

TD ECh 2-3-4 : Cinétique de l'oxydoréduction

Pile :

Exercice 1* : Pile à combustible

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est basé sur la réduction du dioxygène et l'oxydation d'un élément fortement réducteur comme le dihydrogène. Le produit formé sera de l'eau pure ce qui est un avantage du point de vue écologique.

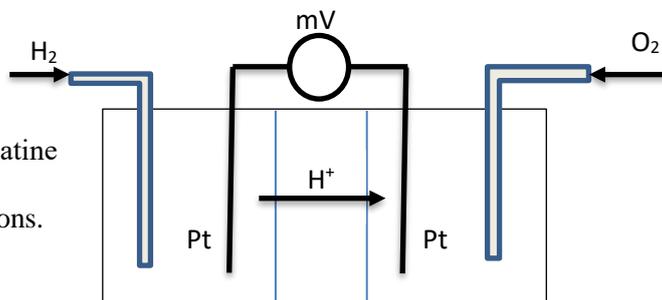
On étudie ici la pile à hydrogène :

Dans de l'eau, en milieu acide, plongent deux électrodes de platine sur lesquelles arrivent les deux gaz H_2 et O_2 .

Une membrane de type polymère ne laisse passer que les protons.

Modélisation : $P(O_2)=1\text{bar}$; $P(H_2)=1\text{bar}$; $pH=0$

Données : $E^0(H^+/H_2)=0,00\text{V}$; $E^0(O_2/H_2O)=1,23\text{V}$



- 1) Décrire les phénomènes aux électrodes et en déduire l'équation-bilan de fonctionnement.
- 2) Quelle est la force électromotrice (ou tension à vide) prévue par la thermodynamique ?
- 3) On obtient usuellement une tension de l'ordre de 0,7 à 0,8V lorsque la pile débite. L'interpréter en proposant des courbes courant-potentiel. On rappelle que le couple H^+/H_2 est rapide sur Pt.

Accumulateur :

Exercice 2** : Accumulateur au plomb

Les batteries de voiture sont des accumulateurs au plomb. Le fonctionnement d'un tel accumulateur est basé sur les couples rédox $PbO_2/PbSO_4$ et $PbSO_4/Pb$. Une électrode est constituée de plomb recouverte de dioxyde de plomb, l'autre est constituée de plomb pur. L'ensemble est immergé dans une solution d'acide sulfurique à 5 mol.L^{-1} . Dans ces conditions $E(PbO_2/PbSO_4) = 1,65\text{ V}$, $E(PbSO_4/Pb) = -0,35\text{ V}$

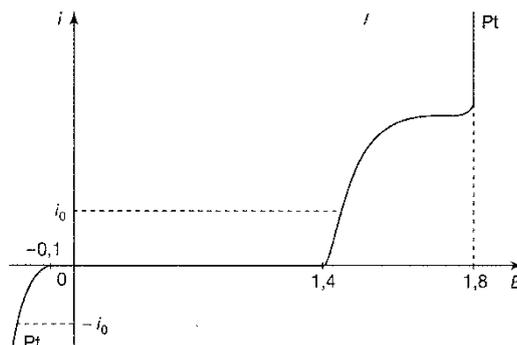
- 1) Etude thermodynamique de la décharge de cet accumulateur :
 - a) Ecrire les deux demi-équations d'échanges électroniques. Préciser l'anode, la cathode et les polarités.
 - b) Calculer la force électromotrice (ou tension à vide) de cette pile.
 - c) Quelle est ou quelles sont les électrodes consommées ?
- 2) Etude thermodynamique de la charge : écrire les deux demi-équations d'échanges électroniques. Préciser l'anode, la cathode et les polarités. Que se passe-t-il aux électrodes ?
- 3) Etude cinétique : Les couples considérés pour le plomb sont des couples rapides.
 - a) Tracer les courbes i - E associées à ce système en mode pile et retrouver la force électromotrice en mode pile.
 - b) Tracer les courbes i - E et placer un point de fonctionnement en mode électrolyseur (pour $i \neq 0$).
 - c) Quelles sont les réactions parasites à envisager ?

Electrolyse:

Exercice 3*** : Electrolyse de l'acide chlorhydrique

La courbe d'oxydation anodique, sur Pt, de l'acide chlorhydrique (de $pH=0$), donne le résultat ci-contre :

- 1) Expliquer l'allure de la courbe i - E .
- 2) Qu'obtient-on par électrolyse sachant que la cathode est également en Pt ?
- 3) Estimer la tension U à appliquer pour obtenir un courant d'électrolyse i_{seuil} (très faible). Qu'observe-t-on ?
- 4) La tension appliquée est de 1,7V. Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore (en J puis en MWh).
- 5) Serait-il rentable d'augmenter la tension appliquée ?



Données : $M(\text{Cl}) = 35,5\text{g.mol}^{-1}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$.

Exercice 4**♥ : Electrodeposition du nickel

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel NiSO_4 et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée à la cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

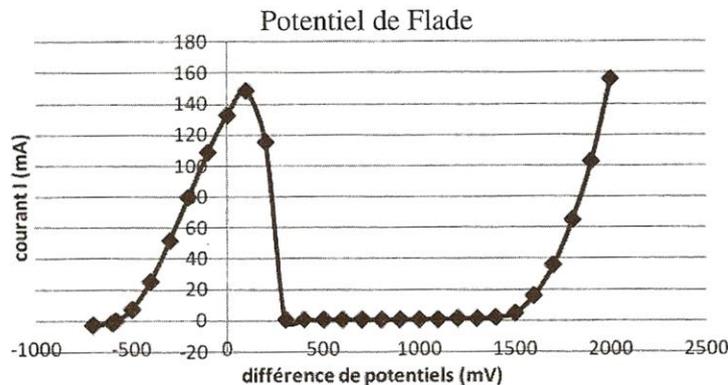
Description de l'expérience :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0.5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
 - Masse initiale : 30,866 g. Intensité de courant : 2,4 A. Durée d'électrolyse : 65 min. Masse finale : 32,051 g.
 - $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho(\text{Ni}) = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$.
- 1) Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?
 - 2) Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?
 - 3) Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.
 - 4) Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?
 - 5) Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

Corrosion :

Exercice 5**♥ : Passivation et potentiel de Flade

On place 25,3g de nitrate de potassium dans 200mL d'eau et le pH est ajusté à 2 par addition goutte à goutte d'une solution d'acide nitrique concentré. On réalise un montage à 3 électrodes avec une électrode de fer, une électrode de platine et une électrode au calomel saturé. La mesure expérimentale du courant I en fonction de $E_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}}$ donne le résultat suivant :



- 1) Ecrire les réactions de transfert d'électrons se produisant sur l'électrode de fer et celle de platine.
 - 2) On observe un dégagement gazeux sur le fer à +1600mV. Quel est ce gaz ?
 - 3) Discuter l'allure du graphe obtenu. Identifier les différentes zones de ce diagramme. La valeur maximale atteinte par le courant I correspond au potentiel de Flade E_{Flade} . Estimer E_{Flade} .
 - 4) Pour une différence de potentiel de l'électrode de fer par rapport à l'électrode au calomel saturé de 0,00V, estimer la masse de fer oxydée au bout d'une heure.
- On donne la masse molaire du fer $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Ex 1 : (1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (2) $\Delta E_{\text{eq}} = 1,23 \text{ V}$ (3) Surtections et résistance de la membrane
- Ex 2 : (1) (a) A la cathode, $+\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ et à l'anode, $-\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2e^-$ (b) $e = 2,0 \text{ V}$
- (c) Consommation de PbO_2 à la cathode et Pb à l'anode.
 (2) L'électrode + devient l'anode, l'électrode - devient la cathode et les réactions sont inversées.
 (3) Réactions parasites : l'oxydation de H_2O en O_2 et la réduction de H_2O en H_2 mais elles ne se produisent pas à cause des surtections.
- Ex 3 : (2) Pour une tension U appliquée entre 1,5V et 1,8V, on obtient H_2 et Cl_2 . Pour $U > 1,8\text{V}$, on obtient aussi O_2 . (3) $U_{\text{seuil}} = 1,5\text{V}$
 (4) $w_e = F \cdot U \cdot \Delta m(\text{Cl}_2) / M(\text{Cl}_2) = 4,6 \text{ GJ} = 1,3 \text{ MW.h}$ (5) Si $U > 1,7\text{V}$, on ne produit pas plus de Cl_2 mais on risque produire O_2 .
- Ex 4 : (1) $Q = I \Delta t = 9,4 \cdot 10^3 \text{ C}$ (2) $m_{\text{théorique}}(\text{Ni}) = M(\text{Ni}) \cdot I \Delta t / zF = 2,85 \text{ g}$ (3) Rendement $p = m_{\text{déposée}} / m_{\text{théorique}} = 42\%$
 (4) Epaisseur $e = 2 \cdot m_{\text{déposée}} / (\pi \cdot D^2 \cdot \rho(\text{Ni})) = 8,5 \text{ }\mu\text{m}$
 (5) Réaction parasite : réduction de l'eau
- Ex 5 : (3) $E_{\text{Flade}} = 0,34 \text{ V}$ (4) $m = M(\text{Fe}) \cdot I \Delta t / (zF) = 0,14 \text{ g}$ avec $i = 135 \text{ mA}$