



Cours

Électrochimie

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Table des matières

16 Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	3
I Généralités de l'oxydo-réduction	3
I.1 Nombre d'oxydation	3
I.2 Couple oxydant-réducteur	4
II Cellules électrochimiques	5
II.1 Demi-pile	5
II.2 Anode-Cathode	5
II.3 Pile	5
II.4 Electrolyseur	6
III Relation de Nernst	7
III.1 Équation de Nernst	7
III.2 Notion de potentiel standard apparent	8
III.3 Enthalpie libre électrochimique	8
IV Applications	9
IV.1 Calcul du potentiel standard d'un couple à partir de ceux d'autres couples	9
IV.2 Calcul d'une constante d'équilibre	9
IV.3 Calcul du potentiel standard d'un couple à partir d'un potentiel standard et d'un produit de solubilité	10
V Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile	10
V.1 Relation entre la tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction	10
V.2 Travail maximum récupérable (Rare)	11
17 Cinétique des réactions d'oxydo-réduction	12
I Étude de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction	12
I.1 Vitesse d'une réaction électrochimique	12
I.2 Étapes d'une réaction électrochimique	13
I.3 Relevé de courbes courant-potentiel	14
II Allure des courbes courant-potentiel / Interprétation	15
II.1 Quelques exemples	15
II.2 Système rapide ou système lent	17
II.3 Transfert de charge : modélisation des courbes courant-potentiel	18
II.4 Transfert de matière : palier de diffusion	19
II.5 Présence de plusieurs couples redox	20
II.6 Domaine d'inertie électrochimique du solvant	22

III	Piles et accumulateurs électrochimiques	23
III.1	Courbes intensité-potentiel	23
III.2	Schéma électrique d'une pile	24
III.3	Compétitions entre réactions	24
III.4	Une seule électrode : Notion de potentiel mixte	25
IV	Électrolyseurs	27
IV.1	Le phénomène d'électrolyse	27
IV.2	Étude thermodynamique	28
IV.3	Étude cinétique : utilisation des courbes courant-potentiel	28
IV.4	Loi de Faraday	28
IV.5	Accumulateurs ou générateurs électrochimiques rechargeables	29
IV.6	Applications	30
IV.7	Exercice classique : Épaisseur du dépôt de métal	31

Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

I Généralités de l'oxydo-réduction

I.1 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire, ionique ou métallique.

- Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à son nombre de charge électrique élémentaire, affecté de son signe.
- Quand, dans un édifice polyatomique, deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif.
- Dans un édifice covalent, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale au nombre de charge élémentaire globale de l'édifice.

Exemples :

- H_2O :
- MnO_4^- :
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:
- éthanol :
- éthanal :

Généralités :

- L'atome d'hydrogène est *très souvent* +I.
- L'atome d'oxygène est *très souvent* -II.

I.2 Couple oxydant-réducteur

Définitions :

- Un oxydant est une espèce susceptible de capter des électrons : c'est un accepteur d'électrons.
- Un réducteur est une espèce susceptible de donner des électrons : c'est un donneur d'électrons.
- On associe au couple une demi-équation électronique : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

α) Méthodes

Méthode « Ohé » pour ajouter les demi-équations électroniques :

1. Ajuster les éléments autres que O et H
2. Ajuster le nombre d'atome d'**O**xygène en ajoutant de l'eau H_2O (l)
3. Ajuster le nombre d'atomes d'**H**ydrogène avec des protons H^+ (aq)
4. Ajuster les charges avec des **E**lectrons.

Méthode pour ajuster une demi-équation électronique en milieu basique :

1. Écrire la demi-équation en milieu acide (méthode précédente)
2. Ajouter de part et d'autre le même nombre de HO^- qu'il y a de H^+ . Il faut utiliser que $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ forme de l'eau.

Attention ! Il faudra s'interdire d'utiliser cette demi-équation pour exprimer la loi de Nernst ou tout autre relation de la thermodynamique faisant intervenir des potentiels standard définis par rapport au couple $\text{H}^+ (\text{g}) / \text{H}_2$: l'état standard de ce couple implique une activité de l'ion H^+ égale à 1 (ce qui revient à une valeur de pH nulle). Cette situation est celle généralement adoptée pour les potentiels standard fournis dans les énoncés.

β) **Exemple de réaction d'oxydo-réduction :** Réduction du diiode par le thiosulfate.

γ) Dismutation / médiamutation

Rappel de vocabulaire :

- Dismutation : Réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle un ampholyte redox réagit avec lui-même pour conduire à ses deux espèces conjuguées.
- Médiamutation : réaction inverse de la dismutation.

Cas le plus fréquent : le diiode

Parallèle avec Acide-Base : La dismutation est l'analogie en oxydoréduction de l'autoprotolyse, réaction acido-basique au cours de laquelle une espèce amphotère joue les rôles d'acide et de base, ce qui conduit à la formation de ses deux espèces conjuguées.

II Cellules électrochimiques

II.1 Demi-pile

Caractérisation : Une demi-pile ou électrode est associée à un couple oxydant-réducteur. Elle comporte quatre constituants :

- L'oxydant et le réducteur du couple considéré,
- Une électrode (surface métallique permettant la connexion à un circuit électronique externe),
- Un électrolyte (solution contenant des ions).

Exemples :

- La lame de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II).
On la note :
- Un fil de platine plongeant dans une solution d'ions fer (II) et fer (III).
On la note :

Dénominations :

- Une cellule électrochimique est l'association de deux demi-piles, reliées par une jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse).
- Une cellule électrochimique fonctionnant en générateur est nommé pile.
- Une cellule électrochimique fonctionnant en récepteur est nommé électrolyseur.

II.2 Anode-Cathode

Dénominations :

- Une électrode siège d'une **oxydation** est nommée **anode**.
- Une électrode siège d'une **réduction** est nommée **cathode**.

Remarque : Ceci est vrai peu importe si on a une pile ou un électrolyseur.

II.3 Pile

α) Principe Dans une pile, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique : des réactions spontanées aux anode et cathode engendrent le transfert des électrons d'une demi-pile à l'autre, il y a passage d'un courant du pôle + au pôle - de la pile.

Idée essentielle : Les réactions se faisant dans une pile sont des réactions spontanées, donc obéissant à la **règle du gamma**.

- $\beta)$ **Exemple : La pile Daniell** : $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} || \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} | \text{Cu(s)}$
avec $|$ désignant l'interface entre deux phases distinctes, et $||$ désigne la jonction électrolytique.

Remarque : Cette notation avec les barres a tendance à disparaître des sujets de concours.

Lorsque la pile Daniell fonctionne en générateur / pile :

- La demi-pile de gauche ($\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}$) fonctionne en anode :
- La demi-pile de droite ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}$) fonctionne en cathode :
- Si la pile est insérée dans un circuit électrique (par exemple un circuit fermé pile, résistor), il y a circulation d'électrons, à l'extérieur de la pile, du zinc vers le cuivre et donc d'un courant compté positivement, du cuivre au zinc : le zinc est le pôle négatif de la pile, le cuivre le pôle positif.
- L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Remarque : Le pont salin permet de respecter l'électroneutralité des solutions en déplaçant les ions contenus dans le pont salin.

$\gamma)$ Comment légender le schéma d'une pile ?

- Sens des électrons : Les électrons sont produits par l'oxydation donc à l'anode, et sont consommés lors de la réduction donc la cathode. **Les électrons vont donc de l'anode vers la cathode.**
- Sens du courant : c'est le sens opposé à celui des électrons.
- Pour une pile, l'intensité va du $\oplus$ vers le $\ominus$, les électrons vont vers le $\oplus$ et sont rejetés du $\ominus$: donc **anode = pôle $\ominus$ et cathode = pôle $\oplus$.**

$\delta)$ **Force électromotrice** La force électromotrice d'une pile est, par convention, la différence entre le potentiel électrique de sa borne de droite et le potentiel électrique de sa borne de gauche, en circuit ouvert ($I = 0$), c'est-à-dire quand la pile ne débite pas.

$$e = E_c - E_a \quad (16.1)$$

Mémorisation : On retrouve facilement à l'aide de la règle du gamma que $E_c > E_a$ donc comme e est positif que c'est bien $E_c - E_a$ et pas $E_a - E_c$.

II.4 Electrolyseur

Une étude approfondie sera effectuée dans le chapitre suivant.

Le fonctionnement est inverse : un générateur fait circuler des électrons d'un compartiment à l'autre ce qui force une réaction non spontanée (donc se faisant à l'inverse de la règle du gamma) à se faire.

De l'énergie électrique est donc convertie en énergie chimique.

III Relation de Nernst

III.1 Équation de Nernst

Loi de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\prod_{i \neq e^-} a_i^{\nu_i} \right) \quad (16.2)$$

en écrivant dans le sens de l'oxydation (Red donne Ox) !!

Simplification :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (16.3)$$

A 25°C, on a $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0.059 \text{ V} \simeq 0.06 \text{ V}$. (parfois noté α)

Démonstration : Elle se démontre, mais fait appel à trop d'outils extérieurs pour que la démonstration soit présentée en CPGE.

Applications :

Écrire les lois de Nernst associées aux couples suivants :

- | | |
|---|--|
| — $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$ | — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ à $pH = 0$ |
| — $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | — $\text{Cr}(\text{OH})_4^- / \text{Cr}(\text{s})$ à $pH = 14$. |

III.2 Notion de potentiel standard apparent

Le potentiel standard apparent correspond à l'expression du potentiel d'oxydo-réduction lorsque tous les constituants, en dehors du proton solvaté H^+ (aq), sont à l'état standard.

Exemple :

Couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$:

III.3 Enthalpie libre électrochimique

Considérons la demi-équation d'oxydoréduction suivante :



On ne peut pas appliquer directement l'expression pour un équilibre usuel $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$ car se pose la question de la définition de l'activité de l'électron. Pour contourner ce problème nous allons considérer l'équilibre entre le réducteur et les ions oxonium (du couple H_3O^+ (aq) / H_2 (g)) en combinant :

Nous pouvons alors écrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}_2\text{O}}^n a_{\text{H}_2}^{n/2}}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^n} \right)$$

Si nous nous plaçons dans des conditions telles que $a_{\text{H}_2} = 1$ et $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$, et vu que l'eau est le solvant $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, nous obtenons :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Or les conditions précédentes sont celles de l'électrode standard à hydrogène (ESH). Par convention, le potentiel associé à cette électrode est nul ($E_{ESH} = 0,0 \text{ V}$). La différence de potentiel $e = E - E_{ESH}$ entre les deux électrodes suit alors la loi de Nernst du couple Ox/Red :

A retenir absolument !

Pour une demi-équation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$:

$$\Delta_r G^\circ = n \mathcal{F} E^\circ (\text{Ox/Red}) \quad (16.5)$$

Attention, souvent les demi-équations sont écrites dans le sens $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, il faut alors écrire $\Delta_r G^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ (\text{Ox/Red})$

IV Applications

IV.1 Calcul du potentiel standard d'un couple à partir de ceux d'autres couples

Calcul du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$:

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu (s)}) = 0.52 \text{ V}$

IV.2 Calcul d'une constante d'équilibre

IV.2.a Méthode de sup (enfants)

Calcul de la constante d'équilibre de la pile Daniell :

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}) = 0.34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn (s)}) = -0.76 \text{ V}$

Écriture des équations :

Écriture des relations de Nernst :

Par égalité des potentiels, $E_1 = E_2$:

IV.2.b Méthode de spé (adulte)

Calcul la constante d'équilibre de la réaction entre BrO_3^- et Br^- en milieu acide :

Données : $E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{l})) = 1.52 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-(\text{aq})) = 1.09 \text{ V}$

IV.3 Calcul du potentiel standard d'un couple à partir d'un potentiel standard et d'un produit de solubilité

Calcul du potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (à $pH = 0$) :

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 38.0$

V Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile

V.1 Relation entre la tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction

On a comme précédemment :

$$\boxed{\Delta_r G = -n\mathcal{F}e} \quad (16.6)$$

avec e la mesure de la tension de la pile ($e = E_\oplus - E_\ominus = E_c - E_a$).

Alors dans les conditions standard,

Idée essentielle

$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ$, avec e° la tension à vide de la pile.

$$\Delta_r S^\circ = n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT}$$

$$\Delta_r H^\circ = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)$$

Remarque : Le coefficient $\frac{de^\circ}{dT}$ est appelé coefficient de température de la pile.

V.2 Travail maximum récupérable (Rare)

Dans le cours de thermochimie, nous avons montré que

$$dG = -SdT + VdP + \delta W' - T\delta S_c \quad (16.7)$$

avec S_c l'entropie créée et W' les travaux hors des forces de pression, ici le travail électrique noté δW_e .

En supposant une transformation isobare et isotherme, on obtient alors $dG = \delta W_e - T\delta S_c$.

Or le second principe de la thermodynamique nous indique que $\delta S_c \geq 0$, ce qui nous donne le fait que :

$$dG \leq \delta W_e \quad (16.8)$$

Or, on préférera travailler sur le travail fourni à l'extérieur que celui reçu par l'extérieur, donc avec $-W_e$ que W_e . Ainsi, en intégrant, on obtient :

$$-W_e \leq |\Delta G| = W_{\text{élec maximum récupérable}} \quad (16.9)$$

Le travail électrique maximum récupérable est égal à la variation d'enthalpie libre du système. L'enthalpie libre doit donc diminuer pour que la pile fournisse de l'énergie au milieu extérieur.

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

I Étude de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction

I.1 Vitesse d'une réaction électrochimique

Considérons une électrode où se déroule l'équation d'oxydo-réduction : $\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$

α) Redéfinition de la vitesse

La vitesse de réaction est par définition $v = \frac{d\xi}{dt}$. Cependant, en cinétique homogène, c'est la vitesse volumique qui est souvent utilisée, ce qui conduit pour les réacteurs à volume constant à des expressions de la forme $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$.

Ici, une telle définition n'est pas appropriée, nous travaillerons avec des vitesses surfaciques, simplement appelées vitesses par la suite.

Pourquoi surfacique ? Car la réaction d'échange électronique a lieu à l'interface métal-solution. Dans tous les cas, **il n'y a pas d'électrons en solution !!!**

Remarque (HP) : Dans certains solvants comme l'ammoniac liquide, il peut exister des électrons solvatés par les molécules de solvant.

β) Expression de la vitesse

Ainsi, en notant A la surface immergée, on a :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{A} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{1}{nA} \frac{dn_{\text{e}^-}}{dt}$$

Rappel : Les électrons étant des particules chargées, une variation de leur quantité de matière implique une variation de charge. Le facteur de proportionnalité est le Faraday $\mathcal{F}$, et $1 \text{ F} = |q_e| \times \mathcal{N}_A = 96500 \text{ C}$.

On obtient alors :

$$v = \frac{1}{n\mathcal{F}A} \frac{dq}{dt} = \frac{I}{n\mathcal{F}A} = \frac{j}{n\mathcal{F}} \quad (17.1)$$

avec $j = I/A$ le rapport d'une intensité par la surface qu'elle traverse, appelée **densité de courant**.

γ) **Vitesse anodique et cathodique** En considérant la réaction électrochimique seulement dans le sens de l'oxydation, nous définissons la vitesse anodique v_a et le courant anodique I_a :

$$v_a = \frac{1}{nA} \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{oxydation}} = \frac{I_a}{n\mathcal{F}A} = \frac{j_a}{n\mathcal{F}} \quad (17.2)$$

De manière analogue, on définit la vitesse cathodique v_c et l'intensité cathodique i_c :

$$v_c = -\frac{1}{nA} \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{réduction}} = -\frac{I_c}{n\mathcal{F}A} = -\frac{j_c}{n\mathcal{F}} \quad (17.3)$$

Le signe "moins" traduit le fait que les électrons sont consommés par la réduction, donc $\left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{réduction}}$ est négatif alors que la vitesse cathodique est définie comme positive.

Convention

L'intensité anodique sera prise comme positive et l'intensité cathodique comme négative.

On obtient alors assez simplement :

I.2 Étapes d'une réaction électrochimique

La cinétique en milieu homogène est décrite par deux facteurs :

- la probabilité de rencontre entre deux réactifs
- la probabilité que la réaction se produise lorsque les deux réactifs sont en contact.

En cinétique électrochimique, l'idée est proche :

- le réactif (s'il est en solution) doit atteindre la surface de l'électrode
- le transfert d'électrons doit se produire
- le produit (s'il est en solution) doit s'éloigner de la surface de l'électrode.

La réaction met alors en jeu un **transport de matière entre la solution et l'électrode** et un **transfert de charge à l'interface**.

I.2.a Transport de matière

Plusieurs phénomènes sont responsables du transfert de matière :

- la diffusion (due à la différence de concentration de l'espèce entre le cœur de la solution et la zone proche de l'électrode où l'espèce est consommée) ;
- la convection (mouvement d'ensemble du fluide) ;
- la migration (les ions se déplacent sous l'influence du champ électrique dû à la différence de potentiel entre les deux électrodes).

Dans la solution on distingue alors deux zones : le cœur de la solution (où la convection prédomine) et la couche de diffusion (où la diffusion prédomine).

α) **Couche de diffusion** La couche de diffusion est une zone contiguë à l'interface, dans laquelle les concentrations des réactifs et produits diffèrent des concentrations au cœur de l'électrolyte. **Son épaisseur varie entre 1 et 10^3 μm** , elle dépend des conditions de convection (agitation de la solution).

β) **Double-couche électrique (HP)** Plus près de l'électrode, entre 0.2 et 10 nm, on distingue la "double-couche" électrique dans laquelle s'opère une séparation des charges. Il y a chimisorption des espèces, ainsi l'échange d'espèces chargées entre l'électrode et l'électrolyte peut se réaliser.

FIGURE 17.1 – Schéma de déplacement des oxydants et réducteurs en présence d'une électrode

Ce qu'il faut retenir de ça

Au coeur de la solution, la solution est homogène et dirigée par la convection.

Passé une distance d'environ 100 μm , c'est la diffusion qui est le facteur limitant du transport de matière pour les espèces électroactives.

I.3 Relevé de courbes courant-potentiel

α) **Le problème du montage à deux électrodes** L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant au cours de l'étude. Si un courant traverse cette électrode, le couple oxydant/réducteur qui s'y trouve va évoluer, ce qui entraîne une variation de potentiel. Ainsi, il n'est pas souhaitable de faire circuler un courant dans l'électrode de référence. Et pourtant elle est indispensable, car nous voulons fixer le potentiel d'une électrode, et non la différence de potentiel entre deux électrodes. Et comme expérimentalement nous ne savons mesurer que des différences de potentiel, il faut qu'une des deux électrodes ait un potentiel constant.

β) **Montage à trois électrodes (à apprendre par coeur)** La parade est d'utiliser **trois électrodes** :

- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu,
- Une électrode de travail dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence,
- Une contre-électrode ou électrode auxiliaire qui permet de fermer le circuit pour que le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.

FIGURE 17.2 – Schéma de principe du montage à trois électrodes

Idée essentielle : Ce montage permet de « scanner » la solution. La quantité de réactif transformé en produit est infime.

Conseils expérimentaux (Rare) :

- Il faut rapprocher au plus possible l'électrode de travail et l'électrode de référence, afin de diminuer au maximum la résistance due à la solution.
- Souvent on prend une contre-électrode de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail (afin qu'aucune limitation ne vienne d'elle).
- On ajoute souvent une bonne quantité d'un seul inerte électrochimiquement (dans le domaine d'inertie électrochimique du solvant)(ex : LiClO_4 à 0.1M) afin de réduire au maximum la résistance due à la solution.

II Allure des courbes courant-potentiel / Interprétation

II.1 Quelques exemples

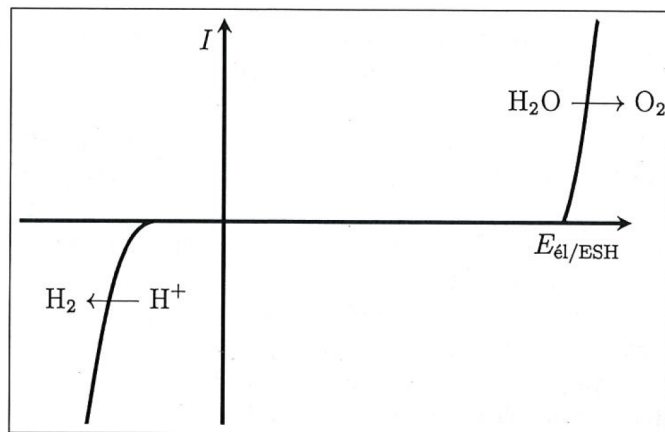
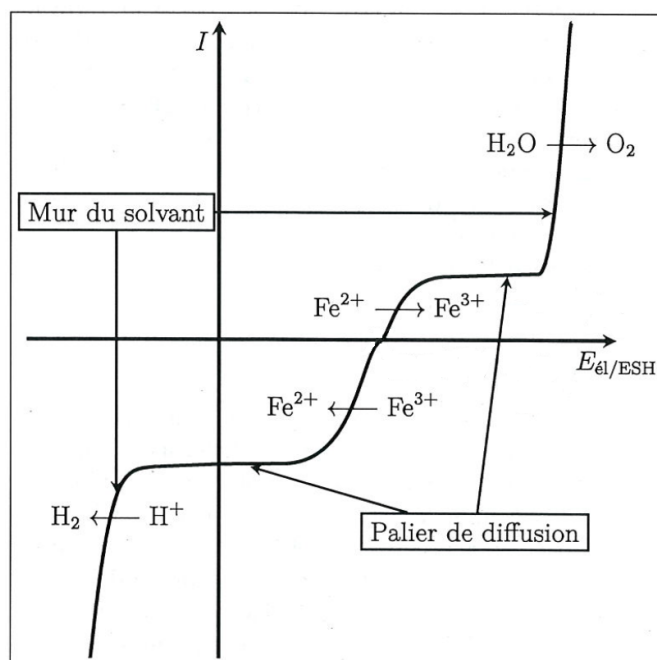
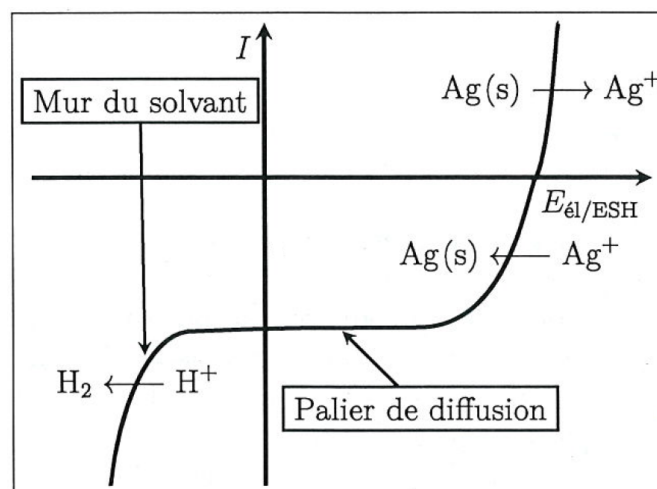
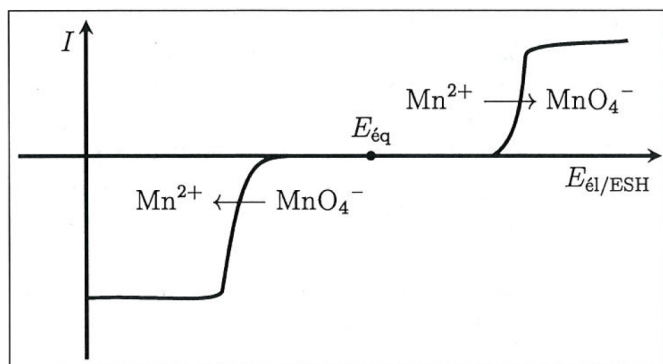


FIGURE 17.3 – Solution d'acide sulfurique sur électrode de platine

FIGURE 17.4 – Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu acide sur électrode de platineFIGURE 17.5 – Couple $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ sur électrode d'argent

FIGURE 17.6 – Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ sur électrode de platine

II.2 Système rapide ou système lent

Au voisinage de $I = 0$, on remarque qu'il y a deux types de courbes.

- Un système (couple oxydant-réducteur / électrode) est **rapide** si, dès que le potentiel de l'électrode est différent du potentiel d'équilibre (de Nernst) E_{eq} , l'intensité devient différente de 0 : $I > 0$ si $E > E_{eq}$: oxydation ; et inversement pour la réduction.
- Dans le cas inverse, le système est dit lent.
 - Le potentiel de l'électrode doit être tel que $E > E_{eq} + \eta_{ma}$ pour observer un courant positif, c'est-à-dire pour qu'il y ait oxydation. η_{ma} est la surtension minimale anodique ou **surtension seuil anodique**, grandeur positive.
 - Pour qu'il y ait réduction ($I < 0$), il faut que $E < E_{eq} + \eta_{mc}$ où η_{mc} est la surtension minimale cathodique ou **surtension seuil cathodique**, elle est négative.

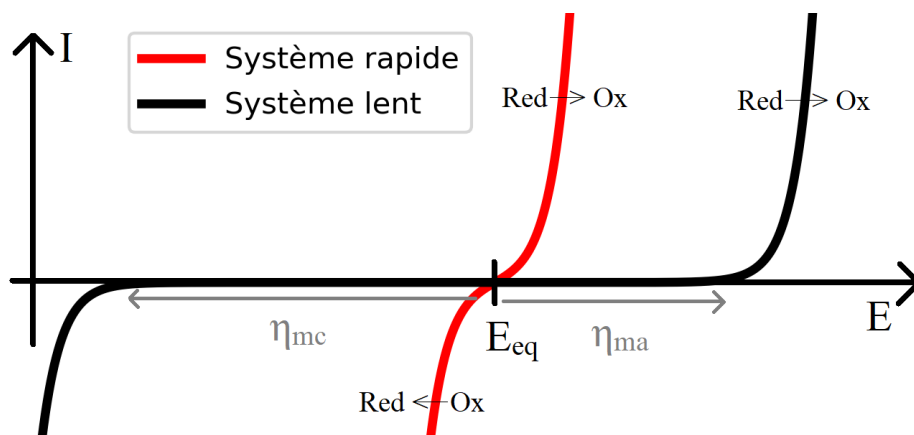


FIGURE 17.7 – Tracé de courbes I-E pour un système lent ou rapide

	C (graphite)	Pt	Zn	Hg
$\eta_a (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$	1.6 V	0.5 V	0.7 V	(Hg oxydé)
$\eta_c (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$	-0.5 V	-0.1 V	-0.8 V	-1.8 V

TABLEAU 17.1 – Surtensions « seuil » pour les couples de l'eau à pH nul

Remarques :

— Notation aux concours :

— Les grandeurs tabulées sont les surtensions « seuil », c'est-à-dire celles qui correspondent à l'apparition d'un courant notable (il faudrait préciser la valeur retenue pour ce courant, ce qui n'est généralement pas le cas). Ce sont celles-ci qui sont désignées simplement « surtensions » dans les sujets de concours.

— Du point précédent découle que ce que je note η_{ma} est tout le temps noté η_a

— Dépendances : Les surtensions seuils anodique et cathodique dépendent du couple et de l'électrode, comme le montre le tableau 17.1.

— $E(I = 0)$? Dans le cas des systèmes lents, l'intensité garde une valeur quasi-nulle de part et d'autre du potentiel de Nernst, l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses est mal définie.

— Origine (HP) : Les origines de cette surtension sont assez floues, mais elles sont d'origine entropique.

II.3 Transfert de charge : modélisation des courbes courant-potentiel

Si le transfert de charge contrôle le processus d'oxydo-réduction à l'électrode, le courant présente la caractéristique suivante : I est la somme de deux exponentielles s'exprimant en fonction de la différence $\eta = E - E_{eq}$ (c'est la surtension) et de constantes :

— l'une positive, correspondant à l'oxydation : $I_a = I_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)$

— l'une négative, correspondant à l'oxydation : $I_c = -I_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$

Remarque (HP) : Les exponentielles viennent de la loi d'Arrhenius.

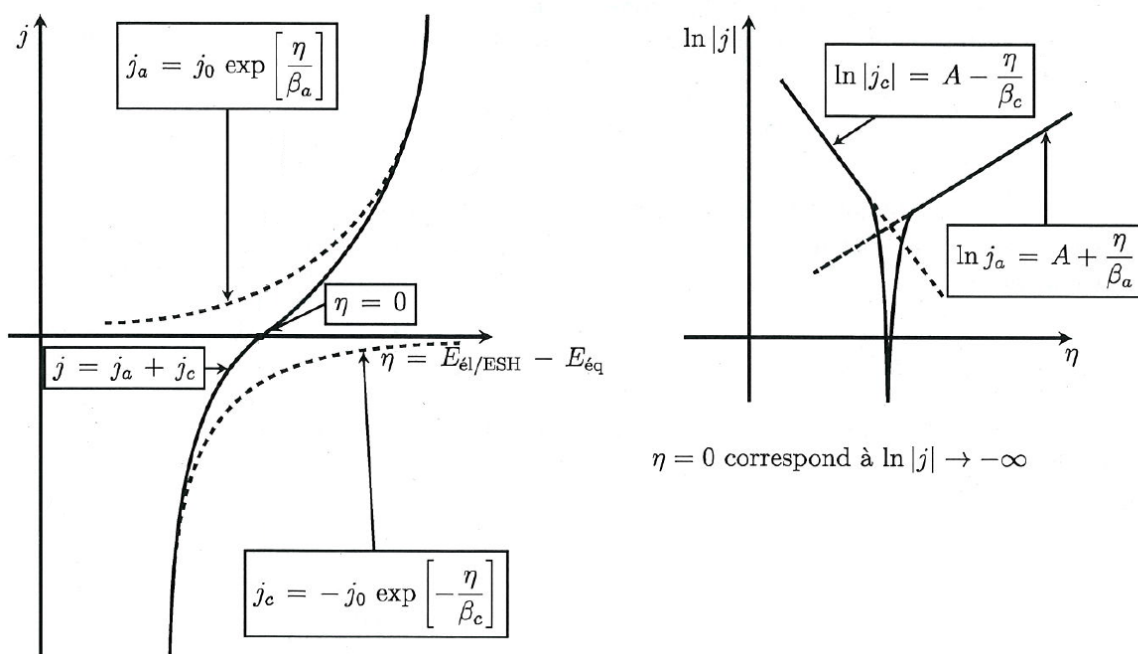


FIGURE 17.8 – Courbes I-E sous limitation par le transfert de charge

II.4 Transfert de matière : palier de diffusion

Quand on augmente $|\eta|$, le transfert de charge devient de plus en plus facile à l'électrode, la vitesse de la réaction augmente (soit dans le sens de l'oxydation, soit dans celui de la réduction). Ce processus peut cependant être limité par l'apport des réactifs à l'électrode. Quand la concentration en réactif tend vers zéro à la surface de l'électrode, le réactif reçoit ou cède son (ses) électron(s) dès son arrivée sur l'électrode : le transfert de matière au sein de la solution est devenu le processus limitant, le courant atteint sa valeur limite, indépendante du potentiel de l'électrode. Les valeurs de l'intensité et de la densité de courant sont régies par la loi de Fick de la diffusion.

Loi de Fick :

$$\begin{aligned}\vec{j}_N &= -D \overrightarrow{\text{grad}}(n) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \vec{e}_x \\ j_{N,Red} &= D_{Red} \frac{[\text{Red}]_{sol} - [\text{Red}]_{el}}{\delta} \\ j_{N,Ox} &= D_{Ox} \frac{[\text{Ox}]_{sol} - [\text{Ox}]_{el}}{\delta}\end{aligned}$$

avec δ la taille de la couche de diffusion, $[\text{Ox}]_{sol}$ la concentration de l'oxydant en solution, $[\text{Ox}]_{el}$ la concentration de l'oxydant à l'électrode, et D est le coefficient de diffusion.

Illustration dans le cas d'une oxydation :

FIGURE 17.9 – Profils de concentration du réducteur et de l'oxydant lors d'une concentration. En **bleu** : lorsque le transfert de charge est limitant. En **rouge** : lorsque le transport de matière est limitant.

On a : $I_a = j_a \times S = \mathcal{F} j_{N,e^-} S = n \mathcal{F} j_{N,Red} S$, donc :

$$I_a = \frac{n \mathcal{F} S}{\delta} ([\text{Red}]_{sol} - [\text{Red}]_{el})$$

La valeur limite est atteinte lorsque $[\text{Red}]_{el} = 0$, alors :

$$I_{a,lim} = \frac{n \mathcal{F} S [\text{Red}]_{sol}}{\delta} \quad (17.4)$$

De même, pour une réduction, on a :

$$I_{c,lim} = -\frac{n \mathcal{F} S [\text{Ox}]_{sol}}{\delta} \quad (17.5)$$

Ce qu'il faut retenir de ça

Il ne peut y avoir de limitation par le transport de matière que si l'on a un soluté !

Dans ce cas, l'intensité du courant limite de diffusion est proportionnelle :

- à la concentration de l'espèce qui doit rejoindre l'électrode pour réagir (*fait essentiel*)
- au nombre d'électrons intervenant dans la réaction
- à la surface de l'électrode (*Rare*)

Allure des courbes courant-potentiel :

FIGURE 17.10 – Courbe courant-potentiel d'un soluté

II.5 Présence de plusieurs couples redox

Dans le cas où plusieurs oxydants et réducteurs sont présents, la courbe courant-potentiel que l'on obtient est **la somme des courants correspondant aux oxydations ou réductions de toutes les espèces électroactives**.

α) Méthode (important !) Pour prévoir ou analyser des courbes courant-potentiel, on doit :

1. Identifier toutes les espèces électroactives, sans oublier le solvant et le métal constituant l'électrode ;
2. Faire l'inventaire de toutes les réactions anodiques puis cathodiques :

Pour chaque couple :

- Rechercher les informations thermodynamiques (E° , concentrations) puis les informations cinétiques (η_a ou η_c).
- Appliquer la loi de Nernst pour chaque couple.

Remarque : Si vous n'avez pas d'informations sur les concentrations, prenez simplement les potentiels standards.

- Le moment où la courbe commencera à décoller est $E_{\text{Nernst}} + \eta_a$ ou c

3. Tracer les vagues correspondantes :
 - Si solvant ou matériau de l'électrode : exponentielle
 - Si soluté : présence d'un palier de diffusion, en faisant attention à leur hauteur ;
4. Faire la somme de toutes les courbes.



Pour les branches d'oxydation, on écrira $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox}$, car le réducteur est majoritaire pour les potentiels à gauche de la courbe et l'oxydant à droite.

Pour les branches de réduction, on écrira $\text{Red} \longleftarrow \text{Ox}$, pour les mêmes raisons.

Remarque : Vous aurez remarqué que tous les tracés de courbe intensité-potentiel sont sans aucune valeur d'intensité. Il n'y a jamais de valeur. Dans un tracé, ce qui est important c'est la position des courbes et les hauteurs relatives des paliers de diffusion.

β) **Exemple 1 :** Courbe I - E d'une solution désaérée (sans O_2) de Fe^{2+} à $C_2 = 1$ mol/L et de Fe^{3+} à $C_3 = 0.5$ mol/L à $pH = 0$ ($E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V, avec une électrode de platine ($\eta_a(O_2/H_2O) = 0.5$ V et $\eta_c(H^+/H_2) = -0.1$ V)

γ) **Exemple 2 :** Dosage des ions nitrate par les ions fer (II)

1. Donner l'équation de la réaction de dosage.
2. Tracer la courbe I - E lorsque $V = V_{eq}$.

On donne $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V et $E^\circ(NO_3^-/NO(g)) = 0.96$ V. On suppose tous les couples rapides.

L'élève affûté aura compris pourquoi la courbe I-E est forcément croissante et jamais strictement décroissante.

II.6 Domaine d'inertie électrochimique du solvant

Définition : La zone de potentiel exploitable expérimentalement du fait des réactions mettant en jeu le solvant est appelé domaine d'inertie électrochimique, qui dépend notamment de la nature des électrodes. Il définit quelles espèces sont **électroactives** (cf Figure 17.3).

Illustration :

FIGURE 17.11 – Schéma d'explication du domaine d'inertie électrochimique du solvant

Exemple le plus classique : NaCl dans l'eau. (d'après Centrale MP 2023 Physique-Chimie 2)

Données :

Couple	$\text{Na}^+ / \text{Na (s)}$	$\text{H}^+ / \text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)} / \text{H}_2\text{O (l)}$	$\text{Cl}_2 \text{ (g)} / \text{Cl}^-$
$E^\circ \text{ (V) à } 25^\circ\text{C}$	-2.71	0.00	1.23	1.36

Premier cas La courbe I-E ressemble à ceci :

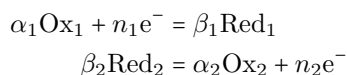
Les ions Na^+ et Cl^- sont au-delà des **murs du solvant**. On dit alors qu'ils sont électroinactifs (ou électroinertes).

Deuxième cas « En réalité, on observe l'oxydation des ions chlorure. Expliquer cette observation en appuyant votre réponse sur des courbes intensité-potential schématisées. »

L'ion Cl^- est devenu électroactif grâce aux surtensions.

III Piles et accumulateurs électrochimiques

Comme nous l'avons vu sous l'angle thermodynamique, une pile électrochimique est un système dans lequel des réactions spontanées se produisent : une oxydation à l'anode (pôle négatif) et une réduction à la cathode (pôle positif).



Ainsi l'équation de fonctionnement de la pile est :

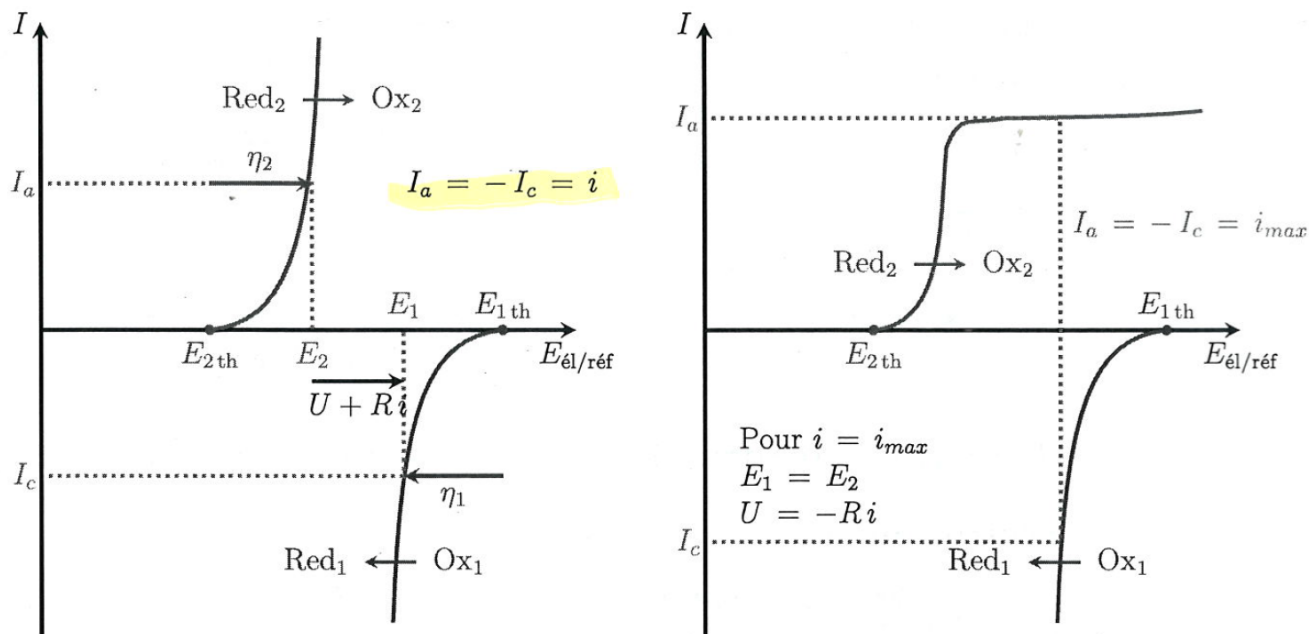
$$n_2 \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 \beta_2 \text{Red}_2 = n_2 \beta_1 \text{Red}_1 + n_1 \alpha_2 \text{Ox}_2 \quad (17.6)$$

On a alors :

Ainsi, pour que la réaction ait lieu dans le sens indiqué, il est nécessaire que $E_{1th} > E_{2th}$.

III.1 Courbes intensité-potentiel

Étudions maintenant la pile en fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'un courant non nul circule dans le circuit électrique.



Remarque : La position des courbes courant-potentiel évolue pendant le fonctionnement car les concentrations évoluent. Ainsi, le potentiel de Nernst ET la hauteur des paliers de diffusion sont impactées par le fonctionnement de la pile.

III.2 Schéma électrique d'une pile

Si $I \neq 0$, les potentiels des couples changent :

- A la cathode : $E_1 = E_{1th} + \eta_1(I)$ avec $\eta_1 < 0$
- A l'anode : $E_2 = E_{2th} + \eta_2(I)$ avec $\eta_2 > 0$

La différence de potentiel aux bornes de la pile est alors :

$$U = E_1 - E_2 - RI$$

soit :

$$U = (E_{1th} - E_{2th}) + (\eta_1 - \eta_2) - RI \quad (17.7)$$

Explication :

- $E_{1th} - E_{2th} > 0$: terme d'origine thermodynamique
- $\eta_1 - \eta_2 < 0$ (somme de deux termes négatifs) : terme d'origine cinétique
- $-RI < 0$: terme d'origine électrique (chute ohmique)

Moyen mnémotechnique : Un bon moyen de retenir cette formule est de se dire que la nature veut nous donner le moins possible.

D'un point de vue thermodynamique, tu as le droit à $E_{1th} - E_{2th}$. Cependant, à la cathode, il peut y avoir un surpotentiel négatif, donc tu vas l'ajouter ($+\eta_c = \eta_2$), et à l'anode, ce surpotentiel est positif, donc pour continuer à perdre, tu dois le soustraire ($-\eta_a = -\eta_1$). Et lorsque ta pile débite, tu vas aussi perdre de l'énergie par la chute ohmique, d'où le signe moins.

Remarques :

- L'origine de cette résistance est liée à la conductivité des milieux internes de la pile (électrolytes ou jonctions).
- Le terme Ri est appelé la **chute ohmique**.
- Comme pour le montage à trois électrodes, un bon moyen de réduire la chute ohmique est :
 - d'utiliser un électrolyte support (solution très concentrée en ions électroinactifs) (augmentation de la conductivité)
 - Rapprocher les électrodes

Preuve : On peut se baser sur la formule d'une résistance $R = l/\sigma S$.

III.3 Compétitions entre réactions

Si deux réactions sont en compétition à une électrode, le point de fonctionnement correspond à la somme des intensités cathodiques et anodiques nulles. Comme les branches anodiques et cathodiques pour les divers couples en présence sont, pour partie au moins, des exponentielles, il est très fréquent qu'une intensité l'emporte. Une réaction sera nettement plus importante que l'autre à l'électrode.

Globalement, cela correspond :

- pour la cathode, à la réaction correspondant à la réduction de l'oxydant le plus fort ;
- pour l'anode, à l'oxydation du réducteur le plus fort.

Moyen mnémotechnique : La réaction avec le plus grand ΔE est la réaction avec la plus grande constante d'équilibre, donc la réaction majoritaire.

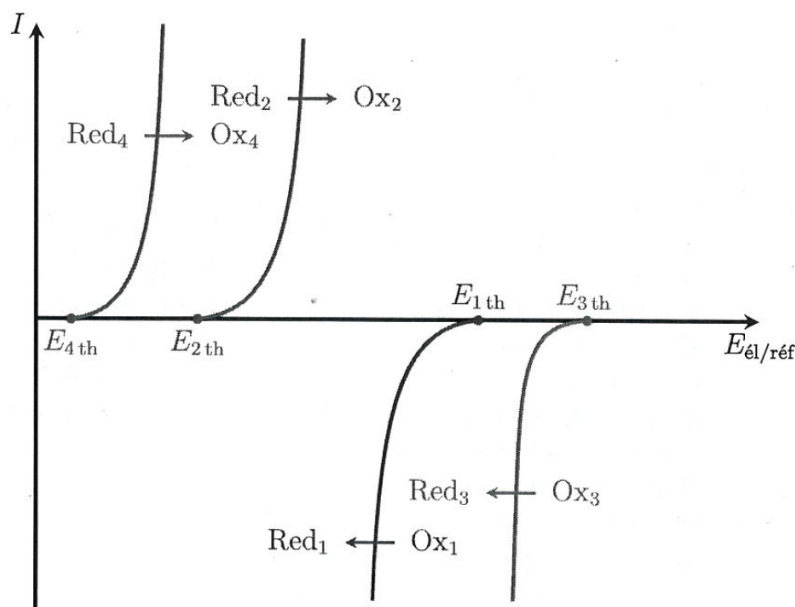


FIGURE 17.12

Le point de fonctionnement correspond à :

Le cas présenté ici est très simple car il n'y a pas de palier de diffusion...

Attention aussi aux éventuels systèmes lents qui peuvent inverser les courbes par rapport à l'ordre des potentiels d'équilibre.

III.4 Une seule électrode : Notion de potentiel mixte

III.4.a Exemple d'une lame de cuivre

Reprenons le cas d'une lame métallique (ici du cuivre) plongeant dans de l'eau dans laquelle du dioxygène est dissous.

Les quatre réactions électrochimiques envisageables sont :

Traçons alors la courbe associée : ($E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu (s)}) = 0.34 \text{ V}$).

Le système ne contient pas d'ions Cu^{2+} . Le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ne peut pas être à l'équilibre. Il existe une valeur de potentiel pour laquelle l'intensité mesurée est nulle. Ce potentiel est appelé **potentiel mixte**. Cette appellation vient du fait qu'il est défini grâce à des espèces appartenant à deux couples différents. Le potentiel mixte est donc défini grâce au cuivre et au dioxygène (dans notre cas). Le potentiel mixte est la valeur de potentiel lue lorsqu'**aucun courant** n'est appliqué sur le système, pour cette raison il est aussi appelé **potentiel à l'abandon**.

Attention ! Il ne faut pas confondre potentiel mixte et potentiel de Nernst ! La relation de Nernst s'applique quand les deux espèces d'un même couple sont présentes, alors que le potentiel mixte est défini par deux espèces de couples différents.

Dans ce cas précis de la réaction d'un métal par le dioxygène, la situation est appelée **corrosion**.

III.4.b Formalisation

Dans un système non traversé par un courant d'ensemble, une transformation est spontanée si les courbes courant-potentiel font apparaître, pour un potentiel donné nommé potentiel mixte, des courants anodique et cathodique non nuls mais égaux en valeur absolue.

Plus ces courants sont importants en valeur absolue, plus la transformation est rapide.

La notion de « potentiel mixte » est un concept d'origine cinétique : l'unicité du potentiel est liée à l'absence de courant d'ensemble traversant les deux électrodes. Il est dit mixte car résultant d'une compensation où des courants liés à deux processus électrochimiques : une oxydation et une réduction.

α) Application D'après CCP PC C1 2007

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentés ci-dessous.

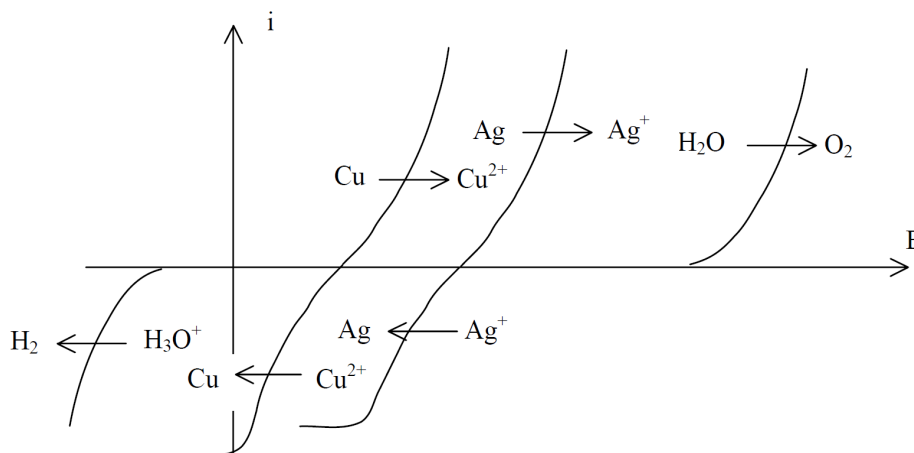


FIGURE 17.13 – Courbes courant-potentiel du cuivre et de l'argent en solution aqueuse

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Prévoir si cette réaction est rapide ou lente.

β) Les différents cas

IV Électrolyseurs

IV.1 Le phénomène d'électrolyse

Principe :

Pour réaliser une électrolyse, on impose une différence de potentiel entre deux électrodes. Si la d.d.p. (différence de potentiel) est suffisante, il se produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode.

Remarques :

- **La réaction de fonctionnement n'est pas possible spontanément** ($\Delta_r G > 0$) , il faut un apport d'énergie. Une partie de l'énergie apportée par le générateur est dissipée par effet Joule (l'électrolyte est assimilable à une résistance).
- Pour minimiser la chute ohmique entre les électrodes (et donc la perte d'énergie par effet Joule), on rapproche le plus possible les électrodes. Quoi qu'il en soit, la chute ohmique n'est pas nulle et il faudra en tenir compte. La résistance interne dépend de la distance entre les électrodes, de la géométrie des électrodes et de la concentration des solutés.
- La tension imposée doit être supérieure à une valeur seuil pour qu'un courant circule et donc que des réactions aient lieu aux électrodes.

Schéma de principe :

FIGURE 17.14 – Deux schémas de montage d'un électrolyseur. A gauche, on note le générateur comme une source de tension. A droite, on note le générateur comme une pile.

α) Comment légender le schéma d'un électrolyseur ? Deux possibilités :

1. Le générateur est noté comme une source de tension, mais on dit où se passe l'oxydation et la réduction (*cf exemple dans la dernière partie*).
 - Sens des électrons : Électrons produits à l'anode, et consommés à la cathode.
 - Sens du courant : c'est le sens opposé à celui des électrons.
 - Pour un électrolyseur, les électrons sont attirés par le pôle positif, donc **anode = pôle $\oplus$** , et les électrons sont « éjectés » du pôle négatif donc **cathode = pôle $\ominus$** .
2. Le générateur est noté comme une pile.
 - Dans la notation d'une pile, la « grande barre » est le pôle positif, et la « petite barre » est le pôle négatif.
 - Sachant cela, il suffit alors de remonter les étapes précédentes.

IV.2 Étude thermodynamique

On peut montrer assez facilement que la réaction d'électrolyse n'est faisable qu'à partir d'une certaine tension, liée à la différence des potentiels de Nernst des deux espèces grâce à la formule vue dans le cours précédent $dG \leq \delta W_e$.

IV.3 Étude cinétique : utilisation des courbes courant-potentiel

Dans ce cas, la tension minimale à imposer pour avoir un courant non nul est :

$$U_{\text{seuil}} = E_{1th} - E_{2th} + \eta_{ma} - \eta_{mc} \quad (17.8)$$

Si $U = U_{\text{seuil}}$, le courant est encore nul, il faut imposer une d.d.p. supérieure pour observer une intensité non nulle.

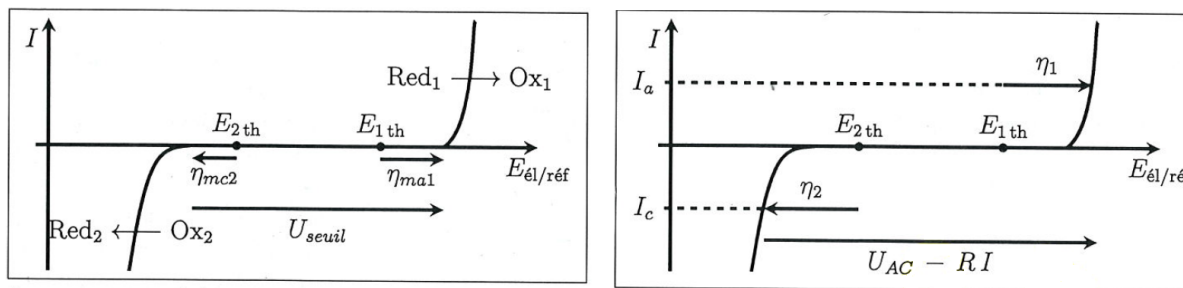


FIGURE 17.15 – Courbes intensité-potentiel pour une électrolyse

Imposons une d.d.p. supérieure à U_{seuil} pour que $I > 0$.

La tension est alors :

$$U = E_{1th} - E_{2th} + \eta_a(I) - \eta_c(I) + RI \quad (17.9)$$

Moyen mnémotechnique :

Pour comprendre l'électrolyse, il faut comprendre que la nature va faire tout son possible pour que tu ne fasses pas la réaction. Thermodynamiquement, tu n'as besoin que de $E_{1th} - E_{2th}$. Cependant, l'aspect cinétique va venir t'embêter : tu vas devoir ajouter η_a qui est positif et soustraire η_c qui est négatif. De plus, la chute ohmique n'est pas en ta faveur donc tu dois encore plus rajouter d'énergie pour la contrer.

Remarque : Quand plusieurs réactions peuvent se produire à une électrode, c'est la réaction avec le plus petit U_{seuil} qui va se faire majoritairement.

IV.4 Loi de Faraday

Définition : Le **rendement faradique** est le rendement à la cathode en courant, c'est-à-dire le quotient de la charge qui a servi à la réaction étudiée par la charge qui a circulé.

$$\rho_F = \frac{\text{intensité servant à l'obtention du produit}}{\text{intensité totale}} = \frac{I_{\text{utile}}}{I_{\text{totale}}} \quad (17.10)$$

Schéma de principe : Cas le plus courant : Réduction d'un métal M gêné par la réduction de l'eau

IV.5 Accumulateurs ou générateurs électrochimiques rechargeables

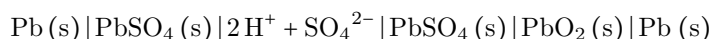
Principe : Un accumulateur ou générateur électrochimique rechargeable est un système dont les systèmes redox doivent être renversables. Il doit pouvoir fonctionner en générateur électrochimique ou pile (pendant sa décharge) et en récepteur, c'est-à-dire comme un électrolyseur pendant sa charge.

Conditions d'obtention d'un accumulateur :

- Les produits formés lors de la décharge doivent pouvoir redonner, lors de la charge, les réactifs consommés lors de la décharge.
- La partie anodique et la partie cathodique des courbes des deux couples intervenant aux électrodes doivent être « accessibles », donc ne doivent pas se situer derrière le mur du solvant.
- Les réactifs et produits des réactions en jeu doivent rester à l'intérieur de l'accumulateur.

Un exemple d'accumulateur : l'accumulateur au plomb

L'accumulateur a la structure suivante :



Lors de la décharge (générateur), les réactions sont :

- à l'anode : $\text{Pb (s)} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \text{ (s)} + 2\text{e}^-$
- à la cathode : $\text{PbO}_2 \text{ (s)} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Bilan : $\text{Pb (s)} + \text{PbO}_2 \text{ (s)} + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = 2\text{PbSO}_4 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O}$

Lors de la charge (électrolyseur), c'est la même chose mais dans l'autre sens (oxydation devient réduction).

α) Limitation de la durée de vie des batteries rechargeables (HP) Pour des raisons un peu compliquées à expliquer en CPGE, à force des cycles de charge et décharge, des excroissances appelées dendrites peuvent se former.

Si ces dendrites arrivent jusqu'à l'autre électrode, alors il y a un court-circuit et la batterie est foutue.

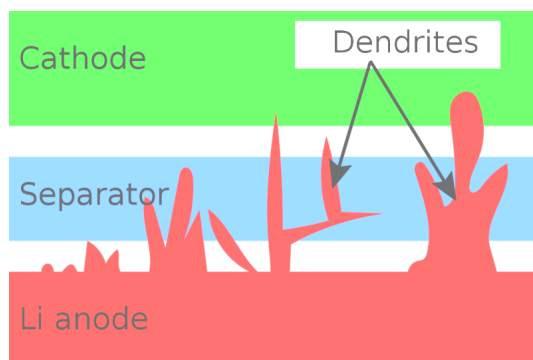


FIGURE 17.16 – Formation de dendrites et court-circuit

Voir la vidéo suivante pour observer la formation de dendrites : [Lien de la vidéo](#)

IV.6 Applications

IV.6.a Raffinage/purification

D'après CCP PC C1 2007

Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés de l'électrode de cuivre impur sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes courant-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous. E_A représente le potentiel auquel est porté l'anode et E_C celui de la cathode.

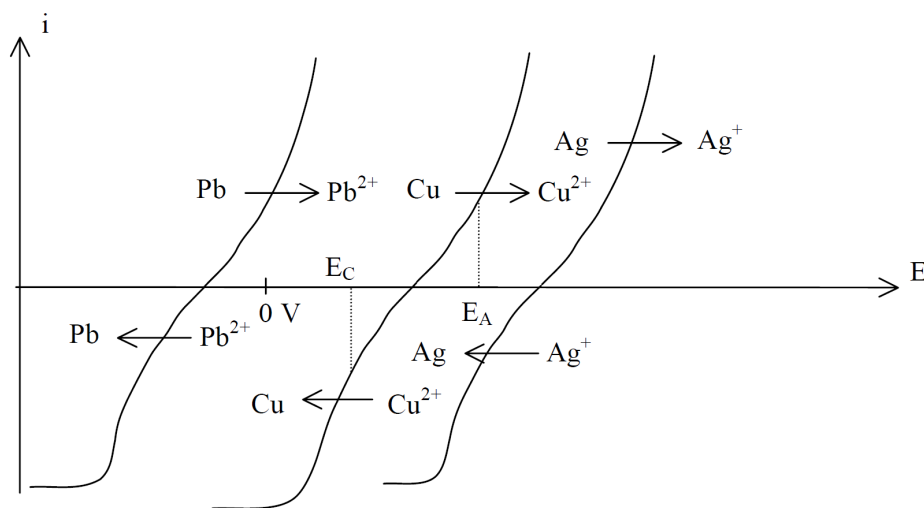


FIGURE 17.17 – Courbes courant-potentiel du plomb, du cuivre et de l'argent

Questions :

1. Écrire la (les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.
2. Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.
3. Sous quelle forme est récupéré l'argent ?

IV.6.b Quelques méthodes en vrac

- On peut s'amuser à choisir les bonnes électrodes pour réduire un certain type de métal. (Cas du zinc)
- Mots-clés : cémentation, lixiviation, étamage

IV.7 Exercice classique : Épaisseur du dépôt de métal

D'après E3A PC 2012

Une application importante de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger.

Un expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de surface totale $S = 240 \text{ cm}^2$. L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique et d'une solution d'ions Sn^{2+} ; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude par le couple redox $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$.

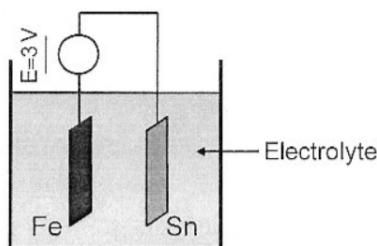


FIGURE 17.18 – Schéma du montage d'étamage

1. Compléter le schéma de la Figure 17.18, en précisant la polarité du générateur ainsi que le sens de passage du courant. Qualifier chaque électrode du terme "anode" ou "cathode".

La surtension cathodique du couple H^+/H_2 ($\eta_c = -0.40\text{V}$) est la même sur le fer et sur l'étain. Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide sur le fer et l'étain ; l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique est considéré comme inerte.

2. Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode de fer. Quel est-il ?
3. Écrire les échanges électroniques au niveau de chaque électrode et représenter les courbes intensité-potentiel correspondant à ces échanges.
4. Exprimer puis calculer la masse d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est $I = 1.0 \text{ A}$ et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.

5. Sachant que le rendement faradique est de 80%, exprimer l'épaisseur de la couche d'étain déposée sur le fer.
Pour simplifier, on considèrera que la déposition ne se fait que sur une face.

6. Citer un autre procédé d'étamage que l'électrolyse.

Données :

— $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = -0.44 \text{ V}$

— $E^\circ(\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})) = -0.14 \text{ V}$

— $M(\text{Sn}) = 118.7 \text{ g/mol}$

— $\rho(\text{Sn}) = 5.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$