

---

# Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale

## Travaux Dirigés

*B. Le Gorrec*<sup>1</sup>

*Janvier 2005*

---

<sup>1</sup>Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 15 Mars 1957, alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal. La loi du 11 Mars autorise uniquement, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part et, d'autre part, les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Prévision thermodynamique des réactions d'électrode</b>	<b>1</b>
1.1	TD N° 1 . . . . .	1
1.2	TD N°2 . . . . .	2
1.3	TD N°3 . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Systèmes électrochimiques hors équilibre</b>	<b>9</b>
2.1	TD N° 4 . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Systèmes linéaires : Rappels</b>	<b>11</b>
3.1	TD N° 5 . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Les régulations électrochimiques</b>	<b>13</b>
4.1	TD N° 6 . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Les analyseurs de fonction de transfert</b>	<b>15</b>
5.1	TD N° 7 . . . . .	15
<b>6</b>	<b>Utilisation des AFT en électrochimie</b>	<b>17</b>
6.1	TD N° 8 . . . . .	17
<b>7</b>	<b>Les voltampérométries</b>	<b>21</b>
7.1	TD N° 9 . . . . .	21
<b>8</b>	<b>Circuits électriques de test</b>	<b>23</b>
8.1	TD N° 10 . . . . .	23
<b>9</b>	<b>Éléments de modélisation des réactions d'électrodes</b>	<b>25</b>
9.1	TD N° 11 . . . . .	25
<b>10</b>	<b>Électrolyte support, électrode à disque tournant</b>	<b>27</b>
10.1	TD N° 12 . . . . .	27
<b>11</b>	<b>Étude de la réaction redox (E) en régime stationnaire</b>	<b>29</b>
11.1	TD N° 13 . . . . .	29
	<b>Bibliographie</b>	<b>33</b>



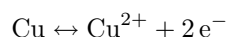
# Prévision thermodynamique des réactions d'électrode

## 1 TD N° 1

1. Un électrode de zinc est plongée dans une solution aqueuse désoxygénée contenant  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique HCl et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$ . Le comportement de la solution est supposé idéal et la température est de  $25^\circ\text{C}$ .
  - a)- Calculer les valeurs des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans cette solution. On admettra que de petites bulles de dihydrogène, gaz à la pression de 1 bar considéré comme parfait, sont présentes à la surface de l'électrode de zinc.
  - b)- Que peut-on en conclure quant à la tension d'abandon  $E_{I=0}$  de l'électrode de zinc dans cet électrolyte ?
  - c)- Quelles réactions se produisent à la surface de l'électrode de zinc ?
  - d)- Comment évoluent, avec le temps, les concentrations des différentes espèces au sein de la solution.
  - e)- On utilise une électrode de référence au calomel pour mesurer la tension d'abandon de l'électrode de zinc qui vaut  $E_{I=0} = -1,036 \text{ V/ECS}$ . Que peut on déduire du résultat de cette mesure ?
  - f)- La tension  $E$  imposée à l'électrode de zinc est supérieure à sa tension d'abandon  $E_{I=0}$ . Quelles réactions peuvent se produire à sa surface ?
  - g)- Même question lorsque la tension  $E$  imposée à l'électrode de zinc est inférieure à sa tension d'abandon.
  - h)- Dans quelle zone de tension doit-on porter l'électrode de zinc pour la protéger de toute oxydation (corrosion) ?

**Données :**  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,760 \text{ V/ENH}$ ;  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V/ENH}$ ;  
 $E/\text{ECS} = 0,244 \text{ V/ENH}$ ;  $p = 0,0591 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$

2. On considère, à  $25^\circ\text{C}$ , un système électrochimique formé de deux électrodes identiques en cuivre de surface  $S$  enrobées dans un matériau inerte et plongées dans une solution de perchlorate de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de pH égal à 2. Cet électrolyte, qui est agité, est en équilibre avec l'atmosphère contenant du dioxygène à la pression de 0,2 bar. Les comportements de la solution et du dioxygène sont supposés idéals. Dans cette solution, à cette valeur de pH, le cuivre s'oxyde selon :



- a)- Calculer les potentiels thermodynamiques des couples redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Que peut-on penser de la tension d'abandon  $E_{I=0}$  des électrodes de cuivre dans cette solution ?

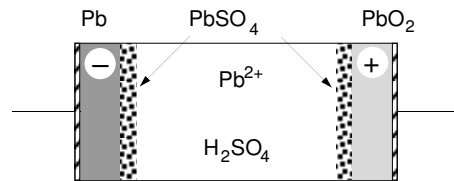
Que vaut dans ce cas la ddp aux bornes du système électrochimique ?

- b)- On introduit une électrode de référence dans le système électrochimique entre les deux électrodes de cuivre. Que vaut à l'abandon la différence de potentiel  $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{ref}})|_{I=0}$  ? Rappeler la définition de la polarisation d'électrode. Donner l'expression de la différence de potentiel  $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{ref}})$  en fonction de la polarisation anodique  $\Pi_a$  et cathodique  $\Pi_c$  dans le cas où le cuivre fonctionne en anode et dans le cas où il fonctionne en cathode. Donner l'expression de la différence de potentiel  $U$  aux bornes du système électrochimique sous courant.
- c)- La solution est désoxygénée que devient de la tension d'abandon  $E_{I=0}$  de chaque électrode ? Que devient l'expression de la différence de potentiel  $U$  aux bornes du système électrochimique sous courant ?
- d)- On utilise un générateur de courant pour fixer à 0,1 A la valeur du courant qui traverse le système électrochimique. Ce courant est supposé inférieur aux valeurs absolues des courants limites d'oxydation du cuivre et de réduction de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Indiquer sur un schéma quelles sont, dans ce cas, les réactions d'électrode et le sens de déplacement des espèces électroactives dans la solution.
- e)- Que peut on en déduire quant à l'évolution temporelle de la concentration de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  au sein de la solution ?
- f)- Calculer la masse de cuivre déposée à la cathode en une heure.
- g)- Que deviennent la ddp aux bornes du système électrochimique et la masse de cuivre déposée lorsque l'on double la surface des électrodes ?
- **Données :**  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V/ENH}$ ;  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,337 \text{ V/ENH}$   
 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $p = 0,0591 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

## 2 TD N°2

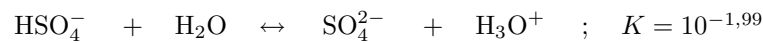
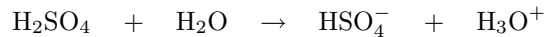
1. *Le comportement des solutions est supposé idéal, les gaz sont supposés parfaits et la température est égale à 25°C soit 298,15 K.*

Un élément d'accumulateur au plomb est formé de l'association de deux électrodes plongées dans une solution d'acide sulfurique saturée en sulfate de plomb. Lorsque l'accumulateur est totalement chargé, son électrode négative est une grille conductrice inattaquable recouverte de plomb et son électrode positive une grille semblable recouverte de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2(\text{s})$ . Lors de la décharge de l'accumulateur, le plomb de l'électrode négative, et le dioxyde de plomb de l'électrode positive, se transforment en sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ .



On se propose d'étudier le fonctionnement d'un élément d'accumulateur au plomb.

- a)- La première acidité de l'acide sulfurique est forte et le pK de la seconde vaut 1,99. La dissociation de cet acide s'écrit donc :

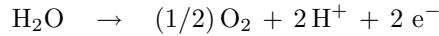


Indiquer en dessous des réactions ci-dessus les concentrations adimensionnelles des différentes espèces à l'équilibre. Calculer la valeur de la concentration en ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'équilibre dans une solution d'acide sulfurique 4,88 M. On appellera  $a$  la concentration adimensionnelle de l'acide sulfurique avant dissociation,  $x$  la concentration adimensionnelle de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

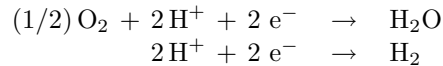
- b)- En déduire la valeur du pH de cette solution.
- c)- Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  du sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  en fonction de sa solubilité adimensionnelle  $s$  dans le cas où il se dissout, jusqu'à saturation, dans une solution aqueuse d'acide sulfurique qui contient initialement l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ . Comment calculer la valeur de  $s$  ?
- d)- En déduire la concentration de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  dans une solution d'acide sulfurique 4,88 M saturée en sulfate de plomb sachant que le produit de solubilité du sulfate de plomb vaut  $K_s = 1,661 \cdot 10^{-8}$ .
- e)- La solution d'acide sulfurique, en équilibre avec l'atmosphère, contient également du dioxygène dissous. Les tensions thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  valent respectivement 1,700 V/ENH, 1,231 V/ENH, -0,035 V/ENH, et -0,229 V/ENH. Que penser de la tension d'abandon d'une l'électrode positive d'un élément d'accumulateur au plomb plongée dans une solution d'acide sulfurique saturée en sulfate de plomb qui contient l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$  ? Quelles réactions se déroulent à la surface de cette électrode ?
- f)- Même question pour la tension d'abandon d'une électrode négative de l'accumulateur au plomb ? Quelles réactions se déroulent à la surface de cette électrode ?
- g)- Que peut-on en déduire pour le comportement de l'accumulateur lorsqu'il ne débite pas ?
- h)- Exprimer le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ , dans un électrolyte saturé en sulfate de plomb contenant l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ .
- i)- Exprimer le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  dans un électrolyte saturé en sulfate de plomb contenant l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ .

- j)- Exprimer les potentiels thermodynamiques standard  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\circ$  et  $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\circ$  des couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  en fonction des énergies potentielles standard et calculer leur valeur.

- k)- Le cinétiques des réactions :

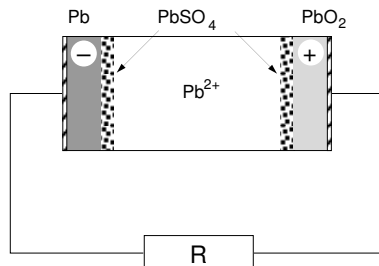


à l'électrode positive et



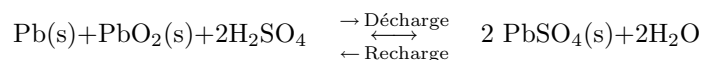
à l'électrode négative étant lentes il s'en suit que  $E_{I=0}^{(+)} \approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}$  et que  $E_{I=0}^{(-)} \approx E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$ . Que vaut alors la fem  $U_{I=0}$  d'un élément d'accumulateur au plomb ?

- l)- L'accumulateur au plomb débite dans une charge un courant constant égal à  $I$ . Indiquer sur le schéma ci-dessous quelle électrode fonctionne en anode ou en cathode. La tension de l'électrode positive sous courant vaut  $E^{(+)} = 1,610 \text{ V/ENH}$  celle de l'électrode négative vaut  $E^{(-)} = -0,200 \text{ V/ENH}$ . Comparer ces tensions aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  de la question (e). En déduire la nature des réactions qui se déroulent aux électrodes ?
- m)- Indiquer quel sera la nature des électrodes lorsque l'accumulateur sera complètement déchargé.
- n)- On utilise un générateur de courant pour charger l'accumulateur avec un courant constant égal à  $I$ . Indiquer sur le schéma ci-dessous quelle électrode fonctionnera en anode ou en cathode.



La tension de l'électrode positive sous courant vaut  $E^{(+)} = 1,9 \text{ V/ENH}$  celle de l'électrode négative vaut  $E^{(-)} = -0,4 \text{ V/ENH}$ . Quelles réactions peuvent se dérouler aux électrodes ? Justifier la réponse.

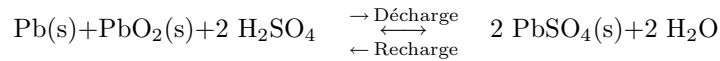
- o)- Indiquer quel sera la nature des électrodes lorsque l'accumulateur sera complètement chargé. Quelles seront alors les réactions d'électrode. Quelle espèce sera consommée si l'on poursuit la charge.
- p)- Le fonctionnement de l'accumulateur correspond globalement à l'équilibre bilan d'oxydoréduction :



Exprimer la constante de cet équilibre en fonction des énergies potentielles standard des différentes espèces. Calculer sa valeur. Que peut-on en déduire ?

- q)- La décharge de l'accumulateur correspond à l'équilibre bilan d'oxydoréduction :



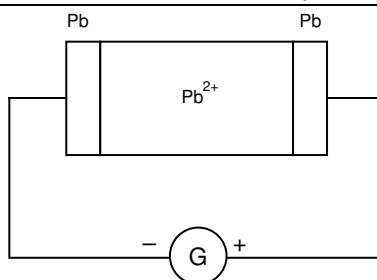


Calculer le nombre de moles de plomb (ou le nombre de moles de dioxyde de plomb) transformées en sulfate de plomb dans un élément d'accumulateur au plomb lors de sa décharge totale sachant que sa capacité vaut  $C = 40$  (A h). En déduire le nombre de moles d'acide sulfurique consommées lors la décharge totale de l'accumulateur sachant qu'il est composé de 6 éléments associés en série.

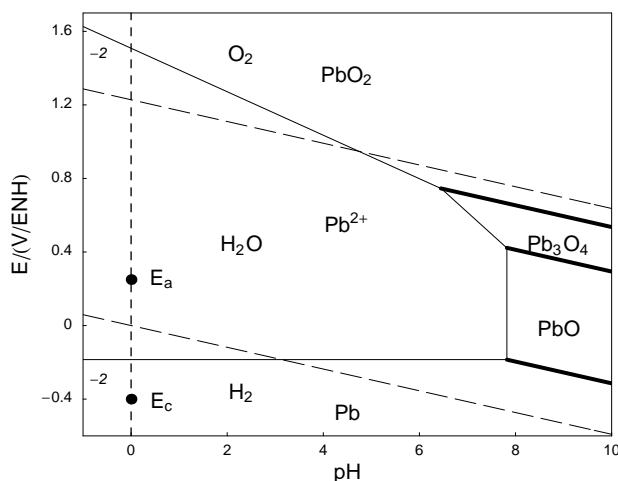
- r)- La masse volumique de la solution d'acide de remplissage de l'accumulateur fluctuant entre sa charge et sa décharge, sa mesure est un des moyens utilisés pour contrôler son état de charge. L'accumulateur précédent contient 4 litres d'une solution d'acide sulfurique. Lorsqu'il est totalement chargé la masse volumique de cette solution d'acide vaut  $\rho = 1,28 \text{ g cm}^{-3}$ . Elle contient 37,36 % d'acide sulfurique en poids. Calculer la concentration en acide sulfurique de la solution puis le nombre de moles d'acide sulfurique contenues dans l'accumulateur sachant que la masse molaire de l'acide sulfurique vaut  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,07 \text{ g mol}^{-1}$ . Calculer le nombre de moles d'eau dans la solution d'acide sulfurique de l'accumulateur chargé sachant que la masse molaire de l'eau vaut  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .
- s)- Que vaut la masse volumique de l'acide sulfurique une fois l'accumulateur déchargé?
- t)- Établir la relation qui permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de son temps de décharge sous un courant  $I$  constant. Transformer cette relation en une relation qui permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de sa profondeur  $p$  de décharge (% de capacité déchargée). On appellera  $C$  la capacité de l'accumulateur exprimée en Ah.
- **Données** :  $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $p = 0,0592 \text{ V}$ ;  
 $\mu_{\text{PbO}_2\text{(s)}}^\circ = -219138 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{PbSO}_4\text{(s)}}^\circ = -813830 \text{ J mol}^{-1}$ ;  
 $\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = -744630 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = -744630 \text{ J mol}^{-1}$ ;  
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237350 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;

### 3 TD N°3

- On considère le système électrochimique formé par deux électrodes en plomb plongées dans une solution désoxygénée non complexante à  $\text{pH} = 0$  qui contient l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .
  - Établir les expressions des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ . On admettra que l'hydrogène est un gaz parfait à la pression de 1 bar.
  - Exprimer le potentiel thermodynamique standard  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ$  en fonction des énergies potentielles standard et calculer sa valeur.
  - Que peut-on en conclure pour la tension d'abandon  $E_{\text{Pb}}$  de chaque électrode de plomb du système électrochimique précédent?
  - Un générateur est utilisé pour faire passer un courant constant  $I$  dans ce système électrochimique. L'électrolyte agité est supposé homogène. Indiquer sur le schéma ci-dessous quelle électrode fonctionnera en anode ou en cathode

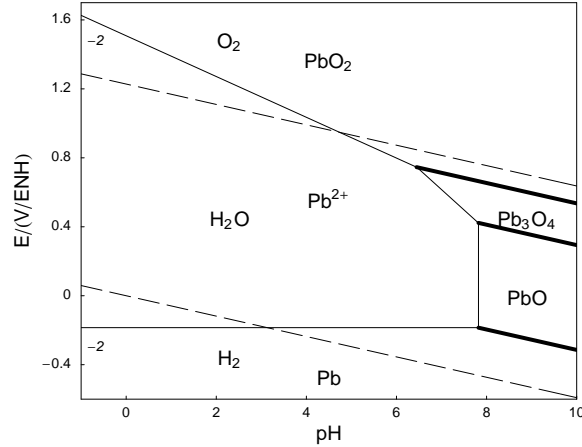


- e)- On a superpos e sur la figure suivante les diagrammes E-pH de l'eau et du plomb en milieu acide tracé pour une concentration de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  égale à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . On a report e sur ces diagrammes la tension  $E_a$  de l'électrode de plomb qui fonctionne en anode et celle  $E_c$  de l'électrode de plomb qui fonctionne en cathode. En déduire quelles seront les réactions aux électrodes lorsque l'on plonge les deux électrodes de plomb dans une solution d eoxyg en ee non complexante à  $\text{pH} = 0$  qui contient l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et que l'on alimente sans attendre ce système avec un courant  $I$ .



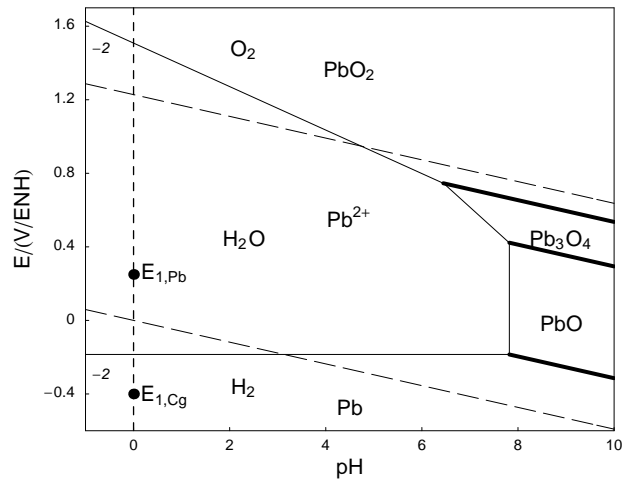
- f)- On suppose que la totalité du courant  $I$  sert à oxyder le plomb à l'anode ou à réduire l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  à la cathode, la cinétique de réduction de l'ion  $\text{H}^+$  étant lente sur le plomb. Calculer dans ce cas le nombre de moles d'ion  $\text{Pb}^{2+}$  consommées ou produites par heure avec un courant de 0,2 A.
- g)- Que peut-on penser de l'évolution temporelle de la concentration de l'espece  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution ?
- h)- Établir l'expression qui permet de calculer, en gramme par heure, la variation de masse par unité de temps de chaque électrode. On appellera  $M_{\text{Pb}}$  la masse molaire du plomb. Donner les unités des grandeurs de cette expression.
- i)- On remplace une des électrodes de plomb du système précédent par une électrode inattaquable en carbone graphite. La solution non complexante, de  $\text{pH} = 0$  qui contient l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , est en équilibre avec l'atmosphère. Elle contient donc du dioxygène dissous. Calculer la tension thermodynamique du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sachant que  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V/ENH}$  et que la pression du dioxygène dans l'atmosphère vaut 0,21 bar. On admettra que le dioxygène se comporte comme un gaz parfait.

- j)- Que penser de la tension d'abandon  $E_{Cg}$  de l'électrode de graphite et  $E_{Pb}$  de l'électrode de plomb du système électrochimique. Justifier la réponse à l'aide des diagramme superposés de l'eau et du plomb ci-dessous.

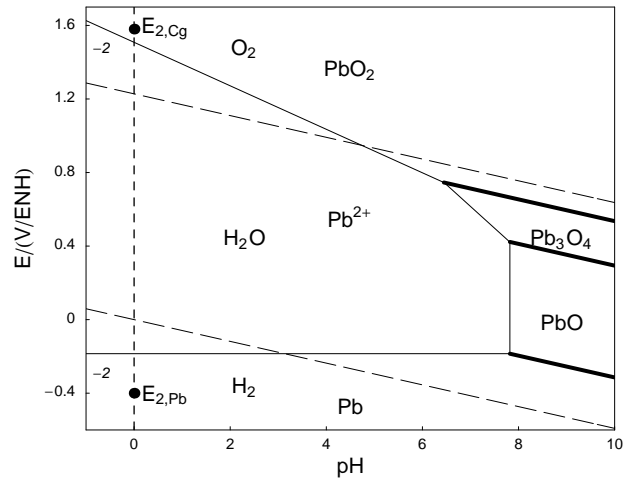


- k)- Quelle sont l'électrode positive et l'électrode négative du système électrochimique ainsi constitué? La tension de l'électrode de plomb étant telle que  $E_{th,O_2/H_2O} > E_{th,H^+/H_2} > E_{Pb} > E_{th,Pb^{2+}/Pb}$  quelles réactions se déroulent à sa surface?

- l)- On utilise le générateur de courant pour alimenter avec un courant  $I$  ce système. Dans un premier temps l'électrode de graphite est reliée au pôle (-) du générateur et les tensions respectives  $E_{1,Cg}$  et  $E_{1,Pb}$  des électrodes sous courant sont reportées sur le diagramme E-pH du plomb. En déduire quelles sont les réactions aux électrodes.



- m)- L'électrode de graphite est maintenant reliée au pôle (+) du générateur. Comme précédemment les tension respectives respectives  $E_{2,g}$  et  $E_{2,Pb}$  des électrodes sous courant sont reportées sur le diagramme E-pH du plomb. En déduire quelles sont les réactions aux électrodes.



- **Données :**  $\mu_{\text{Pb}^{2+}}^{\circ} = -24\,326 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  
 $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $p = 0,0592 \text{ V}$ .

# Systèmes électrochimiques hors équilibre

## 1 TD N° 4

1. a)- Quelles conventions sont utilisées pour le tracé de la caractéristique  $I = f(U)$  d'un système électrochimique ?
- b)- Quelles conventions sont utilisées pour le tracé de la caractéristique  $I = f(E)$  ou  $E = f(I)$  d'une électrode ? Quelles indications doivent figurer dans sa légende ?
- c)- Quelle relation lie le courant  $I$  qui traverse un système électrochimique aux courant et densité de courant anodique  $I_a, i_a$  et cathodique  $I_c, i_c$  qui traversent les électrodes de système de surface respectivement égales à  $S_1$  et  $S_2$  ?
- d)- Quelle relation lie la ddp  $U$  aux bornes d'un système électrochimique de résistance interne  $R$  aux tensions d'électrode  $E^{(+)}$  et  $E^{(-)}$  lorsqu'il est au repos et lorsqu'il est traversé par le courant  $I$  ?
- e)- On introduit une électrode de référence entre les deux électrodes positive et négative d'un système électrochimique. On appelle :
  - $R_{(+)}$  la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode positive et l'électrode de référence,
  - $R_{(-)}$  la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode positive et l'électrode de référence ( $R = R_{(+)} + R_{(-)}$ ),
  - $\Pi_a$  et  $\Pi_c$  les polarisations cathodique et anodique des électrodes du système électrochimique parcouru par le courant  $I$ .

Exprimer les différences de potentiel  $E^{(+)} - E_{\text{réf}}$  et  $E^{(-)} - E_{\text{réf}}$  lorsque le système électrochimique fonctionne comme un générateur, puis comme un récepteur.



# Systèmes linéaires : Rappels

## 1 TD N° 5

1. On considère un circuit électrique formé de l'association en parallèle d'une résistance  $R$  et d'une capacité  $C$ .

a)- Établir l'expression de l'équation différentielle qui décrit le comportement dynamique du circuit. Utiliser le tableau ci-après de transformées usuelles de Laplace pour transformer cette expression dans le plan de Laplace. En déduire l'expression de l'impédance  $Z(p) = V(p)/I(p)$  de ce circuit.

$f(t)$	$F(p)$	$f(t)$	$F(p)$	$f(t)$	$F(p)$
a	$\frac{a}{p}$	$\frac{df(t)}{dt}$	$p F(p)$	$\exp(-\frac{t}{a})$	$\frac{a}{1 + ap}$
$\sin(\omega t)$	$\frac{\omega}{p^2 + \omega^2}$	$\cos(\omega t)$	$\frac{p}{p^2 + \omega^2}$		

b)- On impose un courant constant  $I$  au circuit. En déduire l'expression de la tension  $V(p)$  aux bornes du circuit. Que vaut  $V(t)$ ? Montrer que  $V(t)$  est formé d'un régime transitoire qui s'amortit dans le temps et d'un régime stationnaire. On appelle  $\tau$  le produit  $RC$ . Comparez les valeurs  $V(3\tau)$  et  $V(5\tau)$  à la valeur stationnaire  $V = RI$  de la tension. Tracer le graphe de  $V(t)/RI$  vs.  $(t/\tau)$ .

c)- On impose maintenant au circuit un courant sinusoïdal  $\delta I \sin(\omega t)$ . Établir l'expression de  $V(p)$  puis celle de  $V(t)$  aux bornes du circuit. Montrer que  $V(t)$  est formé d'un régime transitoire  $V_{tr}$  qui s'amortit dans le temps et d'un régime permanent  $V_{perm}$ .

d)- Montrer que la réponse permanente  $V_{perm}$  du circuit peut se mettre sous la forme :

$$V_{perm} = |Z(\omega)| \delta I \sin[\omega t + \phi_Z(\omega)]$$

où  $|Z(\omega)|$  et  $\phi(\omega)$  sont respectivement le module et l'argument de l'impédance  $Z(p) = V(p)/I(p)$  du circuit dans laquelle on a remplacé  $p$  par  $j\omega$ .

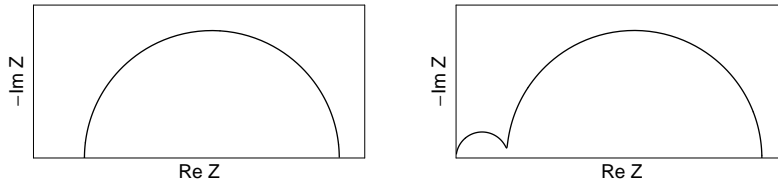
e)- Montrer que le graphe de l'impédance  $Z(\omega)$  de ce circuit dans le plan de Nyquist est un cercle de rayon  $R/2$  centré au point d'abscisse  $R/2$ . Que valent la pulsation caractéristique  $\omega_c$  et le déphasage  $\phi_Z(\omega_c)$  lorsque la partie imaginaire de l'impédance est minimale.

f)- Montrer que le graphe dans le plan de Bode du module de cette impédance admet, selon les valeurs de la fréquence  $\nu$  (ou de la pulsation  $\omega$ ) deux asymptotes dont on établira les équations. Même question pour le graphe dans le plan de Bode de la phase de l'impédance du circuit.

2. Représenter dans les plans de Nyquist des électrochimistes et Bode (module et phase) les impédances des circuits électriques suivants :  $R_1 + C_1$ ,  $R_1/C_1$ ,  $R_1 + (R_2/C_2)$ ,  $(R_1/C_1) + C_2$ . Les symboles  $+$  et  $/$  représentent respectivement l'association série et parallèle des composant

ou des dipôles placés entre parenthèses. On utilisera les valeurs  $R_1 = 1000 \Omega$ ,  $R_2 = 1000 \Omega$ ,  $R_3 = 800 \Omega$ ,  $C_1 = 1/\mu F$ ,  $C_2 = 100/\mu F$ .

3. Sur la figure suivante sont représentés les graphes d'impédances de circuits électriques dans le plan de Nyquist des électrochimistes. Établir les graphes de Bode en module et phase correspondants.



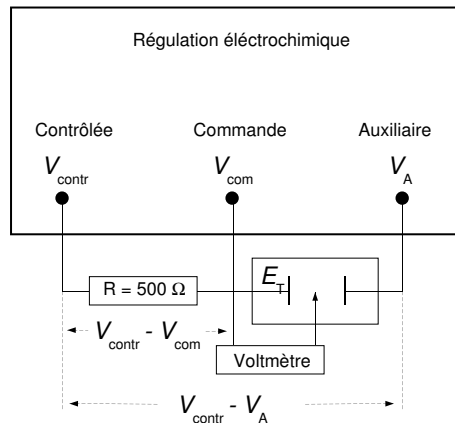


# Les régulations électrochimiques

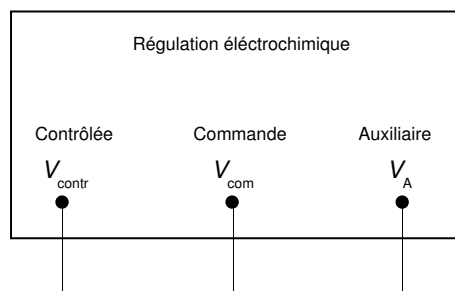
## 1 TD N° 6

1. On utilise une régulation électrochimique en tension et le dispositif externe suivant pour tracer la courbe stationnaire courant tension d'un système électrochimique.

a)- On impose un courant cathodique stationnaire de  $-1.2 \text{ mA}$ . Indiquer sur le schéma suivant :

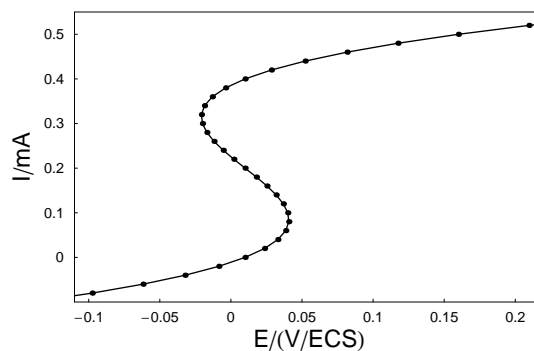


- la valeur de la tension de régulation  $V_{\text{contr}} - V_{\text{com}}$ ,
  - le sens du courant électrique dans l'électrode de travail  $E_T$  étudiée,
  - la valeur minimale  $V_{\text{contr}} - V_A$  de la tension délivrée par la régulation entre les bornes "Contrôlée" et "Auxiliaire" sachant que la résistance globale du système électrochimique vaut  $300 \Omega$ .
- b)- Quelle électrode du système électrochimique fonctionne comme une anode ?
- c)- Quelles auraient alors été les connexions entre la régulation, la résistance, le voltmètre et le système électrochimique si on avait utilisé la régulation pour une commande en tension.



d)- À quoi auraient été utilisés dans ce cas la résistance étalon et le voltmètre.

2. On utilise une régulation en tension pour le tracé de la courbe courant tension stationnaire représentée sur la figure suivante.



Le signal de commande utilisé est formé d'une succession de créneaux de tension d'amplitude 20 mV et de durée suffisante pour obtenir un état stationnaire.

- a)- L'étude est tout d'abord effectuée en partant de la tension  $-0,1$  V/ECS dans le sens des tensions positives. Quel sera le graphe tracé ?
- b)- On procède ensuite en partant de la tension  $+0,22$  V/ECS dans le sens des tensions négatives. Quel sera le graphe tracé ?
- c)- Quel résultat aurait-on obtenu si l'on avait utilisé une régulation en courant et effectué une étude en utilisant une succession de créneaux de courant d'amplitude  $+0,01$  mA et de durée suffisante pour obtenir un état stationnaire en partant du courant  $I = -0,010$  mA dans le sens des courants positifs puis en partant du courant  $I = 0,5$  mA dans le sens des courants négatifs. Que peut-on conclure de ces expériences ?

# Les analyseurs de fonction de transfert

## 1 TD N° 7

1. Le développement en série de Fourier d'un signal  $f(t)$  s'exprime par :

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\omega t) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(n\omega t)$$

Montrer que cette expression peut se mettre sous la forme :

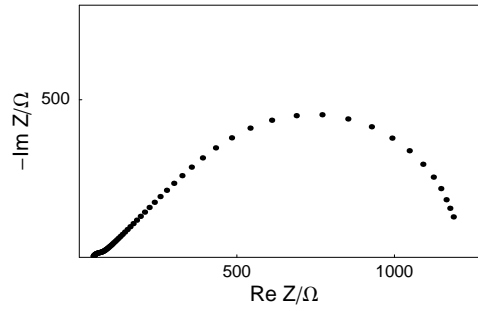
$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} G_n \cos(n\omega t - \Phi_n)$$

où  $G_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$ ;  $\Phi_n = \arctan(b_n/a_n)$ .

2. On considère l'échantilloné à la fréquence  $\nu = 1/(\Delta t) = 10$  Hz d'un signal de période fondamentale  $T = 1$  s.

$\Delta t/s$	$f(\Delta t)$	$\Delta t/s$	$f(\Delta t)$
0,1	0,4494	0,6	0,1106
0,2	-1,6056	0,7	2,1657
0,3	-2,2177	0,8	2,7777
0,4	-1,1528	0,9	1,7128
0,5	-0,7102	1,0	1,2702

- a)- Indiquer la bande de fréquence dans laquelle on peut effectuer un développement en série de fourier de ce signal.
- b)- Calculer les coefficients du développement en série de fourier du signal dans cette bande de fréquence.
- c)- Comment choisir la fréquence d'échantillonnage et sa durée pour que l'analyse du signal puisse être effectué dans la bande de fréquence  $[0,1 ; 20$  Hz] ?
3. Un signal  $y(t)$  est analysé par une méthode harmonique sur 20 périodes, dans la bande de fréquence  $[0,01 ; 10^5$  Hz], avec une répartition logarithmique des fréquences à raison de 3 points par décade. La bande de fréquence est explorée dans le sens des fréquences croissantes.
- a)- Dresser la liste des fréquences auxquelles sont analysé le signal.
- b)- Calculer le temps d'analyse minimal nécessaire à l'analyse du signal dans la bande de fréquence explorée. On supposera négligeable le temps nécessaire au calcul des coefficients de rang 1 du développement en serie de Fourier du signal.
4. L'impédance d'une électrode est représentée sur la figure suivante dans le plan de Nyquist des électrochimistes.



Paramétrer en fréquence quelques points de ce graphe sachant que cette fonction de transfert a été obtenue dans la bande de fréquence  $[0,065; 6,5 \times 10^3 \text{Hz}]$ , avec une répartition logarithmique des fréquences à raison de 12 points par décade.

# Utilisation des AFT en électrochimie

## 1 TD N° 8

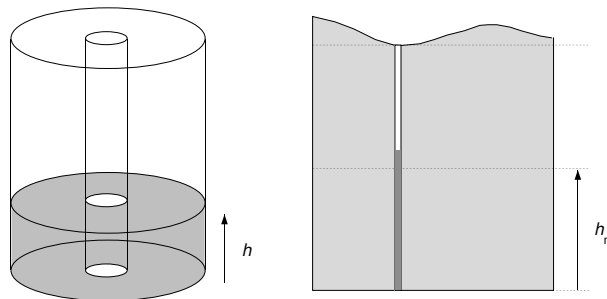
### 1. Mesures de conductivité et position d'une nappe phréatique

Le principe de la mesure de conductivité de solutions peut être appliqué à la détermination de la position de la nappe phréatique dans le sol. La cellule de conductivité utilisée à cet effet est formée d'un tube en acier inox de 10 cm de diamètre dans lequel est introduite une tige d'acier inox de 2 cm de diamètre. Dans le domaine de fréquence balayé, le comportement électrique de la cellule est assimilable à celui d'un condensateur (capacité géométrique de la cellule  $C_g$ ) dont les deux armatures métalliques sont séparées par le conducteur ionique (eau d'infiltration) de résistance :

$$R_{\text{eau}} = \rho \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi h}$$

où la hauteur  $h$  est exprimée en cm et  $\rho$  est la résistivité électrique moyenne de l'eau d'infiltration, soit  $\rho = 3500 \Omega \text{ cm}$ . La capacité géométrique de la cellule exprimée en Farad a pour expression, lorsque la hauteur  $h$  est exprimée en cm :

$$C_g = 2 \times 10^{-9} \frac{\pi h}{\ln(r_2/r_1)}$$

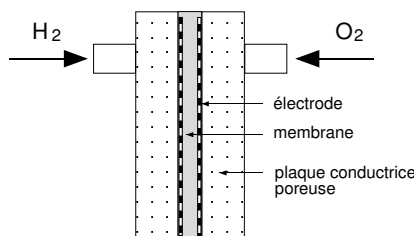


- Quel est le graphe de Nyquist de l'impédance électrique de la cellule de conductivité dans le plan de Nyquist ( $\text{Re } Z, -\text{Im } Z$ ) ? Indiquer par une flèche le sens des fréquence croissante. Montrer sur le graphe où doit être mesurée la résistance de l'eau d'infiltration.
- La cellule d'une hauteur totale de 5 m est introduite entièrement dans un puits de forage. La nappe phréatique étant située en moyenne à  $-2,5$  m de la surface du sol, quelle est la valeur moyenne de la résistance mesurée ? Quelle est la valeur de la fréquence  $f_c$  caractéristique de la cellule de conductivité ? Cette fréquence dépend-elle du niveau de la nappe phréatique ?
- Etablir l'expression qui permet le calcul de la variation relative  $\Delta h/h_m$  de la position de la nappe phréatique par rapport à son niveau moyen  $h_m$  à partir de la variation relative de la résistance mesurée  $\Delta R_{\text{eau}}/R_{\text{eau,m}}$ . Que se passe-t-il pour la nappe phréatique par exemple lorsque la résistance diminue de 20% par rapport à sa valeur moyenne  $R_{\text{eau,m}}$  ?
- Un générateur de tension sinusoïdale  $V(t) = \delta V \sin(\omega t)$  alimente le circuit électrique formé de l'association en série de la résistance de mesure du courant ( $R_{\text{mes}} = 10 \Omega$ ) et de

la cellule de conductivité et l'on utilise un appareil de mesure d'impédance qui permet de déterminer le module  $|Z|$  de l'impédance de la cellule de conductivité par traitement des signaux  $V(t)$  et  $R_{\text{mes}}I(t)$  où  $I(t)$  désigne le courant qui traverse la cellule et la résistance de mesure. Indiquer le principe de ce traitement dans les conditions de linéarité.

e)- Quelle amplitude maximale  $\delta V_{\text{max}}$  du signal sinusoïdal peut-on appliquer aux bornes du circuit ( $R_{\text{mes}}$  + cellule de conductivité) afin que la densité maximale du courant qui traverse la cellule soit inférieure à  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  à la fréquence de mesure de  $R_{\text{eau}}$  ?

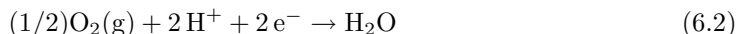
2. Les piles à combustible à membranes protoniques (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) sont composées d'une membrane (l'électrolyte) des électrodes et de plaques conductrices poreuses permettant la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes. On se propose de suivre le fonctionnement d'une pile à dihydrogène et dioxygène dont le schéma est représenté sur la figure suivante :



Dans cette pile, le carburant dihydrogène s'oxyde à l'une des électrodes selon :



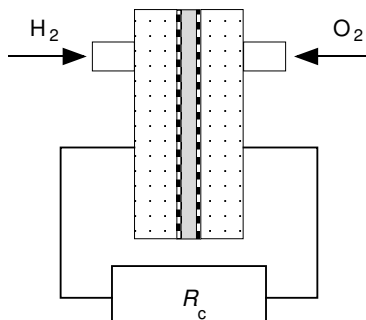
et le comburant dioxygène se réduit sur l'autre selon :



La pression des gaz est de 4 bar et la température de fonctionnement de la pile est de  $90^\circ\text{C}$ .

a)- Lorsque la pile est au repos, les électrodes sont supposées en équilibre thermodynamique avec les gaz et la membrane. Calculer, dans ces conditions, la tension de chaque électrode en supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits et que l'activité de l'eau dans la membrane est voisine de l'unité. Que vaut la fem de la pile ? **Données** :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 0 \text{ V/ENH}$  ;  $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V/ENH}$  ;  $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

b)- La pile débite sur une résistance  $R_c$ . Indiquer sur le schéma suivant les pôles positif et négatif de la pile, l'anode et la cathode.



On désire étudier par spectroscopie d'impédance le fonctionnement de la pile. Pour cela on connecte la pile, qui débite dans une résistance, à une régulation qui fonctionne en mode

intensiodynamique. Elle alimente avec un courant sinusoïdal  $\Delta I(\omega) = \delta I \sin(\omega t)$  l'association en parallèle de la pile et de la résistance  $R_c$ . L'impédance globale  $Z_T$  de cette association est déduite de l'analyse des signaux  $\Delta I(\omega)$  et de la variation de tension  $\Delta V(\omega)$  aux bornes de la pile.

c)- On utilise un analyseur de fonction de transfert pour analyser simultanément les signaux  $\Delta I(\nu)$  et  $\Delta V(\nu)$ . L'appareil fournit, à chaque fréquence  $\nu$ , les valeurs de la partie réelle  $a(\nu)$  et imaginaire  $b(\nu)$  du rapport :

$$\frac{\Delta I(\nu)}{\Delta V(\nu)} = \frac{1}{Z_T(\nu)} = a(\nu) + i b(\nu)$$

Exprimer ce rapport en fonction de l'impédance  $Z_g(\nu)$  de la pile et de la résistance  $R_c$  dans laquelle elle débite.

d)- Exprimer la partie réelle  $\text{Re} [Z_g(\nu)]$  et imaginaire  $\text{Im} [Z_g(\nu)]$  de l'impédance de la pile  $Z_g(\nu)$  en fonction de  $a(\nu)$ ,  $b(\nu)$  et  $R_c$ .

e)- On se propose d'analyser par spectroscopie d'impédance le comportement de la pile en balayant logarithmiquement, avec 8 points par décade, une bande de fréquence allant de  $7,5 \times 10^{-2}$  Hz à 850 Hz. Le balayage étant effectué dans le sens des fréquences croissantes, quelles seront les fréquences analysées dans la première décade ?

f)- Quelle sera le nombre total des fréquences analysées ? (Justifier votre réponse)

g)- Quel temps minimal demandera alors leur analyse, sachant, qu'à chaque fréquence, le signal est intégré sur 5 périodes ? Justifier votre réponse. On rappelle que la somme  $S_n$  des  $n+1$  termes d'une suite géométrique de premier terme  $U_0$  et de raison  $q$  a pour expression :

$$S_n = U_0 \frac{1 - q^{n+1}}{1 - q}$$

h)- Quelles seront les fréquences analysées dans la première décade si l'on effectue le balayage dans le sens des fréquences décroissantes ?

i)- Quel temps minimal demandera alors leur analyse, sachant, qu'à chaque fréquence, le signal est intégré sur 5 périodes ?

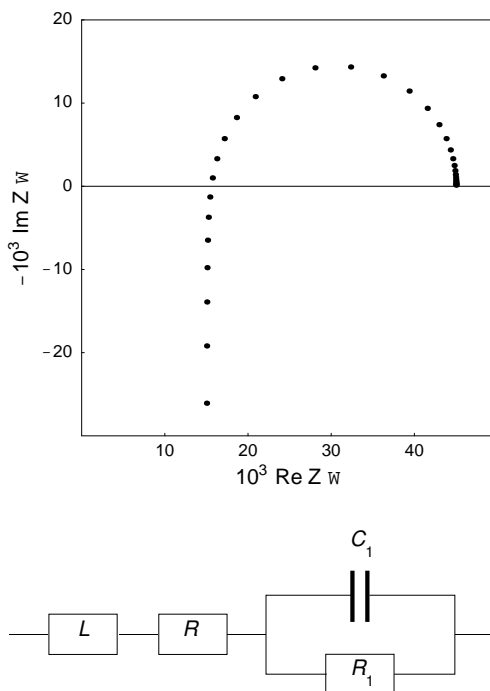
j)- Comment faut-il modifier la borne inférieure de la bande de fréquence pour que les fréquences analysées et la durée minimale de l'analyse soient identiques lors d'un balayage effectué dans le sens des fréquences croissantes ou décroissantes.

k)- On a tracé le graphe d'impédance de la pile débitant sur une résistance de  $50 \text{ m}\Omega$ , dans une bande de fréquence allant de  $8,5 \times 10^{-2}$  Hz à 850 Hz. La ddp moyenne aux bornes de la pile vaut  $0,55 \text{ V}$ . Quelle est la valeur moyenne de l'intensité débité par la pile ?

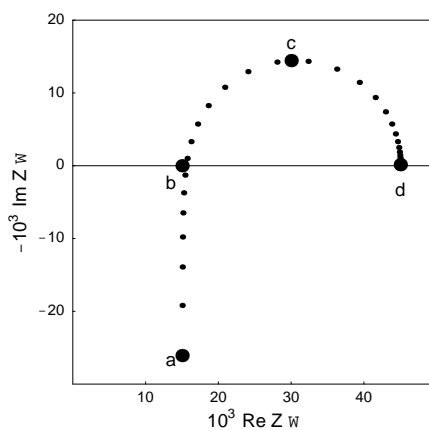
l)- On a utilisé un balayage logarithmique la bande de fréquence de 8 points par décade. Indiquer sur ce graphe les points qui correspondent à la fréquence 850 Hz, 85 Hz et 8,5 Hz.

m)- Donner l'allure des graphes de Bode électrochimiste module et phase correspondant au graphe de Nyquist obtenu.

n)- Pour interpréter le graphe d'impédance de la pile on utilise le circuit électrique ci-après où  $R$  représente la résistance de la membrane et des fils de connexion,  $R_1$  la somme des résistances de transfert des réactions d'électrodes,  $C_1$  la capacité de double couche équivalente en parallèle sur ces résistances de transfert et  $L$  une self inductance caractéristique des connexions de la pile et des imperfections des gammes du convertisseur courant-tension de l'analyseur. Établir l'expression de l'impédance  $Z(\omega)$  de ce circuit.



- o)- Quelle sont les limites hautes et basses fréquences des parties réelle et imaginaire de cette impédance ?
- p)- Les valeurs de l'impédance, exprimées en  $m\Omega$ , aux point a, b, et d du graphe de  $Z(\nu)$  valent respectivement ( $Z_a = 15 - 26i$ ), ( $Z_b = 15 - 0i$ ), ( $Z_d = 45 - 0i$ ). La fréquence au point c vaut 17,68 Hz. En déduire les valeurs des composants du circuit électrique utilisé pour interpréter le graphe d'impédance de la pile à combustible.



- q)- La membrane de la pile a une surface de  $16 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de  $110 \mu\text{m}$ . La conductivité du matériau qui la compose est de  $0,05 \text{ S cm}^{-1}$ . Quelle est la valeur estimée de sa résistance électrique ?
- r)- Les principaux dysfonctionnements de la pile sont l'assèchement de la membrane qui entraîne une augmentation de sa résistance électrique et la diminution de l'apport de gaz aux électrodes qui entraîne une augmentation de la valeur de la résistance de transfert. Indiquer comment se déformera le diagramme d'impédance de la pile dans chacun de ces cas ?



# Les voltampérométries

## 1 TD N° 9

1. Un expérimentateur désire étudier le comportement d'un électrolyte support au contact d'une électrode de platine dans l'intervalle de tension  $-1,2$  V/ECS,  $1,2$  V/ECS. Il utilise une voltampérométrie triangulaire avec retour, en fin de cycle à la tension d'abandon initiale  $E_{I=0}$  de l'électrode. La tension d'abandon de l'électrode de platine qui est stable dans cet électrolyte vaut  $E_{I=0} = 0,220$  V/ECS.
  - a)- Quelles seront les valeurs successives des tensions  $V_0$ ,  $V_1$  et  $V_2$  qu'il devra programmer pour que l'exploration s'effectue initialement dans le sens de la réduction ?
  - b)- Il choisit une vitesse de balayage de  $20$  mV/s. Quelle sera la durée du balayage ?
  - c)- Le signal délivré par la régulation est composé d'une succession de créneaux de tension. Combien de points de mesure devra-t-il choisir pour que l'écart entre deux tensions successives imposées soit de  $2$  mV ? Quelle sera, dans ces conditions, la fréquence de mesure du courant ?
  - d)- Dans une autre expérience il programme  $4801$  points de mesure en conservant les valeurs  $V_0$ ,  $V_1$  et  $V_2$  et choisissant de mesurer le courant toutes les  $20$  ms. Quelle sera la durée et la vitesse du balayage en tension ?



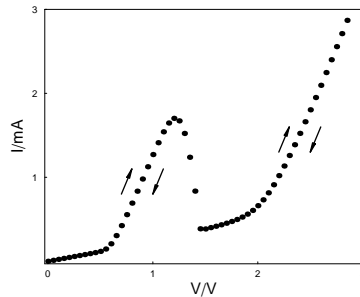
# Circuits électriques de test

## 1 TD N° 10

1. Le graphe d'un circuit électronique tracé en mode potentiostatique à partir des valeurs du tableau ci-après

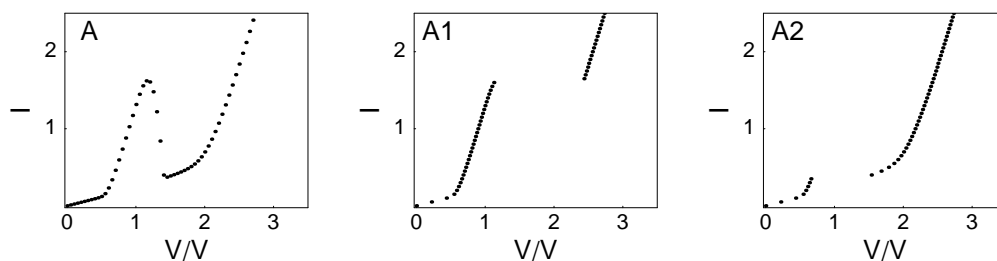
V/V	I/mA	V/V	I/mA	V/V	I/mA	V/V	I/mA
0	0	0,75	0,555	1,5	0,385	2,25	1,136
0,05	0,011	0,80	0,693	1,55	0,401	2,30	1,260
0,10	0,023	0,85	0,835	1,60	0,417	2,35	1,388
0,15	0,034	0,90	0,980	1,65	0,434	2,40	1,523
0,20	0,046	0,95	1,126	1,70	0,453	2,45	1,66
0,25	0,057	1,00	1,271	1,75	0,474	2,50	1,800
0,30	0,068	1,05	1,412	1,80	0,498	2,55	1,950
0,35	0,080	1,10	1,541	1,85	0,526	2,60	2,096
0,40	0,091	1,15	1,647	1,90	0,561	2,65	2,248
0,45	0,103	1,20	1,702	1,95	0,606	2,70	2,400
0,50	0,118	1,25	1,672	2,00	0,662	2,75	2,556
0,55	0,146	1,30	1,522	2,05	0,731	2,80	2,711
0,60	0,208	1,35	1,239	2,10	0,815	2,85	2,869
0,65	0,306	1,40	0,836	2,15	0,911	2,90	3,027
0,70	0,425	1,45	0,387	2,20	1,020	2,95	3,191

est représenté sur la figure suivante.

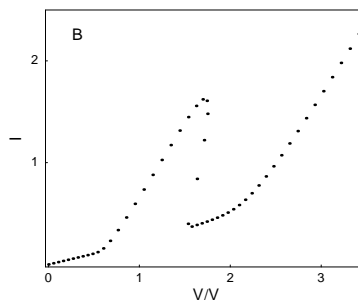


- a)- Quel sera le graphe tracé en mode intensiostatique lorsque l'intervalle  $[0 ; 2,7]$  mA est décrit dans le sens des intensités croissantes ?
- a)- Même question lorsque l'intervalle  $[0 ; 2,7]$  mA est décrit dans le sens des intensités décroissantes ?
- b)- Quel sera le graphe de l'association en série du circuit électronique et d'une résistance de  $300 \Omega$  ?
- c)- Quel graphe sera tracé en mode potentiostatique lorsque l'intervalle  $[0 ; 3,8]$  V est décrit dans le sens des potentiels croissants ?
- d)- Même question lorsque l'intervalle  $[0 ; 3,8]$  V est décrit dans le sens des potentiels décroissants ?
2. On utilise une régulation électrochimique pouvant fonctionner en courant ou en tension est utilisée pour tracer la caractéristique statique d'un circuit électronique.

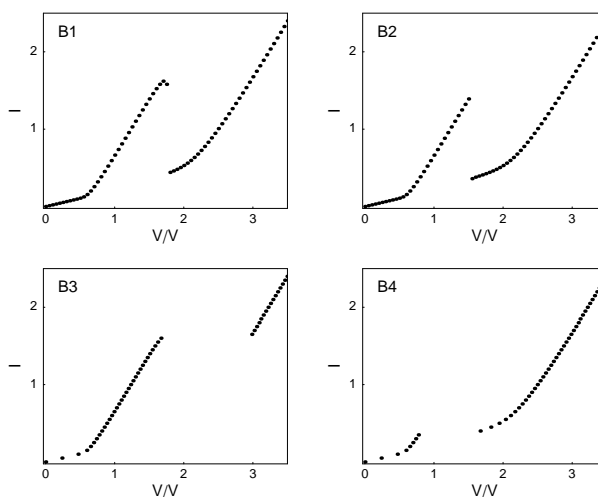
- a)- Indiquer les modes d'utilisation de la régulation qui permettent de tracer les caractéristiques statiques A, A<sub>1</sub>, ou A<sub>2</sub> du circuit.



- b)- Sur la figure B est représentée la caractéristique statique du circuit électrique associé à un composant électronique passif. Quel est ce composant ? Quel est sa valeur sachant que, par exemple, que le bipoint ( $V = 0.87616 \text{ V}$ ,  $I = 0.95 \text{ mA}$ ) du graphe A se transforme en celui ( $V = 1.1965 \text{ V}$ ,  $I = 0.95 \text{ mA}$ ) du graphe B.



- c)- Indiquer les modes d'utilisation de la régulation qui permettent de tracer les caractéristiques statiques B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub> du circuit électrique associé au composant électronique passif.



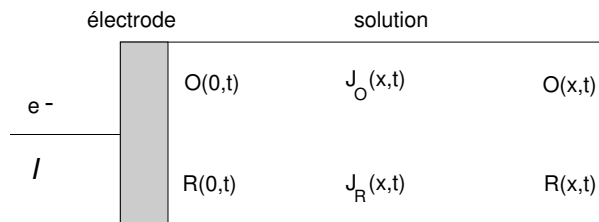
- d)- Comment modifier la régulation pour qu'elle permette de tracer la caractéristique statique représentée sur la figure B.

# Éléments de modélisation des réactions d'électrodes

## 1 TD N° 11

1. On considère la réaction redox  $O + ne \leftrightarrow R$  qui se déroule à la surface d'une électrode métallique plane, inattaquable, uniformément accessible, plongée dans une solution désaérée qui contient les espèces O et R en faibles concentrations  $O^*$  et  $R^*$  dans un électrolyte support concentré. On suppose que le comportement de la solution est idéal. Les paramètres cinétiques  $K_r$  et  $K_o$  varient avec la tension  $E(t)$  de l'électrode selon :  $K_r = k_r \exp[-\alpha_r n f E(t)]$  et  $K_o = k_o \exp[\alpha_o n f E(t)]$  avec  $\alpha_o + \alpha_r = 1$ .

- a)- Donner l'expression de la tension d'abandon  $E_{I=0}$  de l'électrode.
- b)- Exprimer la densité du courant faradique  $i_f(t)$  en fonction des constantes de vitesse de transfert et des concentration interfaciales  $O(0, t)$  et  $R(0, t)$ .
- c)- La réaction est étudiée dans le sens de l'oxydation. Indiquer sur le schéma ci-dessous le sens de déplacement des électrons, du courant, des espèces O et de R.



- d)- Indiquer les unités des grandeurs  $v(t)$ ,  $i_f(t)$ ,  $J_O(x, t)$ ,  $J_R(x, t)$ , et leurs signes conventionnels dans le cas de l'oxydation de l'espèce R à l'interface selon  $R \rightarrow O + ne$ .
- e)- L'électrolyte est agité de manière constante. Résoudre l'équation de diffusion convection en régime stationnaire en admettant que le mouvement du fluide, qui s'effectue selon une perpendiculaire à la surface de l'électrode, n'affecte pas une couche de solution d'épaisseur  $\delta_{X_i}$  ( $X_i = O, R$ ) située devant la surface de l'électrode. Dans cette couche la vitesse du fluide est considérée comme nulle  $V_x = 0$ , au delà, la solution est homogène et les concentration égales aux concentrations initiales  $O^*$  et  $R^*$ . Établir les expressions des flux  $J_O(x)$  et  $J_R(x)$  des espèces O et R et des profils de concentration  $O(x)$  et  $R(x)$  devant la surface de l'électrode (on posera  $m_{X_i} = D_{X_i}/\delta_{X_i}$  avec ( $X_i = O, R$ )).
- f)- Utiliser la relation de continuité à l'interface électrode | électrolyte pour établir la relation qui lie les concentrations interfaciales à la densité courant  $i$ .
- g)- Établir l'expression de la caractéristique courant, tension stationnaire  $I$  vs.  $E$  de l'électrode.

- h)- Déduire de la relation courant tension  $I$  vs.  $E$  l'expression de la tension à courant nulle  $E_{I=0}$ . La comparer à la relation de Nernst écrite pour le couple redox en a).
- i)- Etablir les expressions des courants limites anodique  $I_{aR}$  et cathodique  $I_{aO}$  puis les expressions des concentrations stationnaires  $O(0)$  et  $R(0)$  en fonction du courant et des courants limites.
- j)- Tracer la caractéristique  $I$  vs.  $E$  en utilisant les valeurs :
- $\delta = 6 \times 10^{-4}$  cm,  $D_O = D_R = 5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>,  $S = 0,2$  cm<sup>2</sup>,  
 $O^* = 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>,  $R^* = 1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>,  $\alpha_o = 0,5$  et  
 $k_o = 4 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>,  $k_r = 3 \times 10^3$  s<sup>-1</sup>.

# Électrolyte support, électrode à disque tournant

## 1 TD N° 12

1. Le mode de déplacement du fluide en contact avec un disque de rayon  $r$  en rotation autour de son axe est caractérisé par un nombre sans dimension  $Re = \Omega r^2 / \nu$  (nombre de Reynold) où  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide,  $r$  le rayon du disque et  $\Omega$  sa vitesse angulaire de rotation. Le régime hydrodynamique d'écoulement du fluide devient turbulent lorsque  $Re_{critique} \approx 10^5$ . D'autre part, la convection naturelle du fluide ne peut plus être négligée devant sa convection mécanique lorsque l'épaisseur  $\delta_0 = 3,6 \sqrt{\nu / \Omega}$  de la couche hydrodynamique limite devient égale à la dimension de la partie active du disque.

On se propose de déterminer les vitesses angulaires d'utilisation d'un embout d'électrode tournante formé de la section droite d'un cylindre de platine de 2 mm de diamètre enrobé dans une matière isolante, chimiquement inerte, de 10 mm de diamètre. L'embout est en rotation autour de son axe avec une vitesse angulaire  $\Omega$  dans une solution de viscosité  $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

- a)- Quelle vitesse maximale de rotation de l'électrode, exprimée en  $\text{rd s}^{-1}$  puis en  $\text{tr min}^{-1}$ , peut-on imposer à l'électrode si l'on désire que l'écoulement du fluide au contact de sa surface soit non turbulent ?
- b)- Que vaudra alors l'épaisseur de la couche hydrodynamique exprimée en  $\mu\text{m}$  ?
- c)- Pour quelle vitesse de rotation de l'électrode la couche hydrodynamique sera égale au diamètre de la partie active de l'embout d'électrode ? Que vaut alors le nombre de Reynold ?



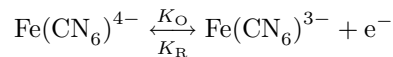


# Étude de la réaction redox (E) en régime stationnaire

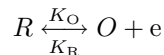
## 1 TD N° 13

1. On utilise une électrode à disque tournant en platine pour tracer la courbe expérimentale stationnaire  $I$  vs.  $E$  du système redox  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}/\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$ . La surface de l'électrode vaut  $0,0314 \text{ cm}^2$ . La solution utilisée contient les espèces  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$  à la concentration de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et un électrolyte support (KCl 0,5 M). La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à  $1800 \text{ tr min}^{-1}$ .

On admet que la réaction de réduction de l'ion s'effectue selon une étape mono-électronique qui s'écrit :



ou plus simplement :



où R représente l'ion  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$  et O l'ion  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ . Dans ces conditions la courbe  $I$  vs.  $E$  a pour expression :

$$I = FS \frac{K_O R^* - K_R O^*}{1 + m_R^{-1} K_O + m_O^{-1} K_R}$$

où  $K_O = k_O \exp(\alpha_o f E)$ ,  $K_R = k_R \exp(-\alpha_r f E)$  avec  $f = F/RT$  et  $m_O$  et  $m_R$  ont pour expression :

$$m_i = 0,620 D_i^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} \quad \text{avec } i = O \text{ ou } R$$

et  $\nu$  est la viscosité cinématique.

- a)- Quelles sont les unités des différents paramètres de l'expression de  $m_i$ .
- b)- Quelles sont les unités de  $I$ , de  $S$  de  $K_O, K_R, m_O$  et  $m_R$  de la relation courant, tension.
- c)- La tension libre de l'électrode  $E_{I=0}$  est une tension d'équilibre qui suit la relation de Nernst. Établir l'expression :

$$k^o = k_O \exp(\alpha_o f E_{O/R}^o) = k_R \exp(-\alpha_r f E_{O/R}^o)$$

- d)- Utiliser l'expression précédente pour montrer que l'expression  $i$  vs.  $E$  du courant peut se mettre sous la forme :

$$\frac{i}{F} = \frac{R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)}{1/k^o + m_R^{-1} * \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} * \exp(-\alpha_r \xi)}$$

où  $\xi = f(E - E^o)$

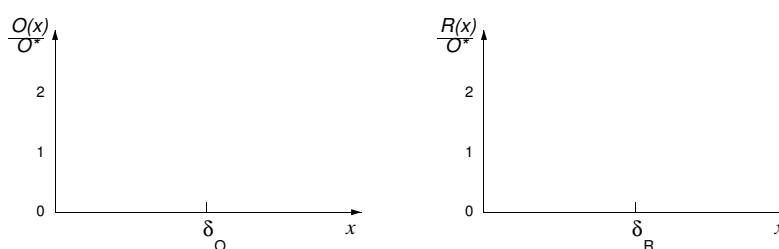
e)- On rappelle les expressions suivantes :

$$i_{dR} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} i = Fm_R R^* \quad i_{dO} = \lim_{\xi \rightarrow -\infty} i = -Fm_O O^*$$

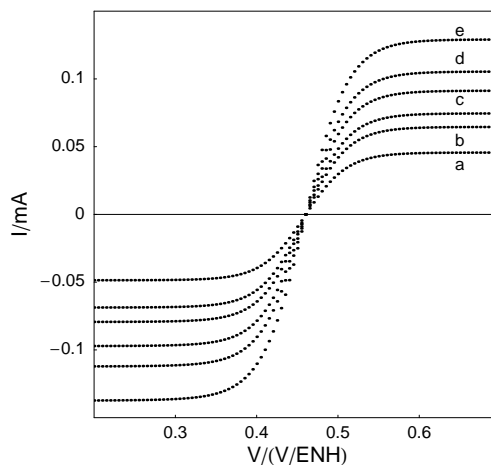
Exprimer le rapport  $i_{dR}/i_{dO}$  en fonction des coefficients de diffusion  $D_O$  et  $D_R$ .

f)- Montrer que  $R(0) = R^*(1 - i/i_{dR})$  et que  $O(0) = O^*(1 - i/i_{dO})$ .

g)- Donner sur la figure suivante l'allure des profils de concentration  $O(x)/O^*$  vs.  $x$  devant la surface de l'électrode pour les valeurs du courant  $i = i_{dO}/4$  et  $i = 3i_{dO}/4$  puis celles de  $R(x)/O^*$  vs.  $x$  dans le cas où  $m_O = m_R$ .



h)- On a tracé l'évolution de la courbe expérimentale stationnaire  $I$  vs.  $E$  du système redox  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}/\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$  pour différentes valeurs de la vitesse de rotation de l'électrode ( $\omega/(\text{tr min}^{-1}) = 450, 900, 1200, 1800, 2400, 3600$ ). Le courant limite cathodique obtenu pour une vitesse de rotation de l'électrode de  $1800 \text{ tr min}^{-1}$  vaut  $-0.076 \text{ mA}$  quelle sera sa valeur à  $3600 \text{ tr min}^{-1}$ .



Indiquer sur la figure les graphes correspondant aux vitesses de rotation  $\omega = 900 \text{ tr min}^{-1}$  et  $\omega = 1800 \text{ tr min}^{-1}$  de l'électrode.

i)- Les courants limites anodiques mesurés pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode de la figure valent respectivement  $0.0456, 0.0645, 0.0745, 0.0912, 0.1049, 0.1287 \text{ mA}$  et les courants limites cathodiques  $-0.0485, -0.0686, -0.0793, -0.0970, -0.1116$  et  $-0.1369 \text{ mA}$ . Que vaut le rapport  $D_O/D_R$ .

- i)- On a tracé l'évolution des courants limites anodiques exprimés en mA avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode exprimée en  $\text{rd s}^{-1}$ . La droite de moindres carrés qui passe par ses points a pour expression :  $y = 0.00663224x$ . Utiliser la valeur de la pente de cette droite pour calculer la valeur du coefficient de diffusion  $D_R$  de l'espèce R (l'ion  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$ ). **Données** :  $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$  ;  $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .
- k)- Utiliser le résultat de la question e) pour en déduire la valeur du coefficient de diffusion  $D_R$  de l'ion  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ .



# Bibliographie

- [1] Usuel de Chimie Générale et Minérale,  
M. Bernard et F. Busnot,  
Dunod, Paris (1996). ISBN 9-782-100-030507.
  
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition,  
R.C. Weast Editor CRC Press, INC. Boca Raton, Florida (1996).
  
- [3] CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 1998,  
P.J. Mohr and B. N. Taylor,  
Review of Modern Physics, (72) April 2000, p. 447.
  
- [4] Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C,  
Marcel Pourbaix,  
Gauthier-Villiar, Paris (1963).
  
- [5] Standard potentials in aqueous solutions,  
A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan,  
IUPAC, Marcel Dekker Inc., New-York (1985). ISBN 0-8247-7291-1