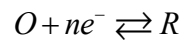


# Electrochimie des solutions

## série 8

### Exercice n°1

Soit le système électrochimique suivant :



La loi de Butler-Volmer générale est la suivante :

$$I = I_0 \left( \left( \frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \left( \frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } I_0 = n F A k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)}$$

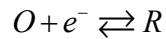
En considérant que les concentrations à l'électrode par rapport à celles en solution sont contrôlées par le transfert de masse (mécanisme contrôlé par le diffusion-convection et par la cinétique électrochimique), montrer que cette équation s'écrit :

$$I = \frac{I_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right)}{1 + I_0 \left( \frac{e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}}{I_{tma}^{lim}} - \frac{e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}}}{I_{tmc}^{lim}} \right)} \text{ avec } I_0 = n F A k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)}$$

Que devient cette équation lorsque  $k^0 \rightarrow 0$  et lorsque  $k^0 \rightarrow \infty$  ? On s'occupera séparément des domaines d'oxydation et de réduction.

### Exercice n°2

On étudie la réduction suivante :



La solution est composée à 0,01 M de O et 0,01 M de R et la réaction électrochimique est étudiée sous agitation mécanique à l'aide d'une WE en platine de 0,1 cm<sup>2</sup>, d'une CE en platine et une électrode Ag/AgCl comme RE. Les données collectées sont les suivantes :

$\eta$ (mV vs Ag/AgCl)	- 100	- 120	- 150	- 500	- 600
$I$ ( $\mu$ A)	- 45,9	- 62,6	- 100	- 965	- 965

S'agit-il d'une étude du domaine anodique ou cathodique ?

Calculer :  $I^0$ ,  $\alpha$ ,  $k^0$ ,  $R_{tc}$

Donner la formule et la valeur du courant limite, calculer le coefficient  $m$ .

S'agit-il de  $m_O$  ou de  $m_R$  ?

Le système électrochimique est-il réversible, quasi-réversible ou irréversible ?

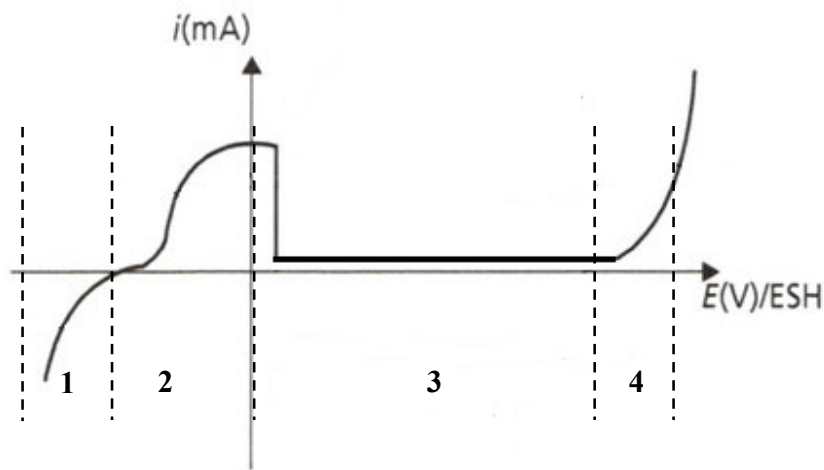
### Exercice n°3

Lors de conception du générateur électrochimique  $\text{Cu(s)} \mid \text{CuSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{AgNO}_3(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$ , on suspecte que l'oxygène contenu dans la phase aqueuse à pH = 7, si il n'est pas totalement éliminé, peut provoquer la corrosion de la lame de cuivre, ce qui constitue une réaction d'autodécharge du générateur proposé.

Comparer les potentiels apparents à pH = 7 de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,340 \text{ V (vs ESH)}$ ) et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V (vs ESH)}$ ) pour prédire la réaction redox qui peut se produire.

Le cuivre est-il stable en solution aqueuse à pH = 7 en milieu aérobie ?

Ci-dessous est représenté la courbe de polarisation simplifiée d'une lame de cuivre. La polarisation est réalisée en LSV à  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  dans une solution non dégazée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,01 M sous agitation mécanique. La surface de la lame de cuivre en contact avec la solution est de  $4 \text{ cm}^2$ . Cette courbe de polarisation représente une extraction du domaine de potentiels du diagramme de Pourbaix du cuivre à pH = 7.



Placer sur la courbe de polarisation les potentiels  $E_{\text{corr}}$  (potentiel de corrosion),  $E_{\text{pass}}$  (potentiel de passivation) et  $E_{\text{ox}}$  (potentiel d'oxydation de la solution).

Compléter le tableau suivant en mettant une croix à l'endroit qui convient :

Domaine	Dégagement $\text{H}_2$	Dégagement $\text{O}_2$	Corrosion	Passivation
1				
2				
3				
4				

Le domaine de corrosion du cuivre est caractérisé par l'équation de Butler-Volmer car la réaction d'électrode est gouvernée par la cinétique du transfert électronique. Cette équation en densité de courant pour un transfert de  $n$  électrons s'écrit :

$$j_{tc} = j_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right)$$

Réécrire cette équation en fonction de  $j_{corr}$  et des coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$

Le domaine de corrosion est caractérisé par les grandeurs suivantes :  $E_{corr} = 0,025$  V (vs ESH),  $j_{corr} = 2,45 \mu A \cdot cm^{-2}$  et  $\beta_a = 0,03$  V. Calculer  $\alpha$  en considérant la transformation :  $Cu \rightarrow Cu^{2+}$ . Est-ce que la valeur de  $\alpha$  est en adéquation avec les valeurs  $\eta_a = 0,02$  V et  $\eta_c = -0,01$  V du couple  $Cu^{2+}/Cu$  ?

A partir de  $j_{corr}$ , calculer la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  pour la transformation  $Cu \rightarrow Cu^{2+}$

Sachant que le cuivre a une masse molaire de  $63,5 g \cdot mol^{-1}$  et une densité de  $8,96 g \cdot cm^{-3}$ , calculer la masse de cuivre en contact avec la solution aqueuse : surface =  $4 cm^2$  et épaisseur =  $2 mm$ .

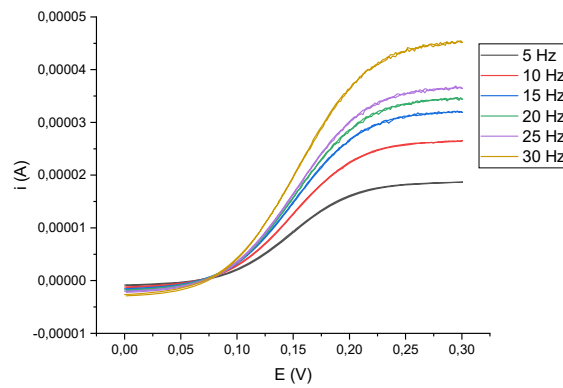
A partir de la vitesse de corrosion et de la masse de cuivre en contact avec la solution, estimer la perte de masse en % de la lame de cuivre au bout de 24 h. Que pensez-vous de l'autodécharge du générateur électrochimique à base de cuivre lorsque la solution de  $CuSO_4$  n'est pas correctement dégazée ?

Quelle est la nature du courant dans le domaine de passivation ? Construire votre explication en vous aidant du circuit électrique équivalent de l'interface électrode/solution.

### **Exercice n°4**

Soit l'étude du ferrocène-méthanol ( $E^{0'} = 0,200$  V (vs Ag/AgCl)) à  $1 mM$  dans une solution aqueuse de KCl à  $0,1 M$  sur une WE en carbone vitreux (GC) de  $3 mm$  de diamètre utilisée comme RDE. Les voltammogrammes sont enregistrés à  $5 mV \cdot s^{-1}$  à l'aide d'une RE Ag(s)/AgCl(s).

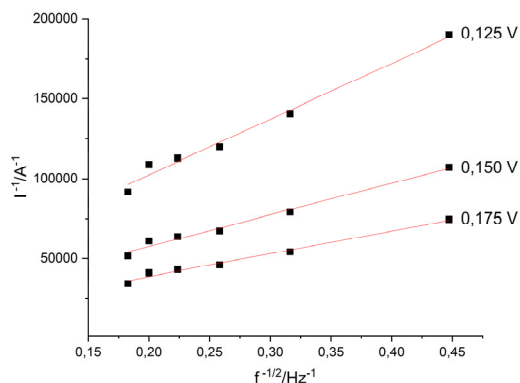
Les voltamogrammes ont été obtenus à différentes fréquences de rotation d'électrode  $f$  ( $f = \omega/2\pi$ ) :



Le tableau ci-dessous représente le courant mesuré à trois potentiels sélectionnés dans le domaine de la courbe contrôlé par la cinétique du transfert électronique et par le transfert de masse :

	5 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$5,27039 \times 10^{-6}$	$9,32007 \times 10^{-6}$	$1,34003 \times 10^{-5}$
	10 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$7,11365 \times 10^{-6}$	$1,26282 \times 10^{-5}$	$1,84326 \times 10^{-5}$
	15 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$8,34656 \times 10^{-6}$	$1,48163 \times 10^{-5}$	$2,17468 \times 10^{-5}$
	20 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$8,85925 \times 10^{-6}$	$1,56403 \times 10^{-5}$	$2,31628 \times 10^{-5}$
	25 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$9,17664 \times 10^{-6}$	$1,63635 \times 10^{-5}$	$2,4292 \times 10^{-5}$
	30 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$1,09131 \times 10^{-5}$	$1,94031 \times 10^{-5}$	$2,88452 \times 10^{-5}$

Le graphe  $1/I = f(f^{1/2})$  pour chaque potentiel sélectionné est le suivant :



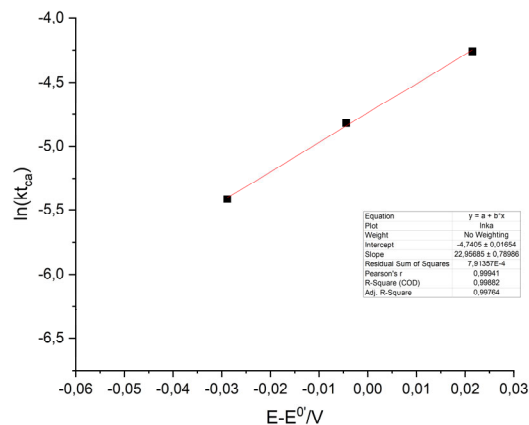
Les données de régression sont les suivantes :

Potentiel / V	ordonnée à l'origine	pente
0,12512	32819,00853	348129,09098
0,14954	18094,48105	197808,65572
0,17548	10321,28218	142484,4728

En déduire la constante  $k_{tca}$  pour chaque potentiel sélectionné ainsi que le coefficient de diffusion du ferrocène-méthanol ( $\nu = 0,884 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Exprimer  $k_{tca}$  en fonction de  $k^0$ .

Le tracé de  $\ln(k_{tca})$  en fonction de  $E - E^{0'}$  est le suivant :



Les données de régression sont les suivantes :

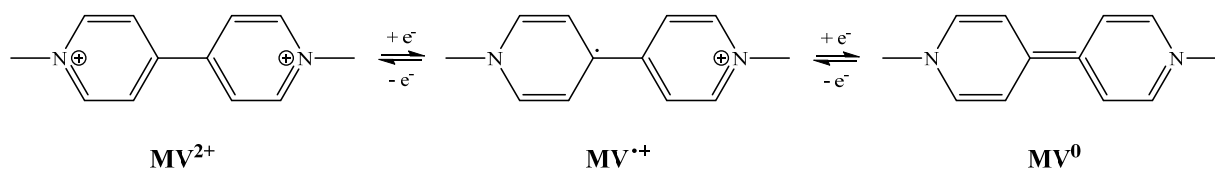
ordonnée à l'origine	pente
-4,7405	22,9569

En déduire  $k^0$  et  $\alpha$ .

A quel type de système électrochimique a-t-on à faire ?

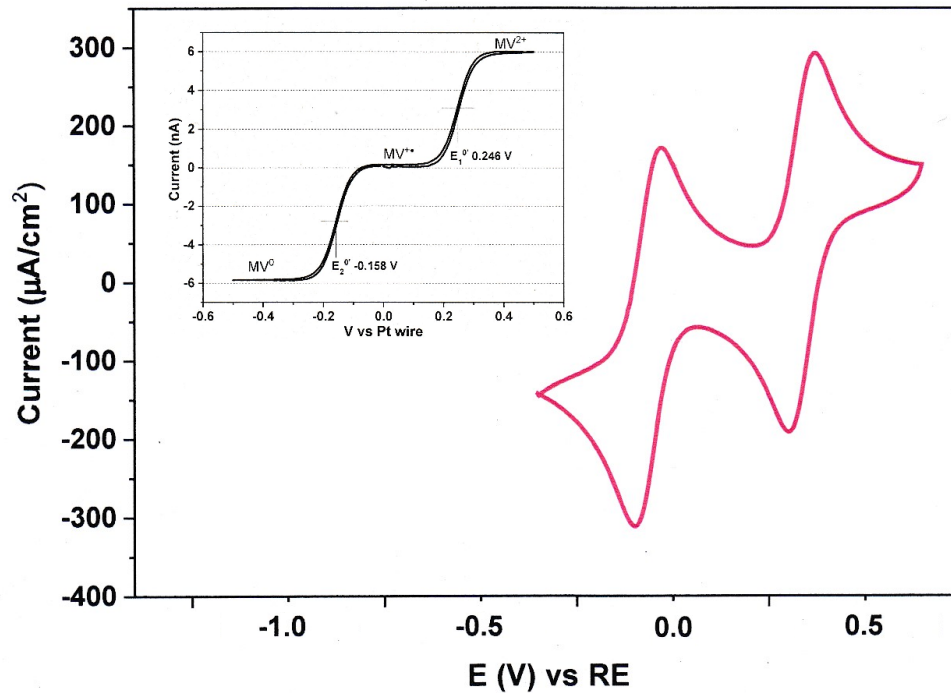
### Exercice n°5

Le méthylviologène est une molécule organique qui possède trois états d'oxydation :



Ci-dessous est représenté les voltammogrammes obtenus sur une électrode d'or de 3 mm de diamètre (courbe en rouge) et sur une ultramicroélectrode d'or de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre (courbe en noir) d'une solution de méthylviologène  $\text{MV}^{•+}$  à 2mM dans de l'acétonitrile à 0,2 M de perchlorate

de tétrabutylammonium (TBAP). Les deux expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 50 mV/s avec une CE de platine et un RE de platine



Indiquer sur chaque pic voltammétrique de la courbe en rouge, la transformation correspondante :  $MV^0$ ,  $MV^{+\bullet}$  ou  $MV^{2+}$ .

L'analyse de la courbe voltammétrique donnent les résultats suivants :

$$E_{pa1} = -0,130 \text{ V}, E_{pa2} = 0,275 \text{ V}, E_{pc1} = -0,190 \text{ V}, E_{pc2} = 0,215 \text{ V}$$

A partir de ces données, confirmer que le transfert électronique est réversible et calculer les potentiels formels des couples  $MV^{+\bullet}/MV^0$  et  $MV^{2+}/MV^{+\bullet}$ .

Donner les expressions des courants limites anodique et cathodique dans le cas d'une ultramicroélectrode.



Donner l'expression du  $E_{1/2}$  pour le transfert électronique considéré.

Le  $E_{1/2}$  permet-il d'obtenir les potentiels formels des couples  $MV^{+•}/MV^0$  et  $MV^{2+}/MV^{+•}$  ? Justifier votre réponse.