

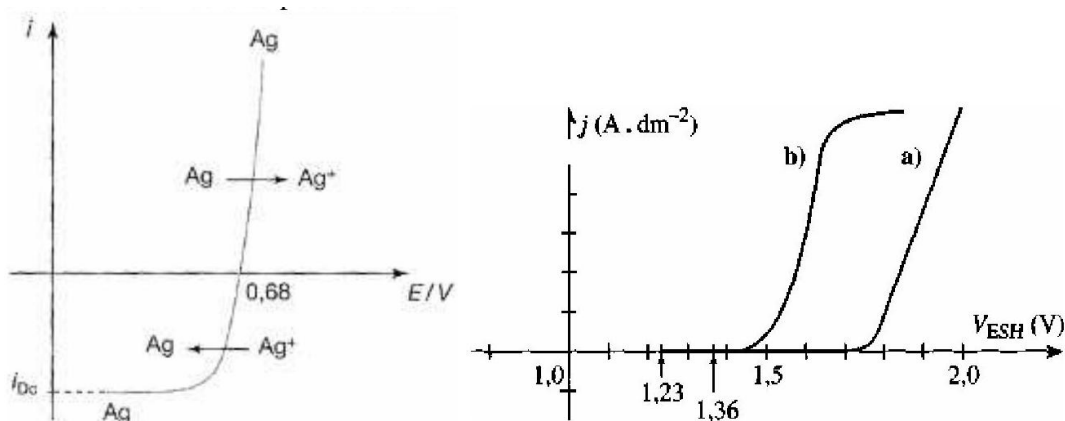
# TD physique 24

## Electrochimie

### Exercice 1

On donne ci dessous (à gauche) une courbe courant potentiel pour le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ , dont le potentiel standard vaut 0,8 V, avec une concentration en ions  $\text{Ag}^+$  égale à 0,01 mol/L :

1. S'agit-il d'un couple lent ou rapide?
2. Pourquoi la courbe  $i = f(E)$  coupe-t-elle l'axe des abscisses pour  $E = 0,68$  V?
3. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique?



### Exercice 2

Il arrive que plusieurs réactions électrochimiques soient en compétition au niveau d'une même électrode. On donne ci-dessus (à droite) l'allure des courbes  $j(V)$  enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et comme électrolyte :

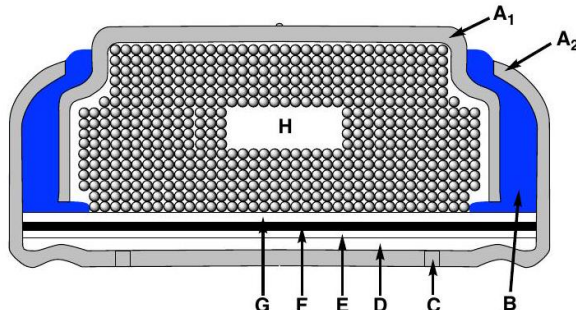
- a) une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- b) une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>

1. Écrire les réactions anodiques réalisées dans les conditions expérimentales ci-dessus.
2. Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part, du dichlore d'autre part sur le platine métal.
3. Compléter la courbe  $j(V)$  pour la solution d'acide chlorhydrique quand  $V$  varie jusqu'à 2 V.
4. Quel est l'avantage d'utiliser la densité de courant  $j$  au lieu de l'intensité  $i$ ?

Données :  $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$  V     $E^\circ(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 1,36$  V     $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 2,08$  V

## Exercice 4 (mines 2022)

Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc par le dioxygène de l'air ambiant (figure ci-dessous). Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.



$A_1$  et  $A_2$  : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d'entrée d'air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse).

1. La réaction de fonctionnement est  $2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{ZnO}_{(s)}$ . Retrouver ce bilan en écrivant les réactions aux électrodes. Attention, on est en milieu basique (potasse) et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se déshydrate en  $\text{ZnO}$ .
2. Identifier l'anode et la cathode de cette pile. Le pôle + est-il  $A_1$  ou  $A_2$ ? Quel est l'ordre de grandeur de la fém?
3. En utilisant les données ci-dessous, calculer la constante d'équilibre de la réaction  $2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{ZnO}_{(s)}$  à  $298\text{K}$  de deux manières différentes.
4. Calculer la durée pendant laquelle cette pile peut fonctionner avec une intensité de  $0,8\text{ mA}$  avant d'être déchargée. La masse initiale de zinc est de  $0,65\text{ g}$ .
5. Calculer l'énergie que peut fournir cette pile avec une tension de fonctionnement de  $1,5\text{ V}$ . En déduire l'énergie massique (la masse totale de la pile est  $1\text{ g}$ ).

Données :

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Masse molaire du zinc :  $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Potentiels redox standards à  $p\text{H} = 0$  :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{ZnO}/\text{Zn}) = -0,43\text{ V}$ .

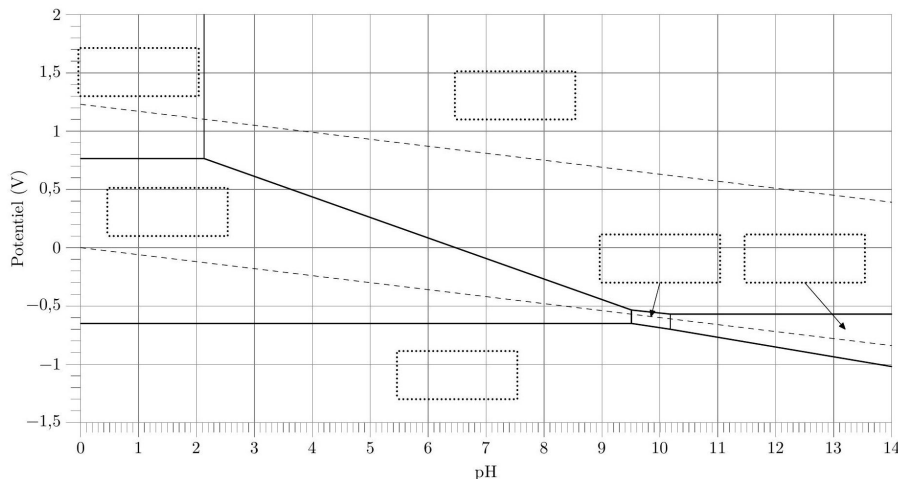
Données thermodynamiques à  $298\text{ K}$  (valeurs arrondies).

	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-350	-300
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	40	200	40	70

## Exercice 5 (centrale 2022)

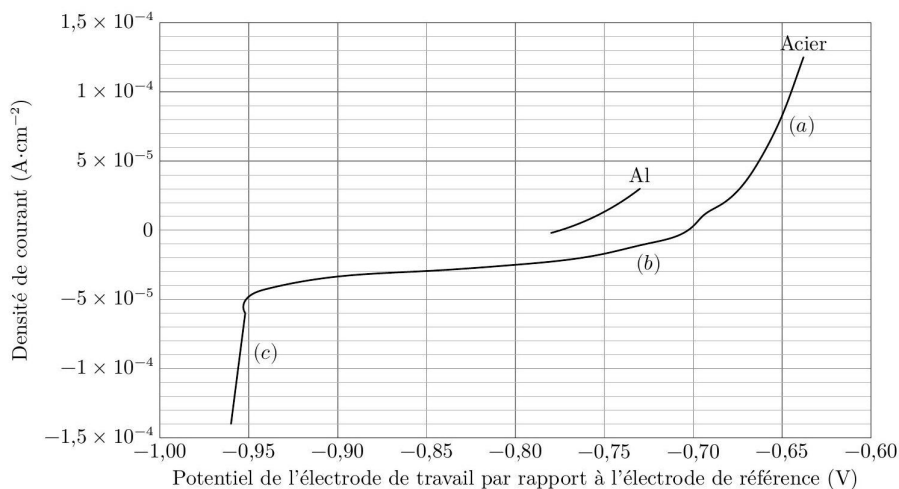
La coque des bouées Waverider est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1%) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer. On s'intéresse d'abord aux aspects thermodynamiques, puis cinétiques, et enfin à la protection contre la corrosion.

On donne ci-dessous un diagramme potentiel-pH du fer pour une concentration en espèces dissoutes  $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{FeOOH}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$  et  $\text{HFeO}_2^-(\text{aq})$ . Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.



1. Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.
2. A partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  et le  $\text{p}K_s$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ .
3. Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{FeOOH}_{(s)}$ .
4. Que se passe-t-il quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7 ? Ecrire l'équation bilan de la réaction.

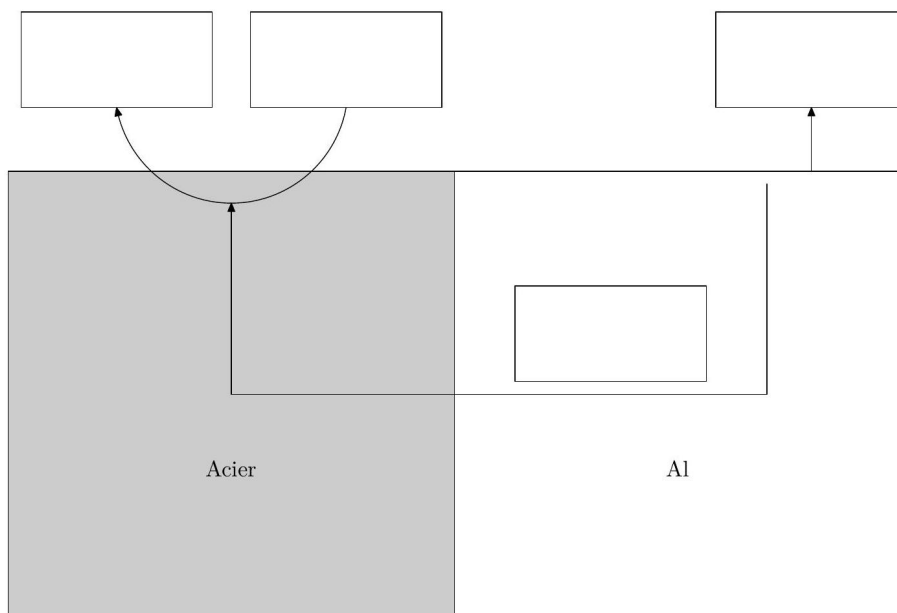
Dans une étude publiée en 2016 dans la revue Ocean Engineering, Kim et al. analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potential d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel  $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$ . La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée ci-dessous : courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium.



5. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?
6. Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en  $\text{Al}^{3+}$ . Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure ci-dessus, sur laquelle la courbe densité de courant-potentiel anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

7. Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure ci-dessous en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.



On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

8. Estimer numériquement la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  associée à cette situation, en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

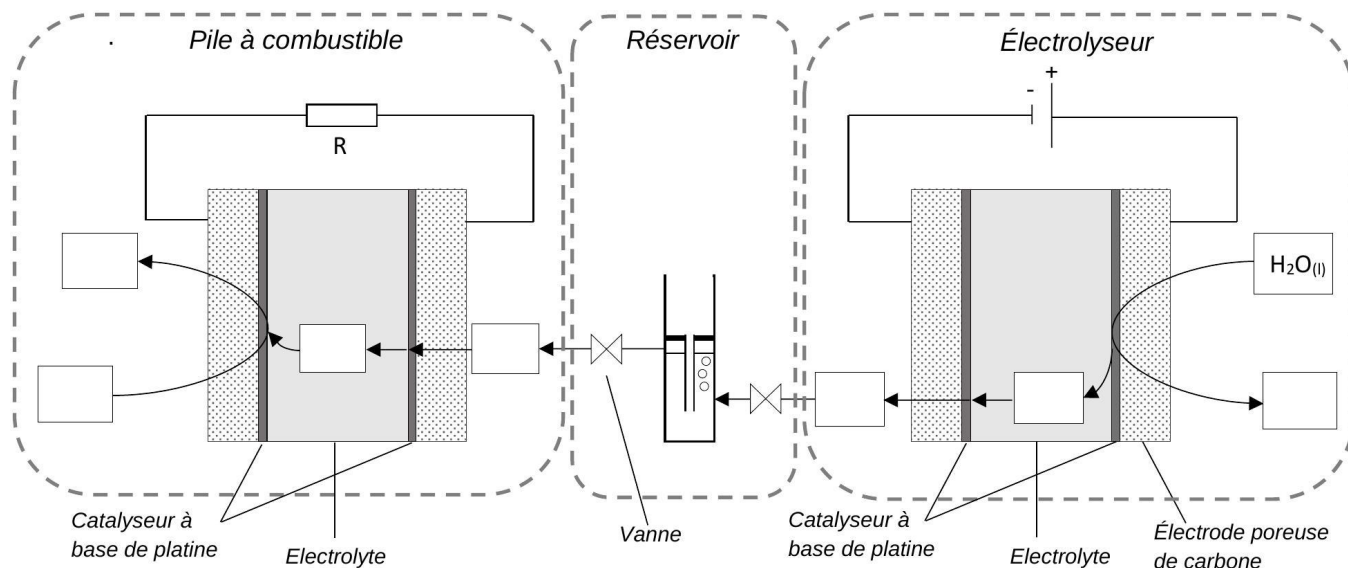
Dans ces conditions, une certaine épaisseur  $\Delta e_{\text{Al}}$  d'aluminium est consommée pendant une durée  $\Delta t$ .

9. Déterminer l'expression de  $\Delta e_{\text{Al}}/\Delta t$  en fonction de  $j_{\text{corr}}$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $\rho_{\text{Al}}$ ,  $M_{\text{Al}}$ , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

## Exercice 6 (e3a 2020)

Nous nous intéresserons dans cette partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur. L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-dessous un schéma simplifié du dispositif :



Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme électrolyte une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (Proton Exchange Transfert).

La pile fonctionne en « respiration » : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.

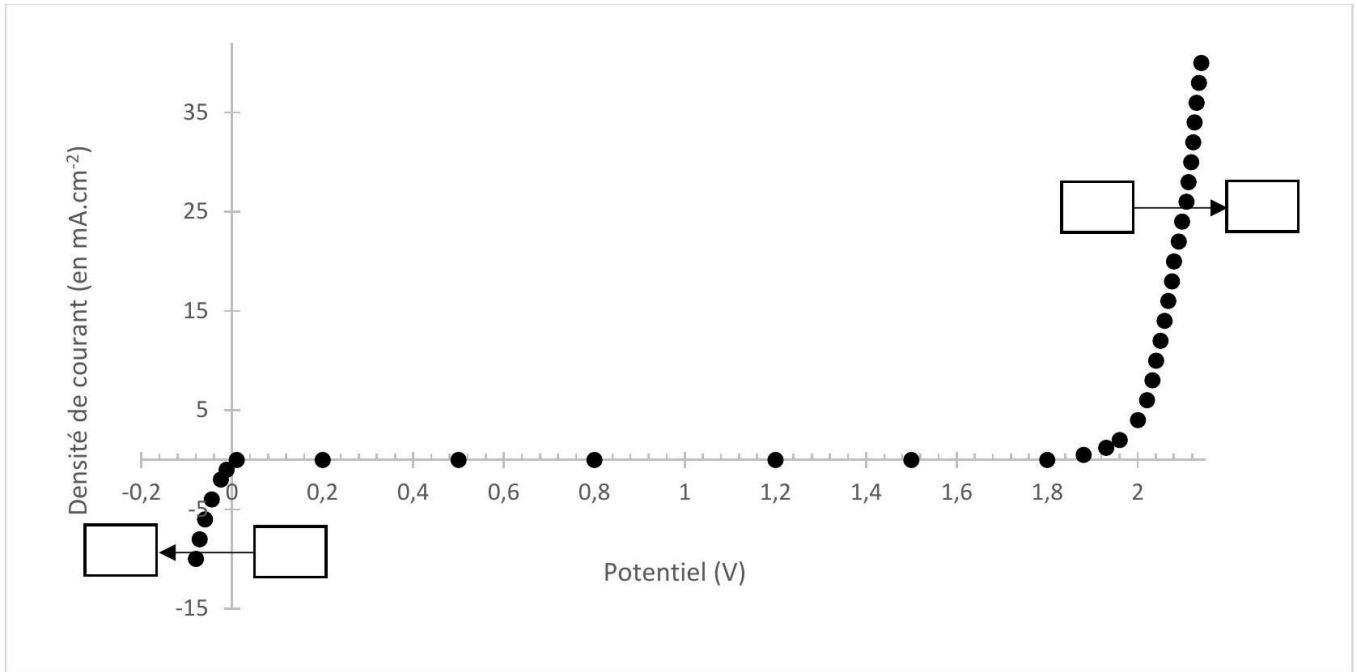
1. Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .
2. Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. Quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?
3. Compléter le schéma du dispositif expérimental présenté ci-dessus en indiquant :
  - les espèces réagissant aux électrodes
  - la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode
  - la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les électrolytes et dans les fils électriques
  - les tensions (notés  $U_e$  et  $U_p$  respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).

La courbe courant-potentiel de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.

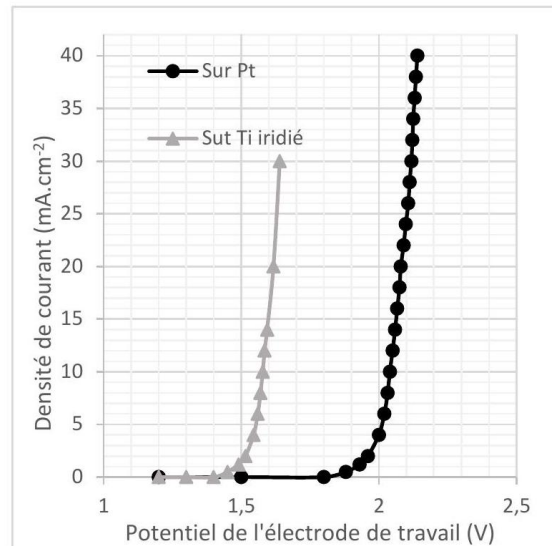
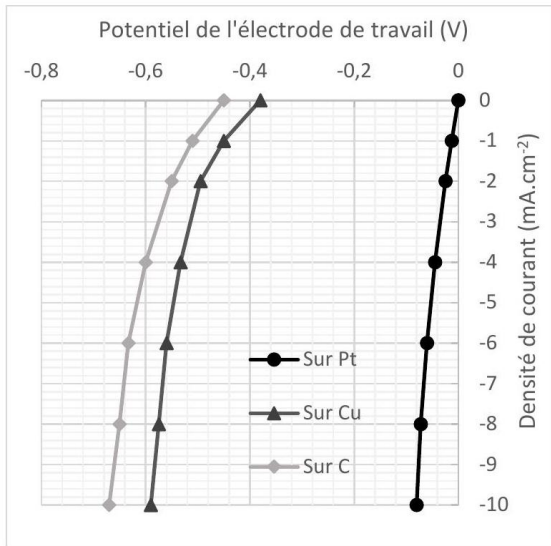
4. Indiquer les noms des espèces intervenant. Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives.

5. Déterminer numériquement la constante d'équilibre  $K_e(298 \text{ K})$  associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension  $U_e$  entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.

6. Déterminer graphiquement la tension minimale  $U_e$  à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.



La tension  $U_e$  à appliquer étant relativement importante des expériences ont été menées afin d'optimiser le dispositif expérimental. Des courbes courant-potentiel ont ainsi été tracées pour plusieurs électrodes de travail de nature différente.



7. Donner l'expression littérale de  $E_{eq}(H^+/H_2)$  puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est  $P(H_2) = 1$  bar et que le pH de la solution (acide fort) vaut 0.

8. Déterminer graphiquement les surtensions « seuils » cathodiques pour chacune des trois électrodes (Pt, Cu et C). Sur laquelle de ces trois électrodes la réduction de l'eau est-elle cinétiquement favorisée? Mêmes questions à l'anode. En déduire un matériau pour l'anode et un matériau pour la cathode permettant de minimiser la tension  $U_e$  (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

9. Pour le système optimisé à la question précédente, il a été observé que  $7,7 \cdot 10^{-2}$  L de  $H_{2(g)}$  s'est formé, sous une pression de  $P(H_2)_r = 1,0 \cdot 10^5$  Pa et une température de  $T_r = 298$  K, dans le réservoir (la vanne permettant au dihydrogène d'aller vers la pile étant fermée) en 10 minutes avec un courant de 1A. Vérifier la cohérence de ces données.