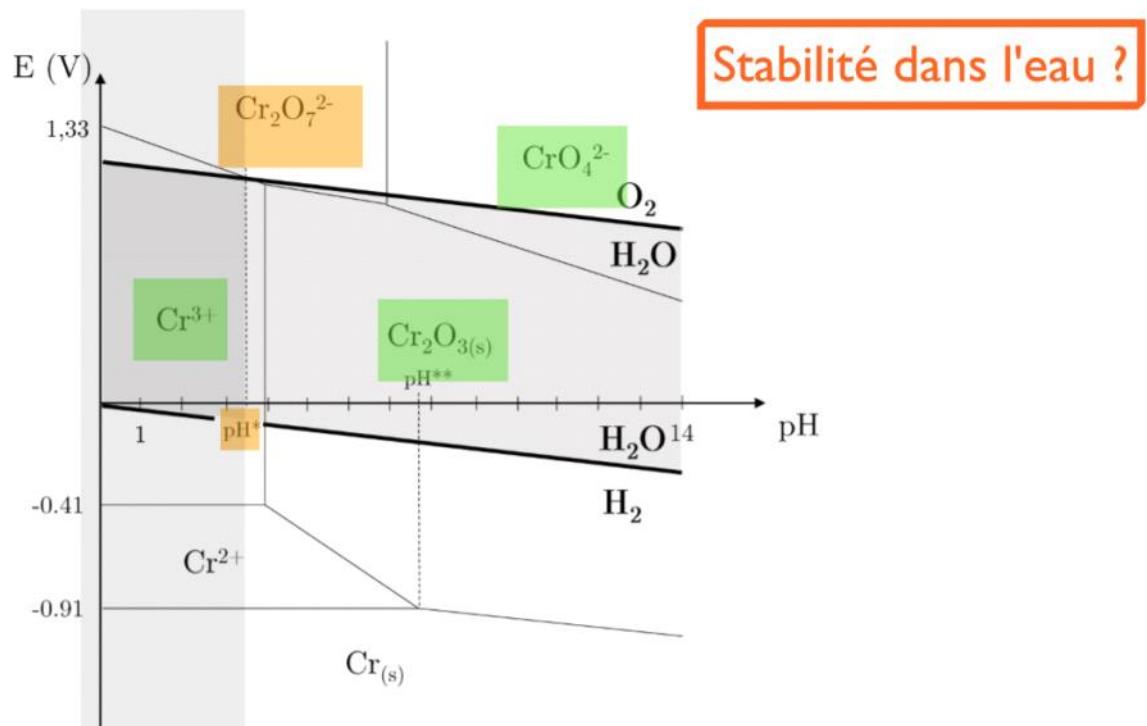
4. Exploiter le diagramme (superposition)



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

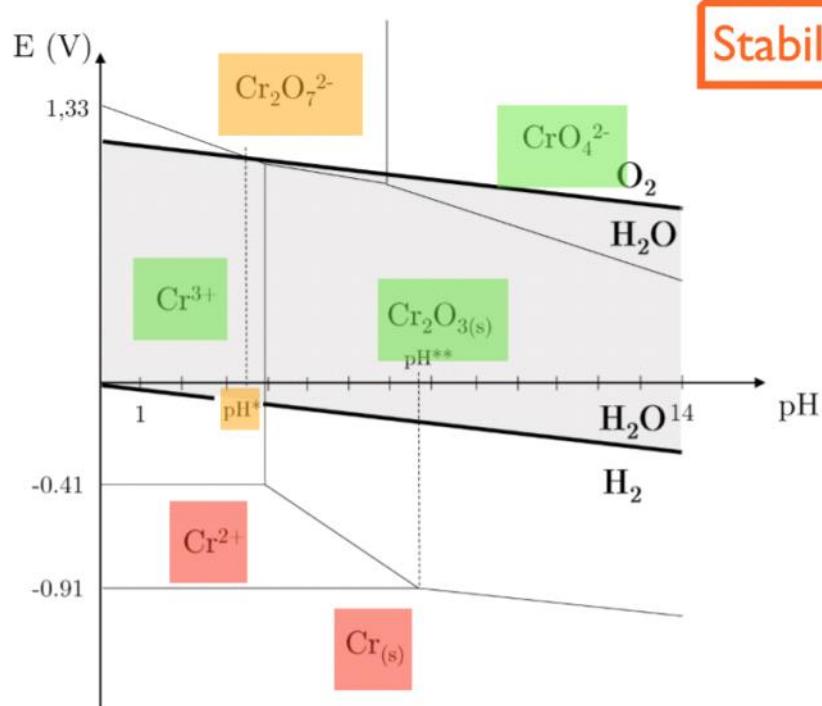
#### 4. Exploiter le diagramme (superposition)



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

Diagramme E-pH du chrome

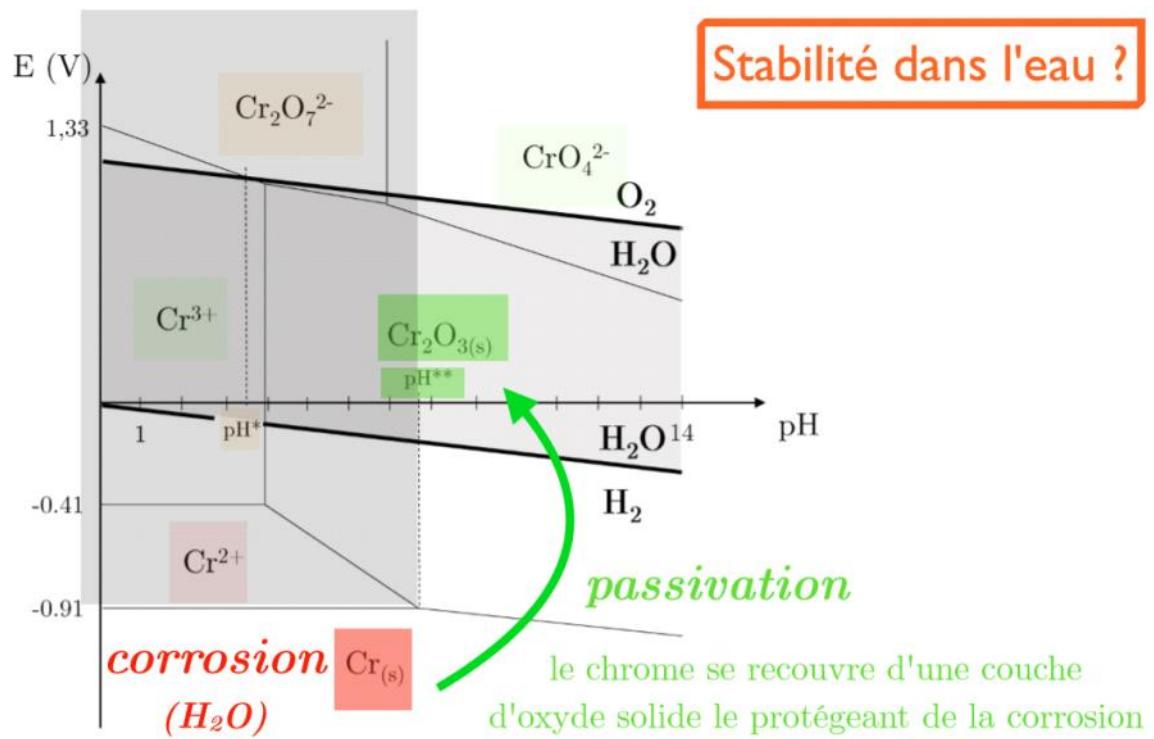
4. Exploiter le diagramme (superposition)



## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 4. Exploiter le diagramme (superposition)

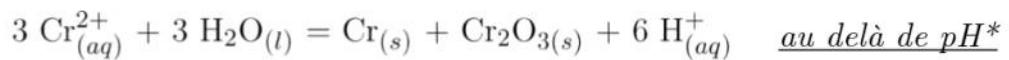
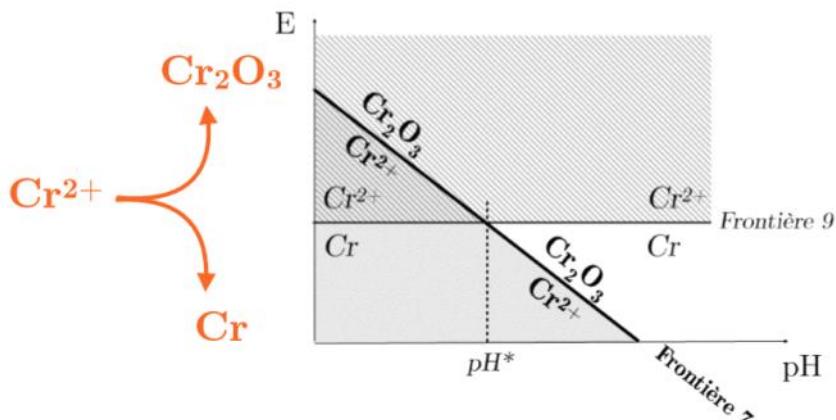


## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

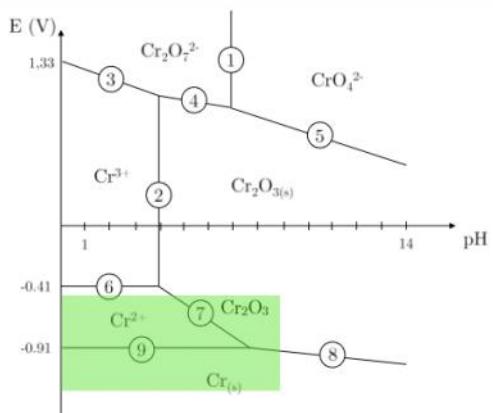
### Diagramme E-pH du chrome

#### 4. Exploiter le diagramme

*Exemple d'une dismutation :*



Une **dismutation** correspond à une réaction d'oxydoréduction où l'oxydant et le réducteur sont la même espèce.



Zone de prédominance de Cr<sup>2+</sup> dans le couple :



Cr<sup>2+</sup>/Cr



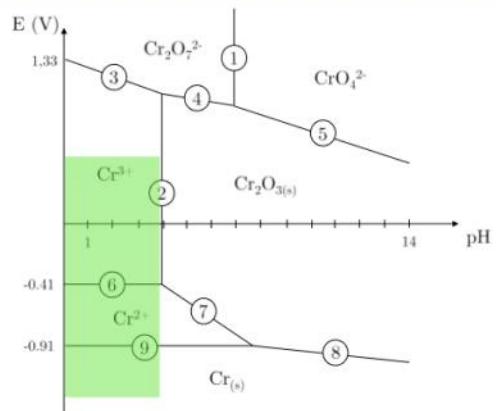
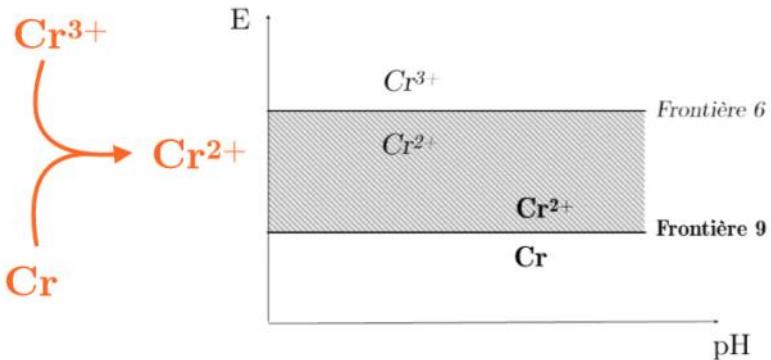
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du chrome

#### 4. Exploiter le diagramme

*Exemple d'une médiamutation :*



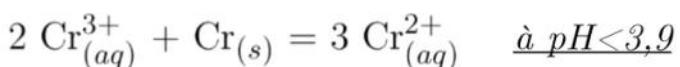
Zone de prédominance de  $\text{Cr}^{2+}$  dans le couple :



$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$



$\text{Cr}/\text{Cr}^{2+}$



Une **médiamutation** correspond à une réaction d'oxydoréduction où l'oxydant et le réducteur formés sont une seule et même espèce.

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

### Diagramme E-pH du fer

#### Exercice 7 :

1. Tracer le diagramme E-pH du fer. On considérera les espèces suivantes :  $\text{Fe}(s)$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (aq),  $\text{Fe}^{3+}$  (aq),  $\text{Fe(OH)}_2$  (s),  $\text{Fe(OH)}_3$  (s).

La convention de tracé en espèce dissoute sera  $C_{tr}=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne enfin :  $pK_s(\text{Fe(OH)}_2) = 15,1$  et  $pK_s(\text{Fe(OH)}_3) = 37,0$  à 298K.

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77\text{V/ESH}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0,44\text{V/ESH}$  à 298K.

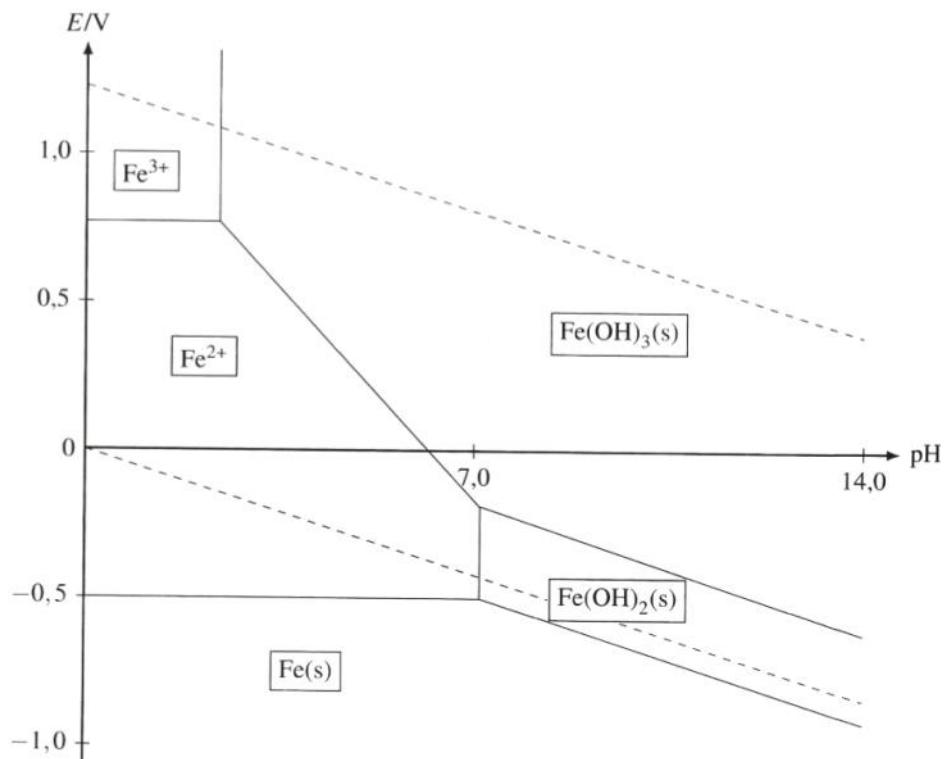
2. Superposer le diagramme E-pH de l'eau au diagramme E-pH du fer : quelles espèces du fer peuvent réagir avec l'eau ? Donner les équations redox engagées, en milieu acide ou basique.

E-pH Fer

## I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

Diagramme  $E$ - $pH$  du fer

$C_{tr}=10^{-2} M$



# I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

## Quand le dioxyde de titane n'est plus le bienvenu

Jusqu'à très récemment, le dioxyde de titane, sous forme de nanoparticules, colorant nommé E171, était présent dans de nombreuses confiseries. La synthèse de ces nanoparticules de dioxyde de titane nécessite la formation d'un précurseur le tétraisopropylate de titane, lui-même obtenu à partir du tétrachlorure de titane. Le but de cette partie est d'étudier comment il est possible d'obtenir le chlorure de titane en solution.

On donne le diagramme potentiel pH simplifié du titane.

- On considère les espèces suivantes présentes en solution :  
 $Ti^{2+}(aq)$ ,  $Ti^{3+}(aq)$ ,  $TiO^{2+}(aq)$ ,  $HTiO_3^{(aq)}$
- On considère les espèces suivantes à l'état solide :  
 $Ti(s)$ ,  $Ti(OH)_2(s)$ ,  $Ti(OH)_3(s)$ ,  $TiO(OH)_2(s)$
- Aux frontières, la concentration des espèces en présence dissoutes contenant du titane vaut  $\nu = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

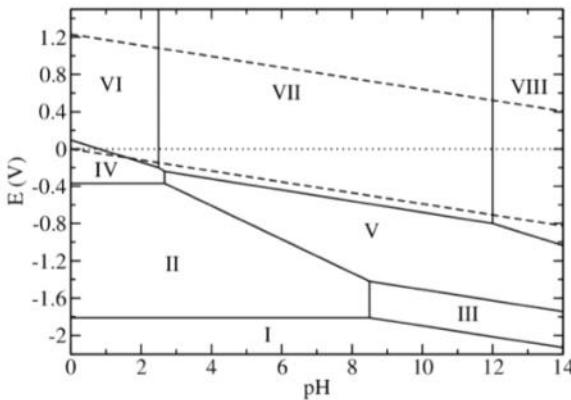


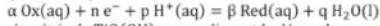
Figure 3-4 - Diagramme potentiel pH simplifié du titane

On prendra, à 298 K :

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

33. Définir un oxydant et un réducteur.

34. Rappeler l'équation de Nernst pour un couple oxydant-réducteur pour lequel la demi-équation électronique fait apparaître un échange de  $n$  moles d'électrons, en présence de  $p$  moles de protons selon :



35. Préciser la géométrie de  $TiO(OH)_2$  en expliquant la démarche.

71

36. Donner les expressions des droites des deux potentiels de l'eau en fonction du pH. On considérera que les gaz sont à des pressions de 1 bar. Pour chaque frontière, préciser l'élément dont le degré d'oxydation change. Donner les valeurs de ces degrés d'oxydation dans toutes les formes de l'eau impliquées dans les couples considérés.

37. Attribuer les domaines I à VIII en justifiant brièvement.

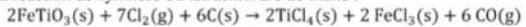
38. Définir la notion d'une espèce chimique amphotère et préciser celles qui sont présentes dans le diagramme du titane.

39. Indiquer, en justifiant, si le domaine VII est un domaine d'existence ou de prédominance.

40. Exprimer l'équation de la frontière du couple «  $j$  » :  $HTiO_3^{(aq)} / Ti(OH)_3$ . Calculer la valeur théorique de la pente. Estimer, à l'aide du diagramme, le potentiel standard  $E_j^0$  du couple  $HTiO_3^{(aq)} / Ti(OH)_3$ .

41. Préciser quel degré d'oxydation du titane est stable dans l'eau. En déduire la (ou les) espèce(s) susceptible(s) d'intervenir dans la synthèse du tétrachlorure de titane. La fin de cette étude se focalisera uniquement sur cette (ces) espèce(s).

On donne la réaction de synthèse du tétrachlorure de titane :



On représente également, sur la figure 3-5, le diagramme potentiel-pH du fer pour une température de 298 K. Aux frontières, la concentration des espèces en présence dissoutes contenant du fer vaut  $\nu = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

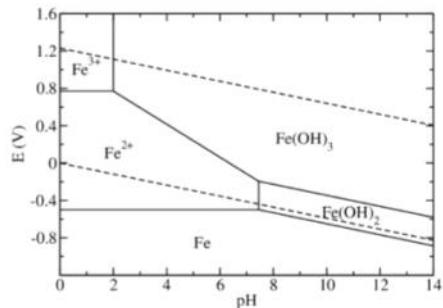


Figure 3-5 - Diagramme potentiel pH des principales formes du fer.

42. Écrire la réaction permettant d'obtenir  $FeTiO_3(s)$ . Pour cela on dispose d'une solution de sulfate de fer (II), composé fortement soluble dans l'eau. On justifiera soigneusement les choix effectués.

**Agreg Physique 2023**

# I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH

## Partie 2 : Contrôle de la qualité de l'eau

Les bactéries vivant dans les sols ou dans l'eau assimilent l'azote atmosphérique  $N_2(g)$  et le transforment en ions ammonium  $NH_4^+$ .

Les ions ammonium  $NH_4^+$  ainsi formés, et présents dans l'eau et le sol, peuvent être oxydés en ions nitrite  $NO_2^-$  par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en ions nitrate  $NO_3^-$  par les bactéries du genre *Nitrobacter*. Les ions nitrite et nitrate solubles dans l'eau migrent aisément dans la nappe phréatique et donc dans les eaux de consommation. On s'intéresse dans cette partie à la stabilité de ces ions en solution aqueuse, à leur dosage et à leur toxicité dans l'organisme.

### A/ Diagramme potentiel – pH simplifié de l'élément azote

23. Donner les formules de Lewis des ions nitrite, nitrate et ammonium. Dans chaque édifice, préciser la géométrie autour de l'atome d'azote central d'après la théorie VSEPR.

On donne en Figure 3 le diagramme  $E$ – $pH$  simplifié de l'élément azote à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration en quantité de matière de chaque espèce dissoute contenant l'élément azote dans la phase aqueuse est égale à 1 mol·L<sup>-1</sup>.
- La pression partielle des gaz est égale à 1 bar.
- On ne considère que les espèces chimiques suivantes : ions nitrate  $NO_3^-$ , acide nitreux  $HNO_2$ , ions nitrite  $NO_2^-$  et monoxyde d'azote gazeux  $NO$ .

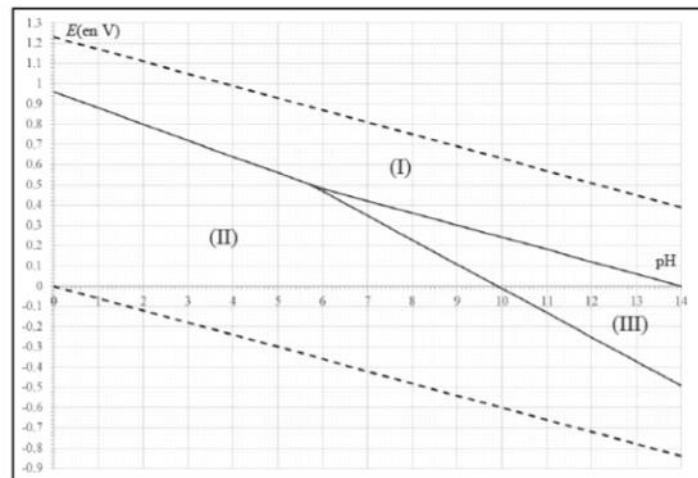


Figure 3 : Diagramme  $E$  –  $pH$  simplifié de l'élément azote. Les droites en pointillés correspondent au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

24. Calculer le degré d'oxydation de l'élément azote dans les différentes espèces prises en compte pour établir ce diagramme.
25. Déterminer, en justifiant, les espèces chimiques majoritaires dans les domaines de stabilité numérotés (I) à (III) du diagramme.
26. Identifier l'espèce instable en solution aqueuse. Ecrire l'équation bilan de la réaction de disparition de cette espèce. Nommer ce type de réaction.
27. Déterminer les pentes des trois segments de droites du diagramme.
28. Calculer (sans utiliser le diagramme) les potentiels standard des couples  $NO_2^- / NO$  et  $NO_3^- / NO_2^-$ . Vérifier la cohérence de ces résultats avec le diagramme.

*Aggreg Physique 2021*

## ÉLECTROCHIMIE

Lilian Guillemeney

[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

PARTIE I: Thermodynamique  
électrochimique

PARTIE II: Cinétique électrochimique

- 4 séances de 2h :

09/11/23 (10h15)

16/11/23 (10h15)

**23/11/23 (10h15)**

30/11/23 (10h15)

## I. Thermodynamique électrochimique

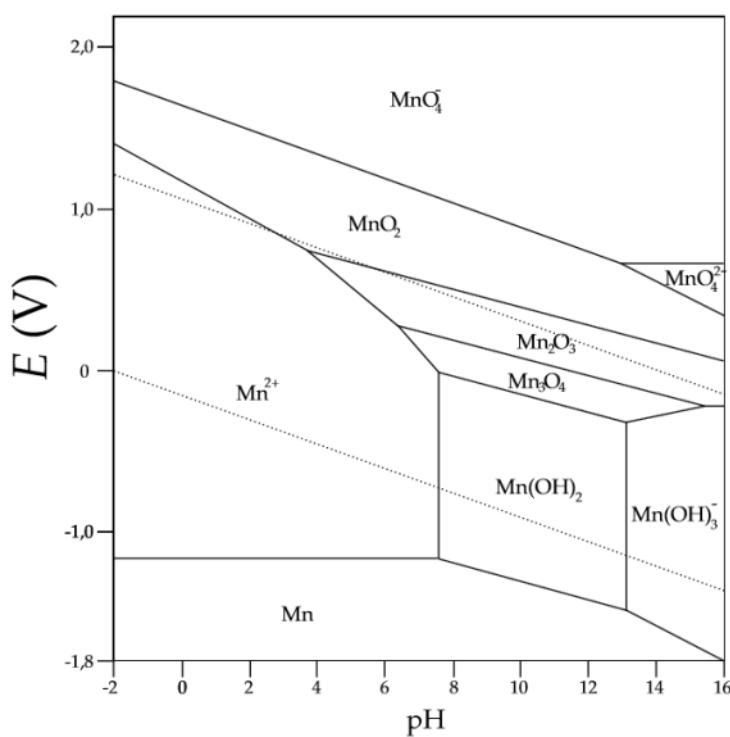
- ▶ Réactions d'oxydo-réduction
- ▶ Loi de Nernst
- ▶ Pile
- ▶ Titrage potentiométrique
- ▶ Diagramme E-pH

## II. Cinétique électrochimique

- ▶ Vitesse des réactions électrochimiques et intensité électrique
- ▶ Courbes i/E
- ▶ Pile et accumulateur / électrolyse
- ▶ Titrage potentiométrique
- ▶ Corrosion
- ▶ Transport en solution : Conductimétrie

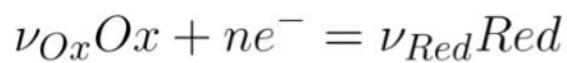
## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### INTRODUCTION :



## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

VITESSE D'UNE RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE :



$$v = -\frac{1}{\nu_{Ox}} \frac{dn_{Ox}}{dt} = \frac{1}{\nu_{Red}} \frac{dn_{Red}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

$$Or \quad n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

$$D'où \quad v = -\frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{nF} i$$

## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### VITESSE D'UNE RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE :

#### A retenir - Vitesse d'une réaction d'oxydoréduction

La vitesse (surfique) de la réaction  $\nu_{Ox}Ox + ne^- = \nu_{Red}Red$  à l'interface conducteur métallique/électrolyte (d'aire A) s'exprime par :

$$v = -\frac{i}{nFA}$$

- A la cathode, on définira la **vitesse de la réaction de réduction**  $v_c$  comme  $v_c = -\frac{i_c}{nFA}$  avec  $i_c$  le courant cathodique.
- A l'anode, on définira la **vitesse de la réaction d'oxydation**  $v_a$  comme  $v_a = \frac{i_a}{nFA}$  avec  $i_a$  le courant anodique.

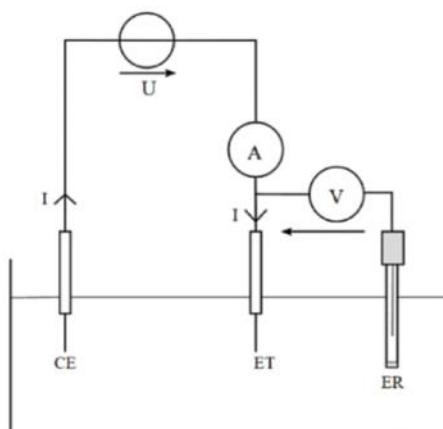
$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{nFA}$$

## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### COURBES I/E :

**Principe des courbes i/E :** L'étude de la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction peut donc se faire par l'application à l'électrode d'un potentiel  $E'$  différent de son potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  : le système va alors évoluer pour répondre à cette nouvelle contrainte. Ainsi, en accord avec la loi de Nernst :

- si  $E' > E_{eq}$ , le système électrochimique évoluera dans le sens de l'oxydation.
- si  $E' < E_{eq}$ , le système évoluera dans le sens de la réduction.

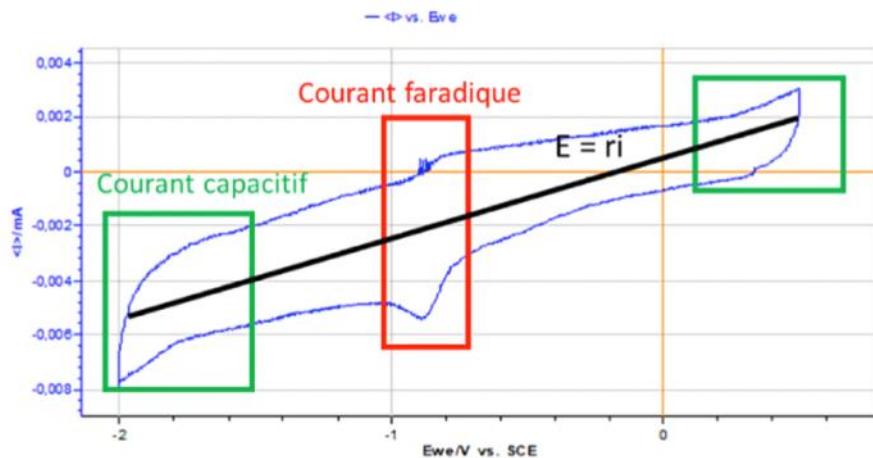


Montage à 3 électrodes

## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### COURBES I/E :

$$i = i_{\text{faradique}} + i_{\text{non faradique}}$$

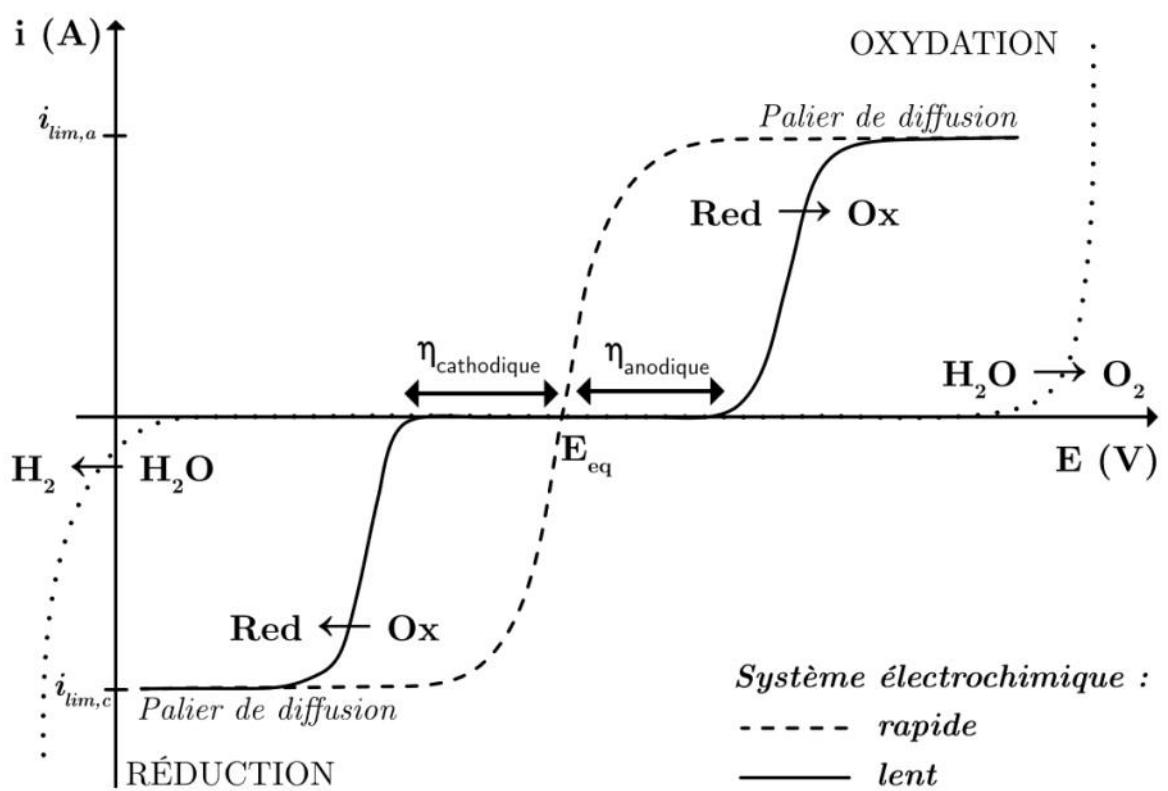


Cela est dû à deux phénomènes :

- la **chute ohmique**, provenant du fait qu'une solution électrolytique n'est jamais parfaitement conductrice et admet une résistance interne.
- la **double couche électrochimique**, provenant du fait qu'il y a une accumulation de charges au sein du conducteur métallique au niveau de sa surface, compensée par une accumulation de charges opposées en solution, tout au long de sa surface. Ce phénomène peut être modélisé comme la formation d'un condensateur, de capacité donnée ( $\text{f}$ ).

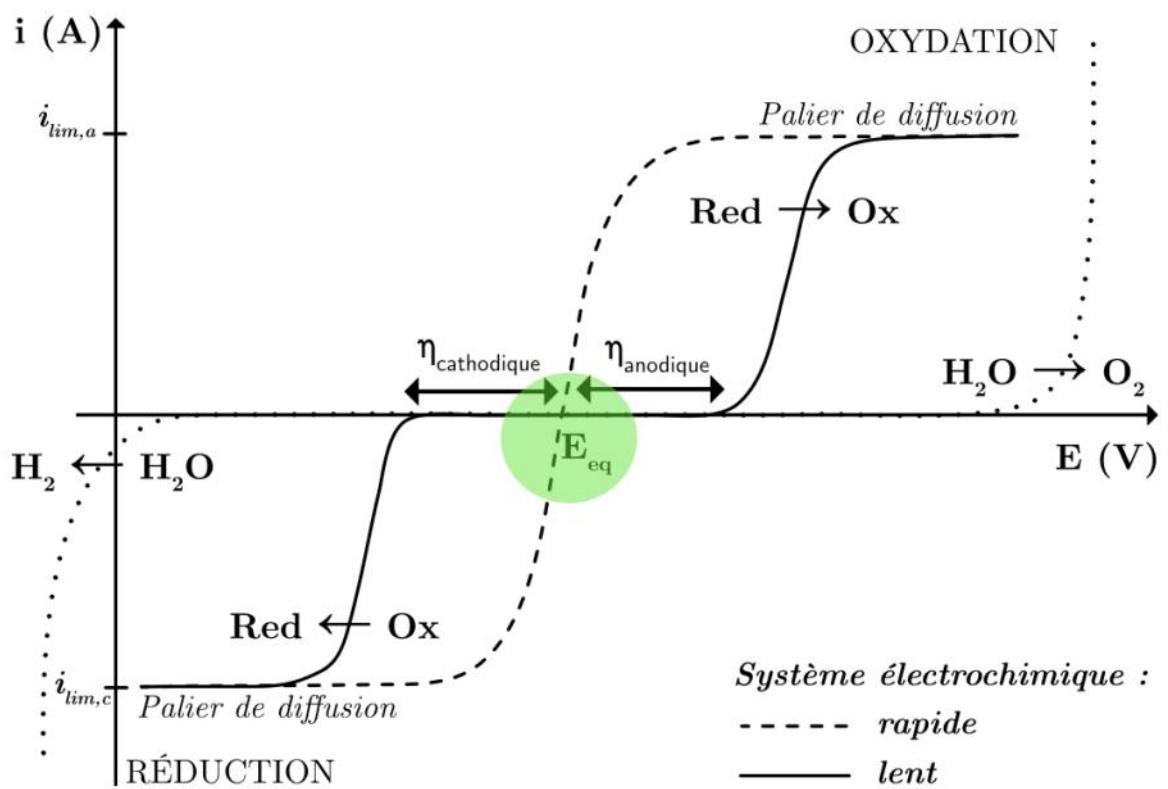
## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### COURBES I/E :



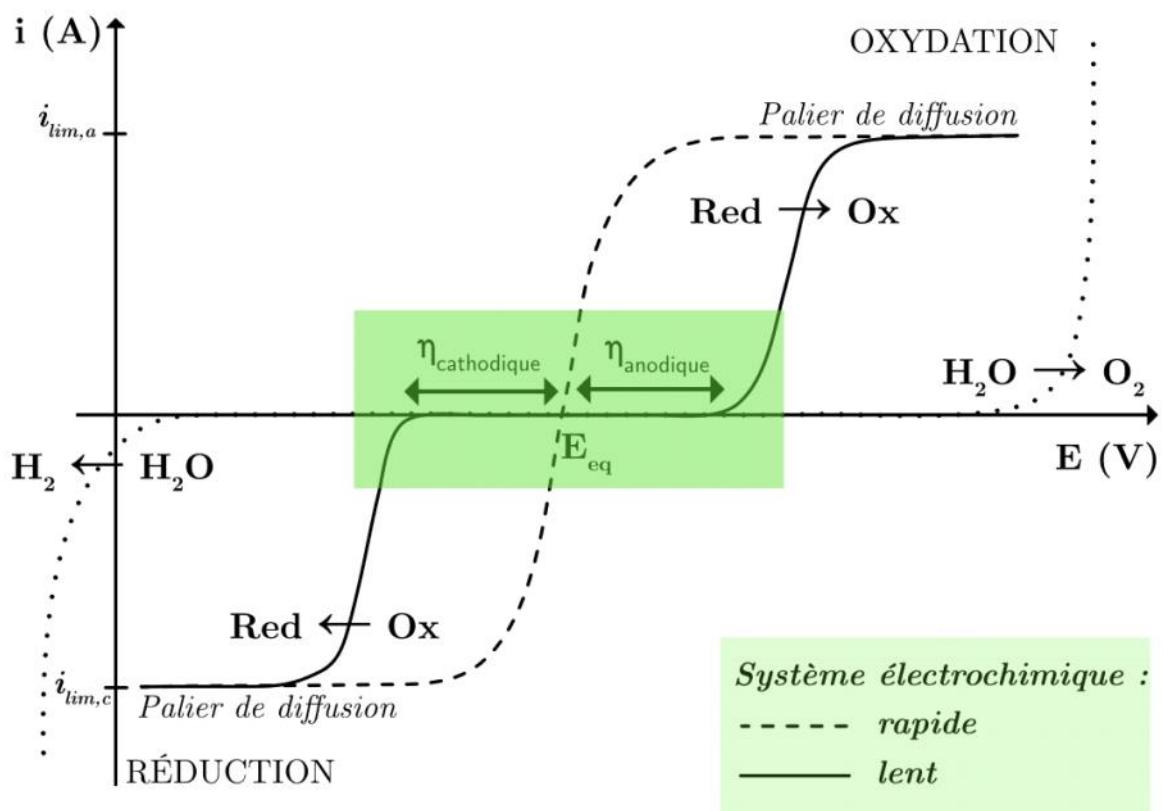
# I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

## COURBES I/E :



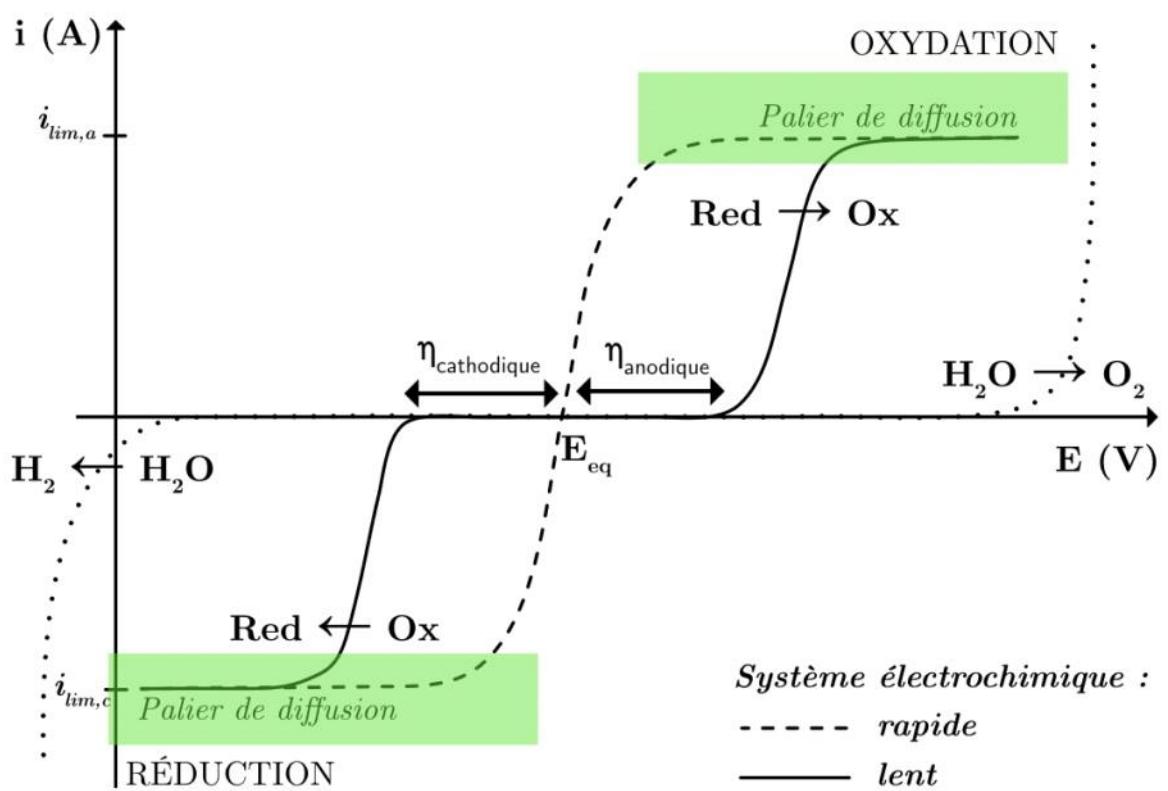
# I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

## COURBES I/E :



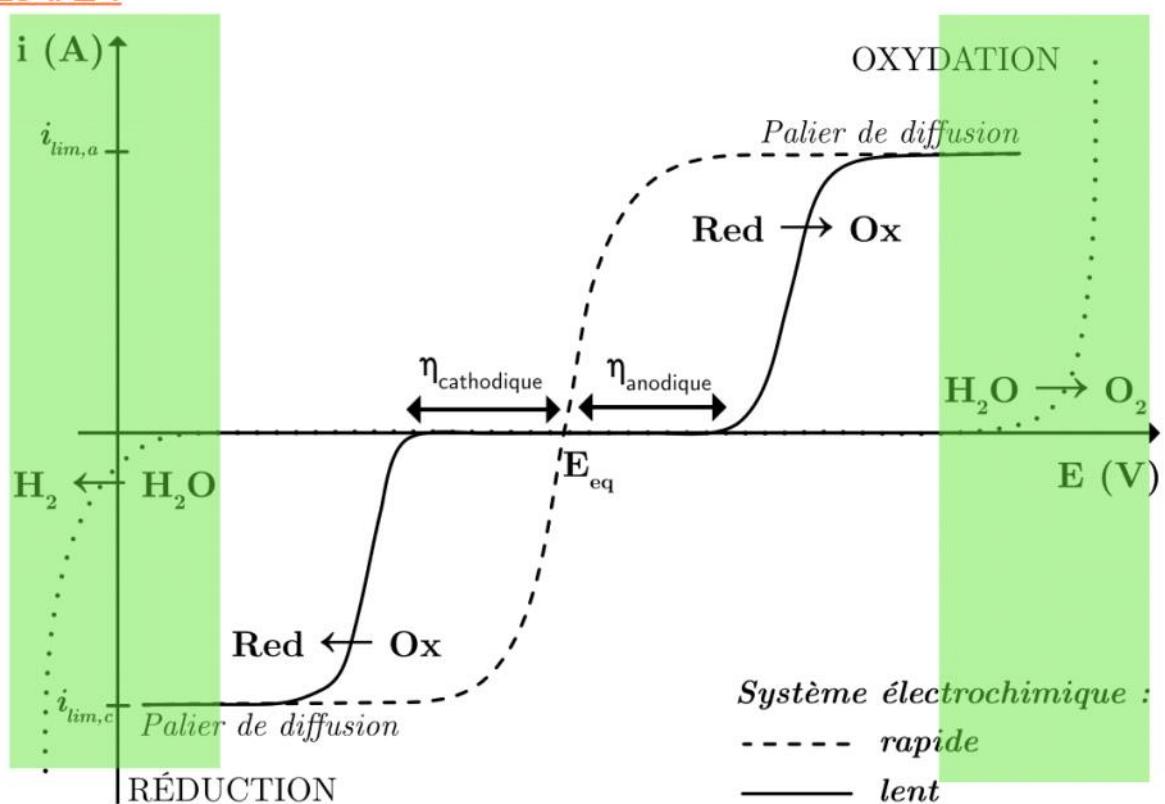
# I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

## COURBES I/E :



# I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

## COURBES I/E :



## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### COURBES I/E :

Exercice 8 : Soit une solution d'iodure de potassium à pH=3. L'ion iodure  $I^-$  peut alors s'oxyder en diiode  $I_2$ , qui lui-même peut s'oxyder s'il est soumis à des potentiels supérieurs en iodate  $IO_3^-$ . Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes puis tracé la partie anodique de la courbe intensité-potentiel de cette solution d'iodure.

## Exo 8

## I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

### COURBES I/E :

Exercice 9 : Tracés de courbes i/E

Tracer l'allure de courbes i/E des systèmes suivants :

- Une solution aqueuse à pH=0 contenant H<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> et I<sub>2</sub>
- Une solution aqueuse à pH=0 contenant H<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, I<sub>2</sub> et Sn<sup>4+</sup>
- Une solution aqueuse à pH=0 contenant H<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, Sn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup>
- Une solution aqueuse à pH=0 contenant H<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> et Sn<sup>4+</sup>

On donne : E°(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 0 V/ESH,

E°(Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>) = 0,15 V/ESH,

E°(I<sub>2</sub>(aq)/I<sup>-</sup>) = 0,62 V/ESH,

E°(O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O(l)) = 1,23 V/ESH.

On utilise une électrode de platine comme électrode de travail, de sorte que les couples (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) et (I<sub>2</sub>(aq)/I<sup>-</sup>) y sont rapides, les couples (Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>) et (O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O(l)) y sont lents. Les surtensions sont de l'ordre de 0,1 V en valeur absolue.

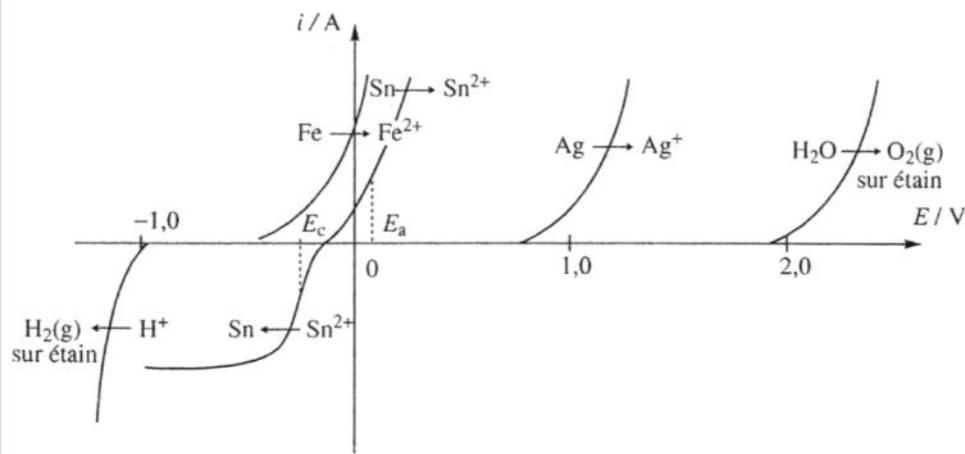
# Exo 9

# I. - II. - III. Courbes intensité-potentiel

## COURBES I/E :

Exercice 10 : Raffinage de l'étain (CAPES Physique-Chimie 2012)

L'étain brut obtenu après pyrométaux obtenu après pyrométallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent et le fer qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire aux exigences du marché. Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à pH = 0 (mélange acide sulfurique - acide crésolphénolsulfonique) contenant du sulfate stannieux ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de 0,3 V et la densité de courant de  $100 \text{ A.m}^{-2}$ . Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées à la figure suivante,  $E_a$  désigne le potentiel auquel est portée l'anode et  $E_c$  celui auquel est portée la cathode.



## Exo 10

## A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

### ① MIGRATION

$$\vec{F}_{el} = z_i \cdot e \cdot \vec{E} \Rightarrow \vec{F}_f = -6\pi\eta r \cdot \vec{v}_i$$

$$\Rightarrow \vec{F}_{el} + \vec{F}_f = \vec{0}$$

Mobilité d'un ion

La vitesse  $\vec{v}_i$  d'un ion i soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  en régime permanent s'exprime en fonction de sa **mobilité électrique**  $u_i$  (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) :

$$\vec{v}_i = u_i \vec{E} \quad \text{avec} \quad u_i = \frac{|z_i| \cdot e}{6\pi\eta r}$$

A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

① MIGRATION

Nous définirons la **conductivité** d'une solution  $\sigma$  (en  $S.m^{-1}$ ) comme la grandeur caractérisant la facilité avec laquelle les porteurs de charge en solution se déplacent sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$  (et donc d'une différence de potentiel).

$$\vec{j^m} = \sigma \cdot \vec{E} = \sum_i \sigma_i \cdot \vec{E} = \sum_i \vec{j_i^m}$$

$$\vec{j_i^m} = n_i \cdot e \cdot \vec{v_i} = n_i \cdot e \cdot u_i \vec{E} = \sigma_i \cdot \vec{E} \quad \text{avec} \quad n_i = |z_i| \cdot N_a \cdot c_i$$

$$D'où \quad \sigma_i = |z_i| \cdot N_a \cdot c_i \cdot e \cdot u_i$$

En notant :  $\lambda_i = |z_i| \cdot F \cdot u_i$  on aboutit à la loi de Kohlrausch

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

#### ① MIGRATION

##### A retenir - Loi de Kohlrausch

La **conductivité**  $\sigma$  (en  $S.m^{-1}$ ) d'une solution peut se calculer en fonction des **conductivités molaires ioniques**  $\lambda_i$  (en  $S.mol^{-1}.m^{-2}$ ) des ions i présents en solution, en concentration  $c_i$  (en  $mol.m^{-3}$ ) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

*Conductivité molaire ionique limite :*

$$\lambda_i^\circ = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \quad \text{et} \quad \sigma \sim \sum_i \lambda_i^\circ c_i$$

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

#### ① MIGRATION

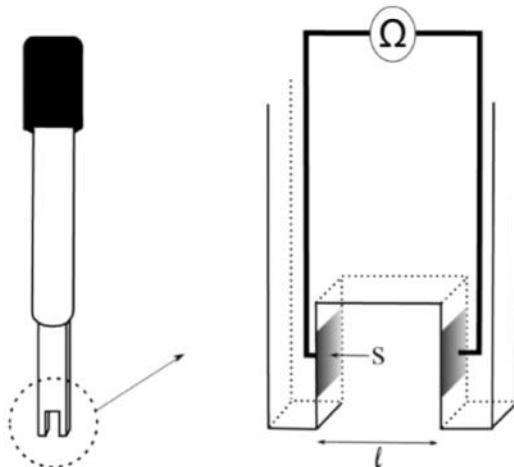
Ions	$\lambda^\circ$	Ions	$\lambda^\circ$	Ions	$\lambda^\circ$
$\text{Li}^+$	38,7	$\text{Be}^{2+}$	90	$\text{F}^-$	55,4
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{Mg}^{2+}$	106,1	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{K}^+$	73,5	$\text{Ca}^{2+}$	119	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{Fe}^{2+}$	108	$\text{Fe}^{3+}$	204	$\text{I}^-$	76,4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	302,7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	442,0	$\text{SO}_4^{2-}$	160,0
$\text{NH}_4^+$	73,6	$\text{HO}^-$	198,4	$\text{H}^+$	350,0

Quelques conductivités molaires ioniques limites  $\lambda^\circ$  tabulées à  $T = 298K$ , en  $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), illustrant leur évolution au sein d'une même famille d'élément chimique et en fonction de la charge et taille de l'ion.

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

#### ① MIGRATION



À gauche : schéma d'une cellule conductimétrique. À droite : zoom sur les plaques.

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot G = K \cdot G$$

$K$  : constante de cellule (en  $m^{-1}$ )

A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

① MIGRATION

Exercice 11 : Conductivité

Soit une solution saturée de sulfate de calcium  $CaSO_4$ . On mesure sa conductivité à 273 K après étalonnage du conductimètre avec une solution de  $KCl$  à 0,1 M. On trouve  $\sigma = 1,977 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

On donne la dépendance en température  $T$  (en K) de conductivités molaires ioniques standard à dilution infinie  $\lambda_i^\circ$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ(T) = 119 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0211(298 - T)]$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ(T) = 159 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0196(298 - T)]$$

On donne également :  $pK_s(CaSO_4) = 4,62$  à 298 K.

## Exo II

A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

② CONVECTION

La **convection** représente le mouvement d'ensemble du fluide considéré. Elle peut être **naturelle**, et due à l'existence de gradients de densité, température, pression, etc. au sein du fluide. Elle peut être également **forcée**, si l'on impose une agitation au milieu.

$$\vec{j}_i^c = c_i \cdot |z_i| \cdot F \cdot \overrightarrow{v_{fluide}}$$

## A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

### ③ DIFFUSION

La **diffusion** décrit le mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de concentration (ou plus exactement de potentiel chimique), s'établissant entre l'interface métallique et la partie homogène de la solution.

1ère loi de Fick :

$$\vec{j}_i^d = -|z_i|.F.D_i.\overrightarrow{grad}C_i$$

A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

Rôle de l'électrolyte support

*Equation de Nernst-Planck :*

$$\vec{j} = j^m + j^c + j^d$$

=> Suppression du courant de migration des espèces électroactives  
vs celui de l'électrolyte support

=> Minimisation de la chute ohmique et conductivité constante

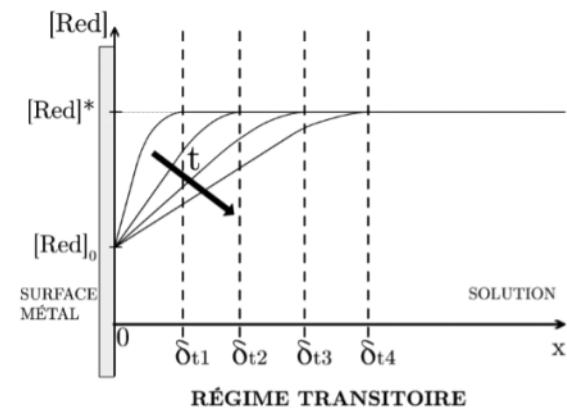
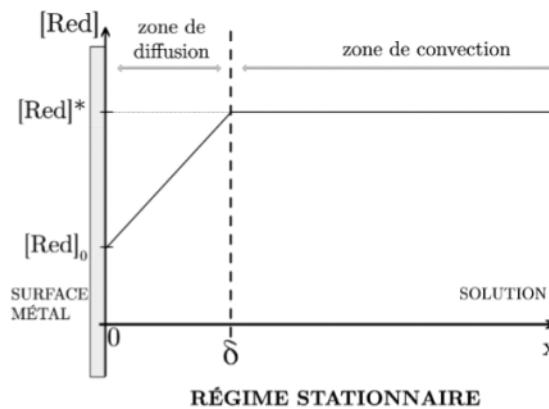
# I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

## A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

### Modèle convecto-diffusif de Nernst



$$i = nFA.v_{oxydation}$$



La couche de diffusion des espèces a une **épaisseur**  $x=\delta$ , au-delà de laquelle le phénomène de convection intervient à nouveau pour assurer l'homogénéité de la solution et l'apport de matière au sein de cette même couche de diffusion.

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

#### Modèle convecto-diffusif de Nernst

$$\text{Red} = \text{Ox} + ne^- \quad i = nFA.v_{oxydation}$$

=> régime stationnaire  $\delta$  constante au cours du temps

=> 1ère loi de Fick

$$\begin{cases} J_{Red}(0) = -D_{Red} \left( \frac{\partial [\text{Red}]_x}{\partial x} \right)_{x=0} \\ J_{Ox}(0) = -D_{Ox} \left( \frac{\partial [\text{Ox}]_x}{\partial x} \right)_{x=0} \end{cases}$$

=> égalité des flux  $J_{Ox}(0) + J_{Red}(0) = 0$  et  $v_{oxydation} = J_{Ox}(0) = -J_{Red}(0)$

D'où

$$\begin{cases} i = nFA.D_{Red} \left( \frac{\partial [\text{Red}]_x}{\partial x} \right)_{x=0} \\ i = -nFA.D_{Ox} \left( \frac{\partial [\text{Ox}]_x}{\partial x} \right)_{x=0} \end{cases}$$

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

Modèle convecto-diffusif de Nernst

$$\text{Red} = \text{Ox} + ne^- \quad i = nFA.v_{oxydation}$$

$$\Rightarrow \text{2ème loi de Fick} \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = 0 \text{ (régime stationnaire)}$$

D'où

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 [\text{Red}]_x}{\partial x^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 [\text{Ox}]_x}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} [\text{Red}]_x = \frac{[\text{Red}]^* - [\text{Red}]_0}{\delta} \cdot x + [\text{Red}]_0 \\ [\text{Ox}]_x = \frac{[\text{Ox}]^* - [\text{Ox}]_0}{\delta} \cdot x + [\text{Ox}]_0 \end{cases}$$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE

#### Modèle convecto-diffusif de Nernst



$$i = nFA.v_{oxydation}$$

#### A retenir - Cinétique limitée par le transport de matière

Pour la réaction d'oxydation considérée, l'intensité du courant électrique générée s'exprime comme :

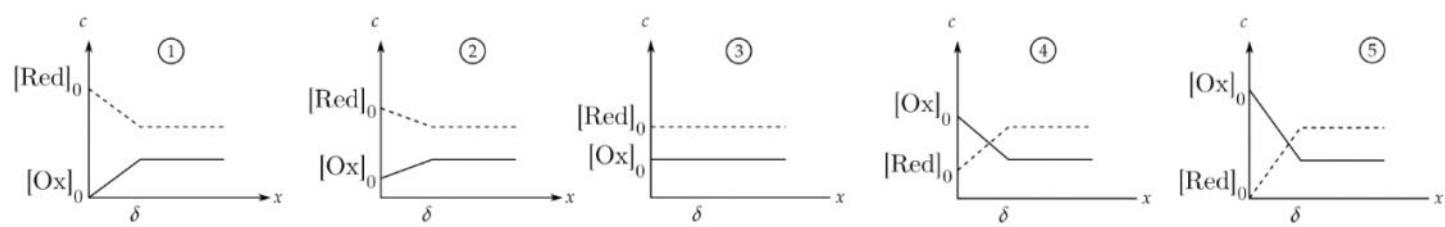
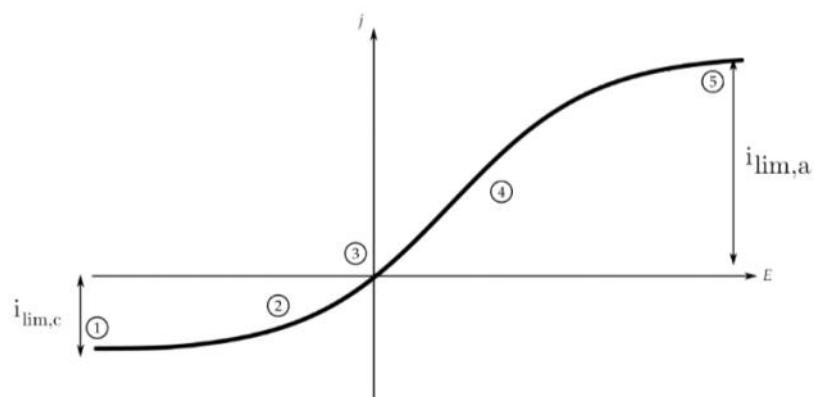
$$i = nFA.D_{Red} \frac{[Red]^* - [Red]_0}{\delta} = -nFA.D_{Ox} \frac{[Ox]^* - [Ox]_0}{\delta}$$

Que ce soit pour une oxydation ou une réduction, les paliers de diffusion observés sur les courbes  $i/E$  (Fig. 4) sont atteints pour des courants de diffusion limites (pour lesquels respectivement  $[Red]_0 = 0$  ou  $[Ox]_0 = 0$ ) et ayant pour intensité respectives :

$$\begin{cases} i_{lim,a} = nFA.D_{Red} \frac{[Red]^*}{\delta} \\ i_{lim,c} = -nFA.D_{Ox} \frac{[Ox]^*}{\delta} \end{cases}$$

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### A) CONTRÔLE PAR LE TRANSPORT DE MATIÈRE



## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions i=f(E)

### B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE



$$v_a = k_a [\text{Red}]_0 \quad \text{et} \quad v_c = k_c [\text{Ox}]_0$$

$$\Rightarrow i = i_a + i_c = nFA(v_a - v_c) = nFA(k_a [\text{Red}]_0 - k_c [\text{Ox}]_0)$$

Modèle de Butler et Volmer :

$$\begin{cases} k_a = k_a^\circ \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \\ k_c = k_c^\circ \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \end{cases}$$

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE



$$i = nFA \left( k_a^\circ \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \cdot [\text{Red}]_0 - k_c^\circ \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \cdot [\text{Ox}]_0 \right)$$

En considérant l'équilibre électrochimique (pour lequel  $i = 0$ ) avec la condition  $[\text{Ox}]_0 = [\text{Red}]_0$ , c'est-à-dire  $E = E^\circ$ , il vient :

$$k_a^\circ = k_c^\circ = k^\circ$$

$$i = nFAk^\circ \left( [\text{Red}]_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^\circ)}{RT}\right) - [\text{Ox}]_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \right)$$

## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE



Or, si l'on introduit le potentiel de Nernst  $E_{\text{eq}}$  dans l'expression de  $E - E^\circ$ , il vient :

$$\begin{aligned} E - E^\circ &= \underbrace{E - E_{\text{eq}}}_{\eta} + \underbrace{E_{\text{eq}} - E^\circ}_{\frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0}} \\ &= \eta + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où } i &= \underbrace{nFAk^\circ [\text{Ox}]_0^\alpha [\text{Red}]_0^{1-\alpha}}_{i_0} \left( \exp \left( \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right) \right) \\ &= i_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right) \right) \end{aligned}$$

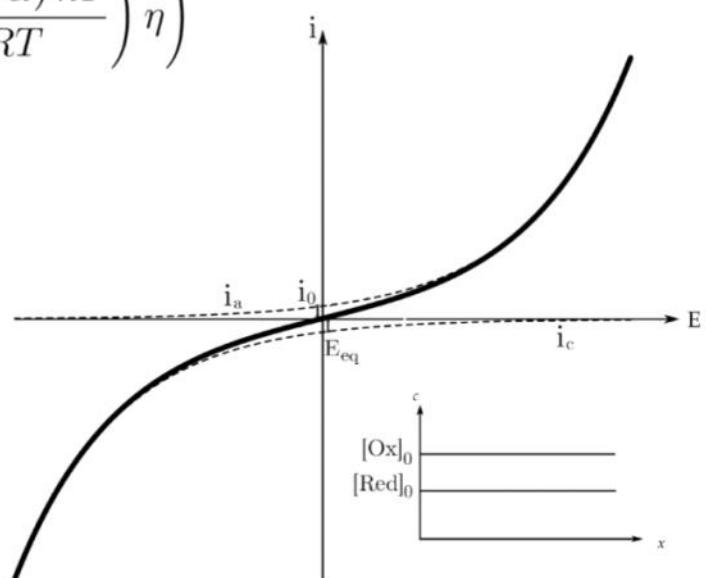
## I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

### B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE



$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \right)$$

$$\begin{cases} i_a = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \\ i_c = -i_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \end{cases}$$



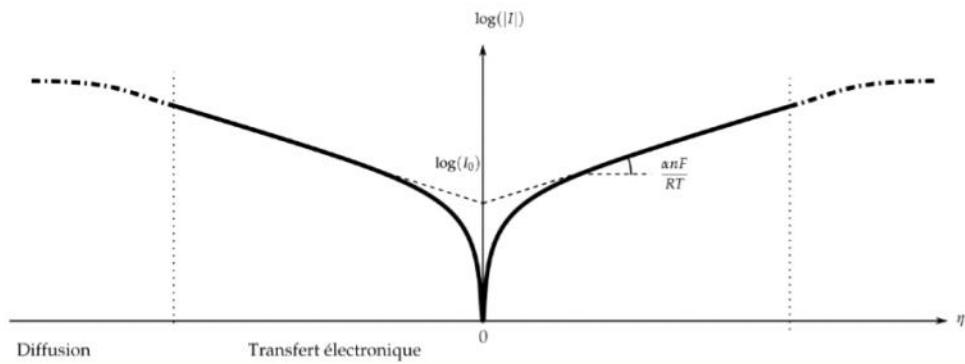
# I. - II. - III. Cinétique électrochimique : expressions $i=f(E)$

## B) CONTRÔLE PAR LE TRANSFERT DE CHARGE



### Droites de Tafel

$$\begin{cases} i \approx i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) & \text{si } \frac{\alpha nF\eta}{RT} \gg 1 \\ i \approx -i_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) & \text{si } \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \ll 1 \end{cases}$$



III

## I. - II. - III. Applications

### A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

#### ① PILE

Une **pile** est un générateur électrochimique non rechargeable, c'ad basé sur une réaction chimique non renversable (pour des raisons cinétiques) par l'utilisation d'un générateur extérieur. On a constitution d'une pile dès lors que l'on relie électriquement dans un électrolyte deux électrodes de potentiels différents.

La **force électromotrice** de la pile (fem) est égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes et est une grandeur positive.

La **capacité d'une pile** est la charge maximale qu'elle peut délivrer sur un temps donné, exprimé en A.h.

La charge Q qui a transité dans le circuit pendant une durée  $\Delta t$  est donnée par :

$$Q = I\Delta t = Fn_{e^-}$$

avec I le courant débité par la pile (en A), F la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>) et  $n_{e^-}$  la quantité de matière d'électrons utilisée.

## I. - II. - III. Applications

### A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

#### ② ACCUMULATEUR

Un **accumulateur** est un générateur électrochimique rechargeable, càd basé sur une réaction renversable par l'utilisation d'un générateur extérieur (soit par électrolyse).

Un accumulateur est alors un dispositif électrochimique double :

- il se comporte comme une **pile** (générateur) lorsqu'il est en décharge (réaction d'oxydoréduction spontanée).
- il se comporte comme un **récepteur** lorsqu'il est rechargé par un générateur externe par électrolyse.

## I. - II. - III. Applications

### A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

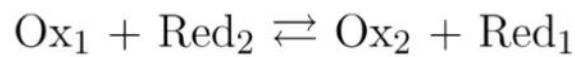
#### ③ ELECTROLYSE

##### A retenir - Électrolyse

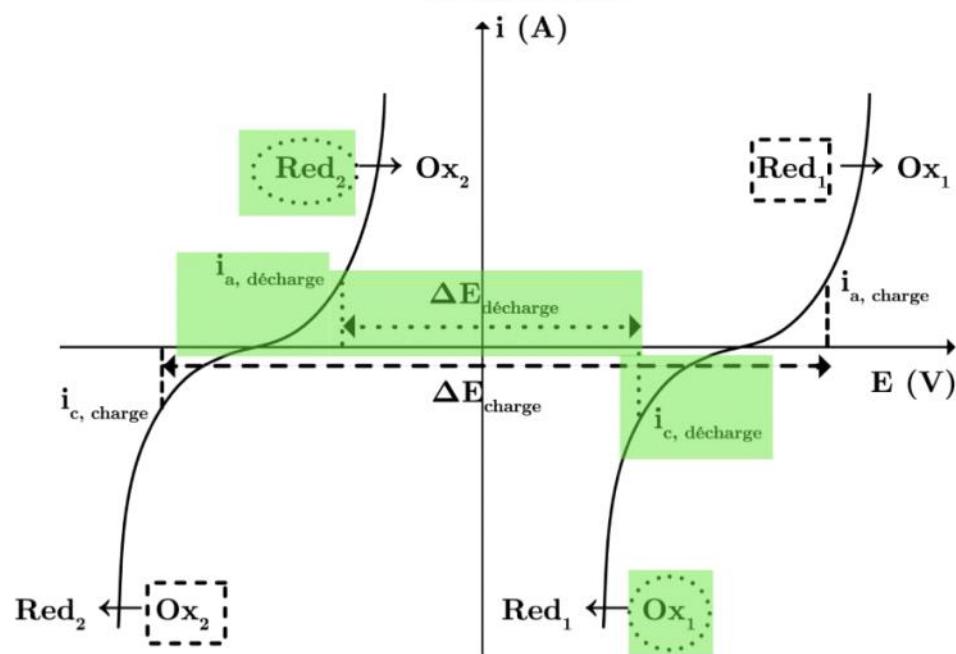
Une **électrolyse** est basée sur la réaction inverse d'une pile : la réaction n'est thermodynamiquement pas favorisée et le sens du courant est imposé par un générateur extérieur. Elle constitue une **conversion d'énergie électrique en énergie chimique**. Le dispositif permettant cette conversion d'énergie est appelé **électrolyseur**, où l'ajustement de la tension ou du courant imposé contrôle la réaction électrochimique.

## I. - II. - III. Applications

### A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS



Décharge

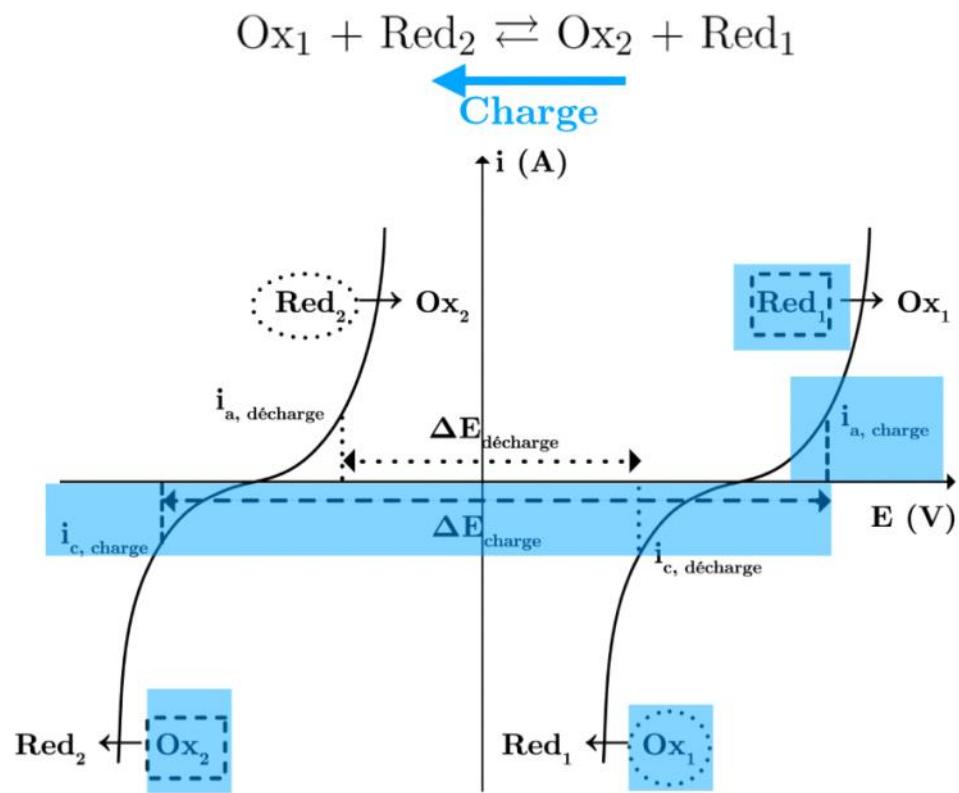


$$U(i) = E_c + \eta_c(i) - E_a - \eta_a(i) - ri$$

$$= e + \eta_c(i) - \eta_a(i) - ri$$

# I. - II. - III. Applications

## A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS



## I. - II. - III. Applications

### A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

Dans le cas d'une électrolyse produisant un dépôt solide (couche métallique de surface par exemple), si l'on connaît l'intensité  $i$  et le temps d'électrolyse  $\Delta t$ , il est possible de définir un **rendement faradique**  $\eta_f$  pour l'opération : c'est alors le rapport de la charge effective  $q'$  (qui a servi à effectuer la transformation électrochimique, accessible par la loi de Faraday ( $q' = n_{électron}F$ ) et la mesure de la masse du dépôt solide) sur la charge totale  $q = i\Delta t$  ayant traversé le circuit.

$$\eta_f = \frac{q'}{q} = \frac{n_{électron}F}{i\Delta t}$$

## Exo 10 - Q6

# I. - II. - III. Applications

## A) PILES, ACCUMULATEURS ET ELECTROLYSEURS

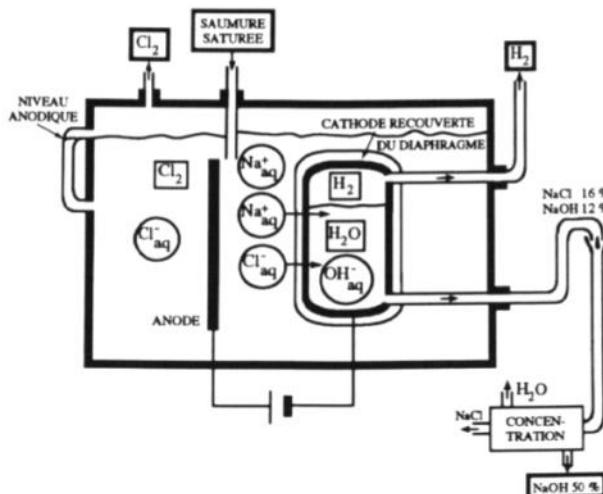
### Exercice 12 : Électrolyse du chlorure de sodium par procédé à diaphragme.

Industriellement trois procédés permettent de produire du dichlore  $\text{Cl}_2$ , de la soude  $\text{NaOH}$  et du dihydrogène  $\text{H}_2$  à partir de solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) :

- le procédé à diaphragme ;
- le procédé à cathode de mercure ;
- le procédé à membrane.

Nous vous invitons également à parcourir pour plus d'info le site <https://www.lelementarium.fr/product/dichlore/> et notamment le composé actuel à membrane.

On se focalisera ici sur le procédé à diaphragme dont une cellule d'électrolyse industrielle est représentée schématiquement ci-après.



## Exo 12

# I. - II. - III. Applications

## B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

### A retenir - Titrages potentiométriques

Les **titrages potentiométriques** consistent à mesurer le potentiel d'une électrode indicatrice au fur et à mesure du titrage. Les espèces en jeu changeant au cours du titrage, il en est de même des variations de potentiels et il est alors possible de remonter à la concentration inconnue en un composé oxydo-réducteur présent dans une solution, avec une variation marquée de potentiel à l'équivalence.

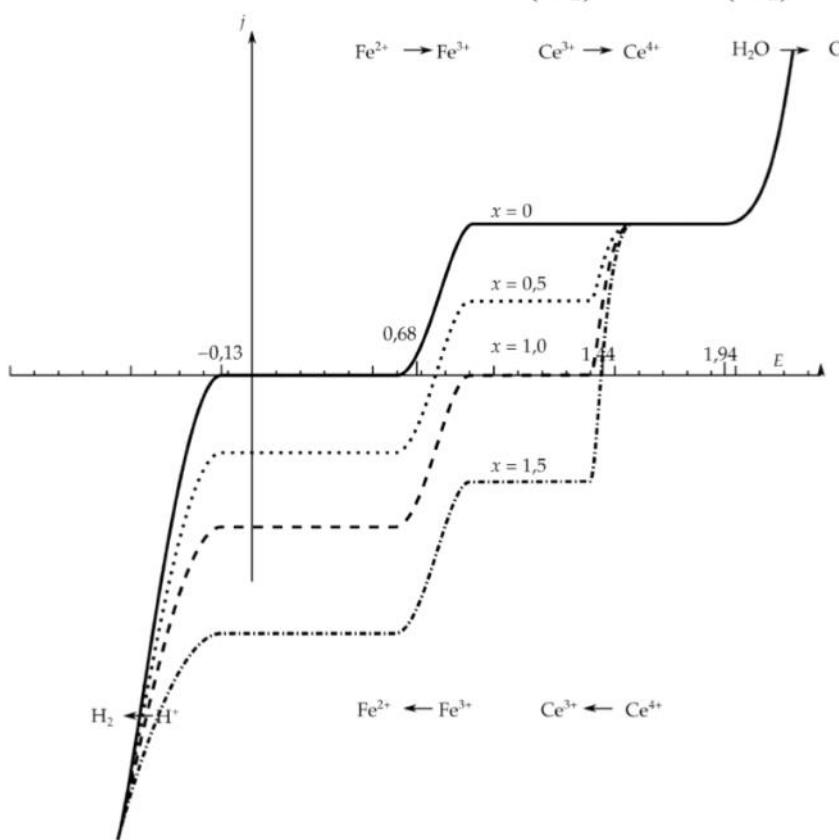
- les **titrages potentiométriques à intensité nulle**, utilisant généralement une électrode indicatrice et une électrode de référence, le courant circulant dans le circuit étant nul.

*Seuls les titrages potentiométriques à intensité nulle sont aux programmes des CPGE.*

- les **titrages potentiométriques à intensité constante** non nulle, utilisant deux électrodes indicatrices (généralement de même nature) et où il est imposé entre elles un courant de faible intensité.

## I. - II. - III. Applications

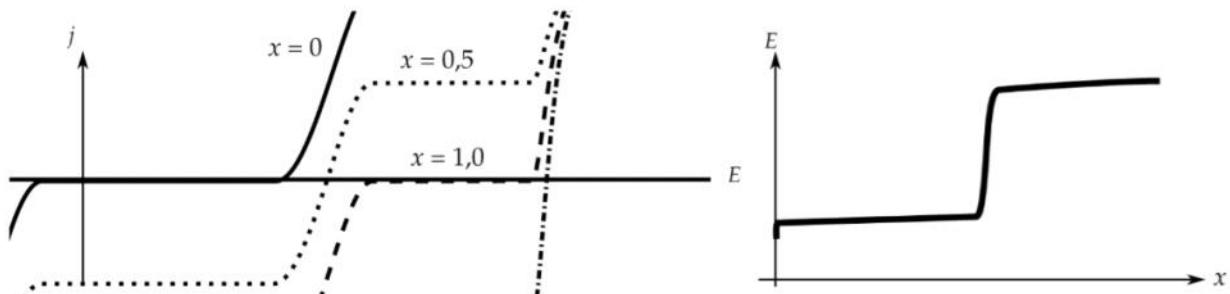
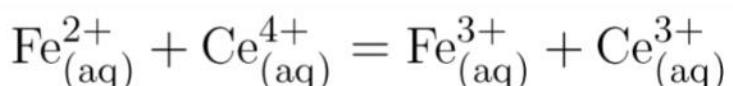
**B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES**  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$



$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{Ce}^{4+}, \text{ eq}}}.$$

## I. - II. - III. Applications

### B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES



$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{Ce}^{4+}, \text{ eq}}}.$$

#### Potentiel mixte

Si une seule des deux espèces d'un couple d'oxydoréduction n'est présente dans le milieu, la relation de Nernst ne permet pas d'accéder au potentiel d'électrode à l'équilibre, puisqu'il n'y a pas d'équilibre entre les deux espèces du couple d'oxydoréduction.

Dans le cas où **plusieurs espèces de couples électrochimiques différents** sont mises en jeu, le potentiel d'équilibre (potentiel à courant nul) se déduit de la **superposition des courbes i/E** de toutes les espèces électroactives présentes en solution (solvant y compris), résultant en un potentiel que l'on qualifie de **mixte**. Ce potentiel est de fait souvent mal défini et soumis à des grandes variations au cours du temps.

# I. - II. - III. Applications

## B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

### Exercice 13 :

On s'inspirera des réponses à l'exercice 9 page 10 pour l'exercice suivant.

On décide de titrer une solution contenant des ions  $\text{Sn}^{2+}$  (aq) par une solution de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$ . On utilise une méthode classique de **potentiométrie à intensité nulle**, l'électrode de mesure est en platine, l'électrode de référence une ECS par exemple. Le pH de la solution est maintenu proche de zéro.

On note  $c_0$  la concentration de la solution en ions  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $V_0$  son volume,  $c$  la concentration en  $\text{I}_2$ ,  $V$  le volume de la solution de  $\text{I}_2$  versé et  $V_{eq}$  le volume versé à l'équivalence. On pose  $x = \frac{V}{V_{eq}}$ .

On donne :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V/ESH}$ ,  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V/ESH}$ ,

$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V/ESH}$ ,  $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}) = 1,23 \text{ V/ESH}$ .

On utilise une électrode de platine comme électrode de travail, de sorte que les couples  $(\text{H}^+/\text{H}_2)$  et  $(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-)$  y sont rapides, les couples  $(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$  et  $(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)})$  y sont lents. Les surtensions sont de l'ordre de 0,1 V en valeur absolue.

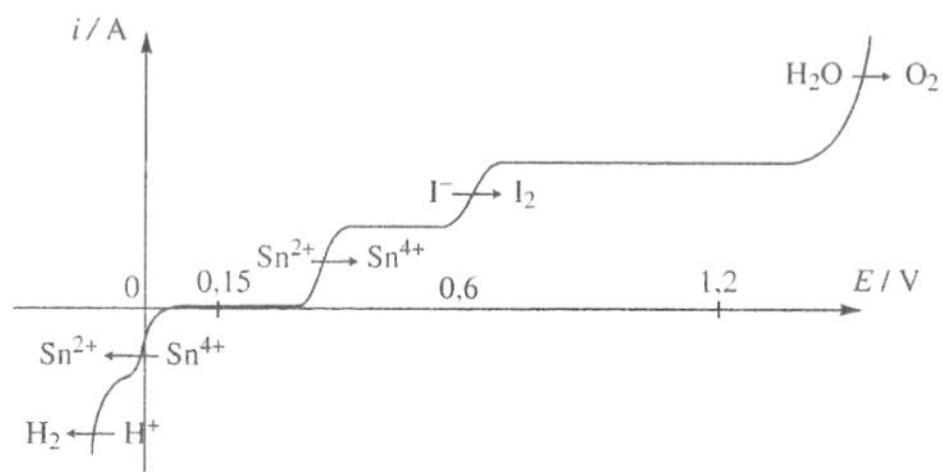
1. Ecrire l'équation du dosage.

2. Attribuer chaque courbes i/E tracées à l'exercice 9 au moment du titrage correspondant à  $x=0,5$  (avant équivalence),  $x=1$  (équivalence) et  $x=1,5$  (après équivalence). En déduire l'allure de la variation du potentiel de l'électrode de platine (par rapport à l'ESH) au cours du titrage en fonction de  $x$ . Que vaut-il pour  $x=0,5$ ? Qua vaudra-t-il en  $x=1,5$  (seule l'expression littérale est attendue pour ce dernier cas)?

# I. - II. - III. Applications

## B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

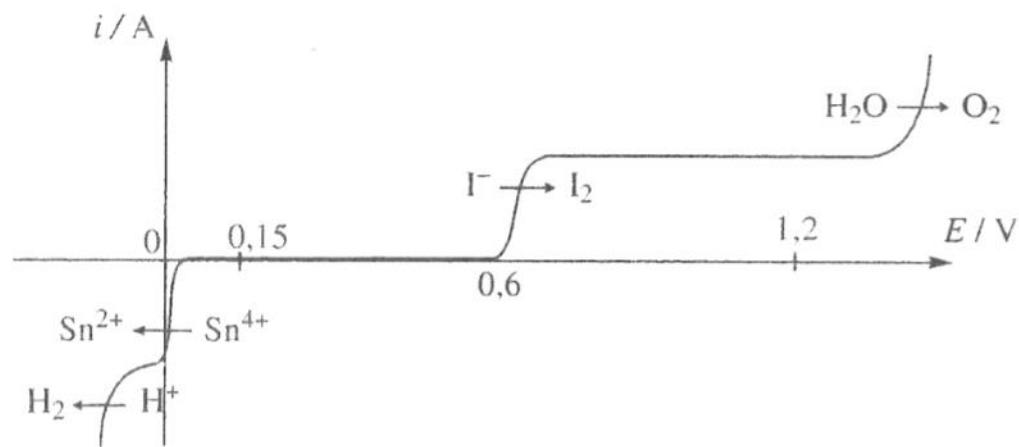
$x=0,5$



# I. - II. - III. Applications

## B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

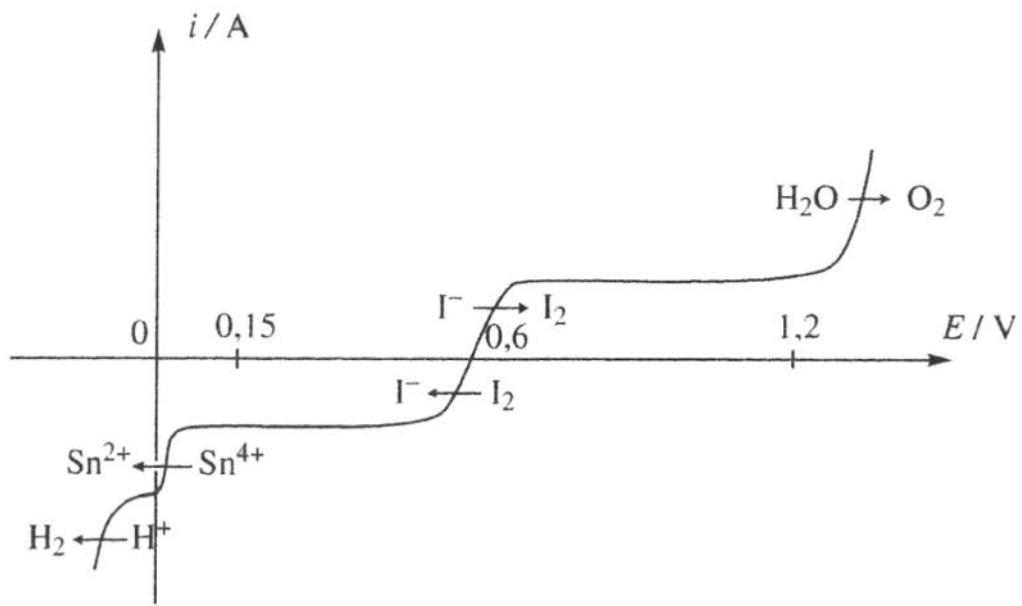
$x=1$



## I. - II. - III. Applications

### B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

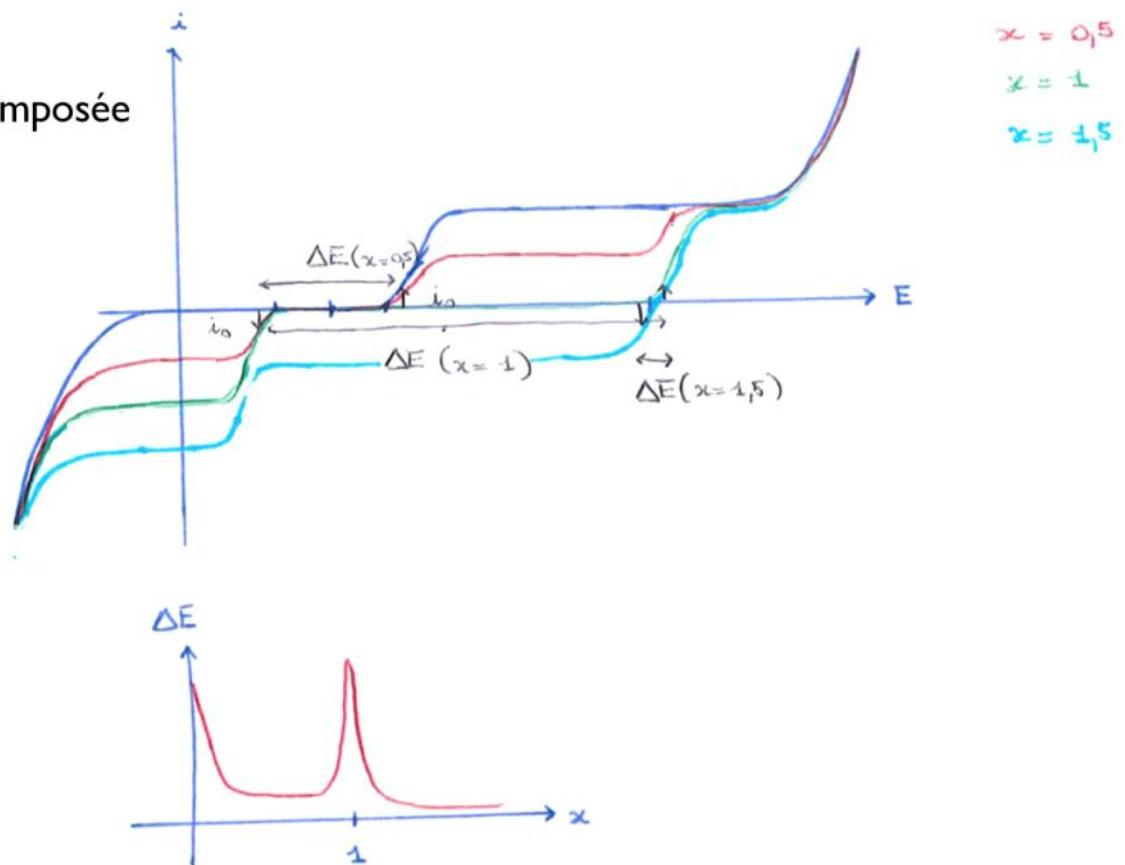
$x=1,5$



# I. - II. - III. Applications

## B) TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

=> à intensité imposée



# Exo 13

# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### A retenir - Corrosion

La **corrosion** désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un **métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution**.

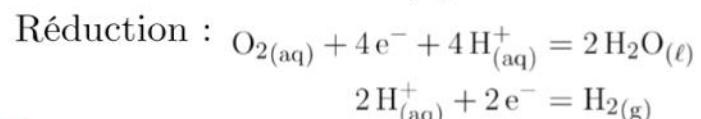
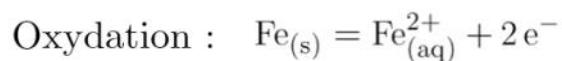
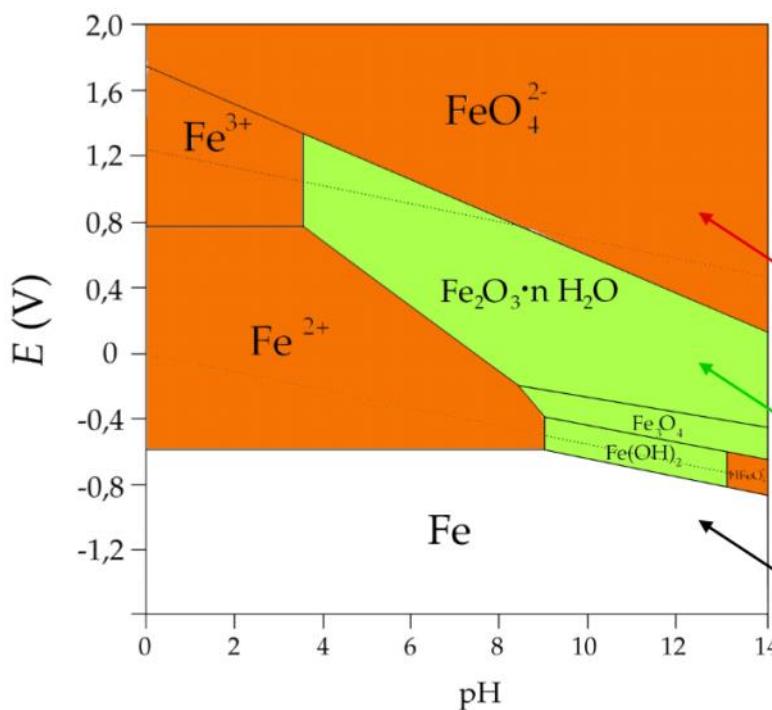
Elle est dite **sèche** lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution, **humide** dans le cas contraire.

On parle de **corrosion uniforme** lorsque l'intégralité de la surface du métal est corrodée de manière homogène.

## I. - II. - III. Applications

### C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

Approche thermodynamique de la corrosion



Corrosion :



Domaine de corrosion

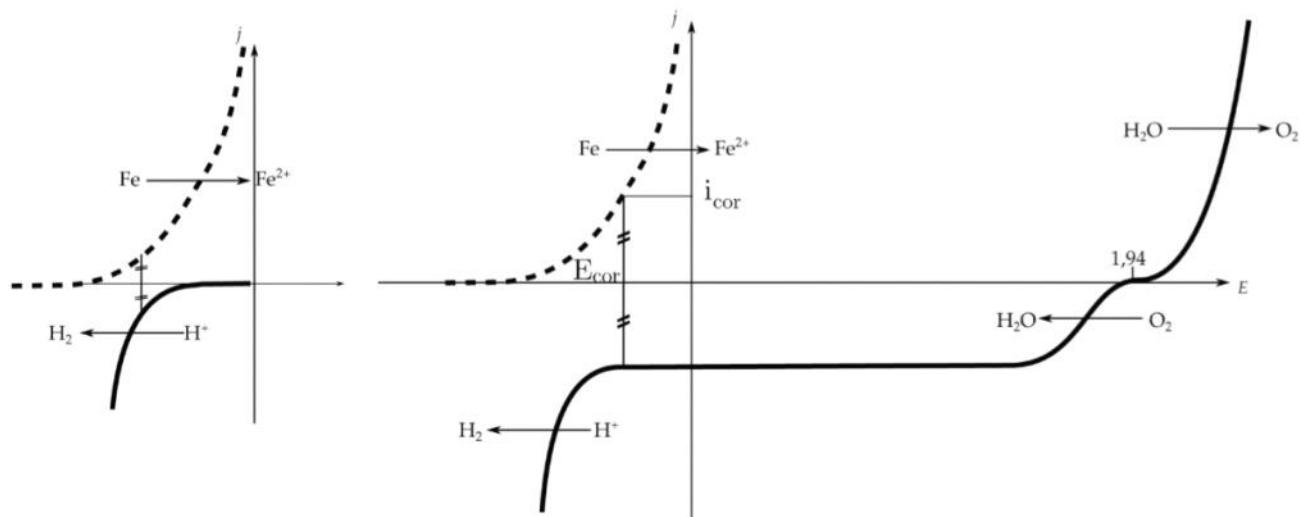
Domaine de passivation

Domaine d'immunité

# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

Approche cinétique de la corrosion



**Figure 17** – Allure des courbes intensité-potentiel pour une électrode en fer trempée dans un milieu acide désaéré (à gauche) et aéré (à droite).

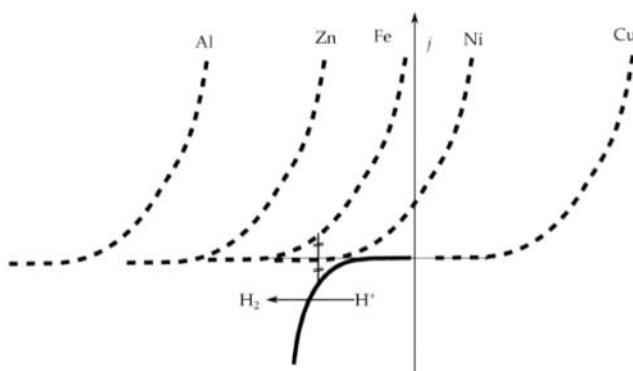
# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Approche cinétique de la corrosion

#### A retenir - Potentiel et courant de corrosion

On appelle **potentiel de corrosion**  $E_{cor}$  le potentiel mixte de l'électrode constituée du métal et de son milieu corrosif et pour laquelle le courant circulant en son sein vaut  $i_a = -i_c = i_{cor}$ , avec  $i_{cor}$  le **courant de corrosion**, reflet de la vitesse de corrosion du métal.

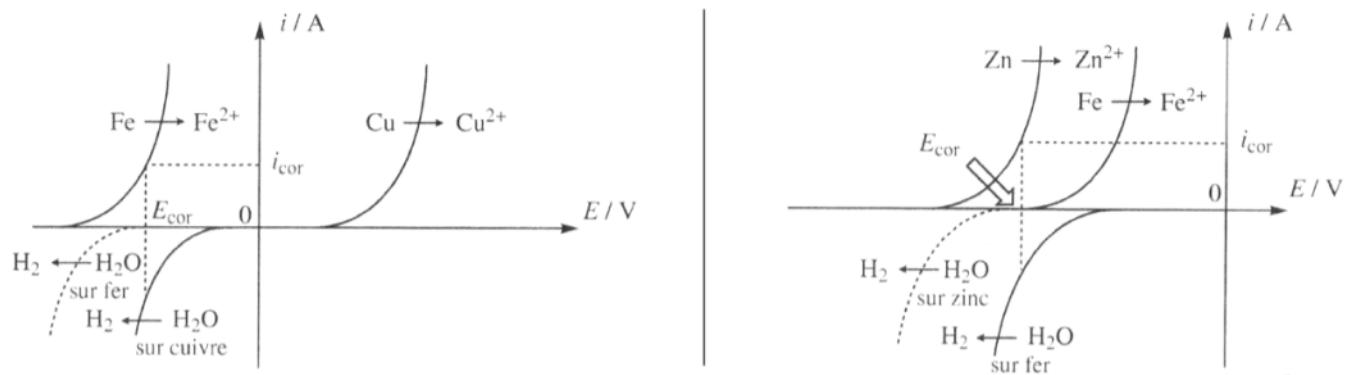


**Figure 18** – Allure des courbes intensité-potentiel pour différents métaux placés en solution acidiée. L'aluminium ou le zinc se corrodent plus que le fer, qui se corrode plus que le nickel.

# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Corrosion différentielle



**Figure 19** – Corrosion galvanique et courbes intensité-potentiel : cas d'une pièce métallique faite de fer et de cuivre (gauche), ou de fer et de zinc (droite)

## I. - II. - III. Applications

### C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

Corrosion différentielle



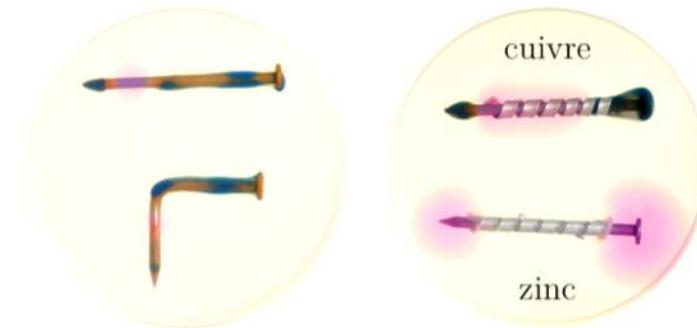
# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

Exercice 14 : Expérience de corrosion différentielle



De gauche à droite : Clou, Clou entouré de cuivre, clou entouré de zinc.



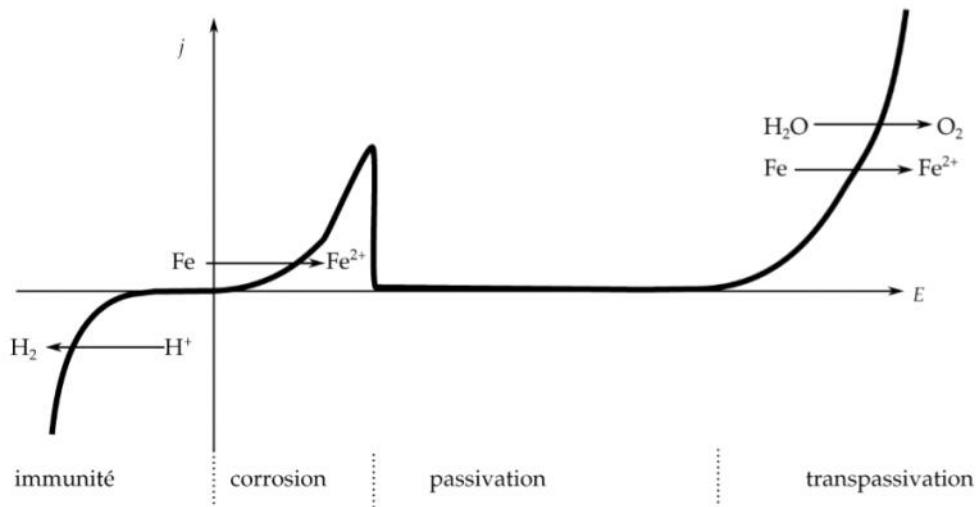
## Exo 14

# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Protection contre la corrosion

- Par revêtement : Peinture, Passivation

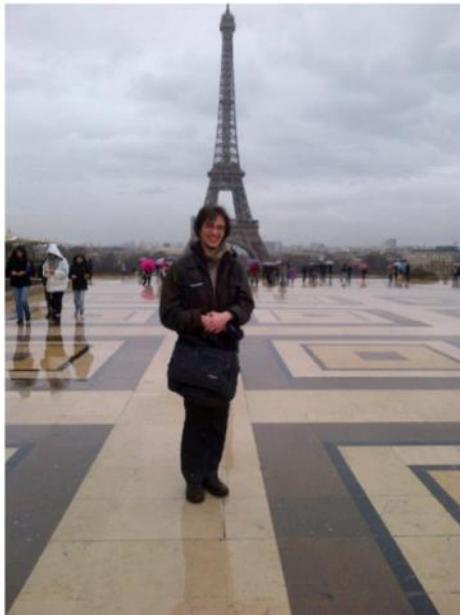


# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Protection contre la corrosion

- Par revêtement : Peinture, Passivation



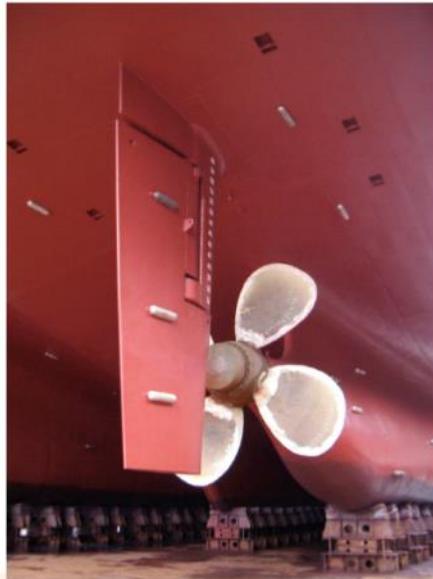
# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Protection contre la corrosion

- Par revêtement : Peinture, Passivation

- Par anode sacrificielle : Galvanisation, électrozingage



# I. - II. - III. Applications

## C) PHÉNOMÈNES DE CORROSION

### Protection contre la corrosion

- Par revêtement : Peinture, Passivation
  - Par anode sacrificielle : Galvanisation, électrozingage
  - Par courant imposé : Anodisation





## Électrochimie

M2 PEADSP - Préparation à l'agrégation de Physique

### Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>Thermodynamique des réactions électrochimiques</b>	<b>9</b>
<b>I Généralités sur l'oxydo-réduction</b>	<b>9</b>
I.1 Définitions préalables	9
I.2 Nombre d'oxydation	10
I.3 Équilibres d'oxydo-réduction	11
<b>II Thermodynamique de l'oxydo-réduction</b>	<b>13</b>
II.1 Notion de potentiel	13
II.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction	15
II.3 Diagramme de prédominance	18
<b>III Applications : pile et dosage</b>	<b>19</b>
III.1 Les piles	19
III.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction	22
III.2.1 Dosage potentiométrique	22
III.2.2 Dosage colorimétrique	25
<b>IV Diagramme E-pH</b>	<b>26</b>
IV.1 Élaboration d'un diagramme de situation	26
IV.2 Conventions de tracé du diagramme	27
IV.3 Retrouver les frontières d'un diagramme E-pH	28
IV.4 Exploitation d'un diagramme E-pH et domaines de stabilité	30

## Introduction et Bibliographie

Il sera décrit dans ce cours quelques notions importantes de chimie des solutions en ce qui concerne la thermodynamique des réactions d'oxydo réduction. Ce cours aura entre autre été librement inspiré par celui de Bruno Vuillemin, professeur à l'Université de Bourgogne, ainsi que de ceux de Martin Vénot, Vincenzo Wiescny et Thibault Fogeron de l'ENS de Lyon. Qu'ils en soient ici remerciés chaleureusement.

Le lecteur curieux pourra se référer pour plus d'informations à *De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie* de Yann Verchier et Frédéric Lemaitre, ou encore *Electrochimie* de Fabien Micomandre et al., mais aussi *Electrochimie physique et analytique* de H. Girault. Nous conseillons également les ouvrages de Pozet (*Chimie Tout-en-Un PCSI* chez Dunod), de Paul Armand (*Chimie Physique* chez Dunod) ou de Anne-Sophie Bernard (*Téchniques expérimentales en Chimie* chez Dunod).

### ♦ L'electrochimie à l'épreuve de Chimie de l'agrégation de Physique

	2023	2022	2021	2020	2019	2018	2017	2016	2015	2014
Conceptrice	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Thermodynamique de l'oxydoréduction dont diagramme E-pH	✓		✓	✓			✓	✓	✓	✓
Gétiqie de l'oxydoréduction					✓		✓	✓		
Applications								✓		
Piles et accumulateurs										
Procédés industriels et techniques										
Conductimétrie			✓			✓	✓			
Titrage redox				✓				✓		
Corrosion									✓	

### ♦ Extrait des rapports de jury - composition de Chimie

**Session 2023 :** La construction du diagramme de l'eau est bien réussie, celle du diagramme du titane pose des difficultés. Enfin, l'utilisation des trois diagrammes (eau, titane, fer) n'est correctement traitée.

**Session 2021 :** Le jury tient à préciser la différence entre mesure conductimétrique et potentiométrique et à souligner que c'est un principe et non un objectif qui est demandé dans cette question. Le principe de fonctionnement d'un conductimètre, même des autres appareils de mesure issus du laboratoire sont attendus des candidats.

**Session 2020 :** Peu de candidats associent la position et un courant anodique mal.

**Session 2019 :** Electrode indicatrice est parfois confondue avec l'électrode de référence. L'allure correcte de la courbe courant-potentiel n'est que rarement représentée. Une analyse des oxydants et des réducteurs présents en solution, donc des oxydations et réductions possibles, permettait de répondre correctement à la question, l'existence de paliers de diffusion ainsi que les « hautes » relatives de ces paliers devant être justifiée.

**Session 2018 :** Il est malheureusement apparu un nombre très important d'erreurs dans les explications des relations de Nernst relatives aux deux couples de l'eau, couples pouvant très fréquemment rencontrés en oxydoréduction. La construction du tableau de courbes iR n'amène de déterminer la liste, et la quantité, des couples présents à un instant donné d'un titrage, complétée malicieusement par très peu de candidats.

### ♦ L'electrochimie dans les programmes (extraits - gestes opératoires)

PCSI / PCSI	Titrage direct, indirect. Equivalence. Titrage simple, successif, simultané. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, <b>potentiométrie à intensité nulle</b> , indicateurs de fin de titrage.
MP / MPSI	Réaliser des dosages par titrage. Titrage direct, indirect. Equivalence. Titrage simple, successif, simultané. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, indicateurs colorés de fin de titrage. <b>Mesure de courants électriques :</b> <b>conductance-conductivité, tension électrique intensité du courant</b> . Mettre en œuvre un dispositif à trois électrodes pour tracer des courbes courant-potentiel. Mettre en œuvre des piles et des électrolyses.

### ♦ L'electrochimie dans les programmes CPGE (extraits - contenu disciplinaire)

Voir les pages suivantes.

Figure 1 - La ligne de bâti dans le paysage du PC 2020 (dans).

Chimie PC - 2021		Chimie MPSI - 2021	
Matières et compétences	Éléments de programme	Matières et compétences	Éléments de programme
Matériaux et chimie	<p>Thème 1 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle humaine</p> <p>Thème 2 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle mondiale</p> <p>Thème 3 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle atomique</p> <p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>	<p>Thème 1 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle humaine</p> <p>Thème 2 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle mondiale</p> <p>Thème 3 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle atomique</p> <p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>	<p>Thème 1 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle humaine</p> <p>Thème 2 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle mondiale</p> <p>Thème 3 : les matériaux et leur utilisation à l'échelle atomique</p> <p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>
Matériaux et chimie	<p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>	<p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>	<p>Préparation au baccalauréat scientifique</p> <p>Préparation au baccalauréat technologique</p> <p>Préparation au baccalauréat professionnel</p>

Figure 2 - La orbite orbitale dans le système de PC 2021 (gauche) et DEBELI 2021 (droite). Les caractéristiques sont indiquées à la fin des PC/PC soit en vert.

Chimie MP - 2021

Chimie MP - 2021

7

Résumé des propriétés	
Propriété	Caractéristiques
1. Propriétés physiques	Le métal est un solide cristallin à température ambiante. Il possède une couleur métallique et une texture métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il a une densité élevée et une bonne résistance mécanique.
2. Propriétés chimiques	Le métal réagit avec l'eau pour former une solution acide. Il réagit également avec les oxydants et les réducteurs. Il peut être dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique.
3. Propriétés physico-chimiques	Le métal est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il a une bonne résistance mécanique et une bonne durabilité.

Figure 3 - La chimie métallique dans le programme de MP 2021. Les chapitres par rapport à la théorie PCP sont en vert.

**PREMIÈRE PARTIE :**  
**Thermodynamique des réactions**  
**électrochimiques**

Electrochimie = métier des l'oxygène → matier conducteur par électricité

## PREMIÈRE PARTIE :

### Thermodynamique des réactions électrochimiques

*Electrochimie = mélange pour partie contrôlée*

#### I Généralités sur l'oxydo-réduction

##### I.1 Définitions préalables

Oxydation d'une espèce :

Perte d'électron(s) de cette espèce selon  $X - X^+ + e^-$ .

Réduction d'une espèce :

Gain d'électron(s) de cette espèce selon  $Y + e^- = Y^-$ .  
X et Y représentent dans les deux cas des ions ou des molécules neutres.

Oxydant : Espèce susceptible de capturer un ou plusieurs électrons, donc de se réduire.

Réducteur : Espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons, donc de s'oxyder.

Couple oxydo-réducteur : Couple d'espèces noté Ox/Red que l'on peut relier par une relation d'échange électronique :  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ .

Exemples : Le Dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  est l'oxydant du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ;  $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$

Le sodium métallique Na est le réducteur du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  :

$\text{Na}(s) - \text{Na}^+(aq) + e^-$ .

On fera attention au fait qu'une même espèce chimique peut appartenir à deux couples Ox/Red différents. On parle alors d'ampholyte oxydo-réducteur.

Exemple :  $\text{Fe}^{2+}$  est l'oxydant (ou la forme oxydée) du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  :

$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$

$\text{Fe}^{2+}$  est le réducteur (ou la forme réduite) du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + e^-$

Notons que le signe  $\rightleftharpoons$  ne signifie pas que la réaction est équilibrée mais qu'elle est renversible. Enfin, plus un oxydant est fort, plus le réducteur "associé" est faible.

*(elle n'est pas forcément renversible mais c'est un rapp)*

##### I.2 Nombre d'oxydation

Le nombre (ou degré) d'oxydation DO d'un atome dans un ion ou une molécule est un nombre (positif ou négatif) qui caractérise l'importance de la perte ou du gain d'électron(s) de cet élément par rapport à l'atome neutre.

Il représente donc l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. C'est alors la charge que cet élément porterait si on attribuait arbitrairement les électrons des liaisons impliquant cet élément de la façon suivante :

- Entre deux atomes du même élément, on attribue à chacun l'un des électrons du doublet ou des doublets des liaisons.
- Entre deux atomes différents, on attribue les électrons de liaison au plus électronégatif.

Par conséquent une oxydation équivaut à une augmentation du DO, une réduction équivaut à une diminution du DO.

Le DO sera notamment utile à la prévision de la réactivité chimique entre deux entités et à l'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction et on le notera entre parenthèses en chiffres romains au dessus de l'élément considéré.

##### Généralités sur le calcul de DO :

1. Dans un élément chimique, la somme des degrés d'oxydation est égale à la charge électrique de l'élément.  
Exemple : Pour le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  :  
 $1 \times \text{DO}(\text{K}) + 1 \times \text{DO}(\text{Mn}) + 4 \times \text{DO}(\text{O}) = 0$
2. Le DO des éléments d'un corps simple ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2$ , ... ) est égal à 0.
3. L'oxygène O a généralement un DO de -II (oxyde) ou parfois I (dans les peroxyles).
4. L'hydrogène H est au DO = +I lorsqu'il est lié à des éléments non métalliques et est au DO = -I lorsqu'il est lié à des éléments métalliques (comme pour les hydrides  $\text{H}^-$ , dans  $\text{LiH}$ , etc...).
5. Les alcalins (1<sup>ère</sup> colonne du tableau périodique) ont un DO = +I lorsque qu'ils sont combinés à d'autres éléments.
6. Les alcalino-terreux (2<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique) ont un DO = +II lorsque qu'ils sont combinés à d'autres éléments.

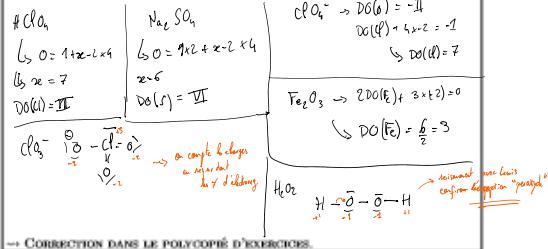
Exemples : Considérons la molécule d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ . Le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène, on attribue les électrons de la liaison H-Cl à Cl qui se retrouve avec un électron excédentaire par rapport à la valence de l'élément chlore. D'où  $\text{DO}(\text{Cl}) = +1$  (cela correspond bien à la charge de  $\text{Cl}^-$ ). En outre, l'hydrogène a perdu ses électrons et son  $\text{DO}(\text{H}) = +1$ . (ce qui correspond à la charge de  $\text{H}^+$ .)

Calculons maintenant les DO de l'azote et des oxygènes dans le cas de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ . Les électrons des liaisons (cf formule de Lewis) sont tous attribués aux oxygènes, plus électronégatifs que l'azote qui perd ainsi tous ses électrons, d'où  $\text{DO}(\text{N}) = -V$ . Chaque oxygène fait le plein de sa couche externe et possède un

DO(O) - (II).

**Exercice 1 : Calculer les DO dans les molécules et ions suivants :** $HClO_4$ ,  $ClO_4^-$  $Na_2SO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $H_2O_2$ 

A l'aide des DO déterminés, préciser si les réactions permettant de passer de l'acide perchlorique aux ions perchlorates d'une part, des chlorates aux perchlorates d'autre part, sont ou non des réactions d'oxydoréduction.



On appellera réaction de dismutation par ailleurs une réaction où le DO d'un même élément se voit augmenter et diminuer simultanément.

**Exemple :**  $2\text{Cu}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ 

On appellera réaction de médiature ou de rétrodismutation la réaction « inverse » d'une dismutation.

**Exemple :**  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ autre exemple :  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  →  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$ 

### L.3 Equilibres d'oxydo-réduction

Considérons deux couples redox :  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  :Si  $\text{Ox}_1$  est plus fort que  $\text{Ox}_2$  (soit  $\text{Red}_2$  plus fort que  $\text{Red}_1$ ), il y a équilibre d'échange d'électrons, appelé équilibre d'oxydoréduction qui peut se réaliser selon :de constante K d'autant plus grande que l'écart entre la force de  $\text{Ox}_2$  et  $\text{Ox}_1$  est importante. Si K est très grande, on parle alors de réaction d'oxydoréduction.**Exemple :**  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}; K \sim 6,0 \cdot 10^4$ 

11

Magnétique  
à des Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> dans la main

PO-EW

### Methodologie pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction :

- **Etape 1 :** écrire chaque demi-équation redox et ajuster les coefficients stoechiométriques associés.

1. Choisir les coefficients stoechiométriques devant l'espèce oxydée et l'espèce réduite de façon à assurer la conservation des éléments.

2. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (en général du côté du réducteur) en stoechiométrie adaptée.3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant des protons  $\text{H}^+$  (en général du côté du oxydant) en stoechiométrie adaptée.

4. Ajuster les charges en notant le bon nombre d'électrons nécessaires.

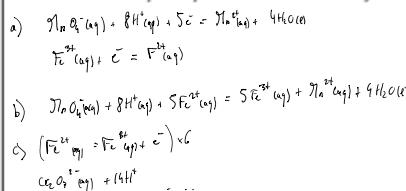
Une autre technique consiste d'utiliser les nombres d'oxydation : après ajustement stoechiométrique des éléments Ox et Red (bases H et O), on détermine les DO relatifs aux atomes subissant une oxydation ou une réduction. On calcule ensuite la variation du DO qui correspond au nombre d'électrons échangés et on équilibre ce nombre d'électrons échangés. Enfin on équilibre les charges avec des ions  $\text{H}^+$  puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .

- **Etape 2 :** Ajuster les demi-équations de sorte que le même nombre d'électrons soit échangé dans les deux (c'est entre les deux couples).

- **Etape 3 :** Faire une combinaison linéaire de ces deux demi-équations pour avoir l'équation globale. Vérifier la conservation en éléments et en charges.

Précisez  
qui va réagir  
particulier  
pas réactif  
Etape 1 c'est ça!

**Exercice 2 :** a. Equilibrer les demi-équations redox relatives au couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$   
 b. Donner l'équation d'oxydo-réduction entre l'ion permanganate et l'ion fer II.  
 c. Écrire la réaction d'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en considérant les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  et en équilibrant les demi-équations redox en utilisant la seconde méthode passée par le calcul des nombres d'oxydation.



→ CORRECTION DANS LE POLycopié D'EXERCICES.

12

En règle générale, ce sera l'oxydant le plus fort qui réagira avec le réducteur le plus fort.

Mais comment qualifier la notion de "fort" d'un oxydant ou d'un réducteur ?

Par analogie avec les couples acido-basiques, on cherchera à classer les couples redox sur une échelle, en utilisant donc une grandeur thermodynamique : le potentiel standard du couple redox.

## II Thermodynamique de l'oxydo-réduction

### II.1 Notion de potentiel

Considérons tout d'abord un métal (conducteur électronique) dans un électrolyte (conducteur ionique), constitutifs ce qu'on appelle une électrode.

Une chute de potentiel  $\Delta V = V_{\text{metal}} - V_{\text{solution}}$  se produira au voisinage proche de la surface de l'électrode. Il n'est physiquement pas possible de mesurer un potentiel  $V_i$  ( $V_{\text{metal}}$  ou  $V_{\text{solution}}$ ) mais on peut mesurer une différence de potentiel  $\Delta E$  au moyen d'une autre électrode dite de référence ayant elle-même une chute de potentiel  $\Delta V_{\text{ref}} = V_{\text{ref}} - V_{\text{solution}}$  qui est fixe comme constante. Au moyen d'un voltmètre branché entre les deux électrodes, qui constitue alors une pile, on mesure alors :

$$\Delta E = \Delta V - \Delta V_{\text{ref}} = V_{\text{metal}} - V_{\text{ref}}$$

Par abus de langage, on parlera de potentiel d'électrode  $E$  la valeur de  $\Delta E$  par rapport à l'électrode de référence utilisée. L'électrode normale à hydrogène (ENH, Figure 4) qui met en jeu le couple redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  constitue une référence (expérimentale) de potentiel.

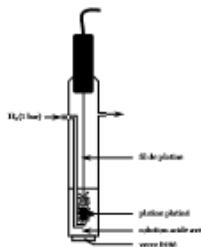


Figure 4 – Schéma de l'électrode normale à hydrogène

La véritable électrode de référence est en fait l'électrode standard à hydrogène (ESH), la version thermodynamique conceptuelle de l'ENH dans les conditions standards. Pour l'ENH, on a donc  $E_{\text{ref}} \approx 0V/\text{ESH}$ . En pratique, on mesurera des différences de potentiel par rapport à des électrodes de référence plus communes à mettre en place, telles que l'électrode au calomel saturé (ECS,  $\text{Hg}(l)/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ ,  $\text{KCl}$  (sat.),  $E_{\text{ref}} = 0.243V/\text{ESH}$ ) ou l'électrode au chlorure d'argent ( $\text{Ag}(s)/\text{AgCl}(s)$ ,  $\text{KCl}$  (sat.),  $E_{\text{ref}} = 0.199V/\text{ESH}$ ). Dans tous les cas il sera nécessaire de toujours préciser la référence utilisée : le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red s'exprime donc et par exemple en  $V/\text{ESH}$ .

Le but est maintenant de prévoir l'évolution d'un équilibre d'oxydoréduction. Pour ce faire, on classe tout d'abord les couples Ox/Red considérés sur une échelle de potentiel et on exprimera par ailleurs la force d'un oxydant (ou d'un réducteur) par rapport à un couple Ox/Red de référence :  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . En effet, chaque couple redox admettra un potentiel  $E(\text{Ox}/\text{Red})$  dit d'oxydoréduction qui correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact de ce couple et par rapport à l'ENH.

### Force relative des couples redox

Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel du couple Ox/Red dans lequel il intervient est élevé.  
Un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel du couple Ox/Red dans lequel il intervient est faible.

### \* En résumé

Une électrode est l'association d'un conducteur électronique (métal) et d'un conducteur ionique (électrolyte).

Chaque couple Ox/Red admet un potentiel  $E(\text{Ox}/\text{Red})$  dit potentiel d'oxydoréduction qui correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact de ce couple et par rapport à un potentiel de référence, donné par une électrode de référence.

Dans les conditions standards de température (298,15 K) et de pression (1 bar), on associe à chaque couple un potentiel d'oxydoréduction standard  $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ , dont la valeur est taillée et ne dépend pas de la température.

Electrode = métal + solution

$$\Delta V = V_{\text{metal}} - V_{\text{solution}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{tension sur la cellule} \\ \text{comme une} \\ \text{différence de} \\ \text{potentiel, tension...} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta E = \Delta V - \Delta V_{\text{ref}} \\ \Delta V_{\text{ref}} = V_{\text{ref}} - V_{\text{solution}}$$

$$= V_{\text{metal}} - V_{\text{ref}}$$

comme une tension de pile, tension de tension...

→ modèle conceptuel.  
→ unité du coup ( $V/\text{ESH}$ )  
ou ESH

## II.2 Loi de Nernst et sens d'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction

### A retenir - Loi de Nernst

Pour une réaction écrite dans le sens de la réduction :

$\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$ , le potentiel d'oxydoréduction de ce couple par rapport à l'ENH s'écrit :

$$\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) = \mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Red}}^{\alpha}}{a_{\text{Ox}}^{\beta}} \right)$$

$\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red})$  est le potentiel standard du couple Ox/Red,  $a_i$  est l'activité de l'espèce  $i$  considérée (assimilée à la concentration de  $i$  pour des solutions diluées),  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday valeur  $F = 96400 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Si la demi-réaction fait intervenir des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , leur concentration interviendra dans l'expression du potentiel.

La plupart du temps, cette expression est transformée en faisant apparaître un logarithme décimal et en remplaçant le préfacteur logarithmique par sa valeur numérique, prise à température ambiante (aidé en calculant  $\frac{RT\ln(10)}{F}$  avec  $T=298\text{K}$ ).

$$\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) = \mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Red}}^{\alpha}}{a_{\text{Ox}}^{\beta}} \right)$$

L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  associée à cette demi-réaction (toujours écrite dans le sens de la réduction), dans les conditions de température et de pression considérées, sera exprimée par :

$$\Delta_r G = -n.F.\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) \quad (a)$$

Exercice 3 : a. Donner à l'aide de la loi de Nernst  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ ,  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ,  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$  en fonction de la température et des concentrations des espèces considérées.

b. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions permanganates avec les ions fer II. Donner l'enthalpie libre standard de réaction des ions chrome III avec les ions fer III. Laquelle de ces deux réactions est favorisée thermodynamiquement ?

Données :  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,31 \text{ V/ENH}$ ,  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$ ,  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,38 \text{ V/ENH}$

(a). On utilise plutôt cette relation dans les conditions standards :  $\Delta_r G^\circ = -n.F.\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red})$

### Exercice 3 :

→ CORRECTION DANS LE POLYCOPIÉ D'EXERCICES.

Pour une réaction redox, la valeur de  $\Delta_r G$  obtenue par combinaison linéaire des enthalpies libres individuelles des demi-réactions redox (cf exercice ci-dessus) permettra de déduire si la réaction est spontanée thermodynamiquement ( $\Delta_r G < 0$ ) ou non ( $\Delta_r G > 0$ ). On pourra en outre ramener à la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction si l'on calcule l'enthalpie libre standard de réaction compte tenu que :

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K$$

On démontre ainsi aisément que la réaction thermodynamiquement favorisée aura lieu entre l'oxydant le plus fort (c'est celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus élevé) avec le réducteur le plus fort (c'est celui du couple redox ayant le potentiel standard le plus faible) : c'est ce qu'on appelle tout à fait informellement la "règle du gamma", par référence au tracé que l'on fait entre espèces redox positionnées sur une échelle des potentiels standards (cf partie sur le dosage pour un exemple).

Exercice 4 : Calculer la constante de réaction de la réaction des ions permanganates avec les ions fer II.

Données :  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,31 \text{ V/ENH}$ ,  $\mathbb{E}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ENH}$ .

$$\rightarrow K' = 3,3 \cdot 10^4$$

← extrêmement favorable (en regard à  $\text{H}_2/\text{H}^+$  ~  $10^{14}$ )  
mais c'est normal.

→ CORRECTION DANS LE POLYCOPIÉ D'EXERCICES.

Loi de Nernst:

$$\text{Pour un } \text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red} + Y^{\pm} \text{H}^+$$

$$\mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) = \mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a(\text{Red})^{\alpha}}{a(\text{Ox})^{\beta} \cdot a(\text{H}^{\pm})^Y} \right)$$

$$+ \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{a(\text{Red})^{\alpha}}{a(\text{Ox})^{\beta} \cdot a(\text{H}^{\pm})^Y} \right) \text{ à } 298 \text{ K}$$

$$\text{avec } \left[ \mathbb{E}^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) \right] = V \cdot \mathbb{E}^{\circ}$$

$$\mathbb{E}^{\circ} \text{ : (1)} \text{ } \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta_r G_1 = -5F\mathbb{E}^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$$

$$\text{(2)} \text{ } \text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \rightarrow \Delta_r G_2 = -F\mathbb{E}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\text{Equation finale} = (1) - 5 \times (2)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1 - 5 \times \Delta_r G_2 = 5F \left( -\mathbb{E}^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \mathbb{E}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \right)$$

$$= -3,57 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} < 0 \Rightarrow \text{évolution spontanée}$$

→ CORRECTION DANS LE POLYCOPIÉ D'EXERCICES.

## ♦ Démonstrations

Lien entre variation d'enthalpie libre et travail électrique :

Si l'on repart des définitions thermodynamiques et pour un système chimique donné, la variation élémentaire d'enthalpie libre  $dG$  associée sera :

$$dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS)$$

avec  $H$  l'enthalpie,  $S$  l'entropie,  $T$  la température,  $P$  la pression et  $V$  le volume du système. On assimile  $T$  et  $P$  à la température et pression du milieu extérieur, et on se placera à  $T$  et  $P$  constantes.

Nous rappelons que  $dS = \delta S_{échange} + \delta S_{électro}$ , où  $\delta S_{échange} = \frac{\delta Q}{T}$ .

En outre,  $dU = \delta Q + \delta W$ . Or, dans le cadre d'une réaction électrochimique, le travail échangé avec le milieu extérieur est le travail des forces de pression, quelqu'il s'ajoute le travail électrique ( $W_{élect}$ ) dû aux échanges électroniques entre le système et le conducteur électrique extérieur. Ainsi  $\delta W = PdV + \delta W_{élect}$ .

Si l'on développe ainsi l'expression de  $dG$ , nous avons alors :

$$dG = -TdS_{électro} + \delta W_{élect}$$

Comparé à la situation des équilibres chimiques, les équilibres électrochimiques devront être alors traités par l'utilisation d'une nouvelle grandeur thermodynamique, appelée enthalpie libre électrochimique  $\bar{G}$  telle que  $\bar{G} = G - W_{élect}$ , et qui le paramètre thermodynamique pertinent pour traiter les systèmes électrochimiques.

Par analogie, on définira d'ailleurs un potentiel électrochimique :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

où  $\mu_i$ ,  $z_i$ ,  $F$  et  $\phi$  désignent respectivement le potentiel chimique, la charge algébrique de l'espèce  $i$ , la constante de Faraday et le potentiel de la phase dans laquelle se trouve l'espèce  $i$ , appelé potentiel de Galvani (et que l'on notait  $V_i$  par souci de clarté dans la partie II.1).

Critère d'équilibre électrochimique :

A l'équilibre,  $\delta S_{électro} = 0$  de sorte que pour un système électrochimique  $d\bar{G} = 0$  soit  $dG = \delta W_{élect}$ .

Le travail électrique reçu par le système pendant un temps  $dt$  peut s'écrire  $\delta W_{élect} = -E_i dt$  avec  $E$  la tension de cellule en circuit ouvert,  $i$  le courant ayant parcouru le système durant  $dt$ .

Or  $i dt = dq$ , avec  $dq$  la charge qui a circulé pendant  $dt$  dans le système. De plus,  $dq = n.F.d\zeta$  avec  $d\zeta$  l'avancement élémentaire de la réaction électrochimique durant  $dt$  et  $n$  le nombre total d'électrons échangés.

D'où  $\delta W_{élect} = dG = -n.F.E.d\zeta$

L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  se définissant comme  $\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{T,P}$ , on obtient ainsi :

$$\Delta_r G = -n.F.E$$

Il est alors possible d'accéder expérimentalement aux grandeurs thermodynamiques associées à une transformation électrochimique ( $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r H$  ou  $\Delta_r S$ ) par la simple évaluation du potentiel  $E$  du système électrochimique (mesurable via un potentiel de référence).

Relation de Nernst :

Si l'on considère la réaction de réduction :



alors on peut écrire l'enthalpie libre de réaction de cette réaction par rapport à l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \frac{(a_{Red})^\beta}{(a_{Ox})^\alpha} \right)$$

où le quotient de réaction  $Q$  a été exprimé directement comme  $Q = \frac{(a_{Red})^\beta}{(a_{Ox})^\alpha}$ .

Puisque nous venons de montrer que  $\Delta_r G = -n.F.E(Ox/Red)$  et également  $\Delta_r G^0 = -n.F.E^0(Ox/Red)$  dans les conditions standards, alors il vient directement la relation de Nernst :

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(a_{Red})^\beta}{(a_{Ox})^\alpha} \right) \leq E^0(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(a_{Red})^\beta}{(a_{Ox})^\alpha} \right) = Nernst.$$

## II.3 Diagramme de prédominance

Dans le cas de l'exercice 3 et 4, il était possible de prévoir le sens naturel de réaction d'oxydoréduction des ions permanganates avec le fer (II) en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance et d'existence et leur superposition.

## À retenir - Diagramme de prédominance

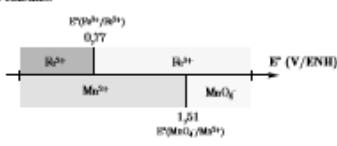
Pour un couple  $Ox/Red$  donné de potentiel standard  $E^0$ , et d'après la loi de Nernst :

Si  $E < E^0$ , la forme  $Red$  prédomine.

Si  $E = E^0$ ,  $[Ox] = [Red]$ .

Si  $E > E^0$ , la forme  $Ox$  prédomine.

**Exemple :** Dans le cas des ions  $Fe^{2+}$  et  $MnO_4^-$ , la superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces  $MnO_4^-$  et  $Fe^{2+}$ . Ces deux espèces sont donc amenées à réagir pour former les ions  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité.



$$dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS)$$

$$= dU + PV - VdP - TdS - SdT$$

Hyp:  $PT$  est  $\textcircled{4}$  1 principe.  $dU = \delta W + \delta Q$   $\textcircled{2}$  2e princ.  $dS = \delta S_{éch} + \delta S_{élect}$

$$\delta Q = -pdV + \delta W_{élect}$$

$$\Rightarrow dG = -TS\delta S_{élect} + \delta W_{élect}$$

$$\Delta G = -T\delta S_{élect} + \delta W_{élect}$$

$$\Delta G = -T\delta S_{élect} + \delta W_{élect}$$



♦ Calcul des concentrations finales dans chaque compartiment :

$$\Delta E_{\text{cell}} = \frac{RT}{4F} \ln K$$

$$\text{Or } \Delta E_{\text{cell}} = 2F [E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

En égalisant les deux expressions et en passant au log décimal :

$$\log K = \frac{1}{0,03} \cdot [E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] = 36,7$$

La réaction est totale.

	$[\text{Cu}^{2+}] \text{ en mol/L}$	$[\text{Zn}^{2+}] \text{ en mol/L}$
t=0	$10^{-2}$	$10^{-2}$
$t>(t=0)$	$10^{-2-x}$	$10^{-2+x}$
équilibre	$\sim 0$	$2 \cdot 10^{-2}$

Quand la pile débite, on voit que  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  va diminuer et que  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  va augmenter (cf loi de Nernst), donc que la fém va diminuer. Lorsque l'équilibre est atteint, on a  $fem = 0$  soit :

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

♦ Effet d'une augmentation de pH dans le compartiment anodique :

On notera que le pH peut aussi avoir une influence sur la fém de certaines piles : pour la pile Daniell par exemple, augmenter le pH conduit à l'apparition d'hydroxyde de zinc qui conduit à augmenter la fém de la pile si le compartiment cathodique est inchangé.

En effet on aura l'équilibre suivant :  $\text{Zn(OH)}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$  de  $pK_b = 13,7$ .

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_b(c)^2}{[\text{OH}^-]^2}\right)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_b[H_2\text{O}^{+}]^2}{K_w c^2}\right)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03\log\left(\frac{K_b}{K_w c^2}\right) - 0,06 \cdot pH$$

Comme  $fem = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , la fém augmentera bien avec le pH du compartiment anodique.

Exercice 5 :

Soit la pile  $I_1 / La^+$  ( $0,1 \text{ mol/L}$ ) //  $F^-$  ( $0,01 \text{ mol/L}$ ),  $F_2$  ( $10^6 \text{ bars}$ ) / Pt.

Donner :

La réaction redox qui a lieu dans chaque compartiment

Le pôle positif

La fém

La réaction chimique qui a lieu lorsque la pile débute

La constante d'équilibre de cette réaction

Le  $\Delta rG^\circ$  (298K) de cette réaction On donne  $E^\circ(I_1/La^+) = -3,04 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ(F_2/F^-) = 2,87 \text{ V/ENH}$ .

Pour aller plus loin : faire de même avec la pile  $Pt / Fe^{3+}$  ( $0,1 \text{ mol/L}$ ),  $Fe^{2+}$  ( $0,1 \text{ mol/L}$ ) //  $Ag^+$  ( $0,01 \text{ mol/L}$ ) / Ag. On donne  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0,77 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,8 \text{ V/ENH}$ .

→ CORRECTION DANS LE POLYCOPIÉ D'EXERCICES.

### III.2 Dosage par réaction d'oxydo-réduction

Intéressons nous au dosage des ions  $\text{Sn}^{2+}$  ( $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V/ENH}$ ) par des ions  $\text{Co}^{3+}$  ( $E^{\circ}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,88 \text{ V/ENH}$ ) que l'on peut réaliser soit par mesure du potentiel redox du milieu (câd par potentiométrie), en utilisant une électrode de platine et une ECS, soit par utilisation d'un indicateur coloré.

#### III.2.1 Dosage potentiométrique

Un potentiomètre (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une électrode indicatrice (ou de travail) et une électrode de référence, plongées dans la solution à étudier. On se prôtera pour noter la classification des différentes sortes d'électrodes (qui pour rappel est l'association d'un conducteur électronique (métal, graphite, etc) et d'un conducteur ionique (solution électrolytique), soit une demi-pile) en trois types :

1 <sup>ère</sup> espèce	Un métal plongé dans une solution contenant un cation. Exemple : $\text{Ag}_{[Ag]} \text{Ag}_{[Ag]}$
2 <sup>ème</sup> espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plongé dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{[Ag]} \text{AgCl}_{[Cl]} \text{Cl}_{[Cl]}$
3 <sup>ème</sup> espèce	Un métal inerte ou du graphite plongé dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{[Hg^{2+}, \text{Fe}^{3+}]} \text{Hg}_{[Hg^{2+}]} \text{Fe}^{3+}_{[Fe^{2+}]}$

Le potentiel d'une électrode indicatrice dépend de la concentration en espèces électroactives présentes en solution. Selon la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, on pourra utiliser plusieurs types d'électrodes indicatrices : des électrodes métalliques (exemple de l'électrode d'argent qui est une électrode de 1<sup>ère</sup> espèce, ou de l'électrode de platine qui est une électrode de 3<sup>ème</sup> espèce), ou encore des électrodes spécifiques. Ces dernières mesurent la différence de potentiel de part et d'autre d'une membrane sélective à l'espèce en question : c'est notamment le cas de l'électrode en verre utilisée pour mesurer le pH d'une solution, mais aussi d'autres électrodes sensibles aux par exemple aux fluorures, aux ions calcium ou au dihydroxyde de carbone.

Puisque l'on peut mesurer que des différences de potentiel, on utilisera toujours parallèle d'une électrode indicatrice une électrode de référence, de potentiel fixe (constant) pour une température donnée (le potentiel d'une électrode de référence ne dépendant que de la température) et taillé par rapport à l'ENH. Les électrodes de référence usuelles sont de seconde espèce :

Électrode de référence	Composition	$E_{\text{ref}} \text{ V}$
Chlorure d'argent	$\text{Ag}_{[Ag]} \text{AgCl}_{[Cl]} \text{KCl}_{[Cl]}$	0,199
Calomel soumis (L.C.S.)	$\text{Hg}_{[Hg]} \text{Hg}_2\text{Cl}_{[Cl]} \text{KCl}_{[Cl]}$	0,246
Sulfate manganique	$\text{Pt}_{[MnO_4^{-}, \text{H}^+]}\text{MnO}_4^{-} \text{MnO}_4^{-} \text{H}_2\text{O}_{[H^+]}$	0,030

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels peuvent être donnés à 298 K par rapport à l'ENH.

Figure 5 – Quelques électrodes de référence classiques

Exercice 6 : Établir par la loi de Nernst le potentiel du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  et conclure quand un moyen utilisé pour garder ce tel potentiel constant.

→ CORRECTION DANS LE POLYCOPIÉ D'EXERCICES.

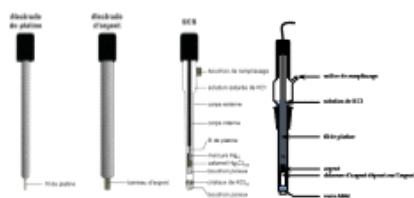


Figure 6 – Schémas d'électrodes indicatrices et de référence (d'après Techniques expérimentales en Chimie, A.S. Bernard (DROITIE) OU V. Wiesney (pasche)). **NH** : Pour l'électrode au cuivre saturé et l'électrode d'argent, l'électrode étant une solution concentrée de  $\text{KCl}$ , il faut protéger les électrodes avec une offrème remplie de nitrate de potassium pour toute expérience impliquant des ions  $\text{Ag}^+$  (aq) : en effet, sans cette précaution, il peut se former du chlorure d'argent dans le frûté, abranchant les pores de ces électrodes.

La réaction de dosage est :



La réaction est totale :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta F^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-2F(E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))}{RT}\right)$$

$K = 2,9 \cdot 10^{46}$

On pourra réaliser le tableau d'avancement suivant (quantités en mol) :

	$\text{Sn}^{2+}$ (aq)	$2 \text{Ce}^{3+}$ (aq)	$2 \text{Ce}^{2+}$ (aq)	$\text{Sn}^{4+}$ (aq)
t=0	CeVs	$\frac{1}{2}$ CeVs	0	0
teq > t > 0	CeVs - $\frac{1}{2}$ CeVs	0	CeVs	$\frac{1}{2}$ CeVs
teq	0	0	CeVs - 2 CeVs	CeVs
t > teq	0	CeVs - 2 CeVs	2 CeVs	CeVs

AVANT l'équivalence :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{mesuré}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{assent qd}}}\right)$$

En remplaçant avec les expressions du tableau d'avancement et compte-tenu que  $2 \text{CeVs} = \text{CeVs}$ , alors :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{Vc - Vc}{Vc - Vc}\right)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré :  $E(J/ESH) - E(J/ECS) = 0,248$  en V/ESH.

A  $Vc = \frac{Vc}{2}$ , on aura :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

APRES l'équivalence :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{après eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{assent eq}}}\right)$$

Soit :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{Vc}{Vc - Vc}\right)$$

Si l'on utilise une ECS lors des mesures (ou toute autre électrode de référence), il faudra bien penser à se ramener au potentiel par rapport à l'ESH en corrigeant le potentiel mesuré :  $E(J/ESH) - E(J/ECS) = 0,248$  en V/ESH.

Pour  $Vc = 2 Vb$ , on aura :

$$E(J/ENH) = E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+})$$

A l'équivalence, le potentiel n'est pas défini en soi : on a un **potentiel mixte** (et non plus défini par l'un ou l'autre des couples redox mis en jeu).

Le suivi du potentiel en fonction du volume de  $\text{Ce}^{3+}$  versé met en évidence un saut de potentiel à l'équivalence, et permet alors de ramener à la concentration inconnue en ions  $\text{Sn}^{2+}$  (Figure 7).

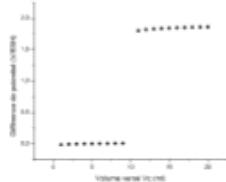


Figure 7 – Courbe de dosage : Représentation graphique de la différence de potentiel mesurée  $\Delta E$  en V/ESH par rapport au volume versé  $Vc$  en ml. On détermine exacte par la méthode des tangentes ou de la dérivée le volume à l'équivalence, au sort de potentiel :  $Vc = 10$  ml. Par ailleurs l'équivalence  $\text{CeVs} = 2\text{CeVs}$ , connaissant  $\text{Vc}$ ,  $\text{Vc}$  on déduit la concentration inconnue en ion clair ( $\text{Sn}^{2+}$ )  $\text{Cs}$ .

On peut également réaliser ce dosage par méthode colorimétrique avec un indicateur coloré.

### III.2.2 Dosage colorimétrique

Un indicateur d'oxydoréduction est une molécule (ou un ion) organique dont la forme oxydée possède une couleur différente de la forme réduite. Pour un dosage, le potentiel du couple  $I_{Ox}/I_{Red}$  doit être voisin du potentiel à l'équivalence.

Avant l'équivalence, on est dans un milieu réducteur et c'est la forme réduite de l'indicateur qui sera visible.

Après l'équivalence on est dans un milieu oxydant et c'est donc la forme oxydée qui sera visible (cf Figure 8).

Les solutions aqueuses des formes oxydées et réduites de l'indicateur coloré redox sont donc de couleurs différentes.

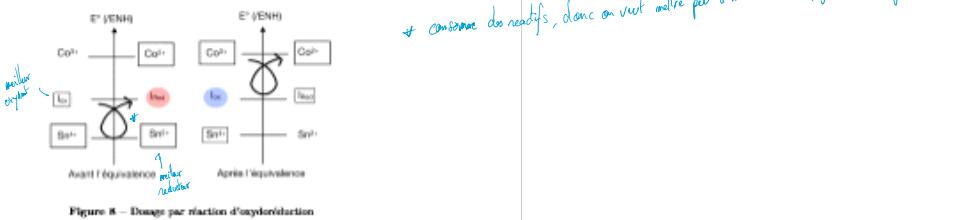


Figure 8 – Dosage par réaction d'oxydoréduction

Contrairement aux indicateurs acido-basiques, les zones de virages ne sont pas précisées pour les indicateurs colorés redox, car ce sont des plages de potentiel étroitement délimitées par la formule de Nernst.

Indicateur	$E_{Nernst}^{\circ}/V$ à 25 °C et $pH = 0$	Caractères des solutions		
		milieu acide	milieu neutral	milieu alcalin
Fénolique	1,08	bleu	rouge	jaune
2,6-Dihydroxyphénolique	0,87	bleu	jaune	jaune
Bleu de méthylène	0,53	bleu	jaune	jaune

## IV Diagramme E-pH

Les diagrammes E-pH, ou diagramme de Pourbaix, permettent l'étude des systèmes engagés à la fois dans des équilibres acido-basiques et des équilibres d'oxydo-réductions. Nous avons en effet vu que le potentiel d'un couple redox pouvait dépendre du pH si des ions oxonium intervenaient dans les demi-réactions redox.

Nous pourrons déduire de ces diagrammes les domaines de stabilité en pH et en potentiel des différentes espèces au sein de la solution d'étude, par simple lecture graphique. Nous allons dans cette partie établir la méthode pour représenter, pour un élément chimique donné, la dépendance en pH des différents potentiels d'électrodes des couples oxydoréducteurs faisant l'entité chimique dans lesquelles cet élément est impliqué.

Nous reconstruirons dans cette partie et à titre d'exemple le diagramme E-pH du chrome.

Données (à 298 K) :

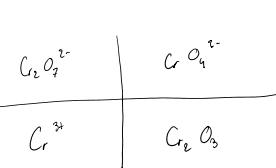
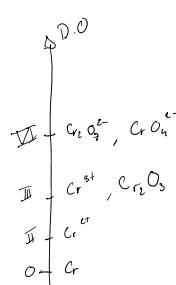
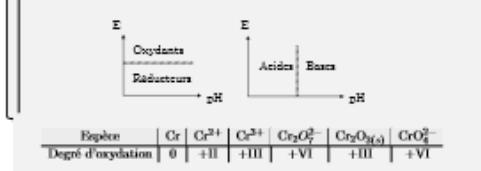
- Espèces du chrome :  $\text{Cr}_{(aq)}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3(aq)$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- $\mu K_a(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 30,2$  ;  $\mu K_a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}) = 13,8$
- $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{2+}) = 1,33 \text{ V/ESH}$  ;  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V/ESH}$
- $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(aq)}) = -0,91 \text{ V/ESH}$  ;

### IV.1 Élaboration d'un diagramme de situation

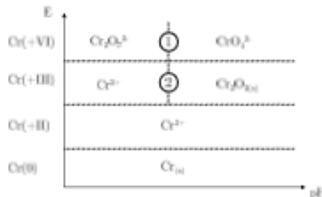
Un diagramme de situation est une première étape avant l'élaboration du diagramme E-pH, dans le sens où il s'agit d'un schéma simplifié de ce dernier où l'on dispose les différentes espèces chimiques sur un graphique, ayant en ordonnée le nombre d'oxydation de l'espèce (ou parfois le potentiel E, qui suit le DO des espèces) et en abscisse le pH.

#### Méthode

- 1) Identifier les espèces qui interviendront dans le diagramme E-pH final.
- 2) Classer ces espèces par ordre croissant de degré d'oxydation de l'élément central (ici le chrome).
- 3) Placer ces espèces dans un diagramme E-pH en fonction du pH, fictif, en suivant l'ordre suivant :
  - les espèces sont placées de bas en haut par ordre croissant de degré d'oxydation
  - pour un même degré d'oxydation, les espèces acides sont placées à gauche



« celle qui n'est plus acidic »  
engendre l'ion métallique est plus acidic que son oxyde



#### IV.2 Conventions de tracé du diagramme

Les frontières entre les différentes espèces pourront se calculer à l'aide de la loi de Nernst. Les concentrations en espèces intervenant dans cette expression, il convient alors de pouvoir fixer ces dernières pour pouvoir tracer le diagramme : on associera donc toujours à un diagramme E-pH une convention de tracé pour ces espèces.

Tes conventions de tracé ou de travail correspondent aux conditions de concentration valables aux frontières entre les différents domaines et sont arbitrairement choisies. Cette concentration est notée  $C_0$ .

- Frontière entre une espèce soluble A et un solide

$$\rightarrow C_{0A} = [A]$$

Exemple frontière ② :  $C_{0A} = [\text{Cr}^{3+}]$

- Frontière entre deux espèces solubles A et B

- Égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{0A} = [A] \text{ et } C_{0B} = [B]$$

Exemple frontière ③ :  $C_{0A} = [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}]$

- Concentration totale en espèces solubles fixée et égalité des concentrations en espèces solubles :

$$\rightarrow C_{0A} = [A] + [B] \text{ et } [A] = [B]$$

Exemple frontière ④ :  $C_{0A} = [\text{Cr}^{3+}] - [\text{Cr}^{2+}]$

et  $C_{0A} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}]$  d'où  $[\text{Cr}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{0A}}{2}$

- Concentration totale en éléments fixée et égalité des concentrations atomiques.

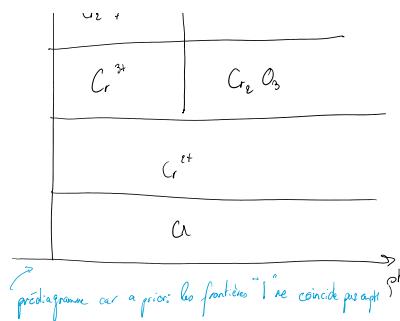
Pour une frontière entre une espèce A et une espèce  $A_2B$  :

$$\rightarrow C_{0A} = 2 \times [A_2B] + [A] \text{ et } 2 \times [A_2B] = [A]$$

Exemple frontière ⑤ :  $C_{0A} = 2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$

et  $2 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]$  d'où  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{0A}}{4}$  et  $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_{0A}}{2}$

27

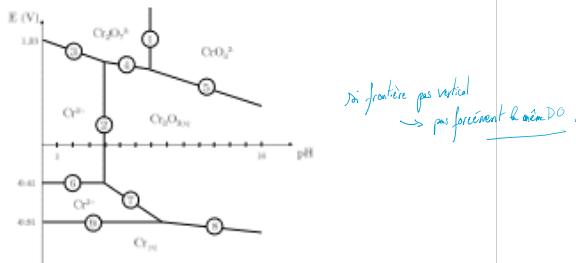


en général l'ion métallique est plus acide que son oxyde

Enfin, nous fixerons une température T de tracé, en général égale à 298 K.

#### IV.3 Retrouver les frontières d'un diagramme E-pH

1



- Placement des frontières des couples acido-basiques

Chaque couple acido-basique se situe sur une même ligne du diagramme (même degré d'oxydation de l'élément central). La frontière entre le domaine de prédominance/existence de l'acide et celui de la base est verticale.

- Lorsque la frontière est entre espèces solubles de même DO

- Frontière ①

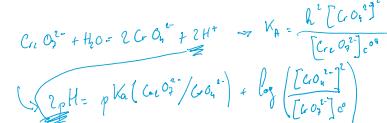
**Méthode**

- Former l'équation acido-basique du couple (éventuellement pour 1 H<sup>+</sup>).
- Former la constante thermodynamique de cette réaction en fonction du  $K_a$  du couple.
- Réécrire cette relation en faisant intervenir le pH et le pK<sub>a</sub> du couple.
- Utiliser les conventions de tracé (voir partie 2 ci-dessous) pour trouver le pH de la frontière.

Exemple sur la frontière ① :  $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}(\text{c}^*)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{K_a} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a + \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}(\text{c}^*)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

La convention de tracé du diagramme donne  $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} = \text{c}^*$ . D'où  $\text{pH}(1) = \frac{1}{2} \text{pK}_a = 6,9$ .



La formule de Anderson est donnée par  $\text{pH} = \text{pK}_a (\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}(\text{c}^*)^{\frac{1}{2}}} \right)$

28

- Lorsque la frontière implique un soluté et un solide de même DO
  - Frontière ②

**Méthode**

- Ecrire l'équation de dissolution du couple.
- Expliquer la constante thermodynamique de cette réaction et faire le lien avec le  $K_g$  du solide.
- Isoler les ions  $H^{+}$  ou  $OH^{-}$  dans cette relation.
- Utiliser la convention de tracé pour déterminer le pH d'apparition du solide.

**Exemple sur la frontière ② :**  $Cr_2O_3$  correspond à la forme déshydratée de  $Cr(OH)_3$ , avec tout d'abord :



$$\text{Puis } Cr_2O_3 + 3H_2O = 2Cr^{3+} + 6OH^- \quad K = \frac{[Cr^{3+}]^2 \times [OH^-]^6}{(c^\circ)^8} = K_g^2$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_g \times (c^\circ)^4}{[Cr^{3+}]}} \quad \text{La convention de tracé donne } [Cr^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où  $[OH^-] = 8,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$  d'où  $pH_{②} = 3,9$ .

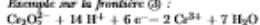
**♦ Placement des frontières des couples oxydant-réducteurs**

- Frontières ③ à ⑥

**Méthode**

- Identifier les couples oxydants réducteurs sur le diagramme donné.
- Pour une frontière, écrire la demi-équation du couple oxydant réducteur.
- Former la relation de Nernst pour ce couple.
- Faire apparaître le pH dans cette relation.
- Utiliser la convention de tracé du diagramme pour calculer numériquement la pente et l'ordonnée à l'origine de la frontière.

**Exemple sur la frontière ③ :**



$$E = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[Cr^{3+}]^2 \times (c^\circ)^14}{[Cr_2O_7^{2-}] \times [H^+]^{14}} \right)$$

$$= E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{RT \ln(10)}{6F} \log \left( \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}] \times (c^\circ)^{14}} \right) - 14 \cdot \frac{RT \ln(10)}{6F} \times pH$$

ordonnée à l'origine

La convention de tracé impose  $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $T = 298 \text{ K}$ .  
D'où  $E_{③} = 1,33 - 0,14 \text{ pH}$

**NB:** Au point de rencontre entre trois espèces, on déterminera les équations des pentes des droites en s'aidant de la continuité en potentiel en ce point précis (voir exercice 7 pour un exemple). Cela permet de retrouver des valeurs de potentiels standard de couples initialement non donnés dans les problèmes et d'enrayer ainsi toutes les équations des droites du diagramme E-pH.

29

**IV.4 Exploitation d'un diagramme E-pH et domaines de stabilité****♦ Superposition de diagrammes E-pH**

L'intérêt des diagrammes E-pH réside en leur superposition, qui permet de prédirre les réactions qui se feront spontanément entre différentes espèces oxydo-réductrices d'un point de vue thermodynamique.

- Si un oxydant d'un couple présente un domaine de stabilité disjoint avec celui d'un réducteur d'un autre couple dont on aura superposé le diagramme E-pH, alors la réaction entre est oxydant et en réducteur se fera spontanément.
- A l'inverse, si après superposition des diagrammes E-pH de ces deux espèces un domaine de stabilité commun est observé, alors il y a coexistence de ces espèces oxydantes et réductrices : aucune réaction d'oxydoréduction n'est thermodynamiquement possible entre elles.

Prenons l'exemple de la superposition des diagrammes E-pH du chrome et de l'eau.

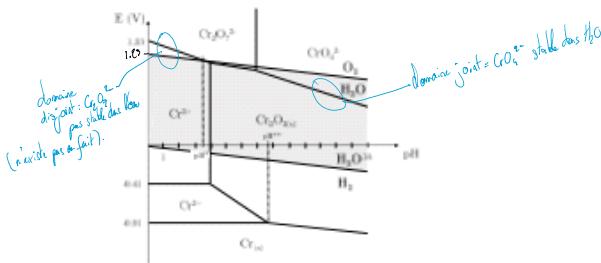
**Diagramme E-pH de l'eau**

Les deux couples oxydant-réducteur de l'eau sont :  $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$  de potentiels standards respectifs 1,23 V/ESR et 0 V/ESR.

Les équations de Nernst pour ces deux couples sont<sup>(a)</sup> :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{RT \ln(10)}{4F} \log \left( \frac{[H^+]^4 P_O_2}{(c^\circ)^4 P_O_2} \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$p = \text{constante de Nernst} + \frac{RT \ln(10)}{4F} \log \left( \frac{[H^+]^2 P_H}{(c^\circ)^2} \right) = \text{constante}$$



- $Cr^{3+}$ ,  $Cr_2O_3$  et  $CrO_4^{2-}$  ont des domaines communs avec l'eau quelque soit le pH : ces espèces sont donc stables dans l'eau.

- $Cr^{3+}$  et  $Cr_{(p)}$  ont des domaines totalement disjoints avec celui de l'eau : ces espèces sont oxydées dans l'eau. Dans le cas du  $Cr_{(p)}$ , on parle de corrosion.

(a) On prend  $P_O_2 = P_H_2 = 10^5 \text{ Pa}$  et  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

30

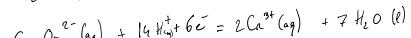
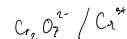
- $Cr_2O_7^{2-}$  n'est pas stable dans l'eau en dessous de  $pH^*$  (domaines disjoints) mais est stable pour un pH >  $pH^*$ .
- Un dessin de  $pH^*$ , le chrome solide est oxydé en  $Cr_2O_3$  solide, on parle de passivation (le chrome le recouvre d'une couche d'oxyde solide).
- Identifier une dismutation et médiumutation



donnée :  $pK_s(Cr(OH)_3(s))$



$$K_s = \frac{[Cr^{3+}]^2 [OH^-]^6}{(c^\circ)^8} = \left( \frac{K_s}{c^\circ} \right)^6 \quad \text{donc } [H^+] = \left( \frac{K_s}{c^\circ} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \text{et } pH = -\log K_s + \log c^\circ$$



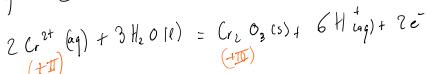
$$\text{Nernst: } E(ENH) = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Cr^{3+}]^2 [H^+]^6}{[Cr_2O_7^{2-}]^2 (c^\circ)^{14}} \right) \rightarrow 238 \text{ K}$$

$$= E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - 0,01 \left( \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]^2} - 14 \log \frac{c^\circ}{c^\circ} \right)$$

pendre négative

↳ c'est en général toujours le cas (log exceptas... mais ça permet de vérifier).

À la frontière ②



la formule de Nernst donc

$$E(ENH) = E^\circ(Cr_2O_3/Cr^{3+}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[H^+]^6}{[Cr^{3+}]^2 c^\circ} \right)$$

$$E(ENH) = E^\circ(Cr_2O_3/Cr^{3+}) - 0,18 \log(c^\circ) - 0,18 \text{ pH}$$

par constante de frontière ①, ②, ③

$$\begin{aligned} \rightarrow E &= -0,41 - 0,18 \\ &= E^\circ(Cr_2O_3/Cr^{3+}) - 0,18 \log(c^\circ) - 0,18 \text{ pH} \\ \rightarrow &\text{on peut en déduire } E^\circ(Cr^{3+}) \text{ si on le connaît.} \end{aligned}$$

On peut plutôt déduire  
l'existence que prédominance ici.

bon pH > pH\* on sait c'est la frontière entre Cr2O3 qui est important  
et & & c'est des pH example.

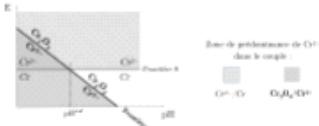
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  n'est pas stable dans l'eau en dessous de  $\text{pH}^*$  (domaines disjoints) mais est stable pour un  $\text{pH} < \text{pH}^*$ .
- Au dessus de  $\text{pH}^*$ , le chrome solide est oxydé en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solide, on parle de passivation (le chrome ne renoue d'une couche d'oxyde solide).

♦ Identifier une dismutation et médianmutation

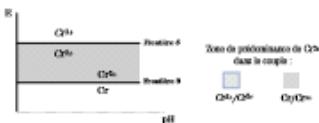
Une dismutation correspond à une réaction d'oxydoréduction où l'oxydant et le réducteur sont la même espèce.  
Une médianmutation correspond à une réaction d'oxydoréduction où l'oxydant

→ voir U  
et voilà c'est des pH exemple.

média est l'espèce  
de dismutation.



Le diagramme précédent montre les zones de prédominance de  $\text{Cr}^{3+}$  autour des frontières ① et ②. Au delà du  $\text{pH}^*$ , les domaines de stabilité de  $\text{Cr}^{3+}$  sont disjoints : cette espèce n'est donc pas stable et se dissout en  $\text{Cr}_{(s)}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$  selon la réaction :



A pH acide (inférieur à  $\text{pH}_2 = 3,9$ ), si l'on met en contact une solution d'ions chrome(III) avec une plaque de chrome(0), on peut prévoir la réaction de médianmutation suivante à l'aide des diagrammes E-pH<sup>[4]</sup> :



(a). Astuce : Pour écrire une réaction de dismutation ou de médianmutation, décrive séparément les réactions de réduction et d'oxydoréduction impliquant l'élément commun, puis ajoute la stoichiométrie de sorte à avoir le même nombre d'électrons déchargé dans l'une comme dans l'autre. Pour finir, combine ces deux réactions.

31

pour les cm  
Chim Géné !  
Loi qui qui gère des E-pH !

Exercice 7 :

1. Tracer le diagramme E-pH du fer. On considérera les espèces suivantes :

$\text{Fe}(s)$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (aq),  $\text{Fe}^{3+}$  (aq),  $\text{Fe(OH)}_2(s)$ ,  $\text{Fe(OH)}_3(s)$ .

La concentration de brûlé en espèce dissoute sera  $C_0 = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

On donne enfin :  $pK_a(\text{Fe(OH)}_2) = 15,1$  et  $pK_a(\text{Fe(OH)}_3) = 37,0$  à 298K.

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77V$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44V$  à 298K.

2. Superposer le diagramme E-pH de l'eau au diagramme E-pH du fer : quelles espèces du fer peuvent réagir avec l'eau ? Donner les équations redox engagées, en milieu acide ou basique.

LILIAN GUILLOMBONNEY  
ENSI de Lyon  
Agrégation de Physique  
lilian.guillobonney@ensi-lyon.fr

Électrochimie

MS PRÉADJP - Préparation à l'agrégation de Physique

Table des matières

Introduction	3
Cinétique électrochimique	4
I L'intensité électrique, mesure de la cinétique électrochimique	4
I.1 Vitesse d'une réaction électrochimique	4
I.2 Courbe intensité - potentiel	6
II Expression de l'intensité en fonction du potentiel	13
II.1 Cinétique contrôlée par le transport de masse	13
Diffusion en absence de conductivité	13
Diffusion à l'équilibre sous tension	18
Modèle orrente-diffusif de Nernst	19
II.2 Cinétique contrôlée par le transfert de charge	22
Modèle de Butler-Volmer	22
Relation de Butler-Volmer	23
Données de Tafel	24
III Applications	25
III.1 Techniques statiques	25
Bipotentiométrie	25
Interprétation grâce aux courbes intensité-potential	26
III.2 Titrage potentiométrique	28
Titrage à intensité constante nulle	28
Titrage potentiométrique à courant nul	28
Vues d'ensemble techniques électrochimiques d'analyse	28
III.3 Techniques dynamiques	29
Définition : courants stationnaires	29
Approche thermodynamique de la sorption	30
Approche cinétique de la sorption	31
Corrélation diffusio-dynamique	31
Prévention contre la corrosion	32
	46

Introduction et Bibliographie

Ce cours fait suite à celui de thermodynamique des réactions d'oxydoréduction. Il sera décrit dans ce cours quelques notions importantes ou ce qui concerne la cinétique des réactions d'oxydoréduction. Ce cours aura entre autre été élaboré également par Jean-Marc Vilain, Vincent Witten et Thibault Pigeau de l'ENS de Lyon. Qu'il se réjouit de son présentement.

Le lecteur intéressé pourra trouver plus d'information à Dr. Chiarotilde Riva à l'Electrochimie de Yann Vercher et Frédéric Lefèuvre, ou encore Electrochimie de Fabien Mousandier et al., mais aussi Electrochimie physique et analytique de H. K. Hall Jr. et J. O. Williams ou encore de J. D. Roberts (Chap. 10). Tout au long du PC23 (chez Dunod), de Paul Arnal (Chap. 10 Physique chez Dunod) ou de Anne Sophie Bernard (Techniques expérimentales en Chimie chez Dunod).

♦ L'électrochimie à l'épreuve de Chimie de l'agrégation de Physique

	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031
Concepts fondamentaux	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Thermodynamique de l'oxydoréduction et équation de Nernst dont dispense E. p.l.	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cinétique de l'oxydoréduction											
Applications											
Piles et accumulateurs											
Électrolyses et électrolyses											
Corrosion											
Titrage redox											
Corrosion											



## DEUXIÈME PARTIE :

### Cinétique électrochimique

#### I L'intensité électrique, mesure de la cinétique électrochimique

Une réaction peut être thermodynamiquement possible mais faire des erreurs toutefois fait de sa vitesse lente. C'est le cas par exemple de la réduction du permanganate de potassium  $KMnO_4$  dans l'eau, qui d'après le diagramme E-pH de manganese (Figure 1) n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau, mais admet une vitesse de réduction très lente.

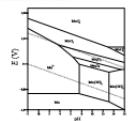


Figure 1 - Diagramme E-pH de l'oxydation-manganèse ( $C_{Mn}=1M$ )

L'aspect cinétique des réactions d'oxydoréduction est alors directement relié aux transferts électroniques opérés entre les différentes espèces électroactives et donc au courant d'intensité  $i$  circulant dans la partie métallique de l'électrode.

##### 1.1 Vitesse d'une réaction électrochimique

Soit la réaction suivante :

$$n_Ox + nc^- \rightarrow nRed$$

La vitesse de la réaction est définie comme  $\frac{dn}{dt}$  avec  $d$  l'avancement d'environnement de la réaction durant un temps  $dt$ . Pour la situation ci-dessus et en appliquant la définition d'une vitesse de réaction que vous avez pu voir en chimie générale :

$$v = \frac{1}{Pc} \frac{dn_Ox}{dt} = \frac{1}{Pc} \frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{1}{Pc} \frac{dn_c}{dt}$$

avec  $n_Ox$ ,  $nRed$  et  $n_c$  les molalités respectivement d'oxydant, réducteur et d'ions impliqués dans la réaction électrochimique. De plus, puisque  $v_c = \frac{Q}{P}$  (Q étant la charge partielle et P la constante de Faraday valant  $P = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ), il vient :

$$v = \frac{1}{Pc} \frac{Q}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{Q}{dt} = \frac{i}{nF}$$

On peut alors dire que la vitesse de la cinétique de la réaction électrochimique dépend de la densité de courant  $i$ .

• A la cathode, on définit la vitesse de la réaction de réduction  $v_c$  comme  $v_c = \frac{i}{nF} \frac{Q}{dt}$  avec  $i_c$  le courant cathodique.  $i_c < 0$  pour  $v_c > 0$ .

• A l'anode, on définit la vitesse de la réaction d'oxydation  $v_o$  comme  $v_o = \frac{-i}{nF} \frac{Q}{dt}$  avec  $i_o$  le courant anodique.  $i_o > 0$  pour  $v_o > 0$ .

Par convention, le courant d'oxydation  $i_o$  est compté positivement tandis que le courant de réduction  $i_c$  est compté négativement. Dans la mesure où  $i_o = -i_c$ , le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majeure ayant lieu à l'électrode. La vitesse globale de la réaction électrochimique est alors :

$$v = v_c - v_o = \frac{i_c - i_o}{nF}$$

#### Conventions électrochimiques

Pour des raisons historiques, les électrochimistes n'ont beaucoup attention à la réduction des oxydants mais pas à leur oxydation. Il existe encore de nombreuses publications avec la convention inverse, c'est à dire avec un courant d'oxydation positif. On parle alors de conventions américaines, qui sont celles utilisées par le TUPAC précisées ci-dessous. Dans le cas des conventions américaines, il est courant également que l'axe des potentials soit dressé vers la droite.

Pour l'électrochimie, la mesure du courant, on a deux types d'axes : le courant électrochimique. Or, la mesure de la réaction électrochimique est conditionnée par l'application d'un tension. De fait, il est alors nécessaire de pouvoir mesurer simultanément les deux grandeurs.

5

Figure 2 - Montage à 3 électrodes pour l'acquisition symétrique des courbes (R, l'anode d'un appairage spécifique appairé potentiostat).

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail (c'est à dire l'étude électrochimique) et une électrode de référence, tandis que le courant lui est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode secondaire dite contre-électrode [3]. Cela permet de mesurer séparément  $i$  et  $E$ , ce qui se fait de manière simplement avec une étude électrochimique. Les expériences d'acquisition peuvent être réalisées avec des électrodes (elles espèces électroactives) sont en général en solution dans un électrolyte (c'est à dire soluté conducteur, substances des espèces électroactives).

• Montage expérimental d'acquisition des courbes (R)

Expérimentalement, on met donc l'résistance  $R$  qui s'applique à l'électrode, et ce à l'aide d'un montage à trois électrodes, représenté en Fig. 2.



Figure 2 - Montage à 3 électrodes pour l'acquisition symétrique des courbes (R, l'anode d'un appairage spécifique appairé potentiostat).

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail (c'est à dire l'étude électrochimique) et une électrode de référence, tandis que le courant lui est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode secondaire dite contre-électrode [3]. Cela permet de mesurer séparément  $i$  et  $E$ , ce qui se fait de manière simplement avec une étude électrochimique. Les expériences d'acquisition peuvent être réalisées avec des électrodes (elles espèces électroactives) sont en général en solution dans un électrolyte (c'est à dire soluté conducteur, substances des espèces électroactives).

• A l'annexe relatif à l'application d'appairage de réduction pour les espèces du couple Ox/Red

(1) Les lois de la thermodynamique ne sont dans ce cas pas applicables.

(2) Les surfaces des deux électrodes doivent être identiques.

(3) La surface de la contre électrode est généralement significativement plus grande que la surface de travail.

(4) L'application d'une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entraîne une modification de la composition de son système électrochimique, altérant son rôle de référence.

6



## + Processus faradiques et non faradiques

Le courant d'intensité  $I$  mesuré expérimentalement à l'aide d'un montage à trois électrodes se correspond pas nécessairement au courant dû au transfert d'électrons lié à la réaction électrochimique. On peut décomposer le courant d'intensité  $I$  selon :

$$I = I_{\text{faradique}} + I_{\text{non faradique}}$$

où  $I_{\text{faradique}}$  est associé aux processus faradiques, c'est à dire mettant en jeu un transfert électrique associé à une conversion entre une forme oxydée et une forme réduite d'un élément dans la solution ou dans la surface d'un solvant, mais les autres processus de transfert de charges.

Ces processus non faradiques sont souvent dénommés bas de l'échelle des courants d'intensité (fig. 3). Dans cette expérimentation sur une solution electrolytique ne contenant aucun solvant oxydant, on observe une importante réduction à partir de  $-0.4 \text{ V}$ . En l'absence d'oxygène dissous actives, un courant négligeable devrait être observé qui soit la tension. On va constater que la tension qui pénalise une réaction (le potentiel) n'a pas d'effet sur ce courant (fig. 3).

## + Courant capacifique

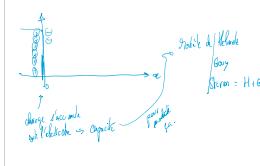


Figure 3 : Mesure d'un courant  $I$  pour une solution ne contenant pas d'oxygène dissous actif. Illustration des courants non faradiques.

Cela donne deux phénomènes :

• la chute ohmique, provenant du fait qu'une solution electrolytique n'est pas parfaitement conductrice et admet une résistance interne;

• la double couche électrochimique, provenant du fait qu'il y a une accumulation de charges au sein du conducteur métallique au niveau de sa surface, composée par une accumulation de charges opposées en solution, tout au long de la surface. Ce phénomène peut être modélisé comme la formation d'un condensateur, de capacité  $C$ .

(D) Deux modèles ont été élaborés pour décrire la double couche électrochimique se formant au contact d'un solide et d'une solution d'electrolyte : le modèle de Helmholtz (1879), de Gouy (1910) ou encore de Stern (1928).

+ Allure des courbes  $I/E$

Le transfert électrique étant localisé au niveau du conducteur métallique, la cinétique de la réaction électrochimique va alors dépendre et être potentiellement limitée par des phénomènes :

• le transport de masse, qui représente l'apport des électriques de la solution vers la surface de réaction;

• le transfert de charges, qui contribue la capacité d'échange des électrons entre les espèces électriques en solution et le conducteur métallique par effet tunnel.

Differentes allures pour une courbe  $I/E$  peuvent alors être observées (fig. 4).

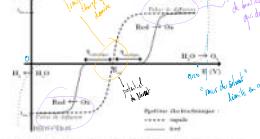


Figure 4 : Allures possibles d'une courbe  $I/E$  pour plusieurs phénomènes principaux mis en jeu.

**Méthode : Interprétation d'une courbe  $I/E$ :**

- Potentiel négatif à courant positif : il faut demander à la loi de Nernst.
- Potentiel positif à courant négatif : il faut demander à la loi de Faraday.
- Dans cette partie de la courbe  $I/E$ , le volume de la réaction électrochimique est directement dicté par le volume de transfert électrique entre les espèces électriques : on dit que la réaction est sous contrôlé par transfert de charges.
- Il y a un seul point d'inflexion, le système électrochimique (qui le couple négatif à la matrice conductrice utilisée pour l'étude) est capable de réguler son potentiel à l'intersection de l'axe des potentiels et de l'axe des courants.
- Si à un autre point d'inflexion, il est capable de systèmes utilisés pour l'étude en état stationnaire. Il est alors nécessaire pour se appuyer un certain nombre d'oxygénes dans la solution pour pouvoir réguler son potentiel à l'intersection de l'axe des potentiels et de l'axe des courants.
- La présence ou l'absence de pente de courant

Dans ce cas, si la pente de la courbe est nulle, alors qu'il y a un transfert de masse au sein de la solution, ce qui se traduit à l'interface soluté/solution : on dit que la réaction est sous contrôle par transfert de matière[4]. On voit alors apparaître des pentes de différences à basse ou haute intensité correspondant à un certain rapport entre transfert de diffusion (ou réaction) ( $\text{I}_{\text{max}}$ ) et d'oxydation ( $\text{I}_{\text{min}}$ )

8

Il existe aussi un autre type de diffusion n'est observé, du fait que l'apport d'espèces électriques n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique. C'est le cas lorsque l'hédonie d'espèces participe à la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Dans ce cas, si la réaction d'oxydation est la plus rapide, qui va se traduire à l'interface soluté/solution : on dit que la réaction est sous contrôle par transfert de matière[4]. On voit alors apparaître des pentes de différences à basse ou haute intensité correspondant à un certain rapport entre transfert de diffusion (ou réaction) ( $\text{I}_{\text{max}}$ ) et d'oxydation ( $\text{I}_{\text{min}}$ )

Le transfert d'électrons n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Il existe aussi un autre type de diffusion n'est observé, du fait que l'apport d'espèces électriques n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de masse n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle négative, fig. 4).

Le transfert de charges n'est pas limitant dans la vitesse de la réaction électrochimique, ou celle-ci le solvant ou la réaction d'oxydation (courve en échelle positive, fig. 4).

+ Trace des courbes  $I/E$ 

Trace l'allure des courbes  $I/E$  des systèmes suivants

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

Une solution aqueuse à pH 7 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{S}^{2-}$

(3)  $\text{H}_3\text{I}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$ 

$\text{I}^-$

$\text{H}_3\text{I}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$

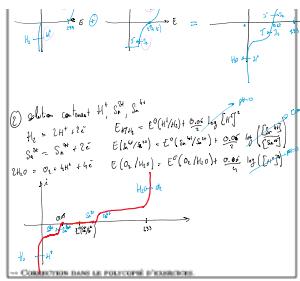
(4)  $\text{H}_3\text{I}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$ 

$\text{I}^-$

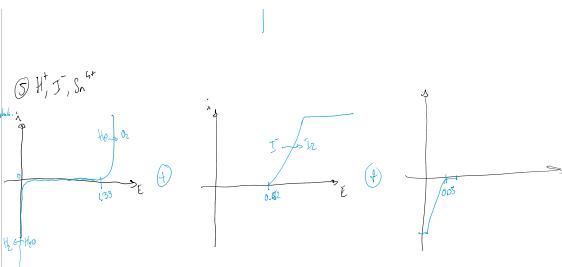
$\text{H}_3\text{I}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$

$\text{H}_3\text{I}^-, \text{I}^-, \text{S}$

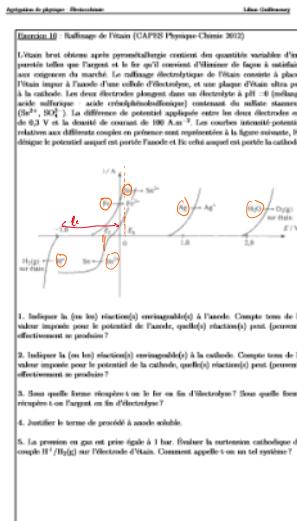
— Si presta a que  
or cada que  
el mejor.  
no es capaz de sostener.



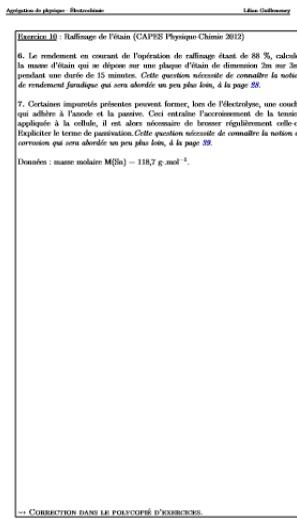
10



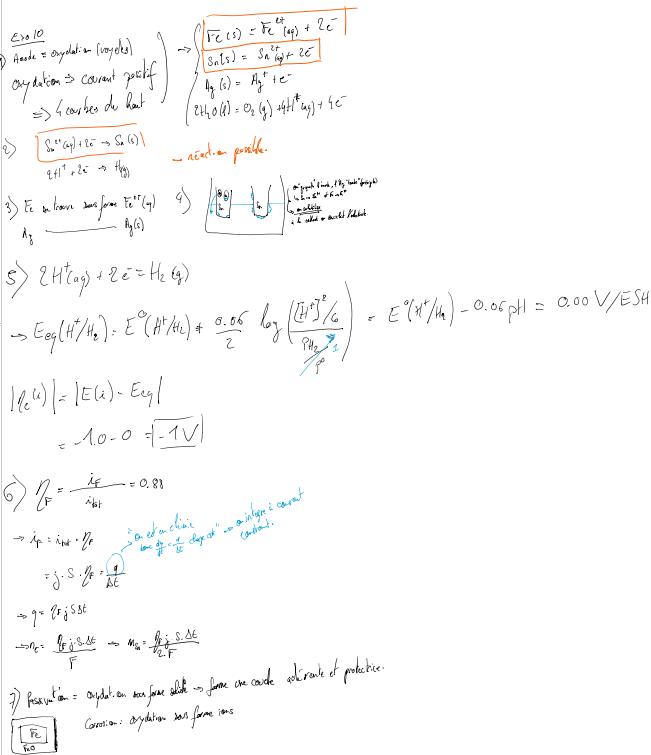
11



11



12



--&gt; CORRECTION DANS LE POLycopié D'EXERCICES



13



**Électrokinétique**

**Lois de Kohlrausch**

Notons  $n_i$  la densité de portance de charge  $i$  dans le milieu, valeur  $n_i = -[c_i] \Lambda_0 c_0$  avec  $\Lambda_0$  la charge partielle,  $\Lambda_0$  la constante d'Avogadro valant  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et  $c_0$  sa concentration en  $\text{mol m}^{-3}$ .

Par analogie avec la conductivité dans les matériaux :

$$\sigma^0 = n_i c_0 \Lambda_0 = n_i c_0 \Lambda_0 \beta = \alpha_i \bar{\Lambda}_i \text{ de sorte que : } \alpha_i = [\alpha_i] \Lambda_0 c_0 \text{ et } n_i$$

En prenant  $\beta = \Lambda_0$ , la constante de Faraday, égale à  $96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ , nous pouvons alors définir la conductivité molaire ionique de l'ion  $i$  ( $\text{en S mol}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) :

$$\lambda_i = [\alpha_i] F \cdot n_i$$

Fort de ces notations, nous obtenons alors la loi de Kohlrausch.

**Loi de Kohlrausch**

La conductivité  $\sigma$  ( $\text{en S m}^{-1}$ ) d'une solution peut se calculer en fonction des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  ( $\text{en S mol}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) des ions  $i$  présents en solution, en concentration ( $\text{en mol m}^{-3}$ ) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i n_i$$

On pourra également définir une conductivité molaire pour l'électrolyte :

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

$\Lambda$  dépend ainsi de la taille de la charge, de la concentration de l'ion, mais aussi de la viscosité et de la température du soluté. Cependant, il est constant d'extraire sa valeur à celle tablée à température donnée et dilution infinie  $\Lambda_i^0$  (Table 1).

$$\Lambda_i^0 = \lim_{n_i \rightarrow \infty} \lambda_i \quad \text{et} \quad \sigma \sim \sum_i \lambda_i^0 n_i$$

**Table 1 – Quelques conductivités molaires ioniques limites  $\Lambda^0$  tablées à  $T = 298\text{K}$ , en  $\text{S mol}^{-1} \text{ m}^{-2}$**

Ions	$\Lambda^0$	Ions	$\Lambda^0$	Ions	$\Lambda^0$
$\text{Li}^+$	13,0	$\text{Na}^+$	50,1	$\text{Mg}^{2+}$	106,1
$\text{K}^+$	73,5	$\text{Ca}^{2+}$	118	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{NH}_4^+$	14	$\text{H}^+$	203	$\text{Br}^-$	76,4
$\text{Fe(CN)}_6^{4-}$	302,7	$\text{Fe(CN)}_6^{3-}$	200,0	$\text{SO}_4^{2-}$	76,4
$\text{NH}_3$	72,6	$\text{HO}^-$	198,4	$\text{H}_3\text{O}^+$	300,0

On remarque la suivante loi connue de VETTER : pour une dilution de l'ion  $i$  dans un électrolyte, la conductivité molaire ionique de l'ion  $i$  diminue avec la dilution.

On remarque également que les conductivités molaires ioniques à dilution infinie sont données sous forme de charge, et il convient de les ajuster avec le coefficient ionométrique  $\gamma_i$  tel que : par exemple,  $\Lambda(\text{Na}^+) = 2 \times \Lambda(\text{H}^+) \gamma(\text{Na}^+)$ , la valeur de  $\Lambda(\text{H}^+) \gamma(\text{Na}^+)$  étant celle donnée dans la littérature.

14

**Électrokinétique**

**La conductivité d'un produit de van't Hoff**

Expérimentalement, on utilise une conductimétrie qui est un dispositif se comportant si plus si moins comme un ohmmètre (Fig. 5).

La résistance  $R$  (en  $\Omega$ ) d'une solution électrolytique est mesurée entre deux plaques conductrices placées au sein d'une cuve de surface  $S$  (on appelle cette surface  $A$ ) et la conductivité  $\sigma$  (en  $\text{S m}^{-1}$ ) de la solution est obtenue de la relation de van't Hoff :  $R = \frac{\rho S}{\sigma A}$ . Compte tenu que la conductance  $G$  (en  $\Omega^{-1}$ ) est l'inverse de la résistance  $R$  et que la conductivité  $\sigma$  ( $\text{en S m}^{-1}$ ) est l'inverse de la résistivité  $\rho$ , nous pouvons également écrire :

$$\sigma = \frac{A}{R} G = K G$$

avec  $K$  la constante de cellule (en  $\text{m}^{-2}$ ).

Il convient d'ajuster expérimentalement cette constante de cellule  $K$  à l'aide de la valeur de la conductivité de la solution, à l'aide d'une solution unique (solution RCL) de concentration et de conductivité connues. La formule de van't Hoff nous permet de faire un intégration de la loi de Ohm qui est alors remplacée par une intégration de la couche  $i = f(V)$ , alors cette étape n'est pas nécessaire. Il faudra néanmoins dans ce cas faire une pensée à concevoir la conductivité mesurée en tenant compte de la théorie.

**Figure 5 – Schéma d'une cellule conductimétrique (Technique représentative en cours, A.S. Baudot)**

Notons que la contribution de chaque espèce chargée  $i$  au transport du courant par migration peut être quantifiée par une grandeur sans dimension, comprise entre 0 et 1, appelée nombre de transport  $t_i$ :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} = \frac{n_i \lambda_i}{\sum_i n_i \lambda_i}$$

15

**Activité et conductibilité**

**Exercice 11 – Conductibilité**

Soit une solution saturée de sulfat de calcium  $\text{CaSO}_4$ . On mesure sa conductivité à  $293\text{K}$  après élimination du conductimètre avec une solution de  $\text{KCl}$  à  $0,1\text{M}$ . On trouve  $\sigma = 1,277 \text{ S cm}^{-1}$ .

On connaît la conductivité à température  $T$  ( $\text{en K}$ ) de conductivité molaire ionique standard à dilution infinie  $\Lambda_i^0$  en  $\text{S mol}^{-1} \text{ m}^{-2}$  :

$$\Lambda_{\text{Ca}^{2+}}(T) = 119 \cdot 10^{-3} [1 - 0,021(298 - T)]$$

$$\Lambda_{\text{SO}_4^{2-}}(T) = 156 \cdot 10^{-3} [1 - 0,006(298 - T)]$$

On donne également :  $\mu \text{Ca}(\text{CaSO}_4) = -0,67 \pm 0,002 \text{ K}$ .

1. Calculer à partir de ce résultat la résistivité du sulfate de calcium.
2. Calculer le produit de solubilité  $K_s$  de sulfat de calcium dans l'eau à la température de l'expérience.
3. Comparer avec votre valeur avec la valeur tabellée et discuter.

Dans le cas où les solubles d'une solution présentent une interaction entre eux, l'activité de l'un d'eux dépend de l'activité de l'autre. L'activité totale se calcule par l'interférence dans les calculs de thermodynamique d'un coefficient d'activité  $\gamma$ . Le modèle de DEBYE-HÜCKEL permet d'estimer le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'une espèce  $i$  à partir de la force ionique  $f$  de la solution. La force ionique est alors la grandeur traduisant la force des interactions entre ions en solution et se calcule comme :

$$f = \frac{1}{2} \sum_i \zeta_i^2 \alpha_i$$

L'activité  $\alpha_i$  de l'ion  $i$ , qui représente l'influence de la quantité de  $i$  sur l'énergie du système, se calcule alors comme :  $\alpha_i = \gamma_i \frac{f}{2}$

Pour  $c < 10^{-4}\text{M}$ ,  $\gamma_i = 1$ , si bien que l'on peut assimiler activité et concentration ( $\alpha_i = \frac{f}{2}$ ).

Pour  $10^{-4}\text{M} < c < 10^{-2}\text{M}$ ,  $\alpha_i$  se calcule par l'équation limite :

$$\log \gamma_i = - \frac{A}{1 + \sqrt{f}}$$

où  $\alpha_i$  correspond à la charge algébrique de l'ion  $i$  et  $A = 0,51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}$ .

Pour  $10^{-2}\text{M} < f < 10^{-1}\text{M}$ ,  $\alpha_i$  se calcule avec l'équation de Ostwald :

$$\log \gamma_i = \frac{-A \sqrt{f}}{1 + \sqrt{f}}$$

où  $\alpha_i$  correspond à la charge algébrique de l'ion  $i$  et  $A = 0,51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}$ .

4. Recalculer en prenant en compte les coefficients d'activité des espèces le plus soluble de calcium dans l'eau à partir de la mesure expérimentale. Comparez à nouveau avec la valeur tabellée et discuter.

... CORRECTION DANS LE DOCUMENT D'EXERCICES



**Annexe du chapitre Electrochimie**

**Lien Gallica**

... CORRECTEUR DANS LE POLycopié D'EXERCICES

17

**Annexe du chapitre Electrochimie**

**Lien Gallica**

**• CONVECTION**

La convection représente le mouvement d'ensemble du fluide considéré. Elle peut être naturelle, et due à l'existence de gradients de densité, température, pression, etc au sein du fluide. Elle peut être également forcée, si l'on impose une agitation au sein du fluide.

Si l'on note  $v_{\text{glob}}$  la vitesse globale du fluide, alors la densité de courant  $\vec{j}$  transporté par l'unité de volume est donnée :

$$\vec{j} = c_1 [i_1] F \pi r_{\text{part}}^2 \quad \text{et} \quad \sum_i \vec{j}_i - \vec{j} = 0$$

du fait de l'électromotornité en solution et en notant  $j^2$  la densité de courant totale transportée par convection :

**• DIFFUSION**

La diffusion décrit le mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de concentration (ou phénomène de potentiel chimique), s'établissant entre l'interface métal/liquide et la partie homogène de la solution. Ce mode de transport ne concerne que les espèces électroactives, les autres ayant une concentration à priori constante dans tout le milieu puisque ne subissant aucune réaction électrochimique.

On appelle  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  (de rayon hydrodynamique  $r_i$ ) se déplaçant dans un solvant de viscosité  $\eta$  prenant le modèle de Stokes-Einstein :

$$D_i = \frac{k_B T}{6 \pi r_i \eta}$$

**• Rôle de l'électrolyte support**

Ces trois phénomènes étant responsables de l'établissement d'un courant en solution, on pourra écrire une densité de courant totale  $j$  comme la somme des densités de courants due à la migration, convection et diffusion :

$$j = j^m + j^c + j^d = \sum_i (j_i^m + j_i^c + j_i^d)$$

Ecrit sous la forme d'un flux de matrice  $J$  (où  $J = \frac{j}{[i]F}$ ), cette équation porte le nom d'équation de Nernst-Planck  $\Theta$ .

(1) Le lecteur curieux pourra se référer au chapitre d'Electrochimie de Massamand p 28.

18

**Annexe du chapitre Electrochimie**

**Lien Gallica**

Le fait d'utiliser un électrolyte support va permettre de simplifier le calcul de l'intensité électrique en fonction des vitesses des réactions d'oxydo-réductions ou d'oxydations et présenter un certain nombre d'avantages considérables :

- \* Tout d'abord, la contribution des espèces électroactives à la création d'un courant de migration ( $j^m$ ) sera supprimée, puisque ce dernier sera majoritairement donné par les ions constitutifs de l'électrolyte ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ , etc).
- \* Il se placera en milieu ionique concentré, la charge chimique du système sera minimisée et les phénomènes capacitive minimisés. De plus la conductivité de la solution sera fixe et ne variera pas avec la consommation ou production des espèces électroactives chargées.
- \* Modèle de diffusion de Nernst

En continuant aux hypothèses prises de l'activité métal-solution, nous pourrons considérer le flux comme globalement immobile dans la partie de l'électrode, appelée couche de diffusion, et ainsi décrire le courant de convection générée par les espèces électroactives par rapport au courant de diffusion créé par ces mêmes espèces.

L'équation de Nernst-Planck explicitée quelques lignes plus haut pourra alors se réduire à la contribution des phénomènes uniquement diffusifs, et il l'associe cette dernière avec l'équation de conservation de la matière en espèces électroactives, nous pouvons alors à la section suivante (Fig. 4) pour une espèce électroactive de concentration  $c$  et de coefficient de diffusion  $D$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -nF A \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Ces hypothèses conduisent alors le modèle de couplet convecto-diffusif de Nernst qui nous permettra d'obtenir l'expression de l'intensité électrique en fonction des concentrations en espèces électroactives en solution.

Nous considérons dans ce modèle une diffusion unidimensionnelle des espèces électroactives niant une phase ( $\text{Ox}_i$ ), l'origine étant placée sur la surface du conducteur métallique ( $x=0$ ).

La couche de diffusion des espèces a une épaisseur  $x=\delta$ , au delà de laquelle le phénomène de convection intervient à nouveau pour assurer l'homogénéité de la solution et l'apport de matière au sein de cette même couche de diffusion.

Considérons la réaction d'oxydation suivante :

$$\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$$

Pour rappel, la vitesse de cette réaction est reliée à l'intensité électrique grâce :

$$i = nF A \frac{\partial c}{\partial x}$$

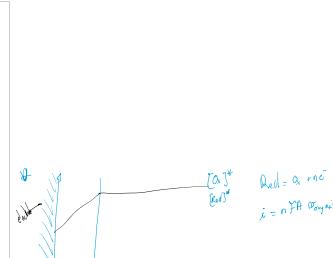
Dans ce cas, l'espèce à oxyder ( $\text{Red}$ ) et la concentration suffisante pour renouveler la concentration en réactif au sein de la couche de diffusion, mais elle ne l'est pas. Dans le premier cas, l'intensité de la couche de diffusion est indépendante du temps et se varie pas : c'est le cas du régime stationnaire (ou permanent) et le profil de concentration en espèces électroactives à l'électrode est celui représenté en figure 6 (gauche).

Figure 6 (gauche). Profil de concentration en réactif statuaire (gauche) et transiente (droite)

Nous noterons  $[Red]_0$  et  $[Red]_0$ , la concentration respectivement en oxydant et en réducteur à la distance  $x$  de la surface métallique. Nous prendrons les conditions limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{En } x=0, [Red]_0 = [Red]_0 \quad \text{et} \quad [Red]_0 = [Red]_0 \\ \text{En } x=\delta, [Red]_0 = [Red]_0 \quad \text{et} \quad [Red]_0 = [Red]_0 \end{array} \right.$$

\* La première loi de Fick permet d'exprimer les modules (valeurs) des flux molaires de matière en oxydant  $J_{Red}(0)$  et en réducteur  $J_{Red}(0)$  à la surface du conducteur métallique (en  $x=0$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{Red}(0) = -D_{Red} \left( \frac{\partial [Red]}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{array} \right. \quad \frac{J_{Red}(0)}{f \theta [Red]_0} = \frac{[Red]_0 - [Red]_0}{\delta}$$


Formulas:

$$\text{J}_{\text{Red}} (x=0) = -D_{\text{Red}} \left( \frac{\partial [Red]}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\frac{\text{J}_{\text{Red}} (x=0)}{f \theta [Red]_0} = -\frac{[Red]_0 - [Red]_0}{\delta}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i = nF A \frac{\partial [Red]}{\partial x} [Red]_0 \\ i = nF A \frac{\partial [Red]}{\partial x} [Red]_0 \end{array} \right. \quad \frac{\partial [Red]}{\partial x} [Red]_0$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial [Red]}{\partial x} \right]_{x=0} \frac{[Red]_0 - [Red]_0}{\delta} \propto i \left[ \frac{\partial [Red]}{\partial x} \right]_0$$



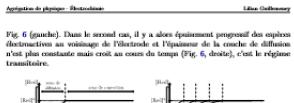


Figure 6 – Profil de concentration en réducteur en régime stationnaire (gauche) et transitoire (droite)

Nous nous placons par la suite en régime stationnaire.

Nous noterons  $[Ox]_0$  et  $[Radf]_0$  la concentration respectivement en oxygène et en réducteur à la surface de la couche de diffusion et de la surface métallique. Nous posons les conditions limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à } x=0, \quad [Ox]_0 = [Ox]_0^* \quad \text{et} \quad [Radf]_0 = [Radf]_0^* \\ \text{à } x=L, \quad [Ox]_L = [Ox]_L^* \quad \text{et} \quad [Radf]_L = [Radf]_L^* \end{array} \right.$$

\* La première loi de Fick permet d'exprimer les modules (valeurs) des flux moyens de matière en oxydant  $J_{tot}(0)$  et en réducteur  $J_{tot}(0)$  à la surface du conducteur métallique (en  $x=0$ )

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{tot}(0) = -D_{tot} \frac{\partial [Radf]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ J_{tot}(0) = -D_{tot} \frac{\partial [Ox]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{array} \right.$$

\* L'égalité des flux en  $x=0$  (au creux astuce que l'on va consommer)

$$\text{implique que } J_{tot}(0) = J_{tot}(0).$$

Nous pourrons alors écrire  $\nabla_{tot}(0) = -nF A J_{tot}(0) = -nF A J_{tot}(0)$ , d'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} i = nF A D_{tot} \frac{\partial [Radf]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ i = -nF A D_{tot} \frac{\partial [Ox]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{array} \right.$$

(2) Dans ce cas et en pratique, l'épaisseur de la couche de diffusion dépend de la géométrie de l'électrode et des conditions opérationnelles. Pour l'application d'une électrode horizontale posée dans un reacteur à goutte alors la loi de Lewis :

$$i = k_{tot} \cdot U^2 p_{O_2} p_{R}$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce anodique à l'électrode,  $w$  est la vitesse de rotation de l'électrode (en rad s<sup>-1</sup>) et  $v$  est la vitesse chromatique du solvant (en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

20

**Résumé :** On pose de l'<sup>me</sup> loi de Fick :

$$\int_{\text{ext}} \text{J}_{tot}(x,0) = -D_{tot} \left( \frac{\partial [Radf]}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$\overline{J}_{tot} = \overline{\int_{\text{ext}} \text{J}_{tot}(x,0)} = -\int_{\text{ext}} \text{J}_{tot}(x,0)$

$$\left\{ \begin{array}{l} i = nF A D_{tot} \frac{\partial [Radf]}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ i = -nF A D_{tot} \frac{\partial [Ox]}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{array} \right.$$

**Théorème de Fick :**

$$J_{tot} = -D_{tot} \frac{\partial [Radf]}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \left[ Radf \right]_0 = \frac{\left[ Radf \right]_0^* - \left[ Radf \right]_0}{i} \propto i \left[ Radf \right]_0^*$$

\* La première loi de Fick permet d'exprimer les modules (valeurs) des flux moyens de matière en oxydant  $J_{tot}(0)$  et en réducteur  $J_{tot}(0)$  à la surface du conducteur métallique (en  $x=0$ )

\* L'égalité des flux en  $x=0$  (au creux astuce que l'on va consommer)

$$\text{implique que } J_{tot}(0) = J_{tot}(0).$$

Nous pourrons alors écrire  $\nabla_{tot}(0) = -nF A J_{tot}(0) = -nF A J_{tot}(0)$ , d'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} i = nF A D_{tot} \frac{\partial [Radf]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ i = -nF A D_{tot} \frac{\partial [Ox]_0}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{array} \right.$$

En résolvant ce système en tenant compte des conditions limites précédentes, nous établissons les expressions des concentrations en oxydant et réducteur à une distance  $x$  du conducteur métallique :

$$\left\{ \begin{array}{l} [Radf]_x = [Radf]_0^* + \frac{i}{D_{tot}} x + [Radf]_0 \\ [Ox]_x = [Ox]_0^* - \frac{i}{D_{tot}} x + [Ox]_0 \end{array} \right.$$

Nous en déduisons alors l'expression de l'intensité du courant lié à la réaction d'oxydation considérée :

**A retenir : Critérique limité par le transport de matrice**

Pour la réaction d'oxydation considérée, l'intensité du courant électrique  $i$  s'exprime comme

$$i = nF A D_{tot} \frac{[Radf]_0^* - [Radf]_0}{D_{tot}}$$

Que ce soit pour une oxydation ou une réduction, les vitesses de diffusion de l'oxygène et de l'espèce réductrice ( $[Radf]$ ) sont atteintes pour des moments de diffusion limites (pour lesquels respectivement  $[Radf]_0 = 0$  ou  $[Ox]_0 = 0$ ) et ayant pour intensité respectives :

$$\left\{ \begin{array}{l} i_{max} = nF A D_{tot} \frac{[Radf]_0^*}{D_{tot}} \\ i_{min} = -nF A D_{tot} \frac{[Ox]_0^*}{D_{tot}} \end{array} \right.$$

Nous présentons le profil de concentration en différentes points d'une couche i/2 dans le cadre d'une cinétique limitée par transport de matrice en Fig. 7.

⚠️ **Précaution à éviter :** Il faut se rappeler que l'oxygène passe dans la phase gazeuse et non dans la phase liquide sur l'électrode.

21

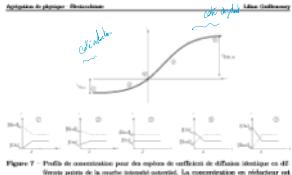


Figure 7 – Profil de concentration des espèces de coefficient de diffusion unique en différents points de la couche mince potentielle. La concentration en réducteur est plus grande que la concentration en oxydant.

## H.2 Cinétique contrôlée par le transfert de charge

Nous allons désormais considérer la réaction où le phénomène de transfert d'électrons devient cette fois-ci limitant comparé au phénomène de transport de matrice. Nous allons voir alors dans le cadre d'un nouveau modèle, étudié notamment par Butler et Volmer.

Nous considérons toujours une réaction d'oxydation :

$$I_{tot} = -i = nF$$

\* Cinétique électrochimique du transfert d'électrons

Par analogie avec la cinétique en phase homogène, on peut exprimer la vitesse superficielle anodique (côté d'oxydation)  $v_A$  et cathodique (côté de réduction)  $v_C$  selon les concentrations en réducteur  $[Radf]$  et oxygénat  $[Ox]$  à la surface du conducteur métallique (en  $x=0$ )

$$\left\{ \begin{array}{l} v_A = k_A [Radf]_0 \quad \text{et} \quad v_C = k_C [Ox]_0 \end{array} \right.$$

où  $k_A$  et  $k_C$  sont les constantes de vitesse superficielle des réactions respectivement anodique et cathodique.

Le courant  $i$  peut alors s'exprimer selon :

$$i = k_A (v_A - v_C) = nF (k_A [Radf]_0 - k_C [Ox]_0)$$

Pour faire le lien entre le courant  $i$  et le potentiel  $E$ , il nous faut connaître la dépendance en potentiel des constantes de vitesse superficielle  $k_A$  et  $k_C$ , ce qui a été proposé par Butler et Volmer.

22



**Application de physique - Electrochimie** **Lien Gallica**

♦ Relation de Butler-Volmer

Butler et Volmer ont proposé un modèle pour décrire l'évolution de la constante de vitesse de transfert électrique  $k$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  :

$$\begin{cases} k_a = k_{a0} \exp\left(\frac{\alpha nF(E-E^*)}{RT}\right) \\ k_r = k_{r0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^*)}{RT}\right) \end{cases}$$

où  $E^*$  est le potentiel standard,  $k^*$  le potentiel standard du couple Ox/Brod,  $k_{a0}$  et  $k_{r0}$  des préfacteurs spécifiques aux réactions d'oxydation et de réduction, et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge :  $\alpha \in [0;1]$ .  $k_a = k_{a0} \exp\left(\frac{\alpha nF(E-E^*)}{RT}\right)$  et  $k_r = k_{r0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^*)}{RT}\right)$  sont les rapports à quelle vitesse l'oxydation est favorisée par rapport à la réduction à température comparable [6]. Pour  $\alpha = 0,5$ , il y a alors une symétrie entre oxydation et réduction.

Le courant s'écrit alors :

$$i = nFA\left(k_{a0}\exp\left(\frac{\alpha nF(E-E^*)}{RT}\right) - [Ox]_0\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^*)}{RT}\right)\right)[Red]_0$$

En considérant l'équilibre d'oxydation (pour lequel  $i = 0$ ) avec la condition  $[Ox]_0 = [Red]_0$ , c'est à dire  $E = E^*$ , il vient :

$$k_a = k_r = k^*$$

$k^*$  est la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique [8]. Le courant  $i$  peut alors s'écrire :

$$i = nFAk^*\left([Red]_0\exp\left(\frac{\alpha nF(E-E^*)}{RT}\right) - [Ox]_0\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^*)}{RT}\right)\right)$$

Il convient de noter que, lorsque le transfert de charge est limitant, le transport de masse est suffisamment rapide pour assurer le fait qu'il y a homogénéité des concentrations en solution :

$$[Red]_0 = [Red]_\infty \quad \text{et} \quad [Ox]_0 = [Ox]_\infty$$

À l'équilibre à l'interface ( $i = 0$ ,  $E = E_\infty$ ). Le transfert de masse étant rapide, nous avons  $[Red]_0 = [Red]_\infty$  et  $[Ox]_0 = [Ox]_\infty$ . Nous retrouvons alors la loi de Nernst :

$$\frac{V_n}{[Red]_\infty} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_\infty - E^*)\right)$$

Or, si l'on introduit le potentiel de Nernst  $E_\infty$  dans l'expression de  $E - E^*$ , il vient :

$$E - E^* = E - E_\infty + E_\infty - E_\infty = \frac{V_n}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln\frac{[Ox]_0}{[Red]_0}$$

[9] En comparant  $E^*$  avec la constante de diffusion  $m = \frac{D}{R}$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) établie dans le cadre du théorème de Nernst, on pourra qualifier le système de rapide ou réversible si  $k^* > m$ , et de lent ou irréversible si  $k^* < m$ . Il est dit mitige si quasi réversible si  $k^* \sim m$ .

23

**Application de physique - Electrochimie** **Lien Gallica**

En reprenant l'expression de  $i$  et en remplaçant ainsi le terme  $E - E^*$  par celui de  $\eta = \frac{RT}{nF} \ln\frac{[Ox]_0}{[Red]_0}$  nous obtenons après développements :

$$i = nFAk^*[Ox]_0^\alpha [Red]_0^{1-\alpha} \left( \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right)$$

$$= i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right)$$

où  $i_0$  correspond au courant d'échange. Le courant  $i$  peut s'écrire comme la somme de deux termes de densités de signes opposés, l'un anodique  $i_a$  et l'autre cathodique  $i_r$ , de sorte que la courbe intensité-potential n'est autre que la somme de deux exponentielles (Fig. 8).

$$\begin{cases} i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \\ i_r = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \end{cases}$$

Figure 8 - Allure de la courbe intensité-potential sous condition de charge. Nous notons que la relation de Butler-Volmer ne s'applique que lorsque le transfert de charge est pris en compte.

Les caractéristiques de la variation du transfert de charge se reflètent alors dans le coefficient de transfert de charge  $\alpha$  et dans le courant d'échange  $i_0$ . Il est possible de les déterminer expérimentalement en traçant le courant en fonction de la surtension, via ce que l'on appelle les droites de Tafel.

♦ Droites de Tafel

Les droites de Tafel permettent de ramener à la valeur du courant d'échange  $i_0$  et du coefficient de transfert de charge  $\alpha$ . Aux fortes surtensions, quelle soit positive ou négative, la courbe intensité-potential est largement dominée par une des deux exponentielles :

$$\begin{cases} i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) & \text{si } \frac{\alpha nF\eta}{RT} > 1 \\ i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) & \text{si } \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} < 1 \end{cases}$$

24

**Application de physique - Electrochimie** **Lien Gallica**

Le tracé de log*i* en fonction de la surtension  $\eta$  fait apparaître deux domaines de linéarité aux surtensions très élevées, quelle soit positive ou négative : on parle de droites de Tafel. L'intersection des deux domaines linéaires avec l'axe des abscisses permet d'accéder au courant d'échange  $i_0$  tandis que la pente des domaines linéaires renseigne sur le coefficient à transfert de charge  $\alpha$ .

Figure 9 - Représentation de Tafel pour un couple oxydoréducteur. Il faut utiliser les points du tracé de Tafel où le courant est contrôlé par le transfert électrique. En particulier, il se fait nécessaire d'avoir au moins deux droites de Tafel.

**III Applications**

**III.1 Piles et électrolyses**

♦ Cette partie fait partie à la partie sur les piles dans la première partie de l'herméneutique électrochimique.

♦ Rappels et définitions

**• PILE**

Une pile est un générateur électrochimique non rechargeable, qui fournit une tension continue mais mesurable (entre les bornes électriques) par l'utilisation d'un générateur externe. On a constaté que une pile dispose d'une cellule électrochimique dans un électrode-dans électrode de potentiels différents. La force électromotrice de la pile (V<sub>emf</sub>) est égale à la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes et est une grandeur positive.

La capacité d'une pile est la charge maximale qu'elle peut délivrer sur un court-circuit. La charge Q qui a transité dans le circuit pendant une durée Δt est donnée par

$$Q = V_{emf} \cdot I \cdot \Delta t$$

avec  $I$  la courant délivré par la pile (en A),  $V$  la tension de Faraday (96500 C/mol),  $T$  la température (en K) et  $n_e$  la quantité de charges d'électrons délivrées.

25

**Application de physique - Electrochimie** **Lien Gallica**

**• ACCUMULATEUR**

Un accumulateur est un générateur électrochimique rechargeable, qui fournit une tension mesurable par l'utilisation d'un générateur externe (soit par électrolyse).

Un accumulateur est alors un dispositif électrochimique double :

- il se comporte comme une pile (générateur) lorsqu'il est en décharge (réaction d'oxydoreduction spontanée);
- il se comporte comme un récepteur lorsqu'il est recharge par un générateur externe par électrolyse.

**• ELECTROLYSE**

Une électrolyse est basée sur la réaction inverse d'une pile : la réaction s'effectue électrochimiquement par favoriser et le sens du courant est imposé par un générateur externe. Elle constitue une conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Le dispositif permettant cette conversion d'énergie est l'électrolyte. L'application de la tension ou du courant imposé contrôle la réaction électrolytique.

**Attention**

Dans une électrolyse, le générateur impose que le potentiel de l'anode (alors de l'oxydation) a un potentiel supérieur à celui de la cathode (alors de la réduction). L'anode est alors le pôle (+) et la cathode le pôle (-), ce qui est l'inverse d'une pile.





#### Interprétation grâce aux courbes intensité-potentiel

Le but de cette partie est de mettre en évidence le fonctionnement d'un accusé par le principe des courbes intensité-potentiel.

Soit une réaction reversible entre deux couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  de poten-

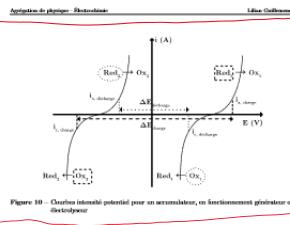
tels respectifs  $E_{Ox_1} > E_{Ox_2}$ .

La relation écrite dans le sens de la décharge (équivalente thermodynamique) est alors :

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

Il est possible de suivre le fonctionnement d'un accumulateur en charge ou en charge à partir de ses courbes intensité/potentiel et des deux sages associées (Fig. 10). L'omniprésence de l'intensité dans le circuit implique que les courants à la cathode et à l'anode sont égaux en valeur absolue.

26



Un fonctionnement pile, on peut alors directement lire la force électromotrice du système :  $\Delta E_{\text{charge}}$  (réduction de Ox<sub>2</sub> et oxydation de Red<sub>1</sub>, Fig. 8).

Le courant circulant au sein d'une pile ou d'un électrolyte, lors de réactions entre espèces électroactives, est aussi affecté par les différents éléments le constituant (électrode, matrice), qui confrontent ce système une résistance interne notée  $r$ . La force électromotrice théorique est alors diminuée d'un facteur appelé charge.

La tension mesurée aux bornes du dispositif électrochimique s'écrit alors :

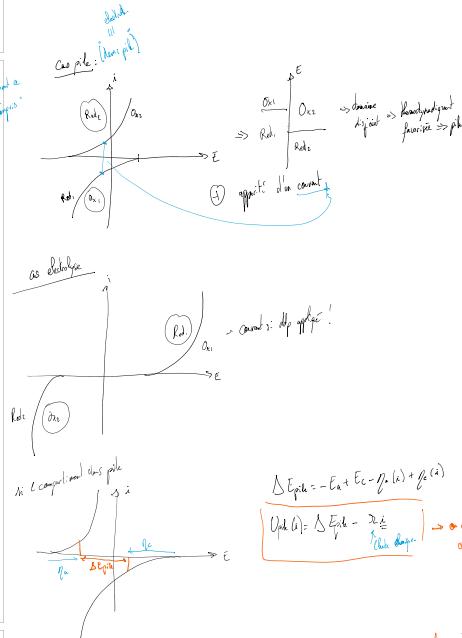
$$U(t) = E(t) - E_a - \eta_a(t) - ri$$

$$= E(t) - \eta_a(t) - \eta_b(t) - ri$$

avec  $E$  la force de tension,  $\eta_a(t)$  et  $\eta_b(t)$  les tensions anodique et cathodique,  $E_a$ ,  $E_b$  les potentiels de Nernst à l'anode et à la cathode. La résistance interne du système  $r$  peut être diminuée en ajustant la nature ou la concentration de l'électrolyte, mais aussi en améliorant la qualité de la matrice (matériau, dimensions, pores, etc.). En effet, si deux électrodes de composition différentes sont mis en contact, par exemple par le biais d'une membrane, il peut se créer ce que l'on appelle un court-circuit interne. Cela entraîne une diminution de la force électrochimique du fait que, la mobilité des diffusions étant différente, on passe assez rapidement à la saturation de charges et un déplacement électrostatique de part et autre de la membrane, résultant de tels potentiels. Cela sera à prendre en compte dans le calcul de la force électromotrice de la pile.

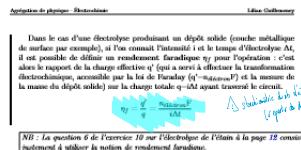
En fonctionnement électrolytique, on lit la force contre-électromotrice :  $\Delta E_{\text{charge}}$  (réduction de Ox<sub>2</sub> et oxydation de Red<sub>1</sub>, Fig. 10).

Pour une même valeur de l'intensité traversant le circuit,  $\Delta E_{\text{charge}} > \Delta E_{\text{charge}}$



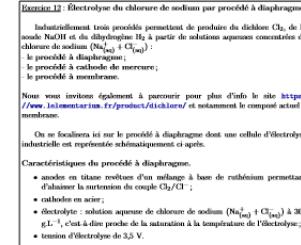
$$\Delta E_{\text{charge}} = -E_a + E_b - \eta_a - \eta_b \quad \rightarrow \text{on passe par le court-circuit interne}$$

$$U(t) = \Delta E_{\text{charge}} - r_i \quad \rightarrow \text{qui va vers le plus petit}$$

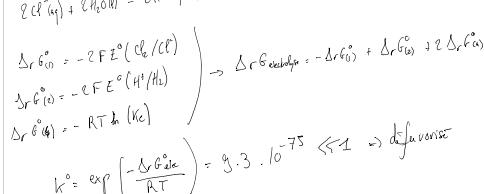
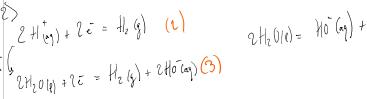
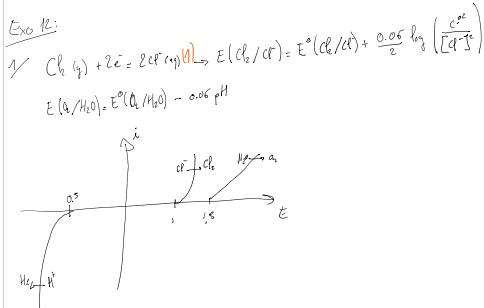


NB 2 : Pour information, le rendement thermodynamique  $\eta_{H_2O}$  d'une pile (et non plus d'un accumulateur) lui peut se calculer avec la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta G^\circ$  (enthalpie standard de réaction) et l'enthalpie standard de formation  $\Delta H^\circ$  (enthalpie standard de transformation) :  $\eta_{H_2O} = \Delta G^\circ / (\Delta H^\circ + \Delta S^\circ T^\circ)$ , qui tient bien en compte, en plus de l'énergie maximale électrique disponible, la variation de l'entropie et les pertes dues à l'inaccessibilité thermodynamique.

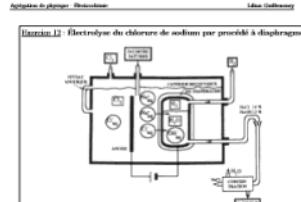
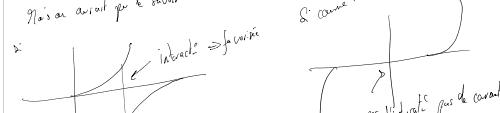
Atten :  $\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\Delta S^\circ$  et  $\Delta S^\circ = 10^3 \cdot 1,36 \cdot 10^{-3} = 1,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



28



mais on avait pas le savoir



Lorsque la cellule d'électrolyse est en fonctionnement, un dégagement de dichlore (Cl<sub>2</sub>) à l'anode et de hydrogène (H<sub>2</sub>) à la cathode est observé. Néanmoins, si la concentration en ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) diminue trop, on observe un dégagement de dioxygène (O<sub>2</sub>). Lors de cette dégénération, il faut que les ions hydrogénium (H<sup>+</sup>) et le chlorure (Cl<sup>-</sup>) se soient en trainant avec le dichlore (Cl<sub>2</sub>).

Les courbes intensité-potentiel ( $I/E$ ) associées au procédé à diaphragme sont présentées ci-après.



1. Réécrire les deux équations électrochimiques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le faire de l'électrolyse étudié.

2. Déterminer la constante thermodynamique de la réaction étudiée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.

3. Indiquer sur les courbes intensité-potentiel ( $I/E$ ) les transformations électrochimiques correspondantes à chaque couche ainsi que la tension à appliquer pour une tension donnée. Quel problème rencontrera-t-on si l'on applique une tension trop forte ?

4. Quel est le phénomène responsable de l'obtention de dichlore (Cl<sub>2</sub>) et non de dioxygène (O<sub>2</sub>) à l'anode ? Justifier l'utilisation de l'électrolyse pour la fabrication des anodes.

29



4. Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore  $\text{O}_{\text{Cl}_2}$  et non du disoxyde  $\text{O}_{\text{Cl}_2}$  à l'arc? Justifier l'utilisation du rutherford pour la fabrication des gazols.

29

**Application de physique - Electrochimie**

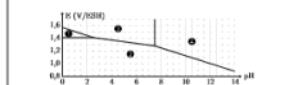
L'Unité (Galaxy)

**Exercice 12 (suite)**

5. Sachant que le rendement brûlage est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 m<sup>3</sup> de gaz dichlore  $\text{Cl}_{\text{O}_2}$  à 25 °C sous 1 bar.

6. Justifier le problème observé si la concentration en ion chlorate  $\text{ClO}_{\text{aq}}$  diminue trop.

Le diagramme E-pH de l'élément chloré, trait pour une concentration totale en chlorure  $\text{Cl}_{\text{aq}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  avec équivalence totale, est représenté ci-après. Il prend en compte les réactions suivantes :  $\text{O}_{\text{Cl}_2} + \text{HClO}_{\text{aq}} \rightarrow \text{ClO}_{\text{aq}} + \text{HCl}$ .



7. Justifier l'obtention selon laquelle il n'est fait pas que les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  et chlorate  $\text{ClO}_4^-$  soient aussi attribués à chaque étape chimique de l'élément chloré un domaine. (●, ● ou ○ du diagramme E-pH de l'élément chloré).

8. Retrouver sur ce diagramme la valeur de  $pK_a$  du couple  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ .

9. Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple  $\text{HClO} / \text{Cl}_2$ .

10. Écrire la réaction du dichlore  $\text{Cl}_{\text{O}_2}$  en milieu basique. Comment nomme-t-on cette réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.

11. Déterminer la température de Bamke adiabatique de la réaction du dichlore  $\text{Cl}_{\text{O}_2}$  avec un dihydrogène  $\text{H}_{\text{O}_2}$ , prenant en compte l'acidité chlorhydrique gazeuse  $\text{HCl}_{\text{O}_2}$  dans l'air à 100 °C. Justifier dans le cas d'explosion lié à la recombinaison des deux réactifs.

12. Au regard de la structure de la cellule d'electrolyse industrielle et de l'étude menée précédemment, répondre aux questions suivantes.

- Quel est le double rôle du diaphragme ?
- L'utilisation d'un diaphragme constitué de filtre d'amiante imprégné de résine organométallique peut entraîner des malformations. Que factorisez dans la formation des malformations l'usage communiqué ?
- Pourquoi obtient-on de la soude imprégnée par ce procédé ?

30

**Application de physique - Electrochimie**

L'Unité (Galaxy)

**Exercice 12 (suite)**

Données

- Potentiel standard à T=298 K et à pH=0 par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) :

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{HCl}) = -0,7 \text{ V/298K} \quad E^\circ(\text{HClO}_4/\text{HCl}) = -0,75 \text{ V/298K}$$

$$E^\circ(\text{HClO}_4/\text{HCl}) = -0,8 \text{ V/298K} \quad E^\circ(\text{HClO}_4/\text{Cl}_2) = -1,0 \text{ V/298K}$$

• Constante de焰气压, R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>;

• Constante de Faraday, F = 96 485 C.mol<sup>-1</sup>;

• Couple acide/basique  $\text{HClO}_{\text{aq}}/\text{ClO}_{\text{aq}}$ ;

• Données thermodynamiques standard associées au chloré d'hydrogène  $\text{HCl}_{\text{O}_2}$  soluble à T=298 K.

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{\text{O}_2}) = -93,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad c_{p,m}^{\text{HCl}} = 29,3 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

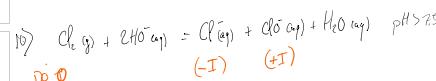
-- CORRECTION DANS LE POLycopié D'EXERCICES

31

**Application de physique - Electrochimie**

L'Unité (Galaxy)

Exercice 12 (suite)



→ Disolution du  $\text{Cl}_2(g)$

$$\text{couple: } \text{Cl}_2 / \text{Cl}^\ominus$$

$$\text{ClO}^\ominus / \text{Cl}_2$$

⇒ constante équivalente aux fractions

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log(1) \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a \rightarrow \text{à l'équilibre}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\sum \text{HClO}^\ominus}{\sum \text{Cl}^\ominus} \cdot \frac{\prod \text{H}^\oplus}{\prod \text{Cl}_2} \cdot \frac{\text{pH}}{\text{pCl}_2} \right)$$

$$\approx E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - 0,06 - 0,06 \text{ pH} \rightarrow$$

-- CORRECTION DANS LE POLycopié D'EXERCICES

32

**Application de physique - Electrochimie**

L'Unité (Galaxy)

**III.2 Titrage potentiométrique**

À cette partie fait suite à la partie sur les titrages dans la première partie de physique-chimie électrochimie.

**A. Titrage potentiométrique**

Les titrages potentiométriques consistent à mesurer la tension d'un élément électrique mis en jeu à la mesure du titre. Les réactifs mis en jeu doivent être choisis de manière à ce que la mesure des variations de potentiel et/ou alors possible de renoncer à la concentration inconnue en un composé oxydant présent dans une solution, avec une variation marquée de potentiel à l'oxydation.

Notre objectif dans l'étude des titrages potentiométriques sera de comprendre comment fonctionne un titrage potentiométrique et de développer une méthode pour effectuer un tel titrage.

Sur les titrages potentiométriques à intensité constante nous nous utiliserons deux électrodes indiquatrices (principalement de nature nature) et où il est imposé entre elles une différence de tension suffisante pour faciliter la lecture.

Nous nous proposons donc de décrire ces méthodes par un exercice, répondant aux réponses que vous avez données à l'exercice 9.



20	CV <sub>i</sub>	0	0	0
0,05	CV <sub>f</sub>	0	*	*
0,5	CV <sub>i</sub>	0	0	CV <sub>f</sub>
0,15	CV <sub>f</sub>	0	CV <sub>i</sub>	CV <sub>f</sub>

$$x = 0,5 \quad i = \frac{q}{R} \quad i = \frac{q}{R} \quad i = \frac{q}{R}$$

$$x = 0,5 \quad i = \frac{q}{R} \quad i = \frac{q}{R} \quad i = \frac{q}{R}$$



• les titrages potentiométriques à intensité nulle, utilisent généralement une électrode de référence et une électrode du titrage : le courant circule dans les deux électrodes.

Sous les titrages potentiométriques à intensité constante : les programmes des CPDEI sont titrages potentiométriques à intensité constante non nulle, utilisant des électrodes de titrage (principalement de même nature) et où il est imposé entre elles un courant de faible intensité.

Vous nous proposons de découvrir ces méthodes par un exercice, important des réponses que vous avez données à l'exercice 9.

### Exercice 13

On s'inspire des réponses à l'exercice 9 page 10 pour l'exercice suivant.

On déroule de titrage à intensité constante avec une Sels (aq) par une solution d'acide dilué (HCl). On utilise la méthode classique de titrage potentiométrique à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine, l'électrode de référence est HgS par exemple. Le pH de la solution est maintenu proche de zéro.

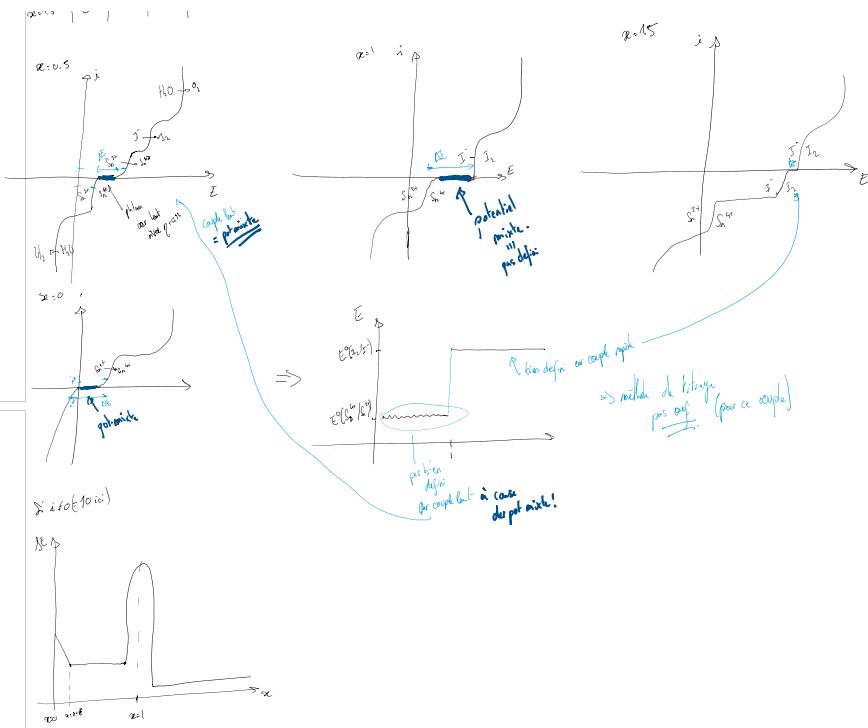
On note  $v_0$  la consommation de la solution en litre  $\text{mol}^{-1}$ ,  $V_0$  son volume,  $c$  la concentration initiale de la solution en litre  $\text{mol}^{-1}$ ,  $V$  le volume de la solution de la veine et  $V_{\text{tit}}$  le volume versé à l'instant  $t$ .

1. Ecrire l'équation du dosage.

2. Attribuer chaque courbe  $i/R$  tracées à l'exercice 9 au moment du titrage correspondant à  $x = 0,5$  (moment équivalent),  $x = 1$  (équivalence) et  $x = 1,5$  (après équivalence).

On utilise une électrode de platine comme électrode de titrage et une électrode de platiné (par rapport à l'ISSH) au cours du titrage en fonction de  $x$ . Que vaut-il pour  $x = 0,5$ ? Que vaut-il en  $x = 1,5$  (rendre l'expression littérale si attendue pour ce dernier cas)?

33



### Applications de physique - Réaction

#### Lien (Galaxy)

##### Exercice 13 (suite) :

3. Experimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence et que le relèvement des mesures n'est possible qu'après l'équivalence : expliquer ce phénomène à l'aide des courbes  $i/R$  étudiées à l'exercice 9.

4. Pour améliorer le titrage, on décide de faire passer un courant d'intensité constante de quelques  $\mu\text{A}$  entre deux électrodes de platine. Le titrage est alors réalisé par titrage à intensité constante temporairement augmentée.

Les variations de concentration des différentes espèces tournent essentiellement à la réaction de titrage, la microelectrode titrante se formant si nécessaire au voisinage de l'électrode de titrage.

Expliquer le principe et l'utilité de cette méthode à l'aide des courbes  $i/R$  (problème assez difficile et en tenant compte de la variation de la différence de potentiel  $\Delta E$  en fonction de  $x$ ).

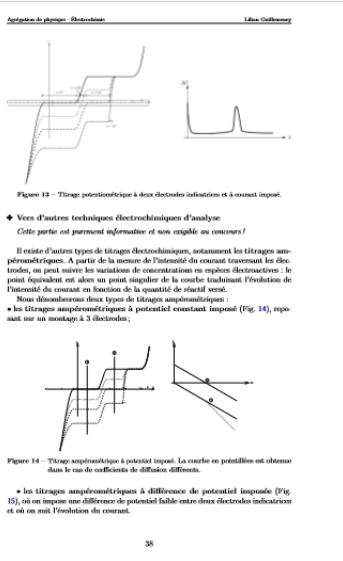
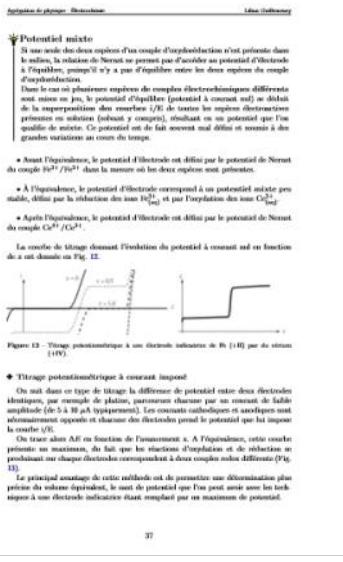
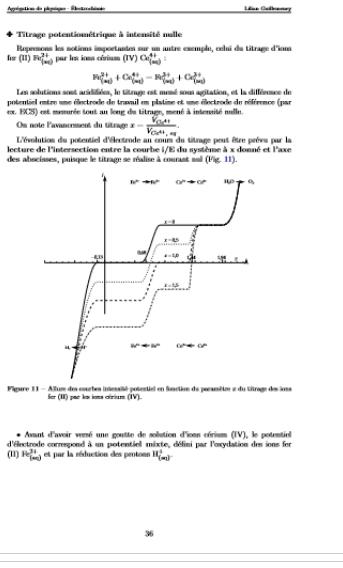
-- CORRECTION DANS LE POLycopié D'EXERCICES

34

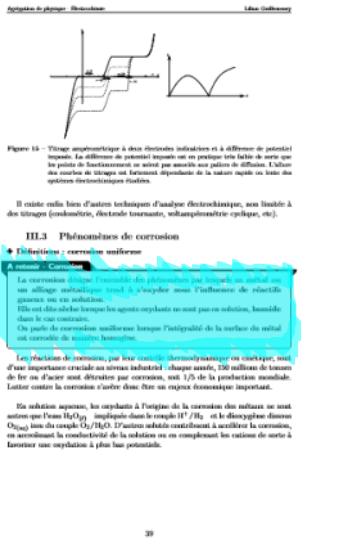


35









Il existe aussi bien d'autres techniques d'analyse électrochimique, non limitée à des titrages (conductivité, électrode tournante, voltamplométrie cyclique, etc.).

### III.3 Phénomènes de corrosion

**• Définition : corrosion uniforme**

**A noter : Corrosion**

La corrosion est le processus par lequel un métal ou un alliage réagit avec son environnement pour s'adapter sous l'influence de réactions gassées ou en solution.

C'est dit « dans les temps », les agents oxydants ne sont pas en solution, lorsque l'intégrité de la surface du métal est atteinte.

Les phénomènes de corrosion, par leur nature, sont très diversifiés et peuvent être causés par diverses causes, mais d'une importance cruciale au niveau industriel : chaque année, 150 millions de tonnes d'acier sont détruites par corrosion, soit 1/5 de la production mondiale.

En effet, dans les industries, les opérations à l'air libre sont très courantes et entraînent une corrosion importante. Par exemple, les opérations de construction de bâtiments sont assez courantes (10 kg/m<sup>2</sup>) et peuvent atteindre jusqu'à 47 kg/m<sup>2</sup>, où le diaphragme ferme O<sub>2</sub>(aq) dans le couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. D'autre part, il faut également considérer à accélérer la corrosion, en augmentant la conductivité de la solution ou en complétant les réactions de sorte à favoriser une oxydation à plus bas potentiel.

39

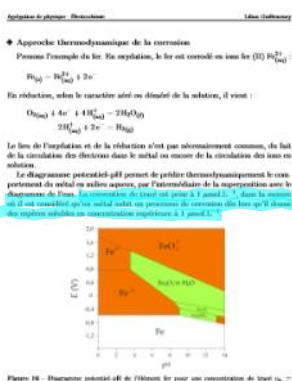
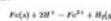


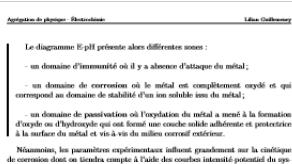
Figure 15 : Diagramme potentiel-pH de l'oxydation fer pour une concentration de ferri = 10<sup>-6</sup> mol/l. Application de ce diagramme permet de déterminer les domaines d'immunité, en orange : domaine de corrosion, en vert : domaine de passivation.

Le diagramme II pH de montrer alors qu'en milieu acide, le fer n'oxyde pas dans la réaction :



Le diagramme II pH montre également qu'en présence de fer, lorsqu'il y a quantité importante de fer par le désordre oxydant oxydant que l'oxydation thermodynamiquement pourtant, mais présente qu'à 0.9 mg/L à 20°C dans l'eau) est bien inférieure à celle contrôlée par l'eau.

40



Le diagramme II pH présente alors différentes zones :

- un domaine d'immunité où il y a absence d'attaque du métal;
- un domaine de corrosion où le métal est complètement oxydé et qui correspond au domaine de stabilité d'un ion soluble issus du métal;
- un domaine de passivation où l'oxydation du métal se limite à la formation d'oxyde ou d'hydroxyde qui ont formé une couche solide adhérente et protectrice à la surface du métal et qui a vis à vis du milieu corrompu extrêmement.

Néanmoins, les paramètres expérimentaux influencent grandement sur la cinétique de corrosion dont on tient compte à l'aide des courbes intensité-potential du système électrochimique considéré.

### • Approche cinétique de la corrosion

Réponse chimique de fer en milieu aquatique.

Sur un plan de polarisation anodique et cathodique, des bulles de gaz de dihydrogène se forment progressivement, ce qui traduit la réduction de l'eau sur l'électrode et donc nécessairement l'oxydation du métal.

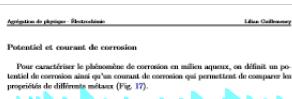
Les courbes intensité-potential associées au système étudié sont représentées en Fig. 17, respectivement en milieu déserté et secé. Nous voyons alors que la corrosion en milieu aérié, c'est à dire en présence de dihydrogène dissous, est plus importante qu'en milieu sec et déserté. Ainsi, plus la concentration en dihydrogène diminue sera élevée, plus la vitesse de corrosion sera grande.



Figure 17 : Allure des courbes intensité-potential pour une électrode en fer trempé dans un milieu sec et déserté (à gauche) et secé (à droite).

Notez que le phénomène de corrosion se prend à l'équilibre thermodynamique : on ne mesure aucun courant traversant le fer. Pour autant, il y a bien des réactions qui ont lieu, mais les courants anodiques et cathodiques se compensent.

41



Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aquatique, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permettent de comparer les propriétés de différents métaux (Fig. 17).

### • Potentiel et courant de corrosion

Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aquatique, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permettent de comparer les propriétés de différents métaux (Fig. 17).

On appelle potentiel de corrosion  $E_{cor}$  le potentiel négatif de l'électrode, lorsque le métal et son anode sont couplés et pour laquelle le courant électrique de ces deux est  $i_{cor} = i_{anode} - i_{cathode}$ , avec  $i_{cathode}$  le courant de corrosion, défini à 1 g/mol.L<sup>-1</sup> de fer.

Plus le potentiel standard associé au couple M<sub>(aq)</sub>/M<sub>(aq)</sub> est faible, plus le métal M<sub>(aq)</sub> sera corrodé (Fig. 18), la corrosion associée au couple H<sub>(aq)</sub>/H<sub>(aq)</sub> étant peu dépendante de la nature du métal, à l'exception du platin.



Figure 19 : Allure des courbes intensité-potential pour différents métaux placés en solution acide. Néanmoins on le voit, se corrodent plus que le fer, qui se corrode plus que le nickel.

Un métal est dit noble s'il résiste à la corrosion. La noblesse d'un métal est



## Potentiel et courant de corrosion

Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aqueux, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permettent de comparer les propriétés de différents métaux (Fig. 17).

## Figure 17 : Potentiel et courant de corrosion

Le potentiel standard de corrosion  $E_{corr}$  le potentiel initial de l'électrode de référence (c'est-à-dire le métal et son milieu en contact) et pour lequel le courant électrique est nul, soit  $I_{corr} = -i_{corr} + i_{corr}$ , avec  $i_{corr}$  le courant de corrosion, égal à la vitesse de corrosion du métal.

Plus le potentiel standard associé au couple  $M_{(M)}^{\text{std}}/M_{(M)}$  est faible, plus le métal sera corrodé (Fig. 18), la surtension associée au couple  $H_{(M)}^{\text{std}}/H_{(M)}$  étant peu dépendante de la nature du métal, à l'exception du platin.

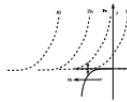


Figure 18 – Altitude des courbes intensité-potentiel pour différents métaux placés en solution acide. L'élément en le stic se corrode plus que le fer, qui se corrode plus que le cuivre.

Un métal est dit noble s'il résiste à la corrosion. Le nombre d'un métal est une caractéristique relative, qui permet de comparer la capacité de corrosion entre les différents métaux. Si la corrosion atteint une vitesse (dite d'usure) inférieure à 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ , alors le métal est considéré comme non corrosif alors que si la vitesse d'usure dépasse 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ , la corrosion est considérée comme très importante.

En pratique, la comparaison des noms potentiels de corrosion  $E_{corr}$  permet de définir une échelle de noblesse. Pour accéder, il faut garder à l'esprit que le potentiel de corrosion, comme le courant de corrosion, sont fortement dépendants de la nature et de l'état de surface du matériau ainsi que du milieu corrosif (pH, ions, présence de dispergents) [9].

(3) Expérimentalement, il est possible de mesurer le courant de corrosion entre deux métaux en immergant deux métaux différents dans un système avec une résistance variable et en mesurant le potentiel de chaîne en fonction de l'intensité traversant le circuit. C'est la méthode des diagrammes d'Ewell.

42

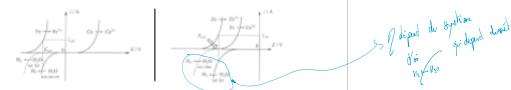
## Application de physique - Electrochimie

## L'île Gallois

## Corrosion différentielle

La corrosion différentielle est beaucoup plus répandue que la corrosion uniforme puisqu'elle existe. Elle intervient dans le cas d'un métal contenant inhomogène (composition d'oxydation ou en température), par exemple une pièce métallique (en composition métallique ou fragilisation métallique).

Corrosion galvanique. C'est le cas par exemple lors du contact entre deux métaux différents, où certains zones du système sont oxydées (ou sont sondées) tandis que d'autres sont réduites (les agents oxydants sont les cathodes) : on parle alors d'aggravation. Ce type de corrosion est très largement rencontré dans le cas de fer et de zinc, soit le zinc devient l'anode dans le cas d'un contact fer-zinc, soit le fer est oxydé. Le zinc est donc la zone de corrosion et la protection apportée se traduit toujours par une corrosion plus importante du métal le moins noble avec une cinétique accrue par rapport au cas où il serait seul en solution.



Un exemple classique de corrosion galvanique est celui de la statue de la Liberté, initialement constituée de baines de cuivre fixées à une armature de fer, qui fut sous une peinture de corrosion, le fer constituant l'anode (oxydation en  $\text{Fe}^{2+}$ ) et le cuivre la cathode (réduction de  $\text{O}_2$  en cuve par exemple). L'usure en fer était assez importante et a nécessité de nombreux travaux de restauration. Le cuivre est plus noble et aussi essayé de limiter la conductivité électrique du cuivre en plongeant des feuilles d'antimoine entre les baines de cuivre. Il aura fallu les amener 80 pour empêcher le feu par l'acide oxydant spécialement traité pour résister à la corrosion.

Autre exemple : On place un plan d'acier différentielle dans un liquide aqueux contenant plusieurs éléments dans un état d'oxydation qui est inhibiteur pour l'autre. Par exemple c'est l'effet d'un additif d'eau à la surface d'un métal en fer, appelé gomme d'Evans. Là où il y aura une faible teneur en  $\text{O}_2$  (inférieure à la perte), il y aura corrosion de l'acier, et là où le dispergent est en plus forte concentration (principale de la gomme), ce mettront à la réduction.

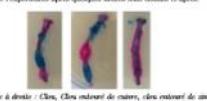
43

## Application de physique - Electrochimie

## L'île Gallois

Exercice 14 : Expérience de corrosion différentielle (au temps nous le permet, nous allons en discuter)

On va faire un clin préliminaire facile, on deux échantillons d'un métal de fer et un clin de zinc. On va faire de zinc ont été déposés dans un gel d'agar contenant une solution saline d'hexacyanoferrate (III) de potassium  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  avec quelques gouttes de phénolphénol. On voit que les ions de (III)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{CN})_6}$  réagissent avec les hydroxygénium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{CN})_6} + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{CN})_6} + 3\text{H}_2\text{O}$  et appelle bleu de Prusse. On voit que dans le gel d'agar, le zinc est bleu et le fer est rouge. On rappelle que la phénolphénol est un indicateur coloré qui prend une couleur rouge au métal. Les résultats de l'expérience après quelques heures sont donnés et après :



1. Interpréter les résultats expérimentaux. On posera c'est de corréler intensité-potentiel ( $E$ ) et de séisme.
2. Quel est l'effet du gel d'agar sur?

2. Quelle est l'application de zinc en fer entouré d'un réseau de zinc ? Citez une application de cette technique.

Données. Potentiel standard à pH = 0 et à T = 298 K :

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(M)}) &= -0,77 \text{ V/RHE} & E^\circ(\text{H}_{(M)}^{2+}/\text{H}_{(M)}) &= -0,04 \text{ V/RHE} \\ E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(M)}) &= 0,34 \text{ V/RHE} & E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) &= 1,23 \text{ V/RHE} \end{aligned}$$

## CORRECTION DANS LE PORTRAIT D'EXERCICE

44



**Exercice 14** Expérience de corrosion différentielle (suite)

-- CORRECTION DANS LE POLYTOPHE D'EXERCICES

45

**Protection contre la corrosion**

♦ Protection par revêtement :

Il s'agit alors de recouvrir le métal par une couche isolante et mince électrochimiquement stable et peu pénétrante, pour le protéger de l'oxydation.

Le revêtement peut également être une couche d'oxyde ou d'hypoxyde, issue de la passivation du métal initialement corrodé. C'est ainsi que les alluminiums, métal très réactif, sont utilisés dans les avions. Ils sont recouverts d'une fine couche résistante et imperméable d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à sa surface. Industriellement, les pièces métalliques en aluminium sont souvent anodisées de manière à former la même protection qu'en utilisant une couche suffisamment épaisse pour augmenter ses propriétés mécaniques et protectrices.

Dans le cas du fer, les oxydes sont poreux avec de petites propriétés mécaniques en termes de résistance et d'adhérence : la passivation est donc peu efficace (Fig. 20).

Figure 20. Illustration de la passivation d'une électrode de fer en milieu faiblement acide. La formation d'une couche passeive d'oxyde et d'hypoxyde de fer se traduit par l'apparition d'un potentiel de protection cathodique. Pour autant, cette couche protectrice peut être rompue par l'oxydation de certains éléments de la couche elle-même. On continue d'augmenter le potentiel, l'oxydation de l'eau co-donne de cette couche un autre pouvoirs. Du coup, la couche de chargement garde sa cohérence la couche de passivation disparaît et on passe à un autre mécanisme de corrosion.

L'explication du fer regardé : on parle alors de transpassivation.

**Protection par anode sacrificielle.**

Pour protéger le fer (ou l'acier, qui est un alliage de fer et d'une faible quantité de carbone), on préfère des lors utiliser d'autres procédés, comme la galvanisation ou l'électrolyse. Ces deux méthodes permettent de faire un étain ou un zinc adhérer à la place de l'acier : ce sont de protection cathodique par anode sacrificielle, le zinc se dégradant à la place du fer. Néanmoins, le zinc ayant une cinétique d'oxydation 20 fois plus lente que celle de l'acier, les pièces galvanisées sont souvent garanties au-delà de 10 ans contre la corrosion.

La coque des bateaux (en acier) est protégée de la même manière de la corrosion due à l'eau, par l'ajout en leur sein d'une anode sacrificielle (par exemple en zinc).

46

**Protection par courant imposé.**

Il est possible d'empêcher la corrosion d'un métal en le connectant à un générateur électrique. Ce procédé est néanmoins assez coûteux et difficile à mettre en place.

Dans le cas d'une protection cathodique, on met le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et ne passe pas le stade d'une oxydation.

Le métal à protéger (l'acier dans notre exemple), on le met à un potentiel suffisamment élevé pour avoir sa passivation : c'est le cas de l'anodisation de l'aluminium évoqué quelques lignes plus haut.

Les corrections des exercices sont à disposition dans le fascicule dédié, aux côtés d'autres suppléments, ainsi que sur le portail des éditeurs.  
Contactez moi pour toute question, je suis à votre disposition !  
Bon courage pour cette année !

Lilian Guilleminot  
lilian.guilleminot@ens-lyon.fr  
lilian.guilleminot@gmail.com

Électricité  
Cours dispensé à l'ENS de Lyon  
M1 ENSCP - préparation à l'Aggrégation de Physique

47







# Corrections

13 November 2024 21:25



AgPh\_elect  
rochimie\_...

---

## Électrochimie

### *M2 FÉADEP - Préparation à l'agrégation de Physique*

---

### Table des matières

<b>I Corrections d'exercices - Thermodynamique électrochimique</b>	<b>3</b>
Solution exercice 1 : DO . . . . .	3
Solution exercice 2 : équations redox . . . . .	3
Solution exercice 3 : loi de Nernst . . . . .	3
Solution exercice 4 : constante de réaction redox . . . . .	4
Solution exercice 5 : pile . . . . .	4
Solution exercice 6 : ECS . . . . .	5
Solution exercice 7 : diagramme E-pH du fer . . . . .	5
<b>II Corrections d'exercices - Cinétique électrochimique</b>	<b>6</b>
Solution exercice 8 : courbes i/E . . . . .	6
Solution exercice 9 : courbes i/B . . . . .	6
Solution exercice 10 : courbes i/B . . . . .	10
Solution exercice 11 : conductivité . . . . .	11
Solution exercice 12 : électrolyse / E-pH . . . . .	11
Solution exercice 13 : titrage potentiométrique . . . . .	15
Solution exercice 14 : corrosion . . . . .	18
<b>III Exercices supplémentaires + corrections</b>	<b>19</b>
Exercice S1 : loi de Nernst . . . . .	19
Exercice S2 : Batterie au plomb . . . . .	20
Exercice S3 : Esprit critique - piles et accumulateurs . . . . .	20
Exercice S4 : Diagramme E-pH de l'oxite - AGRÉG 2021 . . . . .	50
Exercice S5 : Diagramme E-pH du titane - AGRÉG 2023 . . . . .	54
Exercice S6 : méthode de Winkler . . . . .	57
Exercice S7 : Pile à dihydrogène . . . . .	61
Exercice S8 : Nicklage de pièces métalliques . . . . .	63
Exercice S9 : Conductimétrie . . . . .	65

Les corrections suivantes sont proposées par Lilian Guilleminay, Vincent Wiecany et Thibault Rogeron, quand elles ne sont pas tirées de besquines du supérieur.



# I Corrections d'exercices - Thermodynamique électrochimique

## Solution exercice 1 : DO

Il suffit d'attribuer les électrons à l'élément le plus électrosélectif pour une liaison considérée et faire en sorte que la somme des DO vaille la charge totale de l'édifice considéré.



$\text{ClO}_4^-$  :  $\text{DO}(\text{O}) = -\text{II}$ ,  $\text{DO}(\text{Cl}) = +\text{VII}$  : la réaction de passage de l'acide perchlorique aux ions perchlorate n'est pas une réaction redox (pas de changement de DO) mais une réaction acide/base.

$\text{ClO}_3^-$  :  $\text{DO}(\text{O}) = -\text{II}$ ,  $\text{DO}(\text{Cl}) = +\text{V}$  : La réaction permettant de passer des chlorate aux perchlorate est une réaction d'oxydation. (augmentation de DO).



## Solution exercice 2 : équations redox



*NB : DO(Or dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) = +\text{VI}* et *DO(Or dans  $\text{Cr}^{3+}$ ) = +\text{III}*. 3 électrons sont échangés par atome de chrome, alors deux électrons sont impliqués dans la demi-équation et donc 6 électrons sont en fait échangés.



## Solution exercice 3 : loi de Nernst

a. Cf demi-équation de la solution de l'exercice 2 :

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^5} \right) \quad (1)$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (2)$$

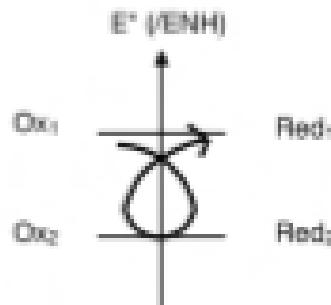
$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^6} \right) \quad (3)$$

b.  $5\text{Br}_3^+ = 5\text{Br}_2^+ + 5e^-$  avec  $\Delta G^\circ_1 = +5FE^\circ(\text{Br}^{3+} / \text{Br}^{2+})$  (inversion de sens d'évitement)  
 $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$  avec  $\Delta G^\circ_2 = -5FE^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$



Soit  $\Delta G^\circ_3 = 5F(E^\circ(\text{Br}^{3+} / \text{Br}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^6 \text{ J/mol}^{-1}$   
 $\Delta G^\circ_3 < 0$  : la réaction évoluera dans le sens gauche-droite dans les conditions stan-

dards : on retrouve alors la "règle du gamma" : pour deux couples  $Ox_1/\text{Red}_1$  et  $Ox_2/\text{Red}_2$  tels que  $E^\circ 1 > E^\circ 2$ , la réaction entre  $Ox_1$  et  $\text{Red}_2$  sera spontanée thermodynamiquement.



En procédant de même avec la réaction  $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , le calcul de l'enthalpie libre associée donne  $\Delta rG^\circ = 3,41 \cdot 10^5 > 0$  : la réaction n'est pas spontanée dans le sens gauche-droite et dans les conditions standards.

Connaissons température et concentration, on peut ensuite déterminer le sens d'évolution d'une réaction redox en dehors des conditions standards avec une méthodologie identique à celle exposée précédemment, à savoir en calculant le  $\Delta rG = nF\Delta E$  de la réaction considérée et en le comparant par rapport à 0. On peut aussi renoncer à la différence de potentiel associée  $\Delta E$  en fonction des potentiels standards des différents couples considérés, grâce à la relation de Nernst.

#### Solution exercice 4 : constante de réaction redox

En repartant des résultats de l'exercice 3 :

$$\Delta rG^\circ_3 = 2F(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})) = -3,57 \cdot 10^5 \text{ J/mol}^{-1}$$

$\Delta rG^\circ_3 = -RT\ln K_T$  et à  $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ , on a donc  $K_T = 3,9 \cdot 10^{42}$

#### Solution exercice 5 : pile

Soit la pile  $\text{Li} / \text{Li}^+ (0,1 \text{ mol/L}) // \text{F}^- (0,01 \text{ mol/L}), \text{F}_2 (10^3 \text{ bars}) / \text{Pt}$ , à  $T=298\text{K}$ . Après application de la règle du gamma, on pourra prétendre :

- Une oxydation à l'anode (pôle - de la pile) :  $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$

- Une réduction à la cathode (pôle + de la pile) :  $\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$

Lorsque la pile débite :  $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + 2\text{F}^-$

$$E(\text{Li}^+/\text{Li}) = E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1}{[\text{Li}^+]} \right) = -3,10 \text{ V / ENH} \quad (4)$$

$$E(\text{F}_2/\text{F}^-) = E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{F}^-]^2 \times P^*}{c^* \times P_{\text{F}_2}} \right) = 2,93 \text{ V / ENH} \quad (5)$$

On aura pris  $c^* = 1 \text{ M}$  et  $P^* = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

D'où  $\text{emf} = E^+ - E^- = 6,03 \text{ V}$ .

Calculons maintenant  $\Delta rG^\circ = -2F\Delta E^\circ = -2F(2,87 + 3,04) = -1,14 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$ .  
 Or  $\Delta rG^\circ = -RT\ln K$ . Et à 298K,  $K = \exp(-950)$ .

### Solution exercice 6 : ECS

Au sein de l'ECS est mis en jeu le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) / \text{Hg(l)}$  avec pour demi-équation redox associée :



Si l'on écrit la relation de Nernst :

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{\alpha_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{\alpha_{\text{Hg}}^2 \alpha_{\text{Cl}^-}^2} \right) \quad (6)$$

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,06 \log \left( \frac{[\text{Cl}^-(aq)]}{c^\circ} \right) \quad (7)$$

où  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On voit que pour garder un potentiel constant, il est nécessaire de garder constante la concentration en ions chlorures : d'où l'intérêt d'utiliser une solution saturée en chlorure de potassium en son sein.

Ce type d'électrode est peu à peu banni des laboratoires du fait de la toxicité du mercure sous forme liquide qu'elle contient.

### Solution exercice 7 : diagramme E-pH du fer

Le lecteur curieux pourra se référer au livre "Chimie Tout-en-Un PCSI" de Puech, Randin et Lahitte (Dunod, vers 4<sup>e</sup> édition 2016), à la page 1019-1031, pour le détail du diagramme E-pH du fer et de l'eau. Ci-joint une copie de mes notes manuscrites sur cet exercice.

卷之三

Ergonomics in Design, Vol. 20, No. 1, March 2008, pp. 1–14  
© 2008 Taylor & Francis  
ISSN: 1063-2403 (print), 1541-9381 (electronic)  
DOI: 10.1080/10632400701250000  
http://www.informaworld.com

For the first time, the results of the two methods are compared.

卷之三

故此， $E(\text{Final Score}) = \{E(\text{Final Score}_1), E(\text{Final Score}_2), \dots, E(\text{Final Score}_n)\}$

For  $E_1 \in E_2$ , we have  $E_1 \cap E_2 = E_1$ .

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} \right) + \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right)$$

卷之三

卷之三

For more information, contact: [www.ams.org](http://www.ams.org).

$$\frac{d\mu^{\text{obs}}}{d\mu} = \frac{1}{\pi} + \frac{1}{\pi} \exp(-\mu/\sigma) \approx 1 + \frac{1}{\pi} \exp(-\mu/\sigma)$$

Since  $\{K_0, K_1, \dots, K_n\} = \mathcal{E}_{\text{good}} \cap \mathcal{E}_{\text{bad}}$ , we have  $\sum_{k=0}^n K_k = \sum_{k=0}^n K_k \in \mathcal{E}_{\text{bad}} \cap \mathcal{E}_{\text{good}}$ .

For more details see [Fitzpatrick et al. \(2009\)](#).

故此，我們可以說， $\frac{dy}{dx}$  是一個數字，不是一個函數。

$$P_{\text{err}} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{\mu - \mu_0}{\sigma}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu + \mu_0}{\sigma}\right) \right]$$

$$\Phi = \bar{\theta} e^{-\theta \phi} - \bar{\phi} e^{-\theta \phi} - \bar{\psi} e^{-\theta \phi}$$

卷之三

卷之三

卷之三

Gesetz über die Wahlen

	$\mu_1$ (Mean)	$\mu_2$ (Mean)	$\mu_3$ (Mean)	$\mu_4$ (Mean)
$\mu_1$ (Mean)	100	100	100	100
$\mu_2$ (Mean)	100	100	100	100
$\mu_3$ (Mean)	100	100	100	100
$\mu_4$ (Mean)	100	100	100	100

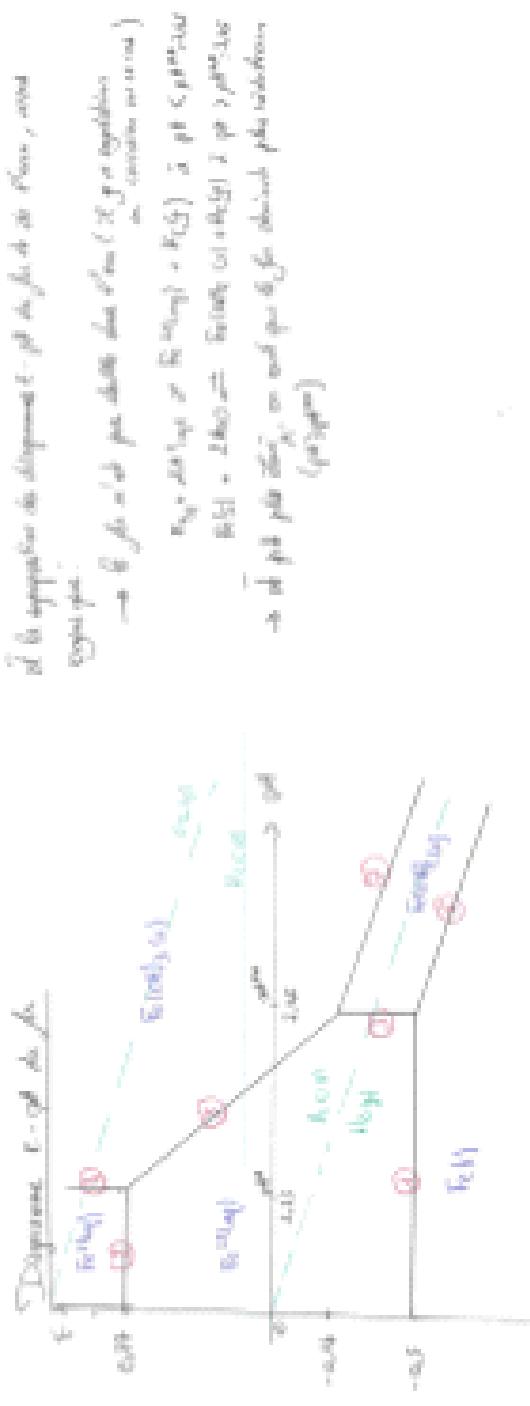
由是得定理 ③  $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = f(x)$  在  $E$  上几乎处处成立.

For  $\alpha = \beta$ , we have  $\frac{\partial q - p^2}{\partial x_i} = (\partial^2 q)_{ii} =$   
the second partial derivative of  $q$  with respect to  $x_i$ .

故  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_n(x)}{f_n(y)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(f_n(x))}{\ln(f_n(y))} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(\ln(f_n(x)))}{\ln(\ln(f_n(y)))}$

$\Rightarrow [D_{10}, e] = \begin{cases} 2e & \text{if } k^2 \equiv 1 \pmod{10} \\ 6e & \text{if } k^2 \equiv 9 \pmod{10} \end{cases}$

$$E_A + \frac{1}{4\pi} \int d^2x \partial_\mu A_\nu \partial^\mu A^\nu = \int \left[ G_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} A + \frac{F_A}{T_A} \right]$$



(\*)  $\frac{dE_{\text{diff}} + \theta_{\text{diff}} + \theta_{\text{diff}} \cdot t \cdot J_0}{dt} = \text{Demande}$  à prendre en compte au bout de t

$$\begin{cases} E = E_0 + \theta_{\text{diff}}(t) + \theta_{\text{diff}} \cdot t & \text{équation} \\ \left( E - E_0 \right) / \theta_{\text{diff}} = \frac{J_0 \cdot t}{\theta_{\text{diff}}} \ln \left( \frac{E}{E_0} / \theta_{\text{diff}} \right) & \text{équation} \\ E = E_0 + \theta_{\text{diff}} \cdot t \cdot J_0 & \text{équation} \end{cases}$$

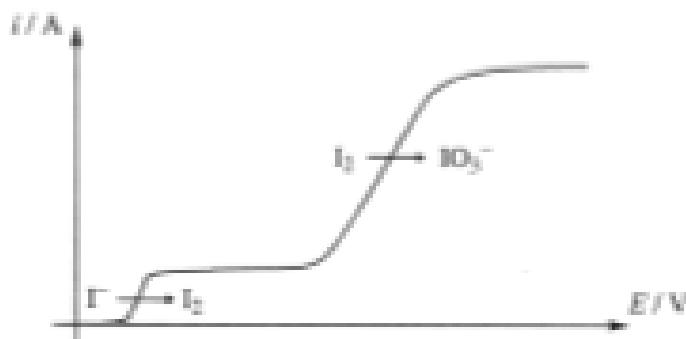
$$\begin{cases} E = E_0 + \theta_{\text{diff}}(t) + \theta_{\text{diff}} \cdot t \cdot J_0 & \text{équation} \\ \left( E - E_0 \right) / \theta_{\text{diff}} = \frac{J_0 \cdot t}{\theta_{\text{diff}}} \ln \left( \frac{E}{E_0} / \theta_{\text{diff}} \right) & \text{équation} \\ E = E_0 + \theta_{\text{diff}} \cdot t \cdot J_0 & \text{équation} \end{cases}$$

7

## III Corrections d'exercices - Cinétique électrochimique

**Solution exercice 8 : courbes i/E**

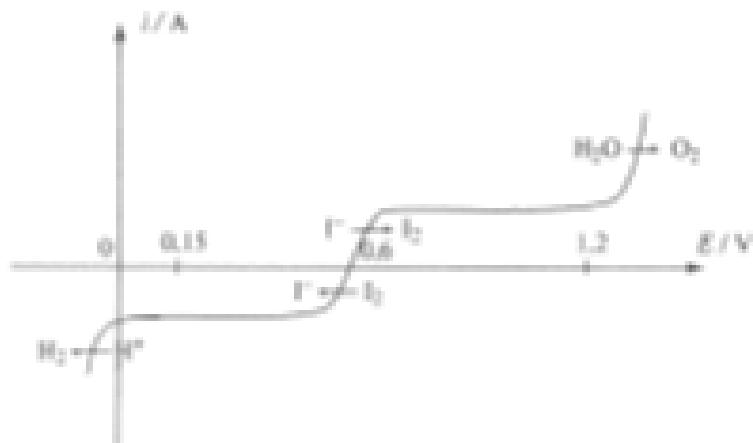
Les demi-équations mises en jeu sont :



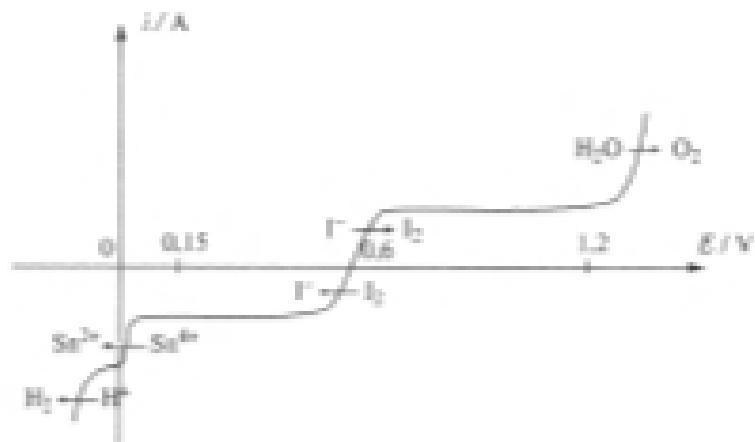
À potentiel suffisamment élevé, les deux processus d'oxydation s'opèrent simultanément, conduisant à l'additivité des courants générés. La seconde contribution (due à l'oxydation de  $I_2$ ) est 5 fois plus élevée car 10  $e^-$  sont échangés contre 2 dans le cas de l'oxydation de  $I^-$ , d'où la différence de hauteur de palier de diffusion.

**Solution exercice 9 : courbes i/K**

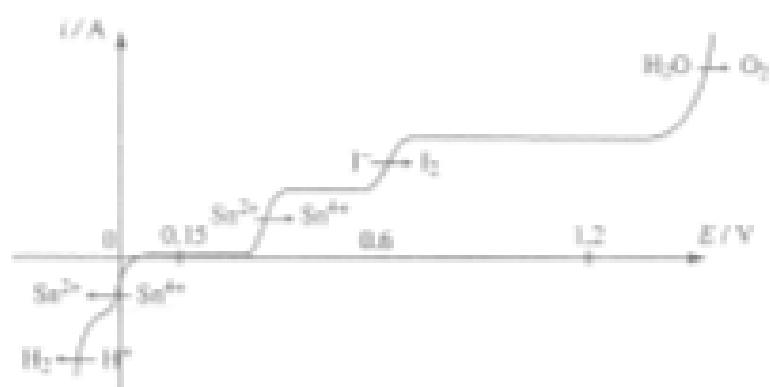
③ Une solution aqueuse à pH=0 contenant  $H^+$ ,  $I^-$  et  $I_2$



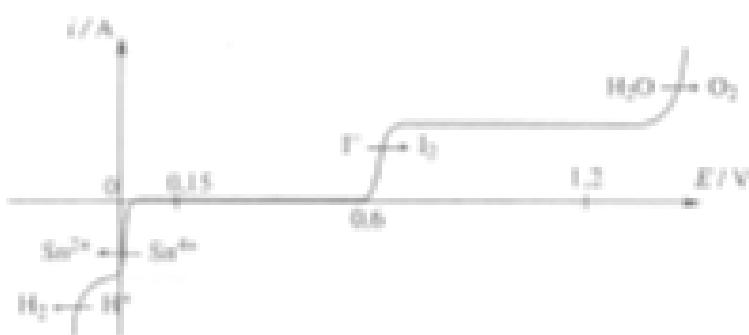
Q Une solution aqueuse à pH=0 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  et  $\text{Sn}^{4+}$



Q Une solution aqueuse à pH=0 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{I}^-$



Q Une solution aqueuse à pH=0 contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{I}^-$



On rajoute également la courbe  $i/E$  d'une solution contenant  $\text{H}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .



### Solution exercice 10 : courbes $i/E$

#### 3.21 Raffinage électrolytique de l'étain

I. Les réactions envisageables à l'anode sont des oxydations :



Compte tenu du potentiel  $E_a$  maintenu à l'anode, les réactions effectivement possibles sont :



II. Les réactions envisageables à la cathode sont des réductions :



Pour le potentiel  $E_c$  maintenu à la cathode, la réaction possible s'écrit :



3. Le fer est oxydé au ions  $\text{Fe}^{2+}$  tandis que l'argent disparaît sous forme  $\text{Ag}(\text{l})$ . Limité par la solubilité de l'oxyde.

4. L'anode est progressivement dissoute (progressivement sous forme d'ions  $\text{Sn}^{2+}$ ) au cours du processus, tandis que la cathode se recouvre d'étain.

5. Le potentiel d'équilibre niau couple  $\text{H}^*/\text{H}_2(\text{g})$  est donné par :

$$E_{\text{H}_2} = E^\circ(\text{H}^*/\text{H}_2(\text{g})) = 0,0592 / \text{V}.$$

Le potentiel correspondant à l'intersection de la branche cathodique de réduction des ions  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2(\text{g})$  sur électrode d'étain et de l'axe des abscisses s'exprime par :

$$E_{\text{cathodique}} = E_{\text{H}_2} + \eta_c$$

avec  $\eta_c$  tension cathodique. Il vient ici :  $0,05 + \eta_c \approx -1,0 \text{ V}$  et donc :  $\eta_c \approx -1,0 \text{ V}$ .

6. La charge qui a circulé dans l'électrolyse s'exprime par :

$$q = 0,002 \times 5 \times z$$

avec :  $z$  la charge (en  $10^{-3}$ ) et  $S$  la surface de contact électrode-titration ( $S = 12 \text{ cm}^2$ ). L'électrode rectangulaire possède deux côtés. La masse d'étain déposé se calcule par :

$$m = \frac{0,002 \times 5 \times z}{2,3F} M_{\text{Sn}}$$

Application numérique :  $m = 282 \text{ g}$ .

7. Un métal est passif lorsqu'il est recouvert par une couche d'oxyde ou d'hydroxyde adhérente et électriquement isolante. Cette couche protège le métal d'une poursuite du processus d'oxydation.

### Solution exercice 11 : conductivité

1. A 298 K, on a :

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ}(T) = 0,0104 S \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ}(T) = 0,0140 S \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'application de la loi de Kohlrausch nous permet d'obtenir la concentration  $c$  en ions calcium et donc la solubilité  $s$  du sulfat de calcium :

$$c = 8,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = s$$

$$2. \text{ D'où } K_s = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CaSO}_4}} = \frac{c^2}{(c')^2} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ soit } pK_s = 4,18.$$

3. Cette valeur est différente de la valeur tabulée car on a considéré être dans le cas d'une solution idéale, sans interactions entre composés. Ceci n'est bien sûr pas le cas et il faut prendre en compte les coefficients d'activité dans le calcul du  $K_s$ , qui interviennent dans l'expression des activités des composés i :  $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c'}$ .

4. La force ionique vaut  $J = \frac{1}{2}(4c + 4c) = 4c$ . On a en outre  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma$  d'où  $\log(\gamma) = -0,066$  et  $K_s = \frac{\gamma^2 c^2}{(c')^2} = 4,84 \cdot 10^{-5}$ . Soit  $pK_s = 4,31$ .

La valeur se rapproche de la valeur tabulée expérimentale mais en diffère du fait de trois autres raisons :

- Il existe en solution des paires d'ions ( $\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ ) qui ne conduisent pas le courant en solution. De ce fait, on sous-estime la valeur de la concentration en ion calcium mesuré et donc celle du  $K_s$ .

- On a pris en compte l'effet de la température sur les valeurs de conductivités molaire, mais si on ne prend pas garde à cela, on fausse encore plus le résultat.

- Enfin, on compare une valeur de  $K_s$  tabulé à 20° C à une valeur obtenue expérimentalement à 25° C, il est donc normal d'avoir des divergences puisqu'une constante de réaction dépend de la température.

### Solution exercice 12 : électrolyse / E-pH

soit alors :  
 Réarrangement,  

$$\Delta G_f^\circ = \eta F [P_{\text{H}_2,\text{ext}} - P_{\text{H}_2,\text{int}}] = \eta RT \ln K_p$$

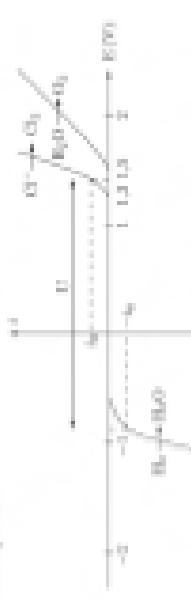
On en déduit la constante thermodynamique de la réaction (R), notée  $K_p$  :

$$K_p = \exp \left( \frac{\Delta G_f^\circ}{RT} \right)$$

Précision.

Comme  $K_p < 1$ , la réaction (R) est thermodynamiquement défavorisée dans le sens direct, c'est-à-dire il est nécessaire d'un travail à une électrode pour inverser le sens de la réaction par rapport à l'oxydation.

**Réf.** Les courbes constant-potentiel pour la réaction (R) sont montrées au tableau ci-dessous et sont de nature à celles de l'oxydation. L'oscillation des courbes indique un potentiel limite dans l'oscillation de l'onde pour des tensions égales ou inférieures à celle de la réaction de couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^+$  sur l'électrode de titane. Si les oscillations pour la réaction (R) sont l'oscillation de l'onde, qui prendra une autre tension asymptotique.



**[18.1]** Calculer l'effet d'une variation de tension de cellule exerçée par le changement de tension  $P_{\text{O}_2}$  à l'oxydation (R) selon la formulation



et d'après le développement de l'équation (R) à la stabilité (réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ ) en tension nulle, selon la formulation



Etude de la cellule de Faraday.



[R]

**[18.2]** Montrer que l'équation de la réaction d'oxydation (R) pour l'oxydation à tension nulle suppose une réaction :



Ensuite, en remplaçant (R) par  $-1/2 + 100 + 2/100$  et en appliquant la loi de Faraday, on obtient l'équation (R) avec une tension nulle, en apposant à l'oxydation (R) une tension  $V_0 = -1/2 + 100 + 2/100$  et à l'oxydation (R) une tension  $V_0 = -1/2 + 100 + 2/100$ .

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= -\Delta G_f^\circ + \Delta G_f^\circ + 2\Delta G_f^\circ \\ \Delta G_f^\circ &= 2\Delta G_f^\circ \end{aligned}$$

Soit  $\Delta G_f^\circ = 2\Delta G_f^\circ$  et  $\Delta G_f^\circ = 2\Delta G_f^\circ$ .

Or  $\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_p$

Donc,  $\ln K_p = -1/2 + 100 + 2/100$  et  $\ln K_p = -1/2 + 100 + 2/100$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

On a donc  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$  et  $K_p = e^{-1/2 + 100 + 2/100}$ .

Changer forme de la microstructure de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3 = \text{Bi}_{2+\delta}\text{S}_{3-\delta}$  pour faire varier la quantité de sulfure d'hydrogène pris en charge.

$$\begin{aligned} n &= \frac{\text{S}_{\text{tot}}}{\text{P}_{\text{Sulfure}}} = \frac{\text{S}_{\text{tot}}}{\text{P}_{\text{Sulfure}}} = \frac{\text{S}_{\text{tot}}}{\text{P}_{\text{Sulfure}}} \\ \text{Produit:} \\ P_{\text{Sulfure}} &= \frac{P_{\text{Sulfure}} \cdot P_{\text{V}}}{P} = 30 \text{ MPa} \end{aligned}$$

1.6.7) Réponse à l'acidité dans les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{P}_{\text{Sulfure}} &= \text{P}_{\text{O}_2(\text{tot})} + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} \\ \text{P}_{\text{O}_2} &= C_1 - \text{P}_{\text{O}_2(\text{tot})} = \frac{M_{\text{O}_2} \cdot \text{P}_{\text{V}}}{P_{\text{V}}} \cdot \frac{P}{P_{\text{V}}} = \frac{P}{P_{\text{V}}} \end{aligned}$$

Alors, si le sulfure est dans sa forme cristalline, le potentiel d'oxydation ( $E_{\text{Ox}}$ ) sera constant. Si on double le potentiel d'oxydation des ions sulfures et le potentiel d'oxydation pur de  $\text{O}_2$  (qui est plus petit que  $\text{O}_2/\text{O}_2^+$  + 2e<sup>-</sup> →  $\text{O}_2^{2-}$  + 2e<sup>-</sup>) et si on multiplie par l'ensemble de l'équation, on obtient alors une équation de l'oxydation de l'eau qui devient la suivante:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2$ . L'équation de l'oxydation de l'eau peut être exprimée de la manière suivante:

1.6.8) Trouver le tableau des différentes formes d'oxydation des deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$n$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$	$\text{CH}_3\text{CO}_{\text{tot}}$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2(\text{tot})$	$\text{O}_2^{2-}$	$\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2$
0	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$	$\text{CH}_3\text{CO}_{\text{tot}}$					
1	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$		$\text{O}_2$				
>1	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$		$\text{O}_2^{2-}$				

Donc au régime  $\text{I} = \text{H}_2\text{O}$ , les réactions les plus simples se trouvent lorsque les deux régimes de l'eau sont dans leur état pur. Si l'eau est dans un état intermédiaire, il faut alors prendre en compte les réactions de transition entre les deux régimes de l'eau.

1.6.9) Trouver l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{I} : \text{O}_2(\text{tot}) &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) \quad \text{II} : \text{O}_2(\text{tot}) \\ \text{O}_2(\text{tot}) &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)} \end{aligned}$$

On remarque qu'il y a échange de charges de l'eau au niveau des hydrogènes. Donc dans le deuxième régime  $\text{O}_2^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  coexistent, pour ce faire nécessairement le deuxième état doit être  $\text{O}_2^{2-}$  et non  $\text{O}_2$ . C'est pourquoi nous devons écrire  $\text{O}_2^{2-}$  au lieu de  $\text{O}_2$  dans l'équation de transition. Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

1.6.10) Trouver l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

1.6.11) Prendre en compte les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) \\ \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} \end{aligned}$$

Alors, si le sulfure est dans sa forme cristalline, le potentiel d'oxydation ( $E_{\text{Ox}}$ ) sera constant.

1.6.12) Trouver l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)} \\ \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} &= \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)} \end{aligned}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

Il faut prendre en compte que l'équation de transition de l'eau entre les deux régimes de la chalcogénide  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est :

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}} = \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{tot}) + \frac{P}{P_{\text{V}}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{V}}} \right)^{\frac{P}{P_{\text{V}}}} = -1000 \text{ pPa (7)}$$

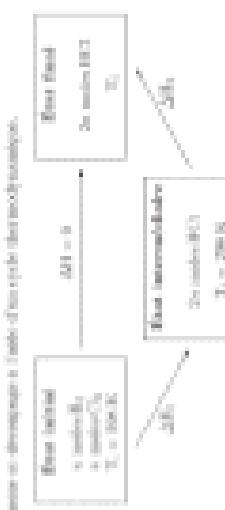
**1.B.11** On considère la réaction de production de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ) :



et l'électrolyse (minuscule) de bicarbonate d'aluminium ( $\text{Al(OH)}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_5^- + \text{OH}^-$ ) dans l'eau distillée. Supposons que les débits de ces quantités de matière sont égaux, que l'anode et l'onde de travail soient les deux électrodes du circuit et que l'appareil  $\Delta U = U_1 + U_2 + U_3$  soit le véritable thermopile sans compensation. On suppose que le flux total de transport est sous tension, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de tension de polarisation de la membrane. On admet également que les deux réactions peuvent se dérouler sans réaction entre elles.

• Quelle est l'enthalpie d'énergie dans le système à  $T_1 = 298 \text{ K}$  ?

• (Figure 7) Calculer un températuer moyen pour toute la modélisation.



• Écrire le système thermodynamique précédent.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$



$$\text{Production : } U_1 = U_2 = \frac{\Delta H_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3}{n_{\text{H}_2}} = 0,5 \cdot 10^3 \text{ K} = 0,5 \cdot 10^3 \text{ V}$$

Si la tension sur le travail de l'eau passe au minimum lors de la transition de l'état liquide à l'état solide (transition de fusion), il existe alors une tension supplémentaire dans le circuit, mais cette tension supplémentaire est négligeable devant la tension de la membrane.

• On note le température de l'onde de travail  $T_1$  lorsque la tension minimale est obtenue et de température  $T_2$  lorsque l'onde de travail devient trop élevée et instable.

**1.B.12** On note  $\Delta U$  la différence de potentiel de deux électrodes immersées dans deux solvants différents et possédant des résistances égales. Les deux solvants sont séparés par une membrane semi-perméable qui empêche tout transport.

$$U = \text{E}_1 - \text{E}_2 + \Delta U = \text{E}_1 - \text{E}_2 + \Delta U$$

**1.B.12.c** Le chapitre sur les potentiels pose une question sur l'obtention de l'équation  $\Delta U = \Delta U_{\text{membrane}} + \Delta U_{\text{diffusion}}$ , où  $\Delta U_{\text{membrane}}$  est la tension de potentiel de la membrane et  $\Delta U_{\text{diffusion}}$  la tension de diffusion. On suppose que la membrane est imperméable aux ions  $\text{Na}^{+}$  et  $\text{Cl}^{-}$  et que les solvants sont neutres ( $\text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ).

**Solution exercice 13 : titrage potentiométrique**

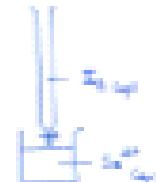
1. Indiquer les liaisons des deux piles que le circuit possède.

a. Diagramme simplifié du circuit

$$I_{\text{ext}} \text{ (aq)} + \text{Se}^{2-} \text{ (aq)} = \text{HS}^{+} \text{ (aq)} + \text{Se}^{2-} \text{ (aq)} \quad (\text{a})$$

$$\text{donc } \text{a. } I_{\text{ext}} + \text{Se}^{2-} = \text{HS}^{+}$$

$$\text{a. } \text{Se}^{2-} \text{ (aq)} + \text{HS}^{+}$$



b. Corrélation d'équation : (b) = (a) + (c)

$$\text{A}_{\text{ext}} \text{ (aq)} + \text{Se}^{2-} \text{ (aq)} = \text{HS}^{+} \text{ (aq)} +$$

$$-RT \ln K = -2.3 E'_{\text{HSE}} + 1.1 E'_{\text{HSSE}}$$

$$E' = \frac{(2.3)(E'_{\text{HSE}} - E'_{\text{HSSE}})}{N} = 0.10^{\circ}$$

c. Montage à trois piles



- corrélation de polarité de l'électrode de travail relativement à l'électrode de référence
- corrélation de sensibilité à une dégradation de l'électrode de référence

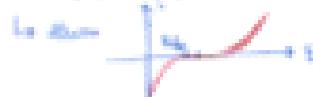
d. Diagramme schématique

La (d) est une dégradation de la pile d'oxygénation en oxydant et réduisant à l'égale des deux piles

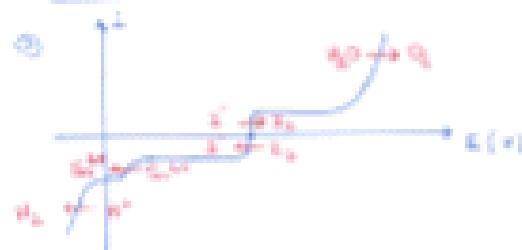


e. Système potentiométrique

Le (e) est un dispositif à système de mesure basé sur une dégradation de l'électrode de travail

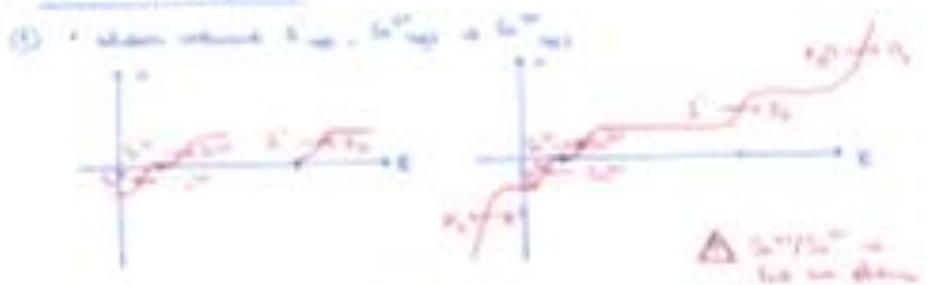
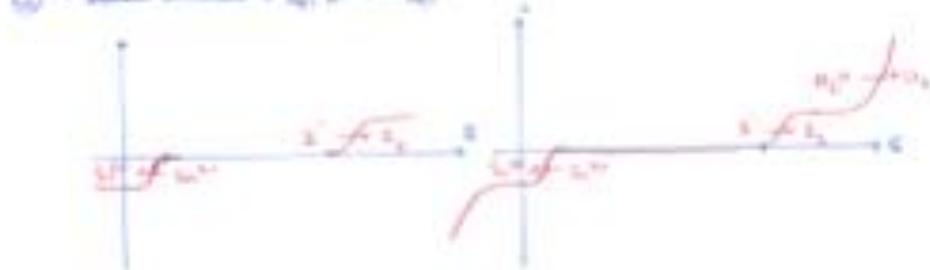
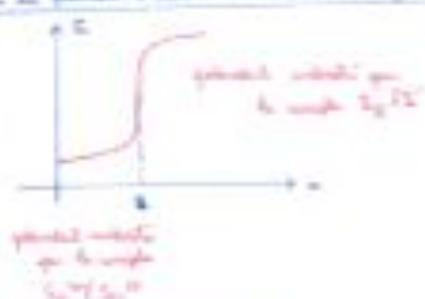


f. Interprétation des variations de la tension



- polarité de l'électrode positive : complément de  $\text{H}_2^+$ , la réduction de  $\text{H}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$
- sens des variations : sens tendance pour les différences

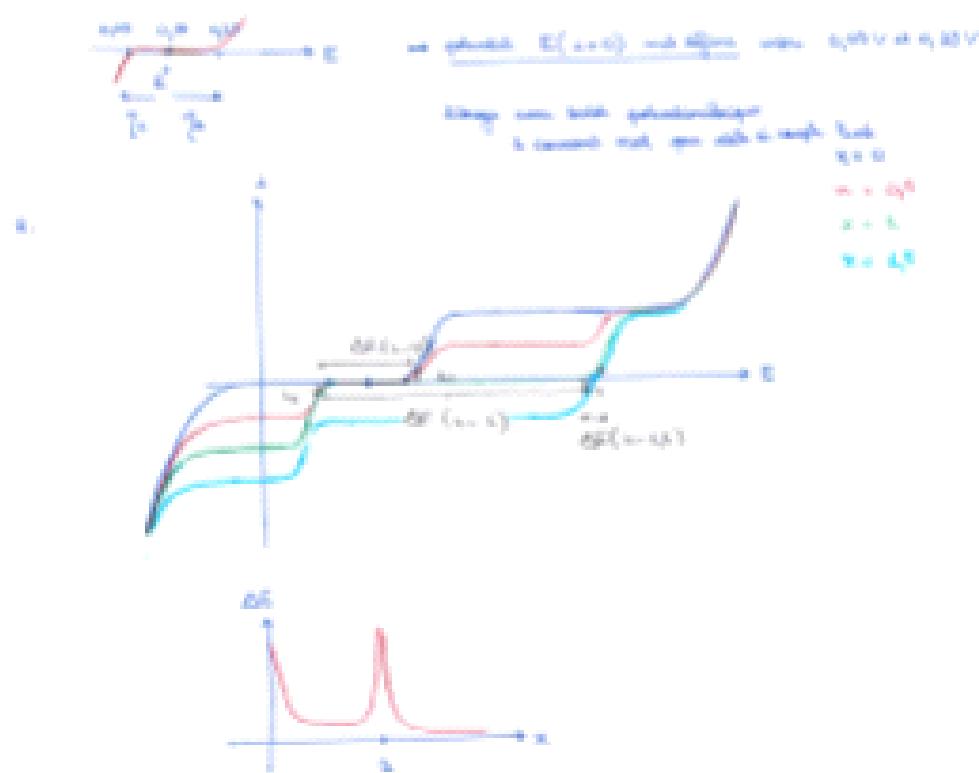
## 3. Courbes voltamétriques galvaniques

(2) + charge anodique  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  et  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$ 4. Pour  $x=0$ , charge cathodique  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$ Pour  $x=0.5$ , charge cathodique  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$ ,  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  et  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  (1)Pour  $x=1$ , charge cathodique  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  et  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  (2)Pour  $x=1.5$ , charge cathodique  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$ ,  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  et  $\text{Li}^{+}/\text{Li}_0$  (3)Effets du potentiel d'oxydation ou réduction en fonction de  $x$ Sensibilité à l'oxydation =  $a = 0.5/x$ La consommation de la réduite  $[\text{Li}^{+}]_0 \cdot [\text{Li}^{+}]_0 = \frac{a}{2} \rightarrow [\text{Li}^+] = a_0$ 

La réaction de réduction

$$x = \text{e}^{-\nu_{\text{an}} \nu_{\text{an}}^{\text{an}} + \frac{\nu_{\text{an}}}{2} \log \left( \frac{\nu_{\text{an}} \nu_{\text{an}}}{\nu_{\text{an}} \nu_{\text{an}}} \right)} + \text{e}^{\nu_{\text{an}} \nu_{\text{an}}^{\text{an}} + \nu_{\text{an}} \phi_0} \sqrt{2 \pi D t}$$

1. Dans l'application, le potentiel en équivalence est  $\Delta E^\circ / 2e^-$  qui est bien sûr différent.



Nous noterons qu'un titrage à courant imposé présente dans le cas de notre étude deux avantages principaux :

- Tout d'abord le potentiel avant l'équivalence est cette fois-ci défini de façon précise.
- L'équivalence est repérable plus facilement et précisément, par un maximum en différence de potentiel, contrairement à un saut du potentiel dans le cas précédent du titrage potentiométrique à intensité nulle.

**Solution exercice 14 : corrosion**

1. Les zones roses sont dues à la phénolphthaleine qui montre un changement local de pH, lié à la réaction de réduction du dioxygène  $O_2$  (zone cathodique) :

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$$

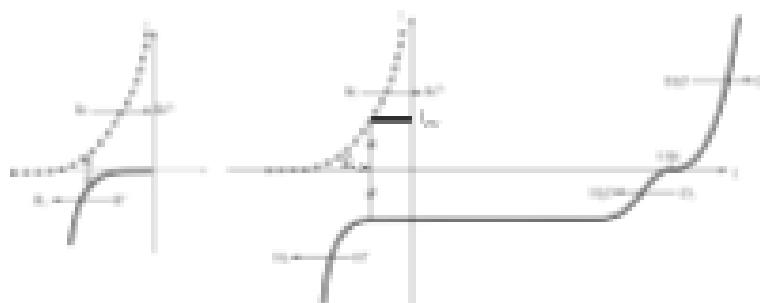
(ou de la réduction de l'eau en absence de dioxygène :  $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ ).

Les zones bleues sont liées à l'oxydation du fer (zone anodique) suivant :

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$$

La présence d'hexacyanoferrate (+III) provoque l'apparition d'un précipité de bleu de Prusse (ou de Turnbull) au contact du fer (+II).

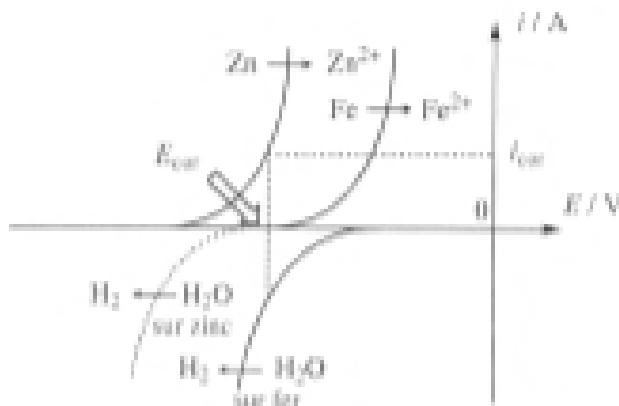
\* Cas du clou en fer seul : pointe et tête (zones travaillées) bleues, corps rouge. Il y a corrosion différentielle sur le clou, une partie servant d'anode, une autre de cathode.



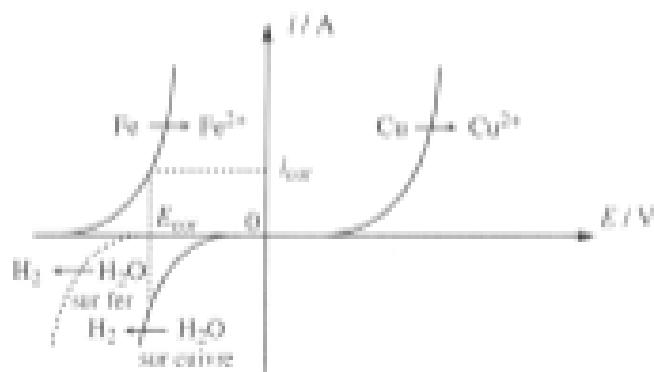
L'oxydation du fer et la réduction de  $O_2$  ont lieu simultanément à des endroits différents : on appelle le dispositif responsable de la corrosion une micropile. La corrosion qui fait intervenir des micropiles est dite électrochimique, car contrairement à une réaction chimique, elle se produit sans transfert direct des électrons du réducteur vers l'oxydant.

L'érouvage rend les zones plus sensibles à la corrosion. La région cathodique sera aussi celle où la concentration en dioxygène dissous est la plus forte.

\* Cas du clou en fer entouré de zinc : clou rouge, Zn blanc. Le zinc est oxydé préférentiellement (cf courbe i/E), c'est l'anode, tandis que le fer est la cathode et voit la réduction du dioxygène plutôt que l'oxydation du fer. Le précipité blanc est un composé mixte entre hexacyanoferrate (III), zinc (II) et potassium, qui protège le fer. Le zinc constitue une anode sacrificielle.



- \* Cas du clou en fer entouré de cuivre : clou bleu, rouge autour du Cuivre.  
Le cuivre est moins réducteur que le fer (cf courbe  $i/E$ ) et n'est donc pas oxydé, c'est la cathode. Le fer est l'anode et est oxydé.



2. L'utilisation du gel permet de diminuer les mouvements de convection du solvant et permet de mettre en avant les phénomènes redox.

3. Le cas du clou en fer entouré de zinc (ou d'un métal plus réducteur que le fer) est l'illustration d'une anode sacrificielle, protectrice du fer contre la corrosion et appliquée pour les coques de bateaux par exemple. Près de 40% de la production française de zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion. Par ailleurs, le zinc résiste mieux à la corrosion atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc.

### III Exercices supplémentaires + corrections

#### Exercice S1 : loi de Nernst

Dans un bûcher sont introduits à 298 K une solution de nitrate de fer (III) de concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et de l'argent métallique en excès.

- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu.
- Écrire la réaction chimique se déroulant dans le bûcher.
- Ecrire la loi de Nernst pour les deux couples considérés (expressions littérales).
- Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction des potentiels standard  $E^\circ(Ag^+/Ag(s))$  et  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ . Calculer cette valeur : la réaction est-elle permise thermodynamiquement dans les conditions standards ?
- En déduire l'expression et la valeur de la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bûcher à 298 K.
- Calculer enfin les concentrations à l'équilibre chimique. Quel est le taux de transformation de l'ion fer (III) ? Commenter vos résultats vis-à-vis pourtant de la faible valeur de la constante calculée précédemment.

*Données à 298 K :  $E^\circ(Ag^+/Ag(s)) = 0,80$  V/ENH ;  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V/ENH.*

## CORRECTION - Exercice S1 : loi de Nernst.

Exercice S1 : loi de Nernst :  $\frac{E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1}}{P_1 = P_2 e^{-\frac{4FE}{RT}}} \text{ ou } E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$1. \quad E_1 = E_1^{(2)}(p_1) + \epsilon^- \leftarrow E_1^{(2)}(p_1) \quad (1) \quad \Delta E_1^{\circ} = -FE_1^{(2)}(p_1)$$

$$\delta_1(p_1) \leftarrow \delta_1^{(2)}(p_1) + \epsilon^- \quad (2) \quad \Delta \delta_1^{\circ} = +F \delta_1^{(2)}(p_1)$$

$$2. \quad E_2 = E_2^{(1)} + \delta_2(p_1) \leftarrow \delta_2^{(1)}(p_1) + E_2^{(1)}(p_1) \quad \Delta E_2^{\circ} = \delta_2^{(1)} + \Delta E_2^{\circ}$$

$$3. \quad E_{\text{diff}} = E^{\circ}(p_1, p_2, \epsilon) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(p_2) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$4. \quad \Delta E^{\circ} = \Delta E_1^{\circ} + \Delta E_2^{\circ} + \epsilon \left( E_2^{(1)}(p_1) - E_1^{(2)}(p_1) \right)$$

$$\Delta E^{\circ} = -31000 \left( 0,22 - 0,30 \right) = -1,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$\Delta E^{\circ} > 0$  La réaction est exothermique (équilibre)

$\Delta E^{\circ}$  est donc positif (faveur du produit)

$$5. \quad \Delta E^{\circ} = -RT \ln K \rightarrow K = e^{-\frac{\Delta E^{\circ}}{RT}} = 0,14$$

$$6. \quad E_1^{(2)}(p_1) + \delta_1(p_1) \leftarrow \delta_1^{(2)}(p_1) + E_1^{(2)}(p_1) \quad \left[ K = \frac{P_2}{P_1} \right]$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{K}{\delta_1^{(2)}} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{0,14}{0,02}$$

On peut écrire  $\frac{P_2}{P_1} = 0,14 \cdot 10^3 \text{ mol l}^{-1}$

On peut écrire  $\frac{P_2}{P_1} = 0,14 \cdot 10^3 \text{ mol l}^{-1} = \frac{P_2 \text{ atm}}{P_1 \text{ atm}} = \frac{P_2}{P_1}$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{0,14 \cdot 10^3}{10^3} \cdot 101325 \text{ Pa} = 14185,5 \text{ Pa}$$

On peut écrire  $P_2 = 14185,5 \text{ Pa}$  ou  $14185,5 \text{ Pa}$

On peut écrire  $P_2 = 14185,5 \text{ Pa}$  ou  $14185,5 \text{ Pa}$  ou  $14185,5 \text{ Pa}$  ou  $14185,5 \text{ Pa}$

## Exercice S2 : Batterie au plomb

Voir ci-après : DS donné à mes CPES.

## Exercice S3 : Esprit critique - piles et accumulateurs

Voir ci-après : DM donné à mes CPES.

**Devoir surveillé de chimie n°2 :**  
**Autour des batteries de voiture**

26/01/2023

## I. Constitution des batteries de voiture

Les batteries au plomb se sont vite imposées dans notre quotidien, du fait de leur fiabilité, leur robustesse, leur faible coût et leur facilité de conception/remise en état. Elles permettent de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire par exemple au démarrage électrique des moteurs à combustion interne, et ne sont pas sensibles à l'effet mémoire.

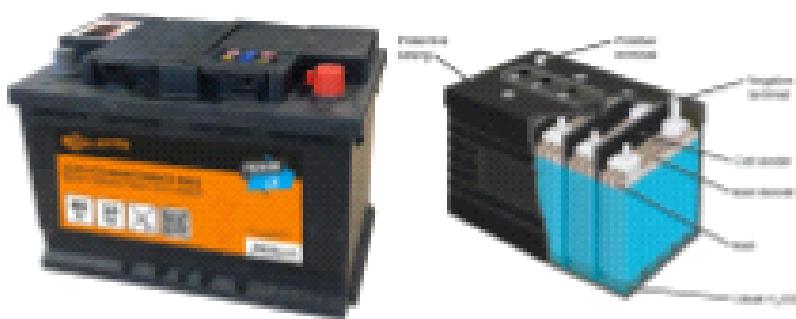


Figure 1 – Batterie au plomb d'une voiture (gauche) et schéma de constitution (droite)

### I.A. Quelques questions de culture générale

1. Quelle est la différence entre une pile et un accumulateur ? La batterie au plomb est-elle une pile ou un accumulateur ?
2. \*BONUS\* On dit plus haut que les batteries au plomb ne sont pas sensibles à l'effet mémoire : savez-vous ce qu'est l'effet mémoire ?
3. \*BONUS\* Si les batteries au plomb présentent des avantages, elles ont tout de même quelques inconvénients. Essayez d'en trouver au moins deux, de ce que vous savez ou avez pu entendre sur ces dispositifs.

### I.B. Fonctionnement de la batterie au plomb en mode générateur

Inspirée par les travaux du physicien allemand Wilhelm Josef Siemssen en 1854, la batterie au plomb telle qu'on la connaît fut conçue en 1859 par le français Gaston Planté. Constituée d'une plaque de dioxyde de plomb  $PbO_2$  reliée électriquement à une plaque de plomb  $Pb$ ,

en empant toutes deux dans un seul et même électrolyte (de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ ), la batterie au plomb est de conception très simple.

Les couples oxydo-réducteurs mis en jeu sont les suivants :

$PbO_2(s)/PbSO_4(s)$ , de potentiel standard  $E^\circ(PbO_2(s)/PbSO_4(s)) = 1,49 \text{ V ENH}$

et  $PbSO_4(s)/Pb(s)$  de potentiel standard  $E^\circ(PbSO_4(s)/Pb(s)) = -0,36 \text{ V ENH}$ .

On rappelle aussi que  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $F=96500 \text{ C}$  et on se placera pour les applications numériques à une température  $T = 298\text{K}$ .

4. Donner les demi-équations associées à chaque couple oxydo-réducteur mis en jeu. On notera qu'apparaît entre autres et en plus dans ces demi-équations l'espèce anionique  $SO_4^{2-}$  (aq), appelées ions sulfates.
5. Combustion a-t-elle lieu à la plaque de dioxyde de plomb ou à la plaque de plomb ?
6. Ecrire l'équation-bilan de la réaction lorsque la batterie débite du courant (dans les conditions standards).

D'ordinaire séparée par un pont salin ou une membrane, les deux électrodes partagent ici le même électrolyte, ce qui permet d'abaisser la résistance interne du dispositif.

7. Qu'est-ce qu'une électrode ? A quoi sert l'électrolyte dans une pile en général ?
8. Faire un schéma de la pile. Précisez qui est la cathode, qui est l'anode, la polarité de la pile, le sens de déplacement des électrons, ainsi que le sens de l'intensité.
9. Proposez ensuite un diagramme de pile.
10. Ecrivez la loi de Nernst pour les deux couples index engagés dans la batterie (expressions littérales). On rappelle que l'activité d'un solide valent 1, seules les concentrations des espèces en solutions intervenant dans les demi-équations (et toutes ces espèces) doivent figurer dans l'expression des potentiels des couples.
11. Donnez l'expression de la force électromotrice (f.e.m.), à partir des expressions des potentiels que vous avez établies à la question précédente, et donc en fonction des différentes espèces en solution.
12. Cette force électromotrice dépend-t-elle du pH de la solution électrolytique ? Si oui, comment évolue-t-elle avec le pH ? Vaut-il mieux avoir une concentration diluée ou concentrée en  $H_2SO_4$  pour maximiser la f.e.m. ?

Les batteries au plomb contiennent une solution d'acide sulfurique à 37% en poids, ce qui correspond à une concentration en acide sulfurique de  $[H_2SO_4]=4,83 \text{ mol/L}$ .

13. Calculez la f.e.m., en notant que  $[H_2SO_4]=\frac{1}{2}[H^+]-[SO_4^{2-}]$ .

Sur la figure 1 à gauche, on voit en fait que la tension de la batterie est de 12V, ce qui est nécessaire pour avoir la puissance nécessaire pour le système électrique d'une voiture. On voit également sur la figure 1 à droite que cette batterie est en fait l'assemblage de plusieurs cellules ( $PbO_2-H_2SO_4-Pb$ ) comme celles que l'on a étudiée jusqu'à présent.

14. A partir de la valeur de la f.e.m obtenue à la question précédente, combien de cellules doit-on mettre ensemble pour obtenir environ 12 V au final ? Comment peut-on expérimentalement ajuster la tension de l'ensemble à 12V exactement, à votre avis ? \* **BONUS** \* Doit-on relier ces cellules en dérivation ou en série ?
15. \* **BONUS++** \* La capacité de cette batterie (cf figure 1 à gauche) est de 65Ah. Le but est de savoir combien de plomb il faut au minimum dans cette batterie pour pouvoir délivrer le courant espéré.

Sachant que  $1\text{Ah} = 3600\text{C}$ , donner après conversion la charge  $Q$  en coulomb de cette batterie. Ensuite, en repartant de la demi-équation ayant lieu à l'électrode de plomb de la batterie en mode générateur, établir une relation entre la quantité d'électrons libérée  $n_e$  et la quantité de plomb consommé  $n_{\text{Pb}}$ .

On peut montrer que  $n_e = \frac{Q}{F}$  (loi de Faraday). Calculer à partir de cela  $n_{\text{Pb}}$ . Enfin, sachant que  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$ , calculer la masse minimale de plomb que doit avoir la batterie pour pouvoir fournir la charge indiquée par le fabricant. Commentez.

## II. Dosage de la solution d'acide sulfurique d'une batterie

Joe le garagiste souhaite remplacer l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  d'une vieille batterie qu'il est en train de reconditionner. Il a à disposition un bidon d'acide sulfurique mais dont il ne voit plus écrit la concentration dessus, car effacée de l'étiquette, et il ne sait plus si c'est adapté ou non pour sa batterie. Il fait donc appel à vous !

Tout d'abord, vous décidez de prélever 20 ml. du bidon et vous diluez par 10 cette solution. De cette solution diluée, vous en prenez  $V_a=10 \text{ ml}$ . que vous choisissez de titrer par pH-métrie avec une solution de soude  $\text{NaOH}$  à  $C_b=0,3 \text{ mol/L}$ . Le volume à l'équivalence se situe à  $V_e=8,2 \text{ ml}$ . On donne les  $\text{pK}_a$  des couples suivants :

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)=14$$

$$\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})=1,9$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})=0$$

16. L'acide sulfurique présente deux acidité dont la première est forte : qu'est-ce que cela veut dire ? Ecrire l'équation chimique associé entre l'acide sulfurique et l'eau (avant même tout dosage et spontanément). Etablir la relation entre la quantité de matière d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  initiale (avant toute réaction avec l'eau) et la quantité en anion hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$  qui se retrouve formé en solution.
17. La seconde acidité de l'acide sulfurique est en réalité celle que nous pouvons détecter, et en fait on dose les ions hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$  avec les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  de la soude. (Connaissant la quantité de  $\text{HSO}_4^-$ , on aura ensuite celle recherchée en acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ecrire l'équation de dosage entre  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{OH}^-$ .
18. On note  $\text{Ca}$  la concentration en hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Va}$  le volume de celle-ci à titrer,  $\text{Cb}$  la concentration en soude, et  $\text{Vb}$  le volume versé. Lorsque l'équivalence est atteinte, on note  $\text{Vb}=V_e$ . Etablir la relation liant  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cb}$ ,  $\text{Va}$  et  $V_e$ .
19. Calculer  $\text{Ca}$ . Remonter à la concentration en acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans votre solution diluée, puis dans le bidon.
20. Cette solution dans le bidon vous semble-t-elle adaptée en concentration pour l'utiliser comme constituant de la nouvelle batterie de Joe ? Justifiez en profondeur, potentiellement en vous appuyant sur les réponses ou informations données aux questions 11 à 14.
21. Joe s'avère très curieux mais ne dit rien à ce que vous avez fait. Expliquez lui en quelques lignes le principe d'un titrage, qui plus est pH-métrique, en vous appuyant notamment sur un schéma de votre dispositif expérimental. Tracez l'évolution du pH de la solution en fonction du volume  $\text{Vb}$  que vous aviez versé.
22. C'est alors que Joe met son doigt dans le bûcher au moment où vous venez d'atteindre l'équivalence ! Est-ce risqué à ce stade ? Pour s'en convaincre un peu plus, on calculera ensuite le pH de la solution à l'équivalence. Pour arriver à cela, il faudra que vous repartiez de l'expression de la constante de basicité  $K_b$  du couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ , associée à la réaction correspondante dont

vous écrivez l'équation bilan. Exprimer  $K_p$  en fonction de l'avancement de cette dernière, et poursuivez les calculs jusqu'à arriver à l'expression et la valeur du pH de la solution à l'équivalence.

### III. Un peu de chimie organique pour la route

En repartant du garage de Joe, vous n'avez pu vous empêcher de voir quelques traces d'hydrocarbures sur le sol. Vous le faites remarquer à Joe qui vous dit que son ouvrier a accidentellement renversé quelques gouttes de son carburant Extra-+ pour gros bolides et petites autos. Il vous montre le bidon où sont schématisées les molécules suivantes, en figure 2 :

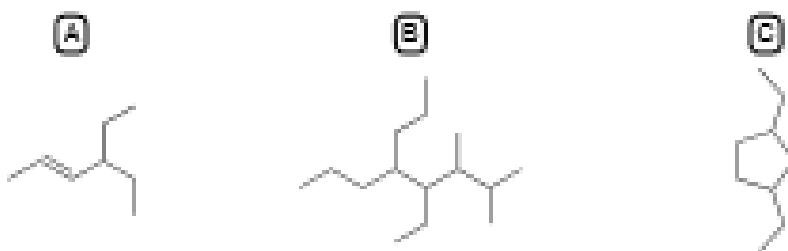


Figure 2 – Les molécules de l'Extra-+ de Joe

23. Nommer les molécules A, B et C qui constituent l'Extra-+ de Joe.
24. Joe vous dit à nouveau qu'il ne bitte rien à la chimie et à tous ces petits bâtons reliés entre eux. Dites lui comment se nomme ce type de représentation des molécules.
25. Basilie, pour lui faire comprendre un peu plus, dessinez lui la molécule B sous sa forme semi-développée, et la molécule A sous sa forme développée. Définissez-lui enfin ce qu'est un hydrocarbure.
26. \* SONDAGE : Vous dites plutôt "voiture" ou "auto" quand vous voulez parlez de ces cubes de tôles à 4 roues ?

du 16/5/21

1] of cours : pile = générateur électrochimique non rechargeable

2] accumulateur = générateur électrochimique rechargeable

3] L'effet mémoire révèle en la diminution de la quantité d'énergie qu'un accumulateur peut délivrer (et donc sa capacité), si ce dernier n'est pas complètement à la recharge complètement déchargé.

Les batteries Ni-Cd ou Ni-MH sont affectées par l'effet mémoire, tandis que les batteries au plomb ou Pb-ion Cr sont beaucoup moins.

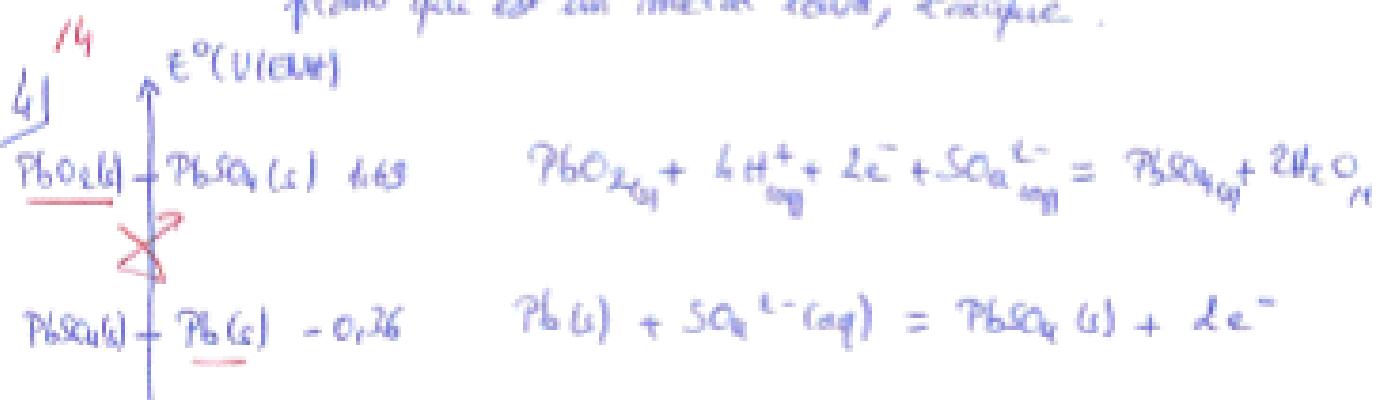
+ 4) Les batteries au plomb ou Pb-ion Cr sont souvent utilisées dans les batteries de nos téléphones ou fonctionnent pas longtemps dans le temps et il faut faire attention qu'elles soient vides avant de les recharger.)

3] Inconvénients des batteries au plomb :

→ Elles sont lourdes !

→ Leur durée de vie est assez limitée et elles perdent tout de même leur efficacité au cours du temps et dans les conditions nouvelles d'utilisation (si paix de batterie quand il fait froid, etc.)

+ 4) Elles peuvent fuir et il faut être précautionneux pour leur entretien/mégarage, puisqu'elles contiennent du plomb qui est un métal lourd, toxique.

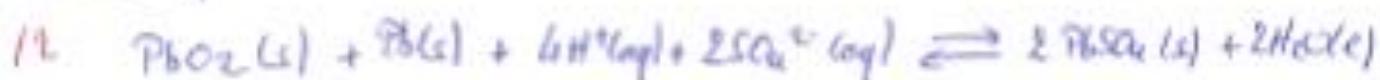


5) L'oxydation (perte d'électrons) a lieu à l'électrode de plomb, qui est l'anode (chargée + iii).

(2)

12 (cf "règle du gamma", l'oxydation le plus fort étant  $\text{PbO}_2$ , le réduction le plus fort  $\text{Pb}$ )

6) L'équation-bloc de la batterie est alors la suivante :



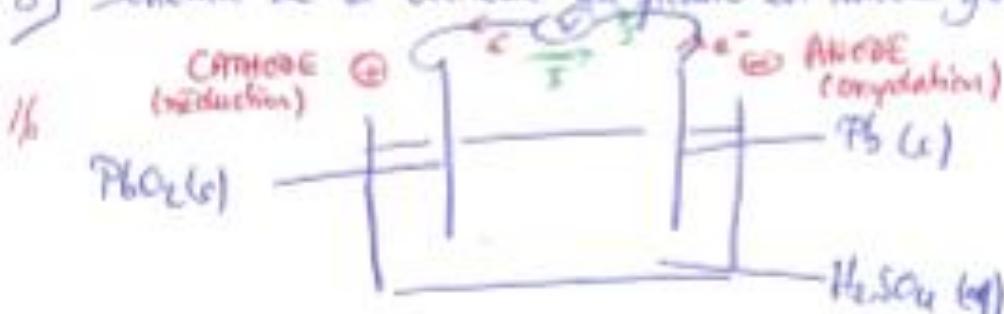
7) à cours

Une électrode est l'assassin d'un évolution électromotrice (électrode)

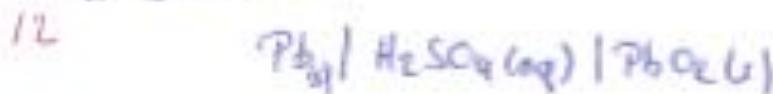
12 et d'un conducteur ionique (électrolyte).

L'électrolyte assure la conduction du courant en solution (par transport d'ions)

8) Schéma de la batterie au plomb en mode générateur :



9) Le diagramme de pile de la batterie au plomb pouvait être le suivant :



ou encore  $\text{Pb}(s) | \text{PbSO}_4(s), \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{PbO}_2(s)$  (acceptée)

10) La loi de Nernst pour les couples considérés donne : (3)

PbO<sub>2</sub> / PbSO<sub>4</sub> :

$$E(PbO_2/PbSO_4) = E^\circ(PbO_2/PbSO_4) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{1}{[H^+]^4 [SO_4^{2-}]}\right)$$

PbSO<sub>4</sub> / Pb :

$$E(PbSO_4/Pb) = E^\circ(PbSO_4/Pb) - \frac{RT}{2F} \ln([SO_4^{2-}])$$

11)  $f_{e.m.} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E(PbO_2/PbSO_4) - E(PbSO_4/Pb)$

$$f_{e.m.} = E^\circ(PbO_2/PbSO_4) - E^\circ(PbSO_4/Pb) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[H^+]^4 [SO_4^{2-}]^2}$$

12) La concentration en ions H<sup>+</sup> intervient dans l'expression de la force électromotrice, qui est donc dépendante du pH.

$$f_{e.m.} = E^\circ(PbO_2/PbSO_4) - E^\circ(PbSO_4/Pb) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[H^+]^4} + \frac{ERT^{6.12}}{SF} \cdot \text{pH}$$

Plus le milieu sera acide (et donc en [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]) et plus la f.e.m sera grande : il faut donc avoir une concentration élevée en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour augmenter la f.e.m.

13)  $f_{e.m.} = 1,63 + 0,36 - \frac{8,34 \times 298}{2F \cdot 36000} \ln \frac{1}{3,66^4 \times 4,83^2}$

14)  $f_{e.m.} = 2,21 \text{ V}$

15) Pour obtenir une batterie de 12V, il faut donc au moins 6 cellules branchées en série.

16) Or  $2 \times 2,21 = 4,42 \text{ V} > 12 \text{ V}$ , pour diminuer la tension, on peut soit diminuer la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, soit rajouter des éléments séparateurs qui l'absorbent.

15) La capacité de la batterie est de 65 Ah soit  
 $234\ 000 \text{ C} = Q$

(4)

+2 D'où l'équation d'oxydation :  $\text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbO}_2(s) + 2\text{e}^-$ ,

la quantité d'électrons libérée est  $n_e = 2 \times \text{m}_{\text{Pb}}$  avec  $\text{m}_{\text{Pb}}$  le nombre de moles de plomb consommées.

$$\text{Or } n_e = \frac{Q}{F} = \frac{234\ 000}{96\ 500} = 2,42 \text{ mol}$$

$$\text{D'où } \text{m}_{\text{Pb}} = \frac{2,42}{2} = 1,21 \text{ mol}$$

Le nombre molaire de plomb que doit avoir la batterie pour délivrer une telle capacité est  $\text{m}_{\text{Pb}} = \text{m}_{\text{Pb}} \times \text{M}_{\text{Pb}} = 1,21 \times 207,2 = \underline{\underline{254 \text{ g}}}$

Comme au poids de l'électrolyte et des plaques de  $\text{PbO}_2$ , on voit pourquoi les batteries de voiture sont lourdes cf Q. 3 !

16) qf cours: Un acide fort est un acide qui se dissout totalement dans l'eau :



On aura donc  $\text{m}_{\text{HSO}_4^- \text{ initial}} = \text{m}_{\text{HSO}_4^-}$



$t=0$	$\text{CaVa}$	$\text{CbVb}$	$\text{O}$	$\text{CaO}$
$t < t_{\text{eq}}$	$\text{CaVa} - \text{CbVb}$	$\text{O}$	$\text{CbVb}$	$\text{---}$
$t_{\text{eq}}$	$\text{O}$	$\text{O}$	$\text{CbVe}$	$\text{---}$

À l'équivalence :  $\text{CaVa} - \text{CbVe} = \text{O} \Rightarrow \boxed{\text{Ca} = \frac{\text{CbVe}}{\text{Va}}}$

19) D'où  $C_a = \frac{0,3 \times 8,6 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  (5)

Parce que l'on a dilué 10 fois la solution, la concentration en acide hydrogénocarbonate dans le bidon est de  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

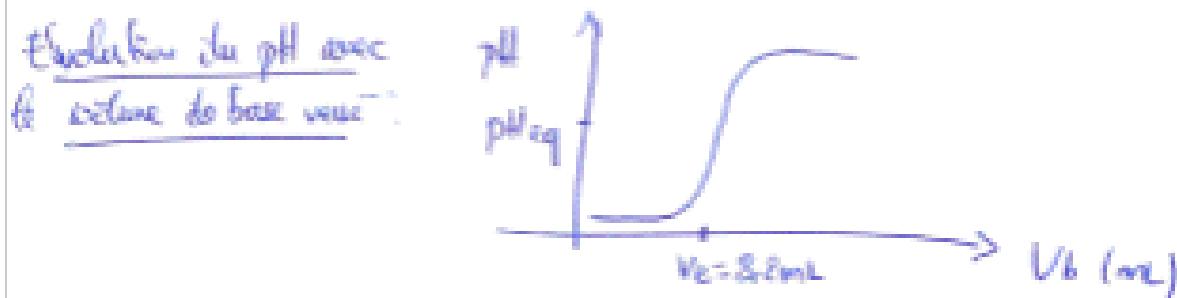
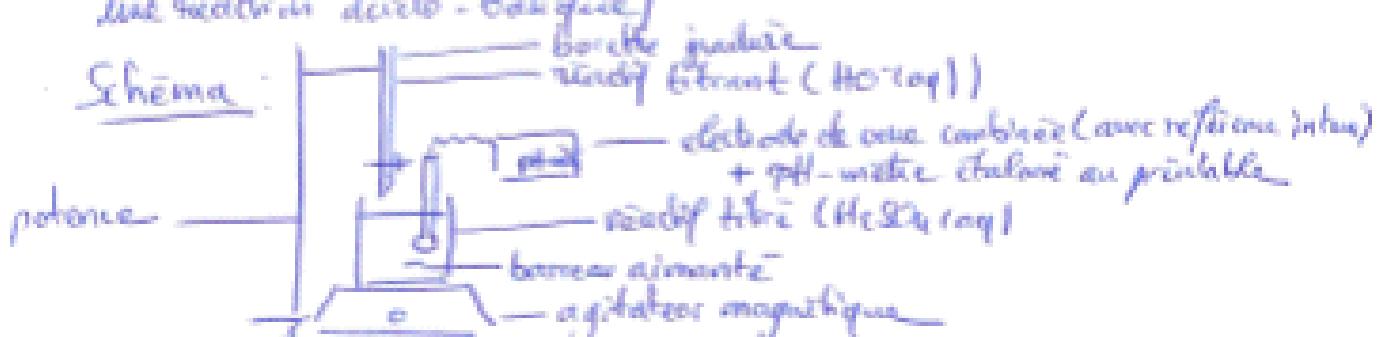
20) Cette concentration étant égale à celle en acide sulfurique de Q16,  
 $[H_2SO_4]_{\text{bidon}} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

20) Cette solution est donc bien moins concentrée qu'elle qui il faut pour une batterie normale.

La réaction de fer qui aurait la batteries de zinc, on trouve  
 R qu'elle serait abaissée à 1,66 V, ce qui ne suffit pas suffisant  
 os pour obtenir les 12V voulus au final.

La solution n'est donc pas adaptée.

21) qd cours : Titrage = dosage destiné d'une espèce chimique  
 M par réaction chimique qui la consomme, et que l'on peut suivre  
 par l'évolution d'une grande propriété chimique (ici le pH pour  
 une réaction acide-basique)



$\text{H}_2\text{SO}_4$  étant un acide fort se dissociant totalement en  $\text{HSO}_4^-$ , (6) on n'attend qu'un seul saut de pH.

22] À l'équivalence, il n'y a plus que des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution avec de l'eau, ce qui se répercute à fuon danger.

15 Calculer le pH à l'équivalence.

Soit la réaction



$$K_b = \frac{k_e}{k_a} = \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 7,7 \cdot 10^{-1} = 10^{-12,1}$$



$$K_b = \frac{\alpha^2}{ch_{\text{H}_2\text{O}} - \alpha}. \quad \text{On considère } \alpha \ll ch_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{de sorte que } K_b \sim \frac{\alpha^2}{ch_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ soit } \alpha = \sqrt{K_b \cdot ch_{\text{H}_2\text{O}}} \\ = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \\ = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Or } [\text{OH}^-] = \frac{k_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{Et donc } \text{pH}_{\text{éq}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,3 \cdot 10^{-7}) = 6,6.$$

La solution est neutre (si on passe par le diagramme partiel)

Q 22 bis: Puisque  $\text{pH}_\text{aq} = 6,6$ , il est possible pour ce désoxyde d'obtenir les indicateurs colorés suivants:

12

→ Bleu de bromothymol (zone de rouge entre  $\text{pH}=6-7,6$ )

→ Rouge de phénol (zone de rouge pour  $6,6 < \text{pH} < 8$ )

23] A : 4 - Ethylhex-2-ène

16 B : ~~(4,5-diethyl-2,3-dimethyl-5-oxo)octane~~  
~~5-Ethyl-(6,7-dimethyl-4-oxo)octane~~

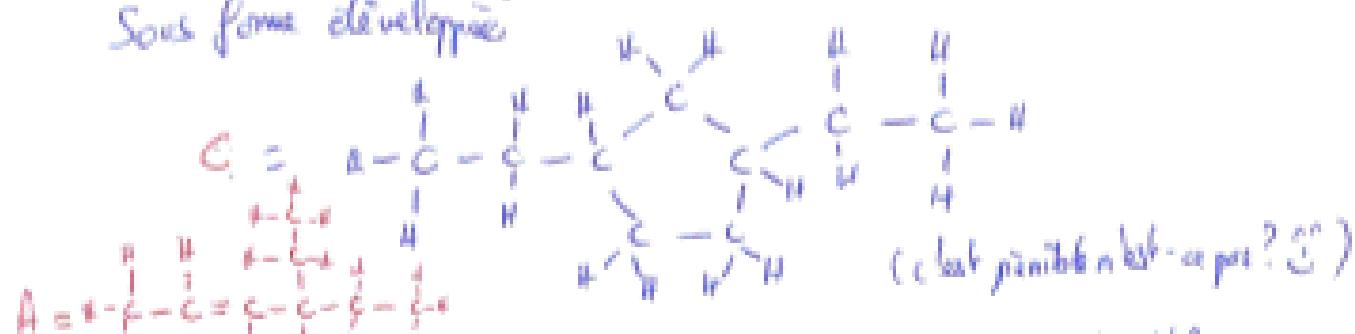
C : (1,3)-diethylcyclopentane

24) Ce type de représentation adoptée en figure 2 recouvre de la représentation topologique (formule topologique)

25) Sous forme semi-développée :

16 B =  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$

Sous forme développée



Un hydrocarbure est une molécule contenant exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Et moi j'aime bien dire auto, ça a un côté rétro S.

**Devoir maison de chimie n°2 :  
Diffusion scientifique et esprit critique**

*A rendre le 23/02/2023*

**Exercice 1 : La pile Volta**

*À Dans cet exercice, j'attends de vous des réponses complètes, précises et détaillées scientifiquement, faisant appel aux notions de cours que vous avez acquises autour des réactions d'oxydoréduction. Les questions ne sont en effet pas du tout compliquées en soi, par contre les notions scientifiques qui se cachent réellement derrière peuvent l'être !*

La toute première pile de l'humanité, la pile Volta, fut inventée par le physicien-chimiste du même nom en 1799, à la suite d'une controverse qu'il a eu avec Galvani autour de ses expériences sur "l'électricité animale", où Galvani observaient les contractions musculaires de grenouilles aux contact de métaux différents. L'invention de cette pile mit fin à cette controverse, avec la victoire du camp de Volta et de "l'électricité métallique".

La pile Volta est alors constituée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc, séparés par des lamelles de carton ou de tissus imbibés de saumure (solution de sel NaCl).

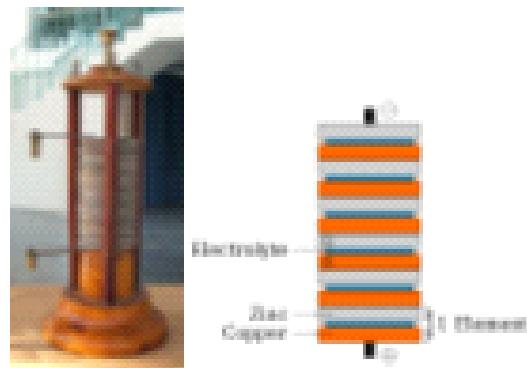


Figure 1 – Photo d'une pile Volta et schéma de sa constitution (Wikipedia)

Nous allons nous intéresser à deux articles internet autour de la pile Volta :

Le premier provient de Wikipedia français :

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile\\_Volta%C3%A9lique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_Volta%C3%A9lique)

Le second provient de Wikipedia anglais :

[https://en.wikipedia.org/wiki/Voltaic\\_pile](https://en.wikipedia.org/wiki/Voltaic_pile)

1. Lisez ces deux articles ; dressez les principales analogies et différences notables que vous faites entre ces deux articles, sur la forme et le fond. Vous pouvez vous aider d'un tableau. Une réponse concise est attendue (10 lignes max).

## I. Wikipedia français

Intéressons-nous d'abord à la version française et le paragraphe "Principe de Fonctionnement" où il est écrit les phrases suivantes :

**Principe de fonctionnement** | modifier | modifier le code

Au niveau électrolytique, l'électrolyse d'un atome de zinc, dans la réaction  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ , produit deux électrons qui vont faire tourner le circuit électrique, pour alimenter le disque en cuivre. Ces électrons sont alors renommés sous le nom de charge électrostatique, que l'on nomme **électricité** en cette autre réaction de réduction de sa présence, dans la réaction  $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ . On constate alors que le disque en cuivre fait faire à cette consommation qu'il y a production de **hydrogène**.

L'empileage des plusieurs réactions de cette manière va créer évidemment un certain niveau de tension au pôle positif<sup>2</sup>.

Le mélange des réactions permet d'obtenir une **tension électrique** plus élevée, proportionnellement au nombre de réactions et donc au niveau d'énergie électrique plus importante<sup>3</sup>.

2. Par une première lecture de ce passage, quelle(s) critique(s) scientifique(s) (positives et/ou négatives) pourrait-on faire sur la forme, puis sur le fond de ce qui est avancé ?
3. Il est dit dans cet article que la réaction de réduction se produisant est la suivante :



Cela vous semble-t-il correct ? Si oui, justifiez. Si non, justifiez.

J'attends de vous une réponse argumentée et scientifique, s'appuyant sur ce que vous savez de l'oxydo-réduction. Si vous faites appel à des données ou des sources extérieures (par exemple des potentiels standards d'oxydoréduction), merci de citer vos sources.

4. De ce que vous avez pu lire ou ce que vous savez, quelles problèmes pouvait avoir la pile Volta ?
5. Que feriez-vous pour améliorer l'article français de Wikipedia si vous en aviez l'opportunité, et si vous jugiez bon de l'améliorer bien entendu ?

## II. Wikipedia anglais

Intéressons-nous maintenant à la version anglaise, dont voici un extrait, le paragraphe "**Electromotive force**" :

### Electromotrice (EM)

Le principe de la pile est exprimé en termes de la **force électromotrice**, ou **EM**, dans le cas de la pile Volta. Volta's theory of **contact tension** considered that the cell, which drives the electric current through a circuit containing a closed cell, consists of the contact tensions (or EMFs) models. Volta did not consider the electrolyte, which was typically **brine** in his experiments, to be significant; however, chemists soon realized that water in the electrolyte was involved in the pile's chemical reactions, and led to the oxidation of **hydrogen** gas from the copper or zinc electrodes.<sup>[2][3][4][5]</sup>

The modern, atomic understanding of a cell with zinc and copper electrodes separated by an electrolyte is the following: When the cell is producing an electrical current through an external circuit, the copper zinc at the surface of the zinc electrode is oxidized and dissolved into the electrolyte as **positively charged ions** ( $Zn^{2+}$ ), leaving 2 negatively charged **electrons** ( $e^-$ ) behind in the metal.



This reaction is called **oxidation**. While zinc is entering the electrolyte, two positively charged **hydrogen** ions ( $H^+$ ) from the electrolyte accept two electrons at the copper cathode surface, become reduced and form an uncharged hydrogen molecule ( $H_2$ ):



This reaction is called **reduction**. The electrons used here from the copper to form the molecule of hydrogen are made up by an external wire or circuit that connects the zinc and the zinc. The hydrogen molecule formed on the surface of the copper is the reduction reaction ultimately turns into an hydrogen gas. One will observe that the global electro-chemical reaction does not immediately involve the electrochemical couple  $Cu^{2+}/Cu$  (lithium salt) corresponding to the copper electrode. This copper must first thus only serve here as a "chemically inert" mobile metal conductor for the transport of electrons in the circuit and does not chemically participate in the reaction in the aqueous phase. Copper does not act as a catalyst for the hydrogen evolution reaction, which otherwise would occur equally well directly at the zinc electrode without current flow through the external circuit. The copper electrode must be replaced in the system by any sufficiently insoluble and catalytically active metal conductor ( $Pt$ , titanium steel, graphite, ...). The global reaction can be written as follows:

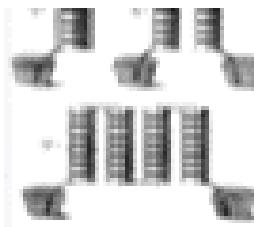


This is usually obtained by means of the electro-chemical chain notation:



in which a vertical bar each time represents an interface. The double-barred bar represents the interface corresponding to the electrolyte insulating the porous carbonoid salt.

When immersed in brine (from the pile, each cell), consisting of chloroate-copper, generates 0.76 V with a iron-spectrograph. The voltage from the cells in the pile add, so that six cells in the diagram above generate 4.56 V of electromotive force.



Drawing of the voltaic pile in different configurations from the notes and from [Wikipedia](#) date to Joseph Banks.

La réaction de réduction n'est cette fois pas la même et Wikipedia anglais indique :



6. Cette réaction de réduction peut-elle se produire thermodynamiquement, en parallèle de la réaction d'oxydation du zinc, dans les conditions standards ?
7. Des deux explications française ou anglaise, laquelle retiendriez-vous comme exacte ?
8. On rappelle que la pile Volta n'est faite que de disques de cuivre, de zinc et de tissu ou carton imbibée d'eau salée. D'où proviennent alors les ions  $H^+$  ? Cela vous semble-t-il suffisant pour le fonctionnement de la pile et donc cohérent ? Justifiez.
9. Le cuivre n'intervient pas dans l'équation de la pile selon Wikipedia : pourquoi ? A quoi sert le cuivre alors ?
10. La force électromotrice est indiquée comme étant de 0,76 V : d'où vient cette valeur ? (recalcullez là) Est-ce toujours le cas, quelque soit les conditions ? Justifiez.

## III. A propos du monde de la publication scientifique

Fais aux réserves que j'ai développées à la lecture de ces articles et que vous avez désormais dû saisir, j'ai poussé un peu plus les recherches d'un point de vue scientifique et suis tombé sur cet article scientifique que je vous inviterais bien à télécharger ici,

*J. Chem. Educ.* 2021, 98, 2927–2936

<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00016>

...mais à 40\$ les 4th d'accès, je vous interdis de le faire !

11. Pourquoi ne pouvez-vous pas lire cet article scientifique gratuitement ? Pour répondre à cette question, je vous invite fortement à regarder cette courte vidéo Youtube très instructive sur le monde de la publication scientifique : "Prise de Savoir ? #Dataguerre 63".

[https://www.youtube.com/watch?v=WnaqoP-c0ZE&nb\\_channel=DataGueule](https://www.youtube.com/watch?v=WnaqoP-c0ZE&nb_channel=DataGueule)



12. Quels sont d'après cette vidéo les dangers de privatiser ainsi les recherches internationales publiques, pour le simple profit de multinationales peu scrupuleuses ni éthiquement responsables ?
13. Toujours d'après cette vidéo, quelle(s) alternative(s) avons nous trouvé(e)s en tant que chercheurs pour contourner ce système biaisé (et de mon opinion personnelle malaisé) de diffusion scientifique par des maisons d'édition privées ? Comment se nomme le site "pirate" pourtant extrêmement utile à la diffusion scientifique universelle et à l'échelle mondiale ?  
On notera que ce site "pirate" est bloqué par les fournisseurs internet classiques français (Orange, SFR, Free et Bouygues Telecom) à tous leurs clients depuis le 7 mars 2019 sur décision du tribunal de grande instance de Paris... donc ne soyez pas surpris si vous tentez d'y accéder depuis chez vous et que vous n'y parvenez pas directement.
14. D'après la vidéo, il existait le "droit de recopie" jusqu'en 1908 en France : qu'est-ce ? Qu'en est-il aujourd'hui ?

#### IV. Article scientifique

Revenons à nos moutons et à la pile Volta. L'article dont je vous parle est mis à votre disposition sur le portail des études de l'ENS, à la rubrique du cours de Chimie en CPES. Vous pouvez le lire si vous êtes curieux (et notamment la page n°2952) et pour voir à quoi ressemble un article scientifique, destiné pour ce dernier à un public d'enseignant (et non de chercheurs stricto sensu), mais ce n'est pas une obligation/nécessité et vous pourrez amplement vous contenter des extraits reportés ci-dessous.

Voici tout d'abord l'*abstract*, qui est le résumé de l'article :

# CHEMICAL EDUCATION

Journal of Chemical Education

About

## The Role of Oxygen in the Voltaic Pile

Thomas B. Clark, Matthew W. Glencross, and Jeffrey S. Dick\*



The Volta J. Chem. Educ. 2020, 98, 1921–1930



Check for updates

ACCESS |

View Article Online

Article Information



**ABSTRACT:** Over 200 years ago, Alessandro Volta published his observations of a steady voltage when a pair of zinc/copper rods contained two carbonized buttons made from charcoal/mica. This observation initiated a century of argument as to the origin of voltaic electricity. Content is planned, and analyzed, potential advances, such as the first demonstration of water electrocatalysis by William Nicholson and Anthony Carlisle within a few months of Volta's announcement. A deep dive into the literature demonstrates that the criticism at the time was disadvantageous to their quest for a detailed understanding of the pile. For instance, the idea of self-discharge into charged ions and the discharge of the battery did not come to light until nearly an entire century after the pile made its first debut. A thorough survey of the literature also indicates that original piles, which were composed of either zinc or copper at the cathode and zinc at the anode, operated by the dissolution of zinc at the anode and the reduction of some species at the cathode. A cathodic reaction commonly implicated in the hydrogen evolution reaction (HER). Here, we demonstrate that the copper reduction reaction (CORR) contributes to the cathode half-reaction from pH 0 to 14, suggesting that the true mechanism of the voltaic pile depends on the initial potential set by the HER/CORR and zinc dissolution. While the main intent of this article is to implant dissolved oxygen, we end the article with suggestions for experimental modifications to promote hands-on learning.

**INTRODUCTION:** Electrochemistry Phenomena/Galvanic Cells/Potentiels: Hands-On Learning/Macroparticles, Laboratory Instruction, Mercury/Platinum, High School/University Chemistry, First-Year Undergraduate/General

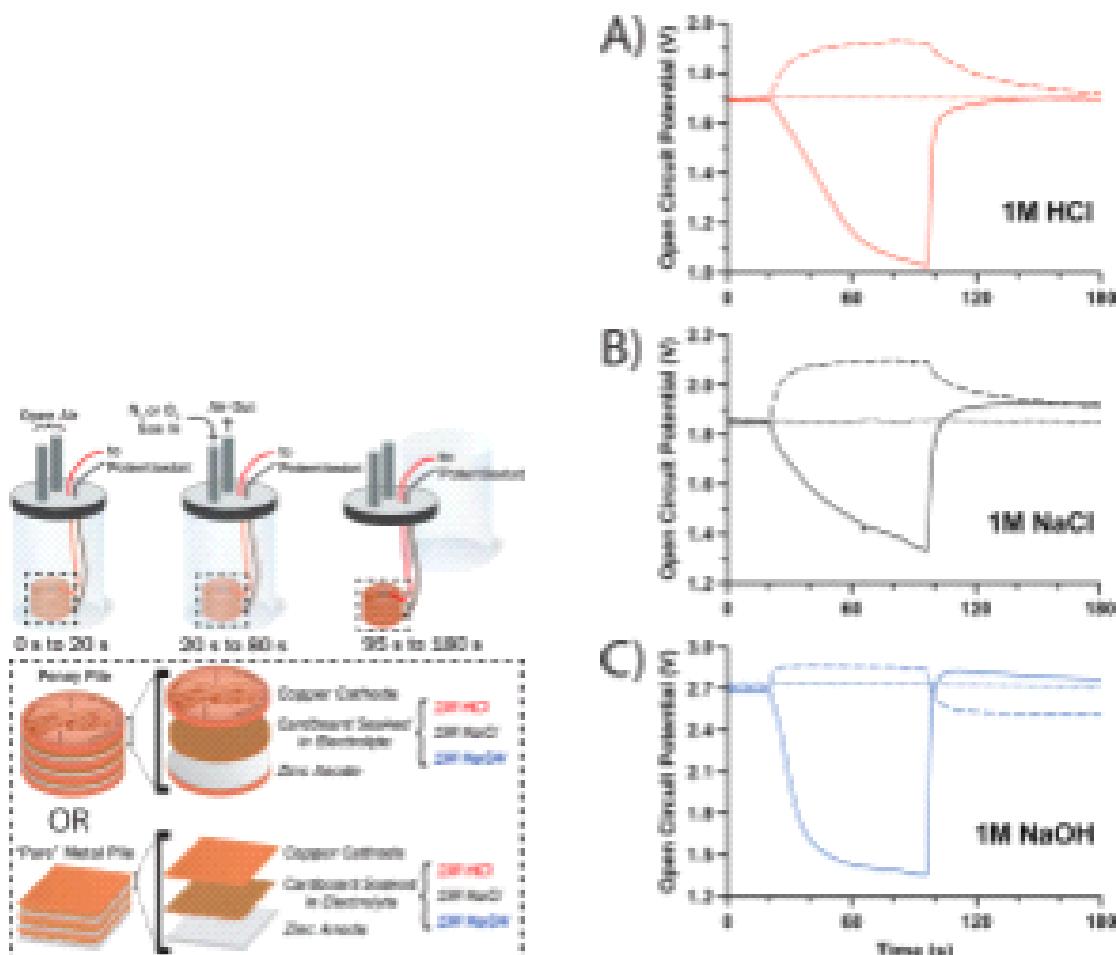
15. D'après l'abstract et particulièrement la figure dans ce dernier, exprimez avec vos propres mots le principe de l'expérience qu'ont menée les auteurs.
16. De ce que vous avez pu comprendre de cet abstract, essayez de résumer en une phrase le résultat principal des études reportées ici par les auteurs sur la pile Volta.  
(Si vous ne comprenez vraiment pas l'anglais, essayer d'utiliser un traducteur comme DeepL ou sinon google en copiant/collant les bouts de l'article du portail des études).

La vraie expérience décrite n'utilise pas une bougie (juste suggérée aux enseignants dont les moyens financiers d'acquisition de matériels manquent dans leur établissement), mais permet d'extraire directement l'air du milieu environnant de la pile. Les auteurs ont alors mesuré la tension à vide de la pile (disons la force électromotrice pour simplifier) pour une pile Volta soumise à différentes conditions, cf figure 2 ci-après :

- en présence de dioxygène uniquement (traits discontinus de la figure 2), en présence de dihydrogène uniquement (traits continus) ou à l'air libre (points) ;
- pour ces trois conditions, avec des électrolytes différents imbibant le tissu/carton entre plaques de cuivre et de zinc : soit de l'acide chlorhydrique HCl, soit du sel NaCl comme dans l'expérience originale, soit de la soude NaOH.

Nous reportons les résultats de cette expérience à la figure 2 de la page qui suit et sur laquelle porte les questions suivantes.

17. Dans les trois cas d'électrolyte, qu'observe-t-on lorsqu'il y a une saturation en dioxygène dans le milieu ? Et lorsqu'on prend le milieu de dihydrogène ? Quelle(s) conclusion(s) peut-on en tirer ?
18. On donne les potentiels standards suivants :  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}/\text{ENH}$  et  $E^\circ(O_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}/\text{ENH}$ . Ecrire pour ces deux couples la demi-équation de réduction associée. Ces demi-équations représentent ce qui est qualifié dans l'abstract de l'article d'"oxygen reduction reaction" (ORR). Dans quel cas a-t-on l'une, et dans quel autre cas a-t-on plutôt l'autre ?



**Figure 2 – GAINCHE : Scheme 1. Method for Oxygen Removal or Addition Experiments with Construction of Penny and "Pure" Metal Voltai...  
DHONITH : Open circuit potential vs time plots for assembled voltaic penny piles using three different electrolytes: (A) 1 M HCl (red), (B) 1 M NaCl (black), and (C) 1 M NaOH (blue), under Scheme 1 conditions. At 20 s, nitrogen (solid) or oxygen (dashed) began to be added to the vessel containing the voltaic pile, and at 95 s, the pile was removed from the vessel and exposed to ambient oxygen. An additional trace was collected when leaving the pile in open air for the entire 180 s (dotted).**

19. Pourquoi les auteurs ont-il fait varier la nature de l'électrolyte ? Pourquoi ce choix d'écumylise particulièrement ? Que cherchaient-ils à démontrer ? Quelles conclusions peut-on tirer des résultats de la figure 2 ?
20. La réaction d'oxydation des pentions est qualifiée d' "hydrogen evolution reaction" (HER) dans l'abstract. Écrivez la demi-équation redox associée. Cette réaction se produit-elle tout de même du coup ?
21. Écrivez la ou les réactions possibles de la pile.
22. Proposez un ou des diagrammes de pile.
23. Dressez un petit bilan (15 lignes max), en effectuant vos propres recherches et réflexion et en vous appuyant sur toutes les questions précédentes, quant à la place des sciences dans nos sociétés, les supports actuels à disposition pour sa diffusion, et son accessibilité à tous.

## Exercice 2 : Vers la pile Leclanché et les piles modernes

Les piles actuelles sont bien sûr plus évoluées et sophistiquées que la pile Volta. La pile Leclanché, créée en 1866, est ainsi à la base de la plupart de nos piles actuelles, notamment les piles salines.

24. En effectuant vos propres recherches (citez vos sources et soyez critiques dessus, vous n'avez plus d'excuses !), décrivez la constitution de cette pile. Proposez une demi-équation d'oxydation et une demi-équation de réduction opérant dans cette pile. Proposez l'équation de la pile qui en découlerait.

Encore aujourd'hui, l'émission "C'est pas Sorcier" reste une valeur extrêmement sûre en ce qui concerne la diffusion des savoirs scientifiques. Pédagogique, extrêmement bien construite, juste et pertinente scientifiquement, l'émission de Fred et Jamy a bercé pendant plus de vingt ans un nombre incalculable de scientifiques en herbe dont vous faites peut-être partie.

Pour finir ce devoir, je vous invite donc à regarder cette vidéo de C'est pas Sorcier :

C'est pas Sorcier, Piles et batteries : les sorciers se mettent au courant

[https://www.youtube.com/watch?v=mI103IR2le0&ab\\_channel=C%27estpasnocier](https://www.youtube.com/watch?v=mI103IR2le0&ab_channel=C%27estpasnocier)



En vous appuyant sur cette vidéo (et pas forcément que, mais citez vos sources), répondez aux questions suivantes :

25. Quelle est la "recette" de fabrication d'une pile cylindrique selon Fred ? Faites un schéma à la Jamy.
26. Quelle est la différence entre une pile saline et une pile alcaline ? Dans quel cas utilise-t-on l'une ou l'autre ?

27. Quels sont les avantages et inconvénients des accumulateurs lithium-ions ? Et celles des accumulateurs au Nickel-Cadmium ? (question dépassant un peu ce qui est dit dans la vidéo)
28. Pourquoi existe-t-il des piles de différentes tensions ?
29. Pourquoi existe-t-il des piles de différentes tailles ? (pile LR03 ou LR6 par exemple)
30. Pourquoi les piles ont-elles une date limite d'utilisation ?
31. Comment recycle-t-on les piles ?
32. Parmi toutes les piles recyclées, combien sont en fait encore neuves ?

## DH de l'oxydation de l'eau

1) Article britannique français et brit. pris en anglais :

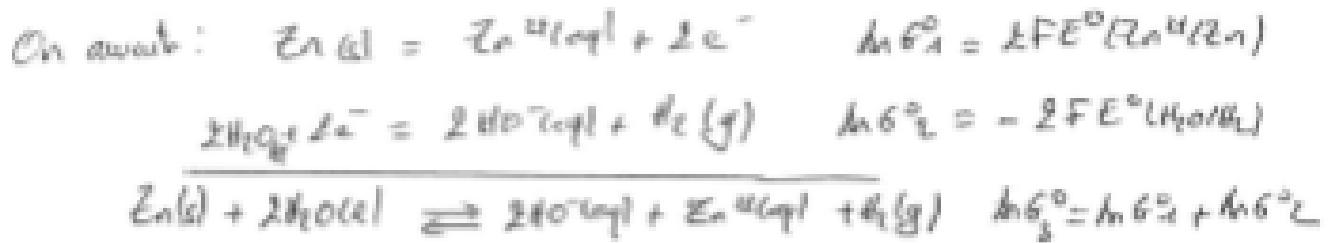
- article anglais moins就是因为 (D) esthétique, (C) détaillé de rigueur scientifiquement. Côté technique moins détaillé.
- article anglais moins reformé (il réfère à la note 7)
- les schémas de l'article français sont ceux de l'article anglais.
- Des différences de fond dans l'approche scientifique (réduction et la cathode +, pas d'équation bilan ou de définition du pôle dans l'article français)
- article français mentionne (C) concis (paragraphe détaillé de quelques phrases) que certains de ces différences de la version anglaise, qui est supérieure sur tout le reste).

2) Version française : → trop succinct et peu rigoureux scientifiquement :  
pas de schéma d'anode, de cathode, pas d'équation de la pile, pas de diagramme de pile, pas de notion de flux, pas d'échelle propre dans les deux équations, utilisation d'une flèche simple plutôt que du = dans les dernières.

3)  $\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^- + \text{H}_2^+$

→ état physique des espèces non précisés  
→ orientation de la flèche simple plutôt que le =.  
→ Dans les conditions standard, l'eau ne fait pas réagir avec le gaz d' $E^\circ$ :





Et donc  $\Delta E^\circ_3 = ZF (\mathcal{E}^\circ(\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}) - \mathcal{E}^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2))$

$$= 2 \cdot 96500, (-0,76 - (-0,72))$$

$$= 11580 \text{ J/mol}$$

$\Delta E^\circ_3 > 0$ , la réaction n'est pas spontanée thermodynamiquement.  
La réaction ne déroule pas avec succès, le pôle ne délivre pas suffisamment d'énergie !

#### 4) Problèmes de la pile voltaïque :

- les facteurs inhibant la réaction se multiplient  $\Rightarrow$  plus de courant.
- résistance
- fuites courant (forte résistance interne)

Sous ces conditions particulières, régions acidophiles à côté d'electrodes et zones alcalines au voisinage des électrodes.

#### • dangers de la pile :

- 1. Dangereux de dépasser l'électrochimie
  - a) Risques physiques
  - b) Réaction explosive
- 2. Fonctionnement de la pile
  - a) Résistances aux électrodes
  - b) Tension électromotrice
  - c) Défaillances de la pile.
- 3. Du fait de la pile voltaïque : surchauffe

6)  $E^\circ(H^+/H_2) > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ : il est plus facile qu'à la cathode  
se produise donc la réaction  $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_2(g)$



7) On vérifie l'application de l'équation de Nernst par antécédent.

Il y a un pH = 7, ce qui est une très forte concentration ( $10^{-7} \text{ mol/l}$ ).  
Or, pour un pH = 7, on devrait avoir le fonctionnement de la pile tel que ci-dessous.

8)  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$  Vont : d'après le graphique, le cuivre est moins réducteur que le zinc et n'intervient pas dans la réaction de la pile.  
 $E^\circ(\text{VSEV})$  Le cuivre est alors la cathode (mettez), devant la fine cathode des électrons au bout du circuit et de la fin de réduction des protons  $H^+$ .

$$10) f_{\text{VSEV}} = E^\circ(\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}) = E^\circ(H_2) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$$

$$= E^\circ(\text{H}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot e^0}{P^\circ \cdot (0,01)^2} \right) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{e^0}{P^\circ \cdot (0,01)^2} \right)$$

$$= E^\circ(\text{H}_2) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot (0,01)^2}{P^\circ \cdot [H^+]^2} \cdot e^0 \right)$$

Dans les conditions standard,  $f_{\text{VSEV}} = E^\circ(\text{H}_2) + E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0 - (-0,26)$

$$\Leftrightarrow f_{\text{VSEV}} = 0,26 \text{ V}$$

Si l'on n'est pas dans les conditions standards, on remarque que la valeur de la force voulue d'oxydation va être nettement dépendante du pH de la solution.

1d) Les grands musées et bibliothèques scientifiques éloquent le rôle joué avec connaissances scientifiques au sujet de la place des droits sur les œuvres d'art de leurs collections scientifiques.

Elles ont aussi engagé un effet d'effet de 2,6 milliards d'euros, avec 34% de moye annuel en 2014.

Les œuvres s'appuient sur le fait du travail des chercheurs, à 90% financé par la recherche publique, pour le rendre à prix d'or à des musées chercheurs (en 2014, les œuvres furent achetées 105 millions d'euros par l'Institut national des grandes œuvres, comme le Louvre, Grange...). C'est une véritable privatisation de la recherche, financée par la publique !

## 1e) Dangers de la privatisation des recherches.

- Empêche l'accès aux domaines connexes, en privatisant des projets tels que l'art (47% par an de revenus de la recherche en 2014), en accroissant les budgets d'acquisition des œuvres qui devient un peu chercher. Cela représente un réel danger pour nos sociétés, qui ignorent ce qu'elles ont perdu en connaissances et les empêchent de rebondir et rebâtir des effets scientifiques ou culturels majeurs. (Ex: cas de la ville de Toulouse où il a été nécessaire de vendre toutes les œuvres acquises gratuitement par la recherche).
- Cela fait la source de travail des chercheurs, qui ont de plus en plus de difficultés à être au cœur du travail de leurs collègues.

→ Impact de la carrière des chercheurs de leur recherche, qui sont dans le cercle du facteur d'impact (cette vitesse), complétant deuxièmement de leur recherche à l'vitesse cette œuvre (peut aider et faire...).

→ Favorise une économie sans élévation au rapport: les auteurs auraient gratuitement leur travail aux institutions, qui les font naître par d'autres chercheurs gratuitement, avec de la publique, de l'organiser les droits d'auteurs et rendre ce travail à prix d'or avec moins de chercheurs ! Business model parfait, mais une privatisation folle des biens de la recherche publique.

### 3) Alternatives aux brevets maison d'édition :

→ Open édition sous impulsion gouvernementale (cf pays bas, Allemagne, France) → les maisons d'édition le peuvent car la licence par article à mettre en open access !! Du moins si quel...

→ SciHub, site fondé par Hernandez Ebatyan, qui favorise la diffusion scientifique librement et universellement.

(4) Le droit de recopier était un copyright ou droit d'auteur ou ce qui concerne les œuvres scientifiques et de connaissances en général, établi et appliqué jusqu'en 1908 : chaque personne ayant écrit un article, la traduire, la modifier ou contribuer à la circulation des connaissances à condition de faire face aux droits d'auteur.

(5) Les auteurs ont reconstruit une pile Volta et ont mesuré la tension à ses bornes en filtre et en absence d'oxygène (et en perçant le système avec un gaz inerte, soit au dihydrogène avec une longue influence dans le même but que la pile).

(6) Les auteurs ont montré que le dioxygène de l'air avait un rôle prédominant dans la pile de Volta, et que sa réduction intervenait à la cathode de cause de la pile en parallèle de la réduction des ions  $H^+$  (la forme à côté de la pile indique que l'on appelle le dioxygène du milieu). Les auteurs distinguent lorsque l'on appelle le dioxygène du milieu).

17) Une pile Volta est mise dans un récipient étanche et la tension à ses bornes est mesurée :

- elle diminue lorsque le dioxygène de l'air est absorbé par réaction.
- elle augmente lorsque du dioxygène est ajouté dans le récipient.
- cette constante lorsque le récipient est fermé aussi.

Le dioxygène intervient dans dans la réaction de réduction (à la cathode) de la pile, et d'une manière très importante (BB : C'est en accord avec Faradé, appliqué sur les tensions à repos)



19) Depuis présent, la réaction cathodique conduite n'est pas celle ci-dessus mais plutôt la réduction des protons  $H^+$  (cf article anglais de Wikipédia), avec le mécanisme qui s'explique, il n'y a pas quantité de  $H^+$  dans le milieu et donc que cela se déroule pas uniquement pourquoi la pile délivre tout de même une tension. Les auteurs ont utilisé 3 électrolytes différents pour isoler la tension entre les plaques de cuivre et de zinc de la pile Volta.

pt 1.1 → tout d'abord de l'acide chlorhydrique  $HCl$ , pour assurer une forte concentration de  $H^+$  dans le milieu. La tension mesurée à cette est de 1,7 V. Cette tension reste stable à la présence du dioxygène, donc la réduction des protons  $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$  n'est pas la seule réaction. Elles se déroulent si possible sur toute de la pile.

pt 1.2 → En milieu basique → en prenant dans le milieu de protons  $H^+$ , on observe tout de même un courant de courant à une tension à pile de 2,7 V. Donc la réduction du dioxygène est de 18. est la réaction prépondérante opérant à la cathode.

pt 1.3 → le 3<sup>e</sup> électrolyte est d'électrolyte NaCl extrêmement dilué, mesure de 1,4 V

Dans la réduction du dioxygène joue un rôle essentiel dans l'établissement du potentiel de la pile de Daniell, au côté d'une plus forte mesure que la réduction des protons  $H^+$ .



Cette réaction se produit, mais à très faible mesure...



Avec un parallèle moins anecdotalement:



ou, si l'on veut introduire les espèces électrochimiques actives dedans:



→ Toujours garder un regard critique sur ce qu'on lit, se poser des questions si l'on a des doutes, essayer de trouver, aller voir dans des bouquins ou autres spécialistes, se demander à ses professeurs !

→ Faire un esprit critique et connaître comment on peut faire une validation des connaissances à travers le monde.

Ms. ] Vide Lectione-

• dépendant de l'ordre de  
manœuvre

$$\text{Anode (Oxidation)} \quad \text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$$

<sup>t</sup> cathode on  
carbon graphite  
(PVC) (cont'd)

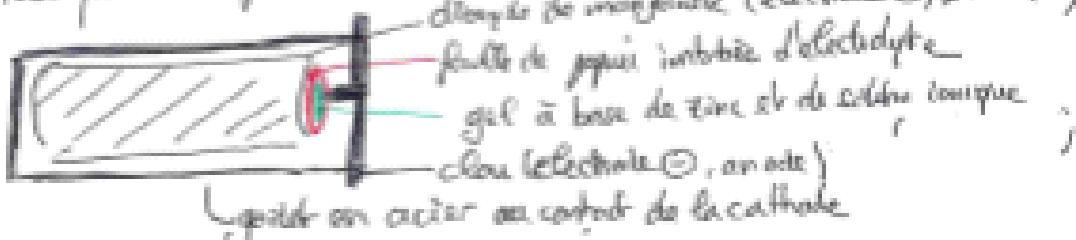
$$\text{Copper (Reduction)} \quad \text{CuO}_2(s) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$$

Équation de la réac :  $\text{Er}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Er}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La réalité est une sorte plus complexe puisque l'électrolyte peut réagir avec l'uranium, Ce<sup>3+</sup> se combinant avec UO<sub>2</sub><sup>2-</sup> pour donner UO<sub>2</sub><sup>+</sup>, et UO<sub>2</sub><sup>+</sup> se fixant sur toute autre surface fine, sous l'influence d'un hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par exemple, formé avec la participation de Uta<sub>2</sub>C (à vérifier mais difficile de trouver une exploitation exacte de détails).

Cette combinaison de deux méthodes (électrochimique de dissolution suivi de tampon) résultait (cf. article anglais) plutôt en la traction. Cela donne pour le fil :  $F_n(s) = 2 \text{Mn}_2(s) + 2\text{Mn}(\text{log}) \rightarrow 3\text{Mn}(\text{log}) + 2\text{Mn} \text{ ext}(s) + 2\text{Mn}_{\text{rig}}$

4 8': Pour faire une pile:



11 of 10 The alkaline vs. the saline electrolyte different

26) Pile saline : gel de chlorure d'ammonium (of pile secchante)

Pile alcaline : gel d'hydroxyde de potassium

(les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{K}^+$  ⇒  $\text{H}_2\text{O}$  de débat → intensité plus importante).

{ Pile alcaline : fournit de faibles & forte intensité (of l'énergie fournie & de la puissance)

) Pile saline ne fournit que de faibles intensités

27) of Li: Les piles lithium délivrent plus d'énergie (plus grande capacité) et sont plus longue que les piles alcalines pour une même masse.  
(of fabrication en spirale) → Très légères mais plus chères.

→ Problème environnemental d'appariement  
de ressource en lithium.

Les accumulateurs Li- $\text{Cd}$ , bien qu'ayant des capacités très élevées, sont plus robustes & fiables que d'autres types d'accumulateurs, ce qui fait qu'ils (aux deux, à la température, à la charge)

Leur utilisation encore relativement de peu de applications impliquant la sécurité des personnes. Cependant, contrairement aux accumulateurs Li-ion, ils subissent l'effet mémoire, ont une densité énergétique plus faible de charge-décharge plus rapidement (mais ils résistent à la fin de la charge décharge, contrairement aux batteries Li-ion, ils ont une durée de vie plus importante).

28) of NiS: + tension ⇒ + puissance de travail ⇒ d'applications !  
( $\text{Ni}-\text{Cd}$ )

29) of Li: taille et capacité (plus un pôle est gros, plus elle peut fournir longtemps de l'électricité : logique, elle contient plus de réactifs chimiques pour la rendre d'oxydoréductrice !)

30) Ni- $\text{Zn}$ : bonne durée d'utilisation liée à l'autre-décharge de la pile (contraire à puissance de travail → les piles peuvent coûter avec le temps)

### 31] of 21'30 Recyclage des piles:

~ 30 % des piles vendues sont recyclées au cours du recyclage.

1 - Trou des accumulations de la pile dans le cadre de protection

Eg: piles solaires et alcalines

2 - Brûlées dans un four

3 - Recyclage des espes de zinc obtenu par l'échauffement des piles, qui fournit une forme d'hydroxyde de zinc

4 - Utilisation du zinc four des piles ou d'autres applications (gouttières, etc...)

5 - Comme de la fer et de manganèse refundées et incorporées dans des alliages de ferre ou d'acier pour les rendre plus durs.

NB: Le mercure, encore présent dans certaines piles (vieilles piles ou piles hors-UE) qui aboutit alors à malencontreux recyclage des piles, est néanmoins utilisable dans l'industrie du chloré.

### 32] of 21'45 Pour toute la pile recyclée, 10 à 15% sont encore utilisés !

Exercice 8d : Diagramme K-pH - AGREG 2021

Nous vous invitons à traiter les questions 23 à 28 de l'agrégation de physique-chimie de chimie de 2021 (Partie 2 - Contrôle de la qualité de l'eau / Diagramme E-pH de l'assiette).

## **I. + II. + III. = IV. Diagrammes E-pH**

www.IBM.com/ibmsoftools

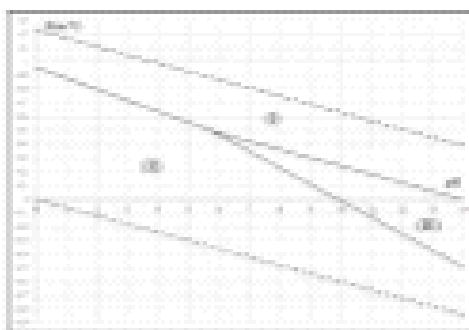
Les fonctions directes dans lesquelles des équations sont résolues sont nommées *fonctions résolvantes*. Les fonctions résolvantes peuvent être classées en deux catégories : les fonctions résolvantes *algébriques*, qui sont résolvantes pour toutes les équations algébriques ; et les fonctions résolvantes *transcendantes*, qui sont résolvantes pour certaines équations transcendantes.

[View Details](#) | [Edit](#) | [Delete](#)

224 Dennis DeGennaro & Louis R. Lavelle, *What's at stake? The politics of representation* (New Haven, 2000).

As shown in Figure 1, the response of jet velocity to different values of DPC is very similar for both cases.

- L'ensemble des quantités nommées de drogue dans l'urine peuvent refléter toutes les phases expérimentales d'un essai.
  - Les quantités peuvent être exprimées en %.
  - Les quantités peuvent être exprimées en mg.



**Figure 1** Diagram of the synthesis of the functionalized nanofibers by graft copolymerization.

14. Colabora la Agencia Francotirador de Polonia para que los diferentes sistemas gocen de competencia entre sí en el mercado.
  15. Determina, en particular, las reglas-chaves que impiden que las empresas de servicios competan entre sí en el mercado.
  16. Minimiza las reglas establecidas en el sistema regulado. Estas reglas deben facilitar la competencia entre empresas. Eliminan las reglas de discriminación.
  17. Determina las pautas que tienen que seguir las empresas en función del régimen.
  18. Utiliza como criterio de funcionamiento la potencia reguladora (por ejemplo: 1000 o 10000). Cuanto más fuerte sea la regulación, más se limitará la competencia.

*Asian Physician* 2021

## Algreg 2021 :

(2)

23) Ion nitrite



$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$  9 d'orbitales



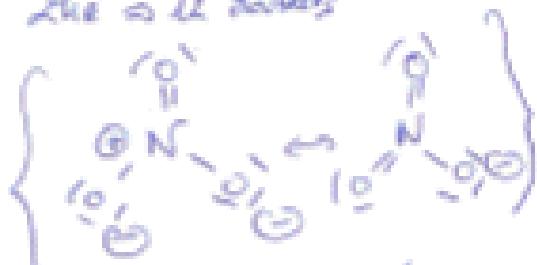
$\text{AX}_2\text{E}$

triangle équilibré  
Triangle équilibré  
Géométrie : Coudée

Ion Nitrate



$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$  12 d'orbitales



$\text{AX}_3$

(Triangle équilibré)  
Triangulaire plane

Ion ammonium

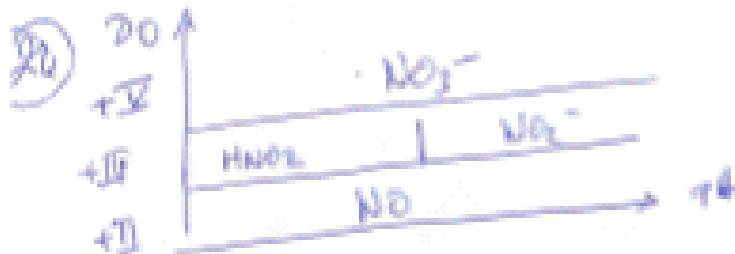


$\text{Be}^- \Rightarrow$  4 d'orbitales



$\text{AX}_4$

Tétrédrique  
Tétrédrique



On donne



- 0.02 + 0.05

0.03 - 0.02 0.01

0.01 + 0.02 0.03

option HNO3 NaOH 1:1:1

- 0.02 + 0.05

0.03 - 0.02 0.01

0.01 + 0.02 0.03

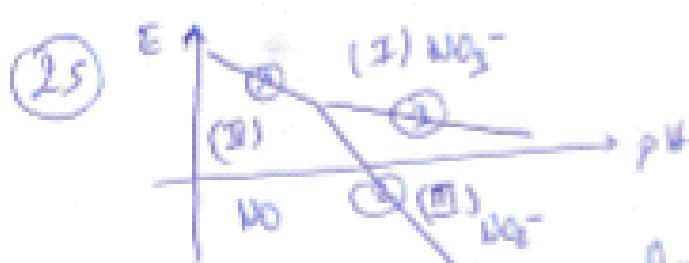
- T = 25°C

Zone (I) :  $\text{NO}_3^-$  (20 V à haut)

Zone (II) : NO

Zone (III) :  $\text{NO}_2^-$  (if présence qui n'est pas brûlante)

Aucune frontière visible  $\Rightarrow$  on ne voit pas HNO2



26)  $\text{HNO}_2$  n'est pas visible sur le diagramme  $E$ - $pH$  de l'oxyde. Il réagit avec les - anions et subit une réaction de décomposition.





$$E(1) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{NO}}}{P_0} \cdot \frac{c^{+3}}{(H^+)^4 [\text{NO}_3^-]}$$

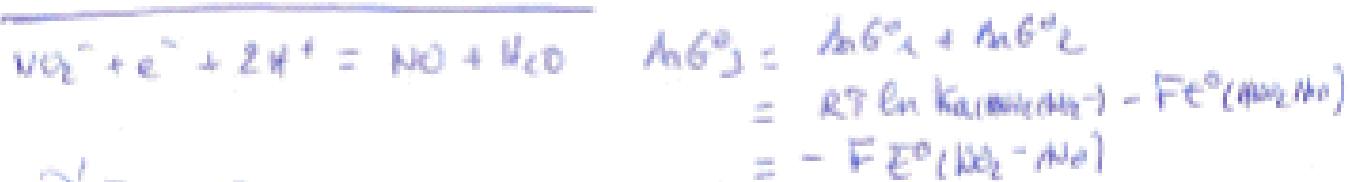
$$E(1) = 0,36 = 0,079 \cdot \rho \text{H}$$



$$E(2) = E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{NO}}}{P_0} \cdot \frac{c^{+2}}{(H^+)^2 [\text{NO}_2^-]}$$

$$E(2) = E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) - 0,418 \cdot \rho \text{H}$$

Pour trouer  $E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO})$ , il nous faut combiner les équations suivantes :



$$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = 1,13 \text{ V/ESL}$$

Donc  $E(2) = 1,13 - 0,12 \cdot \rho \text{H}$

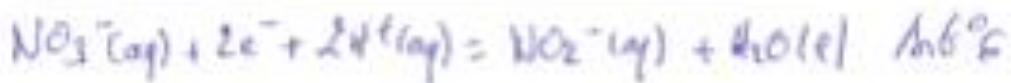
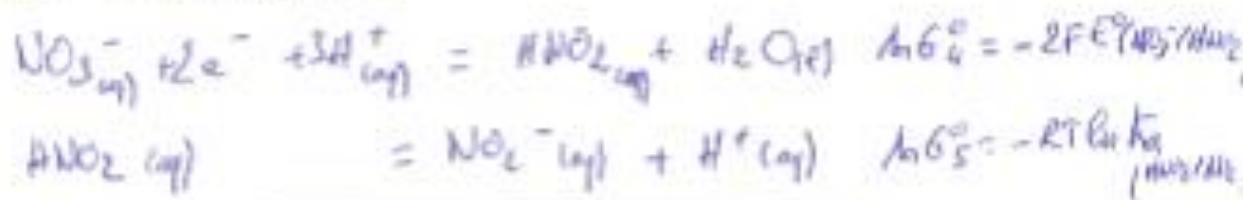


$$E(3) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot c^\circ}{(H^+)^2 [\text{NO}_3^-]}$$

$$E(3) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - 0,06 \cdot \rho \text{H}$$

Recherche  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$ :

(11)



$$\Delta nG^\circ_b = \Delta nG^\circ_q + \Delta nG^\circ_s = -2FE^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - RT \ln K_{\text{catalyse}}$$

$$\text{Or } \Delta nG^\circ_b = -2FE^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$$

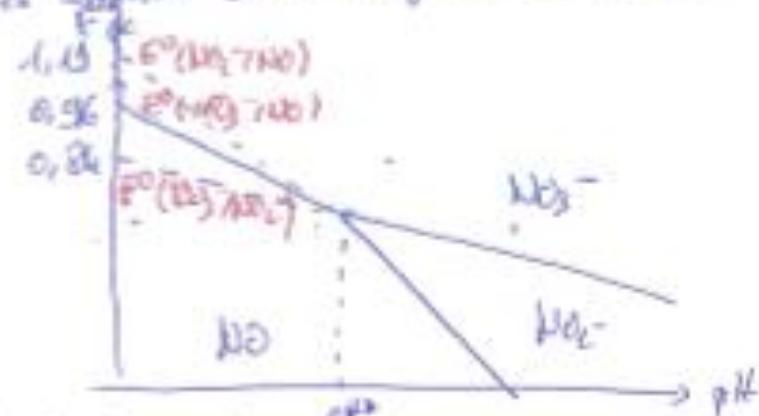
$$\begin{aligned} \text{d'où } E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) &= E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{catalyse}} \\ &= 0,84 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\text{Soit } E(3) = 0,84 - 0,06 \cdot pK^\#$$

Q8- cf question précédente.

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ(\text{NO}_2^-(\text{NO})) = 1,19 \text{ V} \text{ (ESM)} \\ E^\circ(\text{NO}_3^-(\text{NO})) = 0,84 \text{ V} \text{ (ESM)} \end{array} \right.$$

Si l'on prolonge les droites normales sur le diagramme  $E$ - $pK^\#$ , on retrouve ces valeurs:



N.B.: à  $pK^\#$ , on doit avoir coordinate de potential:

$$E(1) = E(2) = E(3), \text{ et on obtient } pK^\# = 5,8$$

**Exercice 85 : Diagramme E-pH - AGREG 2023**

Nous vous invitons à traiter les questions 33 à 41 de l'agrégation de physique - théorie de chimie de 2023 (Quand le dioxyde de titane n'est plus le bienvenu).

**I. - II. - III. - IV. Diagrammes E-pH****Quelques rappels sur les diagrammes E-pH :**

Diagramme E-pH : lorsque le dioxyde de titane, avec forte décomposition, réagit avec  $\text{H}_2\text{O}$ , nous pouvons faire un schéma comme ce système de deux réactions et diagramme de décomposition d'un système de deux réactions : la décomposition du dioxyde de titane et la décomposition de l'eau en deux réactions et deux équations de réaction. Si l'on écrit sous forme d'équation deux réactions décomposées séparément, on obtient :

- Réaction 1 : décomposition pentavalente du titane
  - On considère la réaction pentavalente du titane
  - $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{O}_2$  (équation de réaction)
  - On considère la réaction pentavalente de l'eau
    - $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$  (équation de réaction)
    - Les réactions de décomposition sont en rapport directe entre elles : si l'une réagit, l'autre réagit aussi.

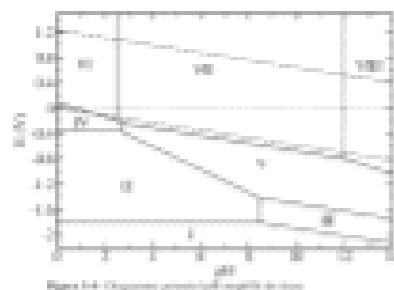


Figure 3.1 : Diagramme pentavalent-pentavalent du titane

On prendra à 25 °C :
 
$$\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{rxn}}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial \Delta G^{\circ}_{rxn}}{\partial \text{pH}}$$

- ii. Justifiez les résultats obtenus.
- iii. Expliquez pourquoi le potentiel pH dans certaines conditions peut être nécessaire pour déclencher la réaction de décomposition du titane et pas celle de l'eau.
- iv. Expliquez pourquoi le potentiel pH dans certaines conditions peut être nécessaire pour déclencher la réaction de décomposition de l'eau et pas celle du titane.
- v. Montrez que  $\Delta G^{\circ}_{rxn} = \Delta H^{\circ}_{rxn} - T\Delta S^{\circ}_{rxn}$  dans les deux cas.



vi. Montrer que lorsque deux réactions peuvent se faire au même potentiel pH, ces réactions ont les mêmes  $\Delta G^{\circ}_{rxn}$ . Si l'on fait deux réactions, pour que l'une des deux réactions réponde, il faut que les vitesses de ces deux réactions soient suffisamment élevées pour que l'une réponde dans les meilleures conditions.

vii. Justifiez que  $\Delta G^{\circ}_{rxn} < 0$  est un phénomène exothermique.

viii. Soit  $\text{TiO}_2$ , on considère, et le système  $\text{H}_2\text{O}$  est un système d'équilibre en dehors de la présence.

ix. Expliquez l'apparition de ce système en couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ , lorsque la réaction thermique de la réaction de décomposition du titane est dans les meilleures conditions.

x. Montrer que lorsqu'il existe un couple de réactions dans les mêmes conditions thermiques, alors la réaction de décomposition du titane est dans les meilleures conditions thermiques.

xi. Trouvez le potentiel de dissolution du titane.

$$[\text{Ti}^{4+}]_{\text{sat}} = [\text{TiO}_2]_{\text{sat}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sat}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{sat}} = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

xi. Expliquez également, sur la figure 3.1, le diagramme pentavalent du titane pour les températures de 100 °C, dans lequel la réaction de décomposition du titane devient immédiatement active à 100 °C pour tout pH.

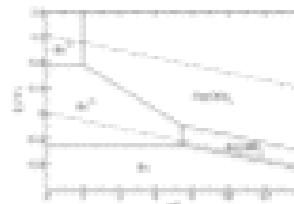


Figure 3.2 : Diagramme pentavalent pH du pentavalent titane de 100 °C

xi. Trouvez le potentiel de dissolution du titane dans ... Pour cela, il faut faire une estimation de  $\Delta G^{\circ}_{rxn}$  à 100 °C, comme précédemment dans l'figure 3.1, jusqu'à ce que la réaction devienne effectuelle.

**Agrég Physique 2023**

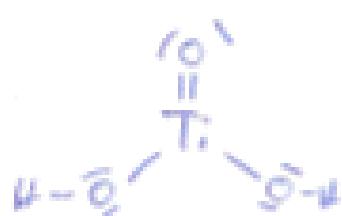
## Hiver 2023 :

(1)

33 - q cou

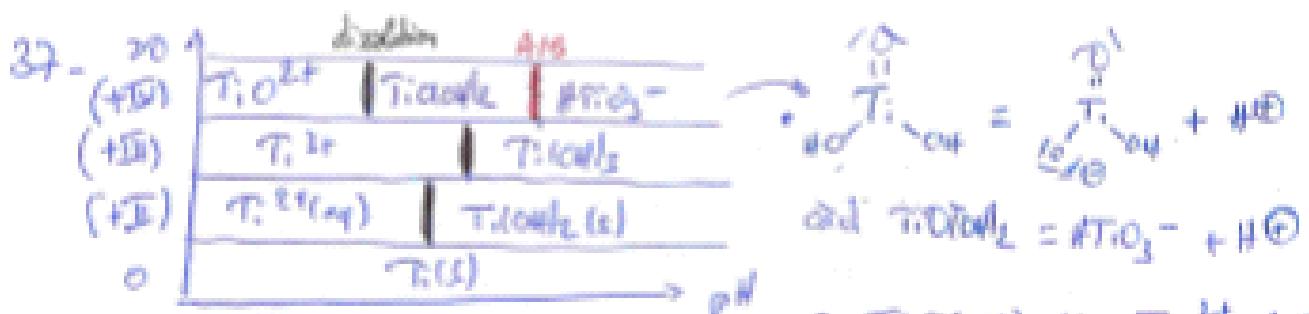
34 - q cou

35 -  $\text{TiO}_2\text{H}_2$  :  $\text{H}_2$  à la valence  $\rightarrow$  1L doublet



$\text{AX}_3$  : géométrie triangulaire plane  
selon VSEPR.

36 - q correction exercice 7 (droite du diagramme E-pH de l'eau)



D'où l'attribution du diagramme E-pH :

Zones I  $\rightarrow \text{Ti}(0)$

IV  $\rightarrow \text{Ti}^{4+}\text{(aq)}$

VII  $\rightarrow \text{TiO}_3^{4-}\text{(aq)}$

II  $\rightarrow \text{Ti}^{4+}\text{H}_2\text{O}$

V  $\rightarrow \text{Ti}^{4+}\text{H}_2\text{O}$

VIII  $\rightarrow \text{H}\text{TiO}_3^-$

III  $\rightarrow \text{Ti}^{4+}\text{H}_2\text{O}$

IX  $\rightarrow \text{TiO}_3^{4-}$

38. Un oxydant est une espèce qui peut appartenir à des couples acide-basique (aq, oxydo-réducteur) différents, & qui peut donc présenter à la fin des propriétés acides & des propriétés basiques (ex. oxydantes & réductrices).

$\text{HTiO}_3^-$  est un oxydant acide-basique, faisant partie des couples  $\text{TiO}_3^{4-}/\text{HTiO}_3^-$  et  $\text{HTiO}_3^-/\text{TiO}_3^{2-}$ .

39. Le domaine VII est celui d'un solide : c'est un domaine d'existence (la périodicité s'applique pour des espèces en solution)

40. Frontière  $\text{H}_2\text{O}_3^-/\text{Ti(OH)}_3$  = frontière entre domaines I(VII) et II



$$E_f = E_f^\circ_{(\text{HTiO}_3^-, \text{H}^+)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{C}^\circ)^3}{[\text{H}^+]^2 [\text{HTiO}_3^-]} \quad \begin{cases} \text{C}^\circ = 1 \text{ M} \\ T = 298 \text{ K} \\ Q_r = 46 \text{ kJ} \end{cases}$$

$$= E_f^\circ + \frac{RT}{F} \ln (\text{HTiO}_3^-) + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)$$

$$E_f = E_f^\circ - 0,36 = 0,16 \text{ V pH}$$

à pH = 14, on lit  $E_f \approx -1,2 \text{ V}$ , d'où  $E_f^\circ \approx 0,86 \text{ V/ESH}$

Autre méthode, on prolonge la droite et on voit que l'on coupe deux des ordonnées au  $E_f^\circ - 0,36 = 0,6 \text{ V}$ , d'où  $E_f^\circ \approx 0,96 \text{ V/ESH}$

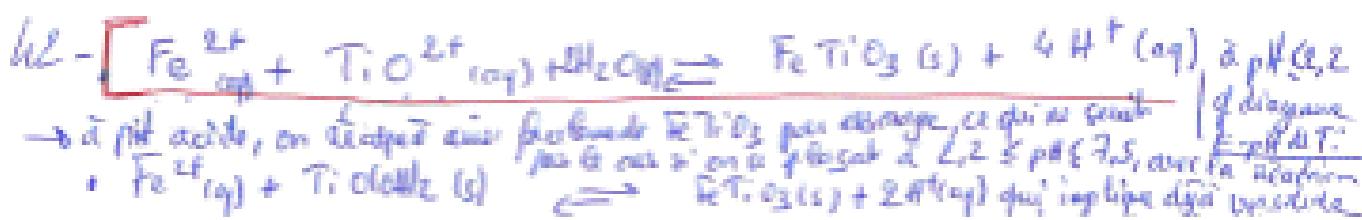
à pH = 12, on lit  $E_f \approx -0,8 \text{ V}$ , d'où  $E_f^\circ \approx 1,0 \text{ V/ESH}$

On peut évaluer la vitesse, où jette estime grossièrement :

$$E_f^\circ = 0,9 \pm 0,1 \text{ V/ESH}$$

41. cf diagramme  $E-\text{pH}$  de domaines communs avec l'eau, les espèces suivantes sont stables dans l'eau :  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Ti(OH)}_2$ ,  $\text{HTiO}_3^-$

Toutes les espèces aux DO de II(V) sont donc instables. Si pour faire la synthèse de  $\text{Ti(OH)}_3$ , on passe par  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Ti(OH)}_2$  ou  $\text{HTiO}_3^-$ .



**Exercice 26 : méthode de Winkler**

Le contrôle de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau est primordial pour juger de la qualité d'une eau et en déterminer les utilisations (navigation, refroidissement, irrigation ou encore consommation). En 1888, le chimiste hongrois Lajos Winkler met au point une méthode de titrage indirect pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dont le protocole est donné ci-après.

**Première étape.** Introduction des ions manganèse (II)  $Mn^{2+}_{(aq)}$  dans l'eau du robinet et passage en milieu basique

Poser environ 2 g de sulfat de manganèse  $MnSO_4(s)$  et les introduire dans un erlenmeyer de 250 mL.

Ajouter 8 pastilles de soude  $NaOH(s)$ .

Remplir l'érlemeyer de 250 mL à ras bord avec de l'eau du robinet qui coule depuis au moins 2 minutes et agiter. Veiller à ce qu'il ne reste aucune bulle d'air fixée contre la paroi. Tous les solides doivent être dissous lors de cette étape.

Boucher l'érlemeyer sans emprisonner de bulle d'air.

Remarque. Dans cette étape, les ions  $Mn^{2+}_{(aq)}$  sont introduits en excès.

**Deuxième étape.** Oxydation lente de l'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_2(s)$  par le dioxygène dissous

Boucher et laisser reposer environ 20 minutes.

**Troisième étape. Acidification**

Acidifier rapidement le contenu de l'érlemeyer avec de l'acide sulfurique ajouté goutte à goutte tout en agitant à l'aide d'une baguette en verre de sorte à homogénéiser le mélange. Le pH final doit être inférieur à 2.

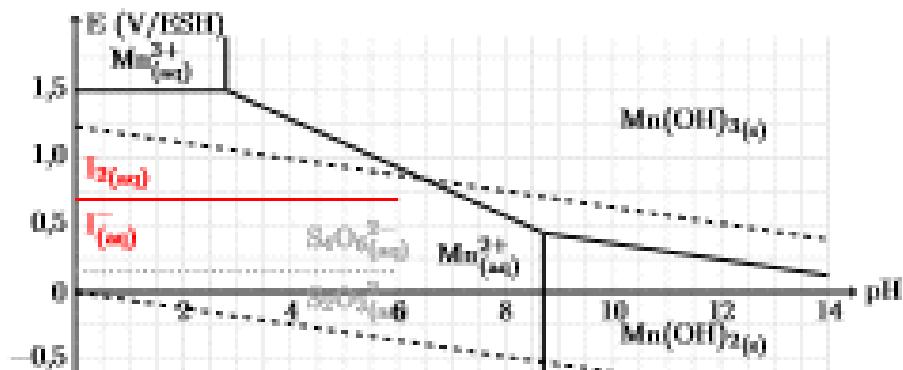
**Quatrième étape. Réduction des ions manganèse (III)  $Mn^{3+}_{(aq)}$  par les ions iodure  $I^-_{(aq)}$**

Ajouter 2 g d'iodure de potassium  $KI(s)$  en excès. Reboucher et agiter jusqu'à dissolution de tout le solide et persistance d'une couleur jaune-orange.

**Cinquième étape. Titrage colorimétrique du diiode  $I_2(aq)$**

Titrer le diiode  $I_2(aq)$  dans  $V_0 = 50$  mL de solution à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. On pourra utiliser de l'embois d'amidon pour mieux repérer l'équivalence.

La superposition du diagramme E-pH de l'élément manganèse avec le diagramme de l'eau et les diagrammes partiels (en milieu acide) de l'iode et du soufre est donné ci-après.



1. En vous appuyant sur la superposition des diagrammes E-pH, interpréter les différentes étapes du protocole.
2. Expliquer pourquoi il est nécessaire de se placer en milieu basique lors des premières étapes et de repasser en milieu acide lors de la troisième étape.
3. Pour  $V=50$  mL d'eau du robinet, on obtient un volume équivalent  $V_{eq}=11,0$  mL. Déterminer la concentration en dioxygène dissous de l'eau du robinet en question.

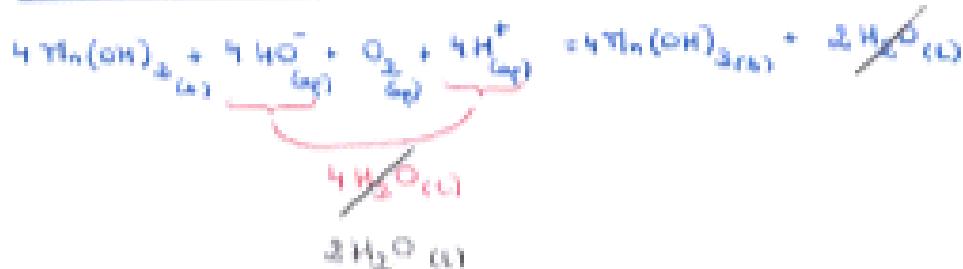
Donnée. Masse molaire du dioxygène,  $M=16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## 6. Change des concentrations stables par la méthode de WINKLER

1. Première étape :  $\text{Th}_n(\text{II})$  se réduira lorsque de l'oxygène dissous



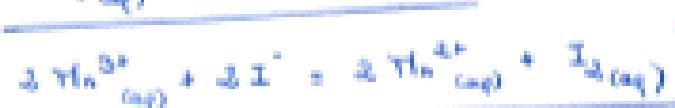
Deuxième étape : oxydation par le bisérgium dissous



Troisième étape : oxydation



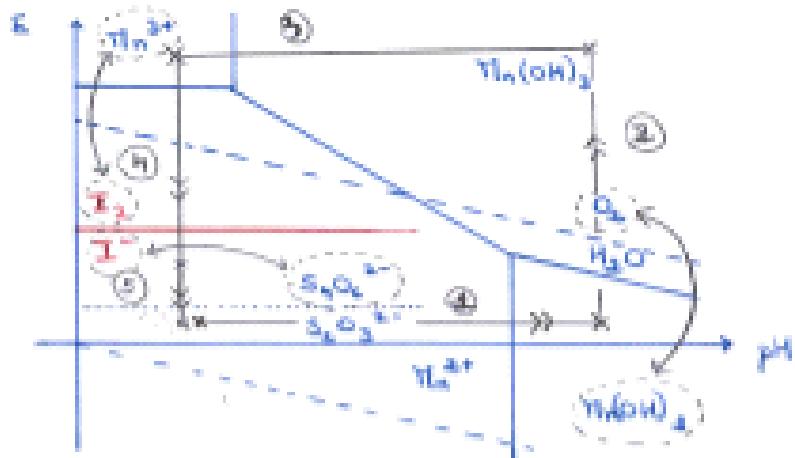
Quatrième étape : réduction des ions manganese par les ions iodure



Cinquième étape : décharge réductrice du titrateur



Le processus sur les diagrammes E-pH est résumé ci-après.



a. On sait alors, d'après la superposition des diagrammes Eh-pH du comportement de la Vane,  $m_{Vn^{2+}}$  est plus élevé que la teneur  $O_2$  dans lequel n'est pas le cas en milieu basique.

De même, on ne trouve un milieu acide que lorsque  $m_{Vn^{2+}}$  est supérieur à la teneur  $L$ .

b. Compte tenu des équations de réaction, on obtient

$$m_{O_2} = \frac{1}{4} m_{Vn(OH)_2} \quad \text{d'après (2)} \quad \text{et} \quad m_{Vn^{2+}} = m_{Vn(OH)_2} \quad \text{d'après (3)}$$

$$= \frac{1}{4} m_{Vn(OH)_2}$$

$$\text{et} \quad m_{Vn(OH)_2} = m_{Vn^{2+}} \quad \text{d'après (3)}$$

$$\text{D'après (4), } m_{Vn^{2+}} = 2 m_{Vn^{2+}}$$

$$\text{D'après (5), } m_{Vn^{2+}} = m_{S_2O_4^{2-}} \text{ en l'équilibre}$$

$$\text{Considérons, } m_{O_2} = \frac{1}{4} m_{Vn(OH)_2} = \frac{1}{4} m_{Vn^{2+}} = \frac{1}{4} m_{Vn^{2+}} = \frac{1}{4} [S_2O_4^{2-}] V_{L_1}$$

$$\therefore \boxed{[O_2] = \frac{\frac{1}{4} [S_2O_4^{2-}] V_{L_1}}{V} = \frac{\frac{1}{4} \frac{10^{-4} \times 44,0}{50}}{V} = \frac{5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}{V}}$$

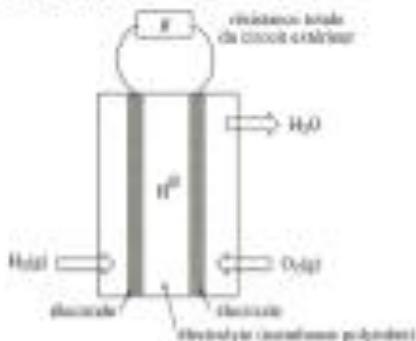
$$\text{on obtient } k_{O_2} = [O_2] H_{O_2} = 48 \text{ mg/L}^{-1}$$

### Exercice S7 : Pile à dihydrogène

#### Etude d'une pile à combustion (d'après EBRB ECPPT) (W & R)

Les problèmes liés à l'utilisation des combustibles fossiles (épuisement à terme des réserves, détection de dioxyde de carbone) obligent nos sociétés à repenser leur façon d'énergie. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables pose la question du stockage et du transport de l'énergie, et le dihydrogène se présente comme l'un des vecteurs énergétiques les plus prometteurs.

La restitution de l'énergie stockée dans la molécule de dihydrogène peut se faire par combustion (notre la explosion, propulsrice de fusée) ou par conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une pile à combustible. Pour nous proposer d'étudier quelques aspects du fonctionnement d'une telle pile à hydrogène. La pile à hydrogène représentée ci-dessous est constituée de deux électrodes plates parallèles séparées par une membrane électrolytique polymérisée permettant le passage des protons.



Le rôle électrochimique global de la pile à hydrogène sur l'équation de combustion du dihydrogène en présence du dioxygène :



1. Définir de manière générale les termes anode et cathode. En considérant que la pile élève ce dernier fonctionne en mode génératrice, tout en étant déchargée, décrire les phénomènes électrochimiques dans les deux branches électrochimiques et cathodique.

2. Dans le cas de la pile électrolytique, indiquer le sens des phénomènes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

3. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_h^\circ H^\circ$  à 298 K de la réaction de combustion du dihydrogène sans qu'il s'agisse pilote brûlant. En tenant compte de l'équation de la réaction de combustion, à quelle

grandeur de transfert d'énergie entre la molécule constitutive pour une association  $H_2O^\circ \rightarrow [H_2O]^\circ$  = [E] entre le cas d'une réaction standard, en l'absence de travail extérieur?

4. Pour une pile électrolytique, quelle est la relation entre le potentiel standard d'oxydo-reduction d'un couple oxydant/antioxydant et la tension standard de la pile correspondante? On admet la relation entre l'enthalpie thermodynamique ( $\Delta_h^\circ H^\circ$ , en joules à 298 K) standard de la pile à hydrogène et l'enthalpie standard de la réaction de combustion du dihydrogène.

5. Donner la formule générale de celle-là. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. En déduire l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

6. Calculer la valeur de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène à 298 K. On appelle cette force de tension standard de la pile à combustible.

7. Dans le cas d'une pile fonctionnant en mode génératrice et dans les conditions standard, le travail extérieur effectué par le milieu extérieur sous forme de travail électrique ( $W_{ext}$ , force électromotrice standard et courant) est lié à l'enthalpie libre de la réaction de combustion du dihydrogène par la relation suivante:  $W_{ext} = -\Delta_f^\circ G^\circ \times [E]$  où  $\Delta_f^\circ G^\circ$  désigne l'enthalpie standard de la réaction de combustion. Identifier cette relation. Donner quelle condition y a-t-il égalité entre les deux termes?

8. On appelle efficacité électrique de la pile à combustion le rapport  $\Delta_f^\circ G^\circ / \Delta_h^\circ H^\circ$ . Justifier cette expression. Calculer cette efficacité lorsque  $E = 100$  V.

Dessiner à 298 K:

Fonction	$\Delta_f^\circ G^\circ / \Delta_h^\circ H^\circ$	$\Delta_f^\circ G^\circ$ (J)
$E = 100$	1,07	5,20

Composé	Oxygène	Hydrogène	$H_2O(l)$
$H_2O^\circ$ (standard)	-298		
$H_2^\circ$ (standard)	0	130	70

**Exercice 7: une pile à combustible**

Il faut calculer un potentiel d'oxydation pour cette pile à combustible dans une situation donnée. Pour cela on peut écrire :



Il faut alors trouver la contribution au potentiel d'oxydation (lorsque les deux réactions sont équilibrées) due à l'oxydation de l'eau en deux molécules d'eau et à la réduction de l'eau en deux molécules d'eau.

On peut alors écrire : le potentiel d'oxydation est égal à la somme des contributions de l'oxydation de l'eau et de la réduction de l'eau. Les deux contributions sont égales car l'équation est équilibrée.

$$\Delta E^\circ = -\Delta E^\circ$$

comme les réactions inverses ont la même énergie.

On doit donc écrire : le potentiel standard d'oxydation de l'oxydation de l'eau équivaut à la somme des contributions de l'oxydation de l'eau et de la réduction de l'eau.

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ_{O_2/H_2O} + \Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$$

On connaît  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$  pour pouvoir trouver  $\Delta E^\circ$ .

$$\Delta E^\circ = \frac{1}{2} \Delta E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{1}{2} \Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$$

On connaît  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ .

On connaît  $\Delta E^\circ$  et  $\Delta E^\circ_{O_2/H_2O}$ . Il faut donc trouver  $\Delta E^\circ_{H_2O/H_2}$ .

## Exercice 28 : Nickelage de pièces métalliques

### Nickelage de pièces métalliques (aggrégation interne) (★ ★)

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles-ci de la corrosion ; on distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

#### Nickelage chimique

1. Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel(II) ? Si oui, calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.

2. Individuellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel(II) et une solution d'hypophosphite de sodium ( $\text{Na}^+ \text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) jusqu'à ce que la concentration de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  soit égale à  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Le pH est alors à 4 avec une solution tampon suffisante. Cette solution servira ensuite. Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de la solution ; écrire son équation.

3. À quoi peut-on attribuer l'apparence bactée observée ?

4. Lorsqu'une lame de fer ou d'acier est plongée dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer ou d'acier.

#### Nickelage électrochimique

On réalise un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution à  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  d'ions nickel(II). La solution utilisée a un pH égal à 4,0 ; le potentiel cathodique est nul ( $E_{\text{cat}} = 0$ ). Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette oxydation. La densité de courant total est  $j = 5,0 \text{ A dm}^{-2}$ . La tension  $\eta_{\text{Ni}}$  de dépôt de nickel est donnée par la relation de Tafel :

$$\eta_{\text{Ni}} = -0,133 \log(j_{\text{Ni}}) - 0,31 / \text{V}$$

avec  $\eta_{\text{Ni}}$  en volts V et  $j_{\text{Ni}}$  en ampère par déchargeur-carré ( $\text{A dm}^{-2}$ ). On admettra que la saturation, le courant nul, de couple  $\text{H}^+ \text{H}_2/\text{g}$  est nulle sur le nickel.

5. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.

6. Rappeler la définition de la tension cathodique relative au nickel. Tracer le graphique  $\eta_{\text{Ni}} = f(E_{\text{cat}})$  pour la réduction du nickel pour  $|j_{\text{Ni}}|$  compris entre 0 et  $5 \text{ A dm}^{-2}$ .

7. Le potentiel cathodique est fixé à la valeur  $E_{\text{cat}} = -0,65 \text{ V}$ . Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel  $j_{\text{Ni}}$  dans ces conditions.

8. On obtient le rendement cathodique de dépôt de nickel. Peut-on dire plus de 100 % ?

9. Calculer la vitesse du dépôt de nickel  $v$ , en millimètres par minute ( $\text{mm min}^{-1}$ ).

Densité à 298 K :

Couple	$\text{H}_2\text{PO}_2^- \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}^{3+}$	$\text{H}^+ \text{H}_2/\text{g}$	$\text{O}_2/\text{g H}_2\text{O}_2/\text{g}$
$E^\circ / \text{V}$	-0,79 (pH = 4)	-0,44	-0,29	0,77	1,23

Masse molaire :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$  ; masse volumique du nickel  $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g cm}^{-3}$ .

### Réécriture des phénomènes électrochimiques

Il existe deux types d'opérations nécessaires pour écrire l'équation de la réaction dans un état initial et final :

- On doit écrire l'équation de la réaction dans l'état initial (les réactifs) et dans l'état final (les produits).
- On doit écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final.

On peut alors écrire l'équation de la réaction sous la forme :

$$\log \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} = 1 \left( \frac{RT \ln(P_{\text{final}}/P_{\text{initial}})}{F} - \frac{RT^2}{4F^2} \ln^2(P_{\text{final}}/P_{\text{initial}}) \right)$$

Opération nécessaire :  $P^* = P_0 / e^{\beta}$ .

Exemple : soit l'équation  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ . On connaît les pressions initiales et finales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.

On peut alors écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final :



On connaît les pressions initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.

On peut alors écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final :



On connaît les pressions initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.

On peut alors écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final :



On connaît les pressions initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.

On peut alors écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final :

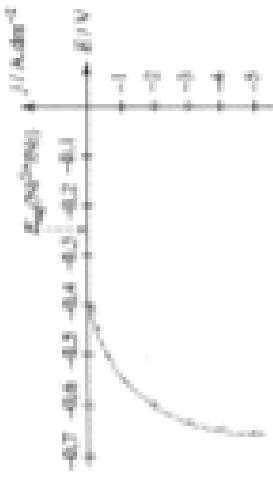


On connaît les pressions initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.

On peut alors écrire l'équation de la réaction dans l'état initial et dans l'état final :



On connaît les pressions initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et on cherche la pression finale de  $\text{HCl}$  à température constante.



On prend  $E_{\text{red}} = -0,05 \text{ V}$  et  $E_{\text{oxy}} = -0,05 \text{ V}$  car  $E_{\text{red}} = E_{\text{oxy}} = 0,0 \text{ V}$ .

1. La variation de tension chimique due à la variation du potentiel standard de redox est importante car elle dépend de la variation de potentiel ( $E$ ) et de la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

2. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

3. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

4. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

5. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

6. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

7. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

8. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

9. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

10. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

11. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

12. La variation de tension chimique due à la variation de la tension chimique ( $E$ ) dans le système.

## Exercice 89 : Conductimétrie

### Détermination de constante d'acidité par conductimétrie

**Objectif.** Expliquer le principe de la mesure conductimétrique. Déterminer une constante d'acidité par conductimétrie.

On a mesuré la conductivité molaire  $A_m$  de solutions d'acide sulfurique de concentration apposée  $c_1$  variable. On rappelle que la conductivité molaire  $A_m$  est définie à partir de la conductivité  $\sigma$  par l'équation  $A_m = \frac{\sigma}{c_1}$ .

1. Expliquer le principe de la conductimétrie en détaillant le fonctionnement de la cellule conductimétrique. On pourra cependant faire référence sur un schéma. Pourquoi cette mesure il une mesure alternative?

La dépendance en concentration  $c_1$  de la conductivité molaire  $A_m$  est représentée ci-après.



2. De quelles dépendances en concentration  $c_1$  de la conductivité molaire  $A_m$  parle-t-on?

On considère l'équilibre de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau de conductivité  $\sigma_0$ :



On note  $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(aq)} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}$  la concentration en ions actifs et notons l'équilibre et un équilibre  $\alpha = \frac{x^2}{x_0}$  la coefficient de dissociation.

3. Montrer que  $\sigma_0 = \frac{K}{(1-x)^2}$ . On admet qu'à faible concentration apposée  $c_1$  l'acide sulfurique est totalement dissocié en solution.

4. On considère conductivité molaire totale  $A_m$ , conductivité molaire ionique totale  $A_m^+$ , montrer que  $\alpha = \frac{A_m^+}{A_m}$  et  $A_m^+ = A_{m,\text{totale}}^+ + A_{m,\text{ion}}$ . Rappeler la définition de la conductivité molaire ionique totale  $A_m^+$ . Justifier qu'il faut prendre  $V > V_0$ .

5. On démontre la loi de dilution d'Ohm :

$$A_m \left[ \frac{V}{V_0} \right] = R_e \frac{V_0^2}{V^2} = R_e A_m^+$$

La représentation graphique associée à la loi d'Ohm est donnée ci-après.



6. Déterminer la constante d'acidité  $K_a$  et le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ . On donne  $A_m^+ = A_{m,\text{totale}}^+ + A_{m,\text{ion}}^+ = 0,00 \cdot 10^{-3} \text{ S}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \approx 0,00 \text{ S}^{-1}$ .

### 3. Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie

- a.
- 
- mesure de la conductivité de la solution avec deux flacons de plateau contenant une tension nominale pour faire toute polarisation.
  - acidité de la conductivité =  $\alpha = \frac{G}{G_{\text{diluée}}} = \frac{S}{S_0}$  ou  
avec  $G_{\text{diluée}} = \frac{S_0}{C}$ , la conductivité de dilution
  - (Définition que l'acidité n'est pas une relation de dilution de polarisation de conductibilité comme la neutralisation de titrage)

- b. Il est important que la conductivité molétaire augmente à faible concentration.  
En effet, plus cette relation est à dilution, moins elle va contribuer à l'acidité.

c. Par définition,  $K_m = \frac{[\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] [\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}]}{[\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] C} \Big|_{C=0} = \frac{S_0}{(S_0 - \alpha S_0) C}$

$$\alpha = \frac{S_0}{S_0 - \alpha S_0} \text{ d'où } K_m = \frac{S_0 S_0^2}{(S_0 - \alpha S_0) C} = \frac{S_0^2}{C} \frac{S_0^2}{1 - \alpha}$$

La forme ci-dessus n'est pas très pratique : il faut alors multiplier  $K_m \cdot \frac{S_0}{C} = \frac{S_0^2}{1 - \alpha}$

On a donc  $\frac{K_m}{S_0} = \frac{S_0^2}{1 - \alpha}$ . Mais, si  $S_0$  diminue,  $\frac{S_0^2}{1 - \alpha}$  augmente

or, on connaît  $f(\alpha) = \frac{S_0^2}{1 - \alpha}$ , on peut montrer que  $f$  est croissante sur  $[0; 1[$

donc, si  $f(\alpha)$  augmente, nécessairement  $\alpha$  augmente.

⇒ La dilution est l'autre élément qui augmente  $\alpha$  à稀釋

- d. On appelle que  $\lambda_1^+ > \lambda_2^+$ , c'est-à-dire la conductivité molétaire lorsque l'acide  $\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}$  augmente la concentration dans l'eau pure  $\text{H}_2\text{O}$ .  
(et des autres ions  $\text{I}^-$ )

On a  $\lambda_1^+ > \lambda_2^+$  dans le cas contraire, où la concentration d'acide dans l'eau pure n'augmente pas avec l'acidité à la neutralisation.

Par définition,  $\lambda_m = \frac{\lambda_{\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} C + \lambda_{\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}} C}{C_0} = \frac{\lambda_{\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} C + \lambda_{\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}} C}{C_0} + \alpha (\lambda_{\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \lambda_{\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}})$

si  $\lambda_m^+$  correspond à la relation suffisamment diluée, c'est-à-dire lorsque  $C \rightarrow C_0$   
 $\text{ou} \quad \text{acide} \rightarrow 0$

d'où  $\lambda_m^+ = \lambda_{\text{ac}_1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \lambda_{\text{H}_2\text{O}^{\ddagger}}$

$$\text{Finden wir } \frac{\Delta_m}{\Delta_{m0}} = \infty$$

$$5. \text{ Ein weiteres ist } \frac{\Delta_m}{\Delta_{m0}} \rightarrow \infty:$$

$$K_a = \frac{s_0}{c^2} \frac{\Delta_m^2}{\Delta_{m0}^2 \left( 1 + \frac{\Delta_m}{\Delta_{m0}} \right)} = \frac{s_0}{c^2} \frac{\Delta_m^2}{\Delta_{m0}^2 \left( \Delta_m + \Delta_{m0} \right)}$$

mit weiter  $\frac{\Delta_m^2 K_a (\Delta_m^2 - \Delta_{m0}^2)}{\Delta_m} = \frac{s_0}{c^2} \Delta_{m0}$

$$\frac{s_0}{c^2} \Delta_{m0} = K_a \frac{\Delta_m^2}{\Delta_{m0}} = K_a \Delta_m^2$$

$$6. \quad \Delta_m \frac{s_0}{c^2} = K_a \Delta_{m0}^2 = \frac{1}{\Delta_{m0}} + K_a \Delta_{m0}^2$$

$$\text{Werte: } \frac{1}{\Delta_{m0}} = \frac{K_a \Delta_{m0}^{2,5}}{36 \mu m} = \Delta_{m0}^2 = 4,44 \cdot 10^{-3} \Omega^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{d.h. } \Delta_m = K_a \Delta_{m0}^2 \text{ mit } K_a = \frac{1}{\Delta_{m0}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

mit  $pK_a \approx 4,8$

$$\text{zu berücksichtigen } \Delta_m = K_a \Delta_{m0}^{2,5} \text{ mit } K_a = \frac{1}{\Delta_{m0}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

mit  $pK_a \approx 4,8$

$$\Rightarrow pK_{a,25} \approx 4,8 \approx 3,8^\circ C$$

zur