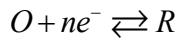


Electrochimie des solutions

série 8

Exercice n°1

Soit le système électrochimique suivant :



La loi de Butler-Volmer générale est la suivante :

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

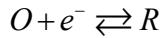
En considérant que les concentrations à l'électrode par rapport à celles en solution sont contrôlées par le transfert de masse (mécanisme contrôlé par le diffusion-convection et par la cinétique électrochimique), montrer que cette équation s'écrit :

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

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 $0,1 \text{ cm}^2$, d'une CE en platine et une électrode Ag/AgCl comme RE. Les données collectées sont les suivantes :

η (mV vs Ag/AgCl)	- 100	- 120	- 150	- 500	- 600
I (μA)	- 45,9	- 62,6	- 100	- 965	- 965

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

Calculer : I^0 , α , 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 ?

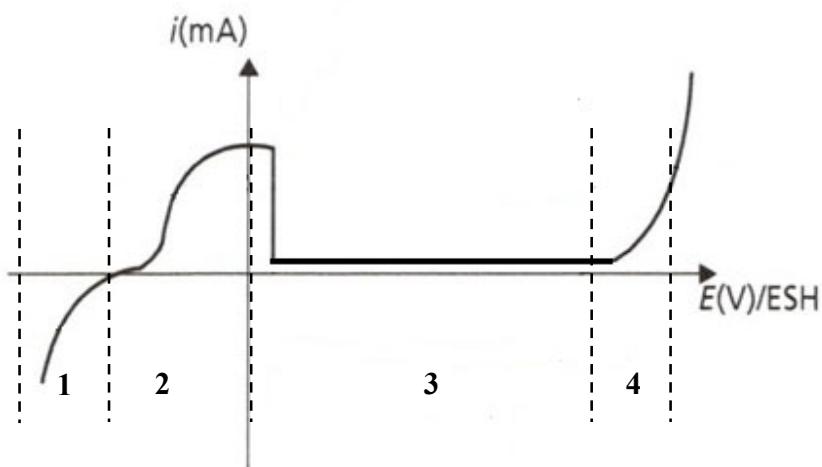
Exercice n°3

Lors de conception du générateur électrochimique $\text{Cu(s)} \mid \text{CuSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$, on suspecte que l'oxygène contenu dans la phase aqueuse à $\text{pH} = 7$, 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 Cu²⁺/Cu ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,340$ V (vs ESH)) et O₂/H₂O ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229$ 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 mV·s⁻¹ dans une solution non dégazée de Na₂SO₄ à 0,01 M sous agitation mécanique. La surface de la lame de cuivre en contact avec la solution est de 4 cm². 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_{corr} (potentiel de corrosion), E_{pass} (potentiel de passivation) et E_{ox} (potentiel d'oxydation de la solution).

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

Domaine	Dégagement H ₂	Dégagement 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 :

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

Réécrire cette équation en fonction de j_{corr} et des coefficients de Tafel β_a et β_c

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

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

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

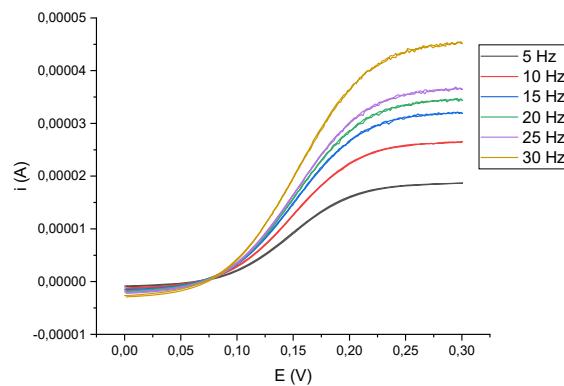
A partir de la vitesse de corrosion et de la masse de cuivre en contact avec la solution, estimer la perte de masse en % de la lame de cuivre au bout de 24 h. Que pensez-vous de l'autodécharge du générateur électrochimique à base de cuivre lorsque la solution de CuSO_4 n'est pas correctement dégazée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

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 ferrocèneméthanol ($E^0 = 0,200$ V (vs Ag/AgCl)) à 1mM 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 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'aide d'une RE Ag(s)/AgCl(s).

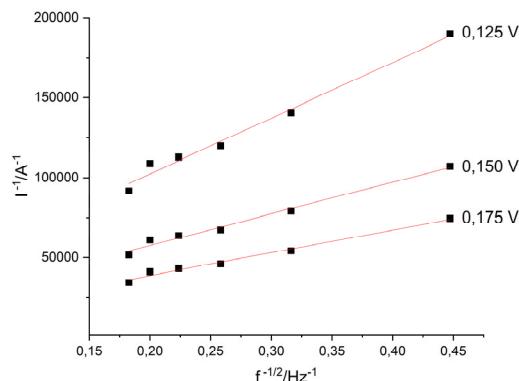
Les voltamogrammes ont été obtenus à différentes fréquences de rotation d'électrode f ($f = \omega/2\pi$) :



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 :



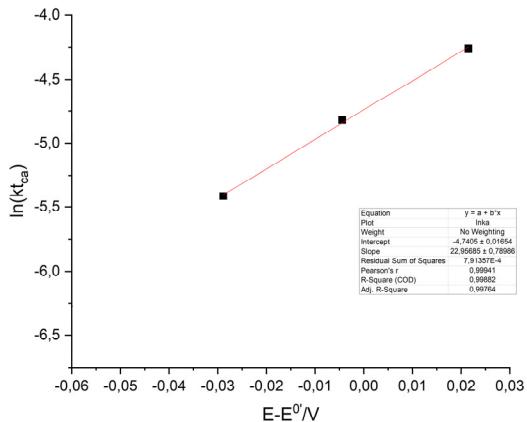
Les données de régression sont les suivantes :

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 férrocèneméthanol ($v = 0,884 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

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

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



Les données de régression sont les suivantes :

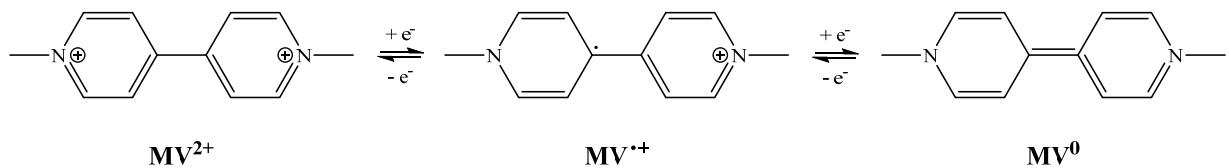
ordonnée à l'origine	pente
-4,7405	22,9569

En déduire k^0 et α .

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

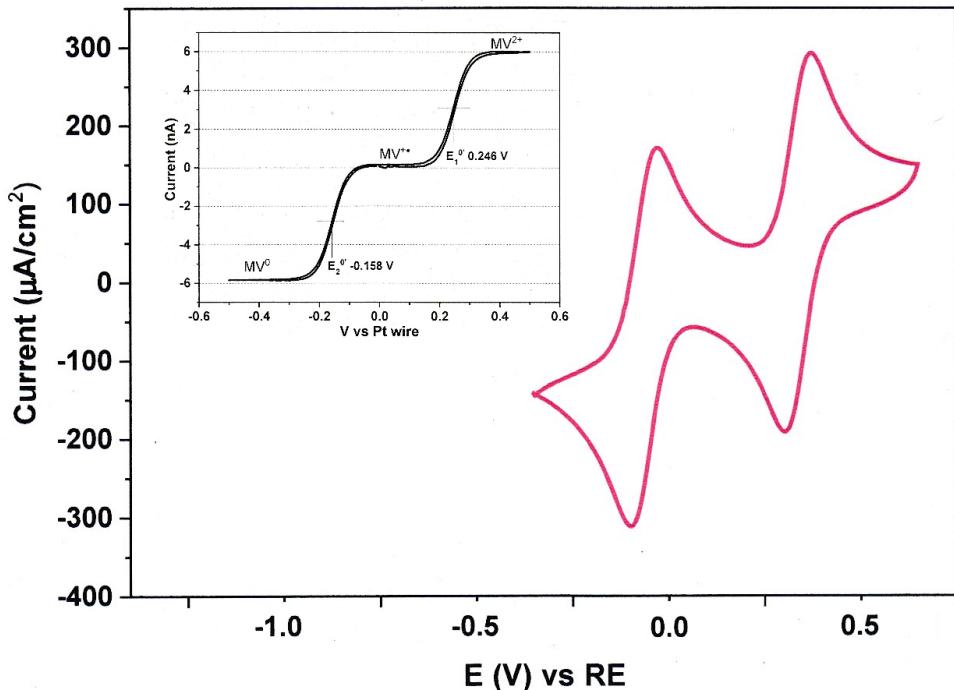
Exercice n°5

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 μm de diamètre (courbe en noir) d'une solution de méthylviologène 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^+ ou MV^{2+} .

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

$$E_{p1} = -0,130 \text{ V}, E_{p2} = 0,275 \text{ V}, E_{c1} = -0,190 \text{ V}, E_{c2} = 0,215 \text{ V}$$

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

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.