
Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale

Travaux Dirigés : corrigés

*B. Le Gorrec*¹

Janvier 2005

¹Toute 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^{er} 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.

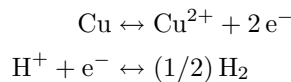
Table des matières

1	Prévision thermodynamique des réactions d'électrode	1
1.1	TD N° 1	1
1.2	TD N° 2	5
1.3	TD N° 3	11
2	Systèmes électrochimiques hors équilibre	17
2.1	TD N° 4	17
3	Systèmes linéaires : Rappels	19
3.1	TD N° 5	19
4	Les régulations électrochimiques	25
4.1	TD N° 6	25
5	Les analyseurs de fonction de transfert	27
5.1	TD N° 7	27
6	Utilisation des AFT en électrochimie	31
6.1	TD N° 8	31
7	Les voltampérométries	37
7.1	TD N° 9	37
8	Circuits électriques de test	39
8.1	TD N° 10	39
9	Éléments de modélisation des réactions d'électrodes	41
9.1	TD N° 11	41
10	Électrolyte support, électrode à disque tournant	45
10.1	TD N° 12	45
11	Étude de la réaction redox (E) en régime stationnaire	47
11.1	TD N° 13	47

Prévision thermodynamique des réactions d'électrode

1 TD N° 1

1. a)- La solution désaérée ne contient pas de dioxygène dissous. Les espèces présentes ou en contact avec la solution sont H^+ , H_2 , Zn^{2+} , Zn et Cl^- . Les potentiels thermodynamiques des couples Zn^{2+}/Zn et H^+/H_2 correspondants aux équilibres :



s'expriment en utilisant la relation de Nernst. Les solutions et les gaz sont considérés comme idéals et la pression du dihydrogène vaut 1 bar. Dans le cas du couple Zn^{2+}/Zn on obtient :

$$\begin{aligned}E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + (p/2) \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \\ &\approx E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + (p/2) \lg \{c_{\text{Zn}^{2+}}\}\end{aligned}$$

L'électrolyte contenant $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de chlorure de zinc, ce composé étant totalement dissocié, alors :

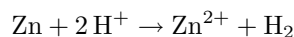
$$E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,760 + 0,0296 \lg(2 \times 10^{-3}) = -0,810 \text{ V/ENH}$$

De même pour le couple H^+/H_2 :

$$\begin{aligned}E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + p \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} \\ &\approx E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + p \lg \frac{\{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{H}_2}\}^{1/2}} \\ &\approx E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - p \text{pH}\end{aligned}$$

La concentration de la solution d'acide chlorhydrique vaut $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Cet acide étant fort, le pH de la solution d'acide chlorhydrique vaut 3, et $E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} = -0,177 \text{ V/ENH}$.

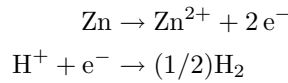
- b)- Le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 étant supérieur à celui du couple Zn^{2+}/Zn la réaction :



est spontanée. La tension sous courant nul $E_{I=0}$ de l'électrode de zinc est une tension mixte telle que :

$$E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} > E_{I=0} > E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

c)- Les réactions électrochimiques :



se produisent à la surface de l'électrode en zinc. La vitesse de la réaction d'oxydation du zinc est égale à la vitesses de réduction de l'ion H^+ à la surface du zinc ce qui s'exprime aussi en écrivant que la somme des courants, d'oxydation du zinc et de réduction de l'ion H^+ est nulle :

$$I_{\text{Zn}} + I_{\text{H}^+} = 0$$

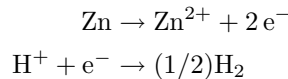
avec $I_{\text{Zn}} > 0$ et $I_{\text{H}^+} < 0$ par convention.

d)- Au cours du temps le sein de la solution s'appauvrit en ions H^+ et s'enrichit en ions Zn^{2+} .

e)- La valeur $E_{I=0} = -1,036 \text{ V/ECS} = -0,792 \text{ V/ENH}$ de la tension d'abandon de l'électrode de zinc qui est une tension mixte est proche du potentiel thermodynamique $E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,810 \text{ V/ENH}$ du couple Zn^{2+}/Zn . La cinétique d'oxydation du zinc est donc, dans les conditions expérimentales choisies, plus rapide que celle de réduction de l'ion H^+ .

f)- La tension E imposée à l'électrode de zinc étant supérieure à sa tension d'abandon $E_{I=0}$ l'électrode fonctionne comme une anode il se produit globalement une oxydation à sa surface et le courant global I qui traverse l'électrode est positif par convention. Deux cas sont alors à envisager

Lorsque $E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} > E > E_{I=0} > E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ les réactions :

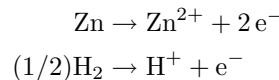


se produisent à la surface de l'électrode en zinc. La vitesse d'oxydation du zinc est supérieure à celle de réduction de l'ion H^+ ce qui s'exprime autrement en écrivant :

$$I = I_{\text{Zn}} + I_{\text{H}^+} > 0$$

avec $I_{\text{Zn}} > |I_{\text{H}^+}|$.

Lorsque $E > E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} > E_{I=0} > E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ le zinc et le dihydrogène s'oxydent à la surface de l'électrode de zinc et les réactions :



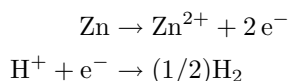
se produisent à la surface de l'électrode en zinc et :

$$I = I_{\text{Zn}} + I_{\text{H}_2} > 0$$

Les courants d'oxydation du zinc et du dihydrogène sont conventionnellement positifs.

g)- Lorsque la tension E imposée à l'électrode de zinc est inférieure à sa tension d'abandon $E_{I=0}$ l'électrode fonctionne comme une cathode il se produit globalement une réduction à sa surface et le courant global qui traverse l'électrode est négatif par convention ($I < 0$). Deux cas ont alors à envisager

Lorsque $E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} > E_{I=0} > E > E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ les réactions :

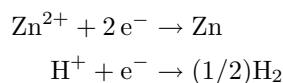


se produisent à la surface de l'électrode en zinc. La vitesse d'oxydation du zinc est inférieure à celle de réduction de l'ion H^+ ce qui s'exprime aussi en écrivant que :

$$I = I_{\text{Zn}} + I_{\text{H}^+} < 0$$

avec $I_{\text{Zn}} < |I_{\text{H}^+}|$.

Lorsque $E_{\text{th,H}^+/\text{H}_2} > E_{I=0} > E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}} > E$ les réactions :



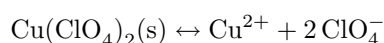
se produisent à la surface de l'électrode en zinc et :

$$I = I_{\text{Zn}^{2+}} + I_{\text{H}^+} < 0$$

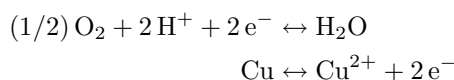
Les courants de réduction de l'ion Zn^{2+} et de l'ion H^+ sont conventionnellement négatifs.

h)- Lorsque $E < E_{\text{th,Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ l'électrode de zinc est totalement protégé de la corrosion.

2. a)- Le perchlorate de cuivre se dissocie selon :



Les espèces présentes ou en contact avec la solution sont O_2 , H_2O , Cu^{2+} et Cu . Les potentiels thermodynamiques des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et Cu^{2+}/Cu correspondant aux équilibres :



s'expriment en utilisant la relation de Nernst. Dans le cas du couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ on obtient :

$$\begin{aligned}E_{\text{th,O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + (p/2) \lg(a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2) \\ &\approx E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + (p/2) \lg\left(\{P_{\text{O}_2}\}^{1/2} \{c_{\text{H}^+}\}^2\right)\end{aligned}$$

les solutions et les gaz étant considérées comme idéals. La pression du dioxygène vaut 0,2 bar, le pH vaut 2, et il vient :

$$E_{\text{th,O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + (0,0591/2) \lg(0,2^{1/2} \times (10^{-4}) = 1,101 \text{ V/ENH}$$

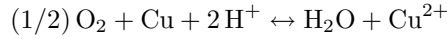
De même pour le couple Cu^{2+}/Cu

$$\begin{aligned} E_{\text{th,Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + (p/2) \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \\ &\approx E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + (p/2) \lg \{c_{\text{Cu}^{2+}}\} \end{aligned}$$

L'électrolyte contenant $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de perchlorate de cuivre alors :

$$E_{\text{th,Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0296 \lg(10^{-2}) = 0,278 \text{ V/ENH}$$

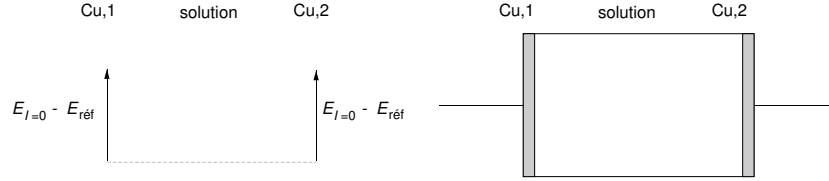
Le potentiel thermodynamique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ étant supérieur à celui du couple Cu^{2+}/Cu la réaction :



est spontanée et la tension sous courant nul $E_{I=0}$ de l'électrode de cuivre est une tension mixte telle que :

$$E_{\text{th,O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{I=0} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

- b)- La tension d'abandon de chaque électrode de cuivre $E_{I=0} = (E_{\text{Cu}}|_{I=0} - E_{\text{ref}})$ est une tension mixte. La tension d'abandon des électrodes de cuivre étant identiques, la ddp mesurée aux bornes des électrodes de cuivre est nulle $U_{I=0} = V_{\text{Cu},1} - V_{\text{Cu},2} = 0$.



La différence de potentiel entre la tension sous courant de l'électrode et sa tension d'abandon est égale à la polarisation d'interface à laquelle s'ajoute la chute ohmique RI dans la portion d'électrolyte, de résistance R , située entre l'électrode et celle de référence servant aux mesures. Lorsqu'un système électrochimique fonctionne comme un récepteur il est traversé par un courant du pôle (+) au pôle (-) du générateur. L'électrode du système électrochimique reliée au pôle (+) du générateur, l'électrode cu,1 par exemple, fonctionne donc comme anode. Le courant qui la traverse est compté positivement par convention (courant $I > 0$). La tension de cette électrode, mesurée par rapport à une électrode de référence à pour expression :

$$V_{\text{Cu},1} - V_{\text{ref}} = E_{I=0} - E_{\text{ref}} + \Pi_a + R_1 I$$

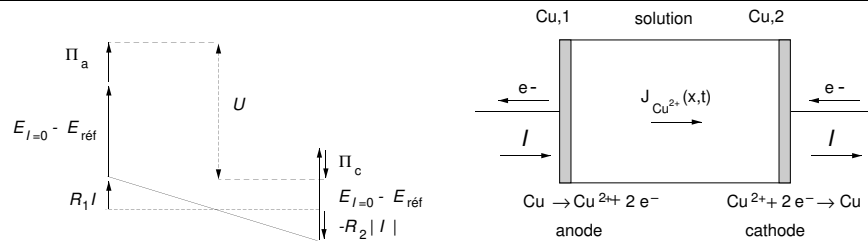
L'autre électrode cu,2, comme cathode. Le courant qui la traverse est compté négativement par convention (courant $I < 0$). Sa tension, mesurée par rapport à une électrode de référence à pour expression :

$$V_{\text{Cu},2} - V_{\text{ref}} = E_{I=0} - E_{\text{ref}} + \Pi_c - R_2 |I|$$

et la ddp U aux bornes du système électrochimique (courant $I > 0$) vaut dans ce cas :

$$\begin{aligned} U &= (V_{\text{Cu},1} - V_{\text{ref}}) - (V_{\text{Cu},2} - V_{\text{ref}}) \\ &= \Pi_a - \Pi_c + (R_1 + R_2) I = \Pi_a - \Pi_c + R I \end{aligned}$$

où R , la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre les deux électrodes de cuivre, vaut $R_1 + R_2$.



- c)- La solution, désoxygénée, ne contient plus d'oxygène dissous et la tension d'abandon de l'électrode de cuivre devient une tension d'équilibre dont la valeur est égale au potentiel thermodynamique du couple Cu^{2+}/Cu soit $E_{I=0} = E_{\text{th,Cu}^{2+}/\text{Cu}}$. La polarisation d'interface est alors égale à la surtension et il vient :

$$U = (V_{\text{Cu},1} - V_{\text{ref}}) - (V_{\text{Cu},2} - V_{\text{ref}}) = \eta_a - \eta_c + RI$$

- d)- Schéma représentant les réactions d'électrode, le sens et la nature du déplacement des espèces électroactives dans la solution : (cf. Fig. précédente)
- e)- L'électrolyte est agité et la valeur du courant imposé inférieure aux valeurs absolues des courant limites d'oxydation du cuivre et de réduction de l'ion Cu^{2+} . L'intégralité du courant étant utilisée pour l'oxydation du cuivre à l'anode et la réduction de l'ion Cu^{2+} à la cathode, la consommation de l'ion Cu^{2+} à la cathode est donc quantitativement égale à sa production à l'anode et la concentration de l'ion Cu^{2+} reste inchangé au sein de la solution au cours du temps.

- f)- La masse de cuivre déposée en une heure est déduite de la relation de Faraday :

$$Q = \int_0^T I(t) dt$$

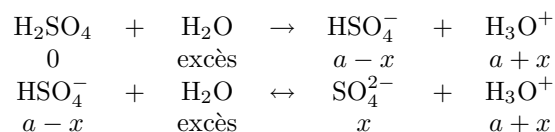
Le courant imposé étant constant la quantité d'électricité qui a traversé le système électrochimique en une heure vaut $Q = IT$, le nombre de moles de cuivre vaut $n_{\text{Cu}} = Q/(nF) = IT/(nF)$ où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode et la masse de cuivre déposée m_{Cu} a pour expression :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = \frac{IT M_{\text{Cu}}}{nF} = \frac{0,1 \times 3600 \times 63,546}{2 \times 96485} = 0,119 \text{ g}$$

- g)- On double la surface des électrodes. Le courant étant imposé la densité de courant est divisée par 2 ce qui diminue les valeurs absolues des polarisations d'électrodes et la ddp aux bornes du système. La masse de cuivre déposée par unité de temps reste inchangée.

2 TD N° 2

1. a)- Les équilibres correspondant à dissociation de l'acide sulfurique s'écrivent :



La valeur de la concentration $\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$ est déduite de l'expression de K :

$$K = \frac{(a_{\text{SO}_4^{2-}}) a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{HSO}_4^-}\}} = \frac{x(a+x)}{a-x}$$

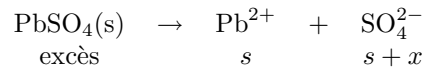
et $\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$ la racine positive de l'équation du second degré :

$$x^2 + (a+K)x - aK = 0$$

et $x = \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$ vaut $1,19 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans les conditions de l'exercice.

b)- $\text{pH} = -\lg(a+x) = -0,69$.

c)- La dissolution du sulfate de plomb dans une solution qui contient initialement l'ion SO_4^{2-} à la concentration adimensionnelle x s'écrit :



où s est la solubilité adimensionnelle du sulfate de plomb. De l'expression du produit de solubilité K_s on déduit :

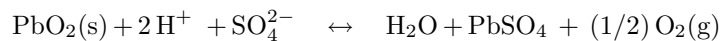
$$K_s = (a_{\text{Pb}^{2+}}) (a_{\text{SO}_4^{2-}}) = \{c_{\text{Pb}^{2+}}\} \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = s(s+x)$$

et dans le cas où $s \ll x$ alors $s = K_s/x$ dans le cas contraire la valeur de s est la racine positive de l'équation du second degré :

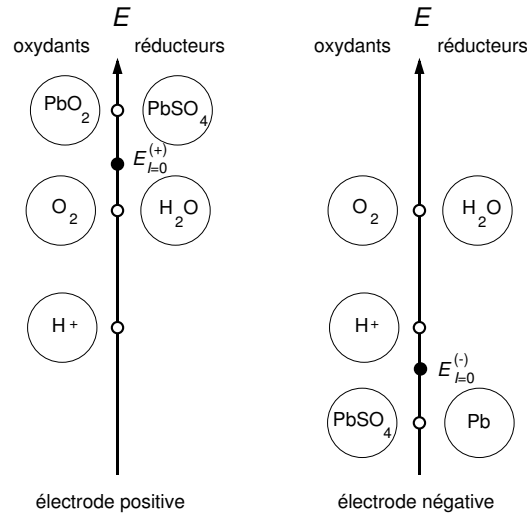
$$x^2 + sx - K_s = 0$$

d)- On suppose que $s \ll x$ alors $s = K_s/x$ et $c_{\text{Pb}^{2+}} = s c^0 = 1,630 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ dans les conditions de l'exercice. L'hypothèse $s \ll x$ est valide.

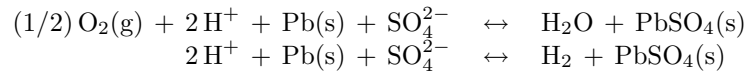
e)- La comparaison des tensions thermodynamiques des différents couples montre que $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}$. La réaction :



est thermodynamiquement spontanée et le dioxyde de plomb de l'électrode positive se réduit alors que l'eau s'oxyde en dioxygène à sa surface. La tension sous courant nul (tension d'abandon) $E_{I=0}^{(+)}$ de cette électrode (dioxyde de plomb recouvert de sulfate de plomb) est une tension mixte comprise entre $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ (cf. figure suivante, électrode positive).



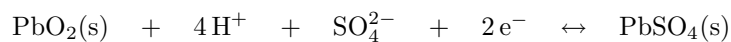
f)- Les réactions :



sont thermodynamiquement spontanées. Le plomb de l'électrode négative s'oxyde en $\text{PbSO}_4(\text{s})$ alors que le dioxygène et l'ion H^+ se réduisent à sa surface. La tension sous courant nul (tension d'abandon) $E_{I=0}^{(-)}$ de cette électrode (plomb recouvert de sulfate de plomb) est une tension mixte comprise entre $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ et $E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}$ (cf. figure précédente, électrode négative).

g)- Les réactions précédentes montrent que l'accumulateur au repos s'auto-décharge progressivement en raison de l'instabilité de ses électrodes dans la solution d'acide sulfurique.

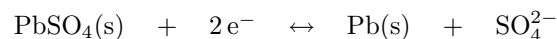
h)- L'équilibre correspondant au couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ s'écrit :



et le potentiel thermodynamique du couple $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$, déduit de la relation de Nernst, à pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th}, \text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \left(\frac{(a_{\text{PbO}_2}(\text{s})) (a_{\text{SO}_4^{2-}}) (a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{PbSO}_4(\text{s})}} \right) \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} - 2 p \text{pH} \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg x - 2 p \text{pH} \end{aligned}$$

i)- L'équilibre correspondant au couple $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ s'écrit :



et le potentiel thermodynamique du couple $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$, déduit de la

relation de Nernst, à pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,PbSO}_4/\text{Pb}} &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{Pb(s)}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{PbSO}_4(\text{s})}} \right) \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg x \end{aligned}$$

j)-

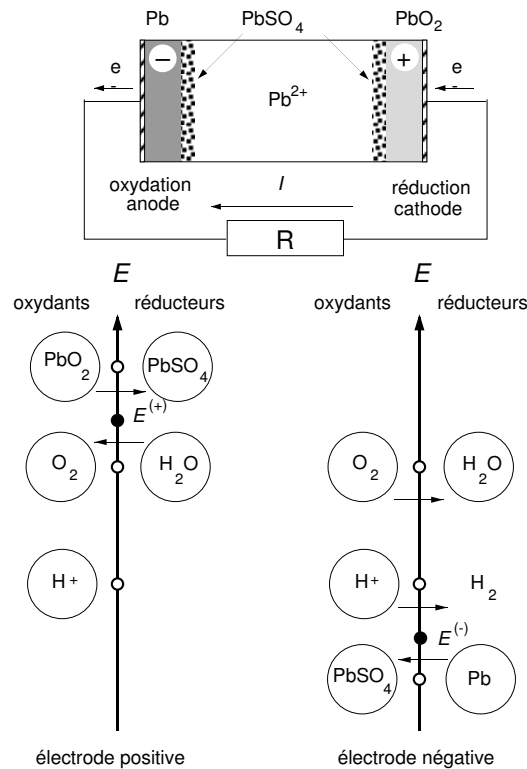
$$\begin{aligned} E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} &= \exp \left(\frac{\mu_{\text{PbO}_2}^{\circ} + 4 \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - \mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ}}{2F} \right) \\ E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} &= \exp \left(\frac{\mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{Pb}}^{\circ} - \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ}}{2F} \right) \end{aligned}$$

et l'on obtient $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} = 1,681 \text{ V/ENH}$ et $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} = -0,356 \text{ V/ENH}$.

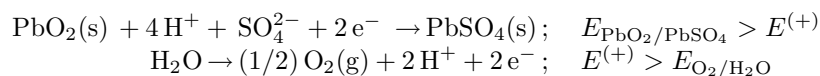
k)-

$$\begin{aligned} U_{I=0} &\approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} \\ &\approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} - 2p \text{pH} = 2,118/\text{V} \end{aligned}$$

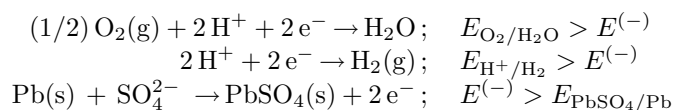
l)- En comparant les tensions des électrodes positive et négative aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 et PbSO_4/Pb de la question (e) on constate que $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E^{(+)} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ et $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^{(-)} > E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$.



Les réactions :

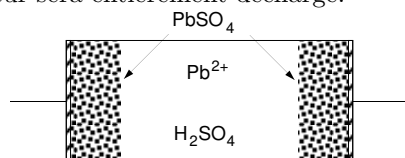


se déroulent à la surface de l'électrode positive qui fonctionne globalement en réduction et qui est une cathode et les réactions :

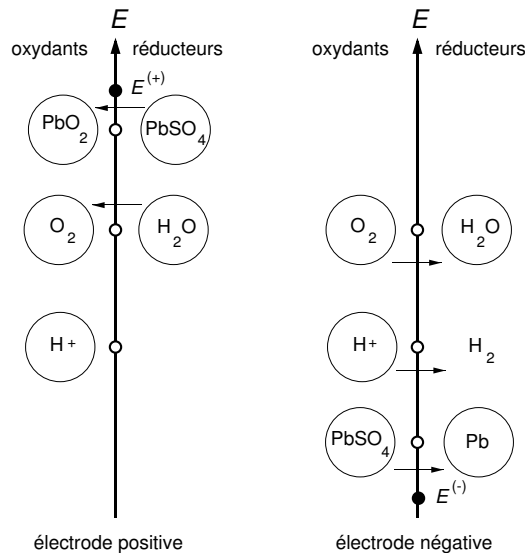


à la surface de l'électrode négative qui fonctionne globalement en oxydation et qui est une anode.

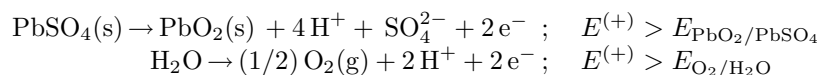
m)- Les deux électrodes se seront entièrement transformées en sulfate de plomb lorsque l'accumulateur sera entièrement déchargé.



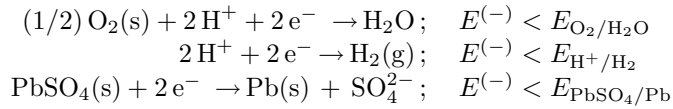
n)- En comparant les tensions des électrodes positive et négative aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 et PbSO_4/Pb de la question (i) on constate que $E^{(+)} > E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} > E^{(-)}$.



Les réactions :

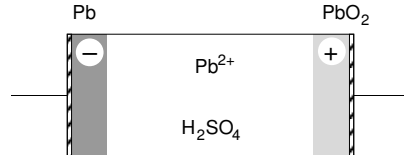


se déroulent à la surface de l'électrode positive qui fonctionne globalement en oxydation et qui est une anode et les réactions :

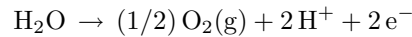


à la surface de l'électrode négative qui fonctionne globalement en réduction et qui est une cathode.

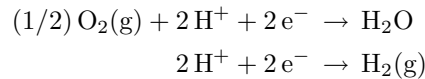
o)- L'électrode positive sera formée de dioxyde de plomb et la négative de plomb.



La totalité du sulfate de plomb a été transformée, lors de la charge, en plomb par réduction à l'électrode négative et en dioxyde de plomb par oxydation à l'électrode positive. Une fois la charge terminée la totalité du courant de charge de l'accumulateur est utilisé pour la réaction :



à l'électrode positive et les réactions :



à l'électrode négative ce qui consomme l'eau contenue dans l'électrolyte de l'accumulateur.

p)- Le fonctionnement de l'accumulateur correspond globalement à l'équilibre bilan d'oxydoréduction :

$$K = \exp \left(\frac{\mu_{\text{Pb}}^{\circ} + \mu_{\text{PbO}_2}^{\circ} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ} - 2 \mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{RT} \right)$$

et K vaut $7,216 \times 10^{68}$ et la réaction :



peut être considérée comme totale.

q)- La quantité de courant qui traverse un élément d'accumulateur vaut $Q = It$. Le nombre de moles de plomb oxydées à l'anode (ou de dioxyde de plomb réduites à la cathode) vaut $Q/(2F)$. Le nombre de moles d'acide sulfurique consommée par élément vaut Q/F soit un nombre de moles égal à $n = 6Q/F = 6It/F$ pour 6 élément. Dans cette relation I s'exprime en A et t en S. La relation s'écrit $n = 6 \times 3600 \times It/F$ lorsque t s'exprime en heures. Dans cet exercice $n = 8,955$ mol.

r)- La masse d'acide sulfurique contenue dans 1 L de solution vaut $10 \times y\% \times \rho$ et la concentration de l'acide vaut $10 \times y\% \times \rho/M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,88 \text{ mol L}^{-1}$. Le nombre de moles d'acide sulfurique contenu dans l'accumulateur chargé vaut donc $n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \times y\% \times \rho/M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 19,505$ mol. De la même manière le nombre de moles d'eau contenu dans l'accumulateur chargé vaut

$$n_{1,\text{H}_2\text{O}} = 40 \times (100 - y\%) \times \rho / M_{\text{H}_2\text{O}} = 177,98.$$

s)- La masse volumique de la solution d'acide sulfurique a pour expression :

$$\rho = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

dans cette expression $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta n$ et $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{1,\text{H}_2\text{O}} - \Delta n$. De la valeur de Δn calculée à la question (q) on déduit que $\rho = 1,101 \text{ g cm}^{-3}$.

t)- La relation qui permet de calculer la masse volumique ρ de l'accumulateur en fonction de son temps de décharge a pour expression :

$$\rho = \frac{(n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - 6 I t / F) M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (n_{1,\text{H}_2\text{O}} + 6 I t / F) M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

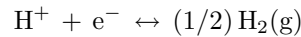
lorsque I est exprimé en A et t en s. Elle s'écrit :

$$\rho = \frac{(n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - 21600 \times p \times C / F) M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (n_{1,\text{H}_2\text{O}} + 21600 \times p \times C / F) M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

lorsque l'on souhaite calculer la masse volumique ρ de l'accumulateur en fonction de sa profondeur p de décharge exprimée en % de la capacité initiale C de l'accumulateur exprimée en A h.

3 TD N° 3

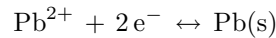
1. a)- La réaction électrochimique correspondant au couple H^+/H_2 s'écrit :



et le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 a pour expression :

$$E_{\text{th},\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + p \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{(1/2)}} = -\frac{p}{2} \lg \{ P_{\text{H}_2} \} - p \text{pH}$$

De même la réaction électrochimique correspondant au couple Pb^{2+}/Pb s'écrit :



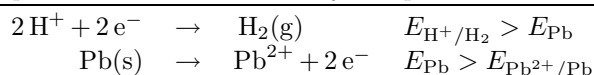
et le potentiel thermodynamique du couple Pb^{2+}/Pb a pour expression :

$$E_{\text{th},\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ + p \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Pb}}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ + p \lg \{ c_{\text{Pb}^{2+}} \}$$

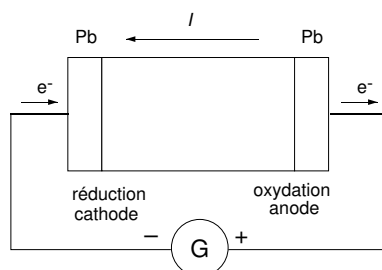
b)-

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = \frac{\mu_{\text{Pb}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Pb}}^\circ}{2 F} = \frac{-24\,326}{2 \times 96485} = -0,126 \text{ V/ENH}$$

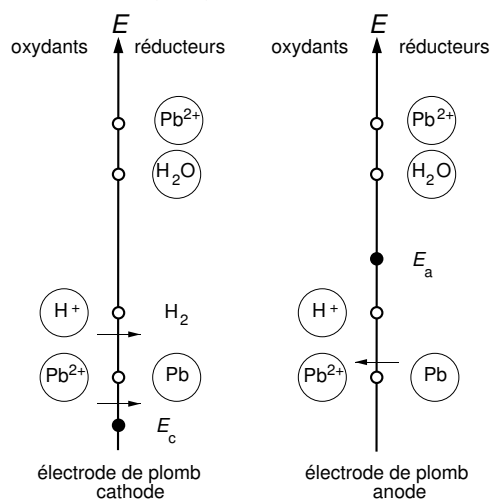
c)- Le potentiel thermodynamique du système H^+/H_2 étant supérieur à celui du système Pb^{2+}/Pb la tension de chaque électrode de plomb est une tensions mixte E_m . Sa valeur est comprise entre $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ et $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$. À la surface de chaque électrode de plomb se déroulent les réactions suivantes :



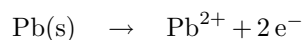
d)- -



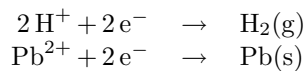
e)- Les diagramme superposés de l'eau et du plomb montrent que $E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_a > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$ et $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E_c$. Les espèces présentes sont H_2O , Pb , Pb^{2+} et H^+ :



la réaction électrochimique :



se déroule à la surface de l'électrode qui fonctionne en anode et les réactions :



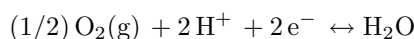
se déroulent à la surface de l'électrode de plomb qui fonctionne en cathode.

f)- $n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{I \times t}{2 \times F}$ soit $3,73 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$ lorsque le courant vaut 0,2 A.

g)- Le nombre de moles de plomb oxydées à l'anode sous forme d'ions Pb^{2+} étant égal au nombre de moles d'ion Pb^{2+} réduites à la cathode sous forme de plomb. Le nombre de moles d'ion Pb^{2+} et ne varie pas au cours du temps. La concentration de cet ion est invariante.

$$h)- \frac{m_{\text{Pb}^{2+}}}{t} = \frac{I \times 3600 \times M_{\text{Pb}}}{2 \times F} \text{ où } I \text{ est en Ampère, } t \text{ en heure } M_{\text{Pb}} \text{ en g mol}^{-1}.$$

i)- La réaction électrochimique correspondant au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ s'écrit :

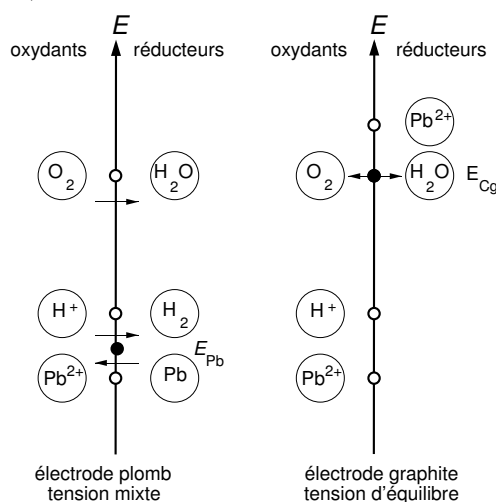


et le potentiel thermodynamique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ a pour expression :

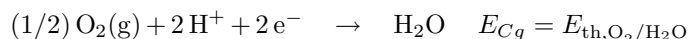
$$E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{p}{2} \lg \frac{(a_{\text{H}^+})^2 (a_{\text{O}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p}{4} \lg \{P_{\text{O}_2}\} - p\text{pH}$$

et vaut $E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,220 \text{ V/ENH}$ dans les conditions de l'exercice.

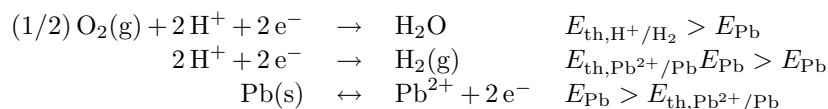
j)- Les diagramme superposés de l'eau et du plomb montrent que $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$:



les espèces initialement présentes sont O_2 , H_2O , H^+ , Pb^{2+} et Pb . La seule réaction qui peut avoir lieu à l'électrode de graphite est la réaction d'oxydation de l'eau et de réduction du dioxygène. L'électrode de graphite prend donc une tension E_{Cg} correspondant à l'équilibre :

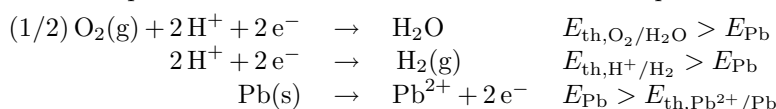


$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. La tension E_{Pb} de l'électrode de plomb est une tension mixte entre les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 et Pb^{2+}/Pb et les réactions :

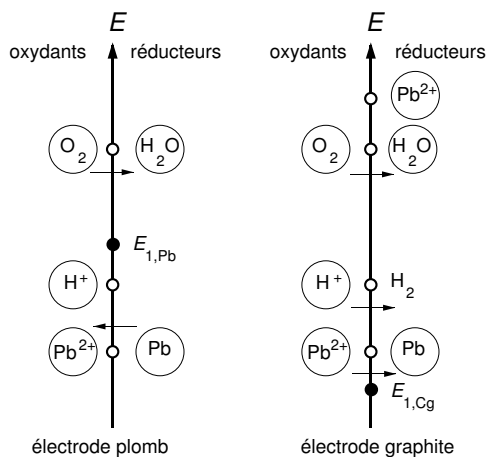


se déroulent à la surface de l'électrode de plomb.

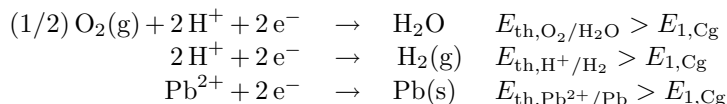
k)- L'électrode de graphite est l'électrode positive puisque sa tension est supérieure à la tension de l'électrode de plomb ($E_{\text{Cg}} > E_{\text{Pb}}$). A la surface de l'électrode de plomb se déroulent les réactions électrochimiques :



- l)- Les tensions respectives $E_{1,Cg}$ et $E_{1,Pb}$ des électrodes sous courant reportées sur les diagramme superposés de l'eau et du plomb montrent que $E_{th,O_2/H_2O} > E_{th,H^+/H_2} > E_{th,Pb^{2+}/Pb} > E_{1,g}$ d'une part et $E_{O_2/H_2O} > E_{1,Pb} > E_{H^+/H_2} > E_{Pb^{2+}/Pb}$ d'autre part.

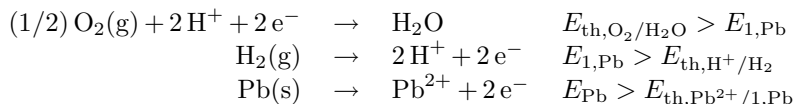


Les espèces présentes étant O_2 , H_2O , H^+ , Pb^{2+} et Pb les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de graphite sont :



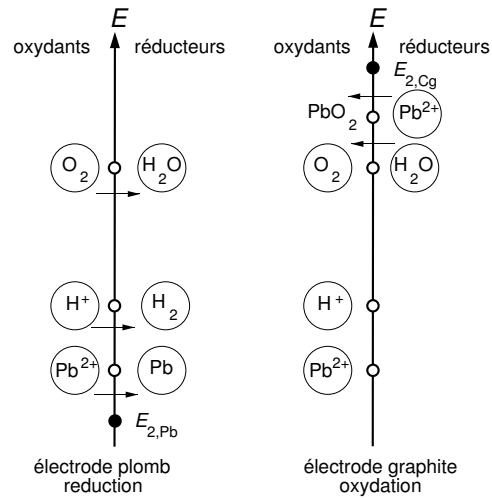
L'électrode de graphite se recouvre progressivement de plomb et se transforme en électrode de plomb. L'électrode de graphite qui fonctionne globalement en réduction est une cathode.

Les réactions qui ont lieu à l'électrode de plomb sont :

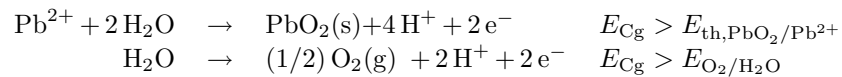


L'électrode de plomb qui fonctionne globalement en oxydation est une anode.

- m)- Les tensions respectives E_c et E_{Pb} des électrodes sous courant reportées sur les diagramme superposés de l'eau et du plomb montrent que $E_c > E_{O_2/H_2O} > E_{H^+/H_2} > E_{Pb^{2+}/Pb}$ d'une part et $E_{O_2/H_2O} > E_{H^+/H_2} > E_{Pb^{2+}/Pb} > E_{Pb}$ d'autre part.

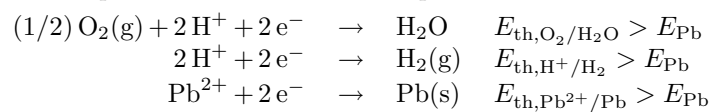


Les réactions qui ont lieu à l'électrode de graphite sont :



L'électrode de graphite se recouvre progressivement de dioxyde de plomb et devient une électrode de dioxyde de plomb. L'électrode de graphite qui fonctionne globalement en oxydation est une anode.

Les réactions qui ont lieu à l'électrode de plomb sont :



L'électrode de plomb qui fonctionne globalement en réduction est une cathode.

Systèmes électrochimiques hors équilibre

1 TD N° 4

1. a)- Le courant I et la tension U sont comptés positivement lors du tracé de la caractéristique $I = f(U)$ d'un système électrochimique.

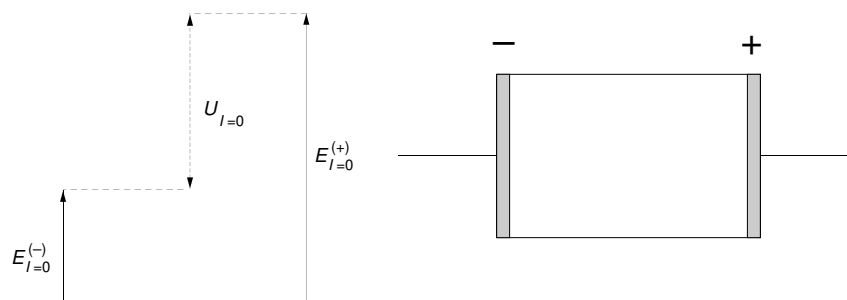
b)- Lors du tracé de la caractéristique $I = f(E)$ ou $E = f(I)$ d'une électrode le courant, globalement cathodique, qui traverse l'électrode lorsque sa tension E est inférieure à sa tension d'abandon $E_{I=0}$, est compté négativement par convention.

Le courant anodique, qui traverse l'électrode lorsque sa tension E est supérieure à sa tension d'abandon $E_{I=0}$, est de signe positif par convention.

L'intensité qui traverse une électrode étant proportionnelle à sa surface il est indispensable d'indiquer la valeur de la surface d'électrode dans la légende du tracé de la caractéristique $I = f(E)$ ou $E = f(I)$ d'une électrode.

c)- $I = I_a = i_a S_1$ et $-I = I_c = i_c S_2$.

d)- $U_{I=0} = E_{I=0}^{(+)} - E_{I=0}^{(-)}$ au repos et $U = E^{(+)} - E^{(-)}$ lorsque le système est traversé par le courant I .



e)- Lorsque le système électrochimique fonctionne comme un générateur son pôle positif est une cathode ($I < 0$ par convention) :

$$E^{(+)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c + R_{(+)}I = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c - R_{(+)}|I|$$

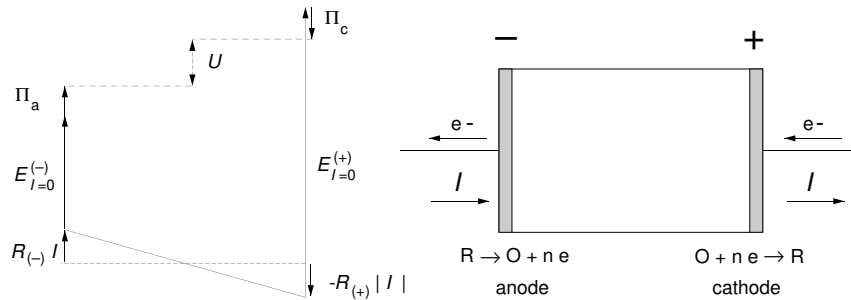
et son pôle négatif est une anode ($I > 0$ par convention) :

$$E^{(-)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_a + R_{(-)}I$$

et il vient :

$$\begin{aligned} U &= (E^{(+)} - E_{\text{réf}}) - (E^{(-)} - E_{\text{réf}}) \\ &= E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c - R_{(+)}|I| - (E_{I=0}^{(-)} + \Pi_a + R_{(-)}I) \\ &= U_{I=0} + \Pi_c - \Pi_a - RI \end{aligned}$$

et $U < U_{I=0}$ lorsque le système électrochimique fonctionne comme un générateur.



De la même manière lorsque le système électrochimique fonctionne comme un récepteur alors le pôle positif du générateur est une anode ($I > 0$ par convention) :

$$E^{(+)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_a + R_{(+)}I$$

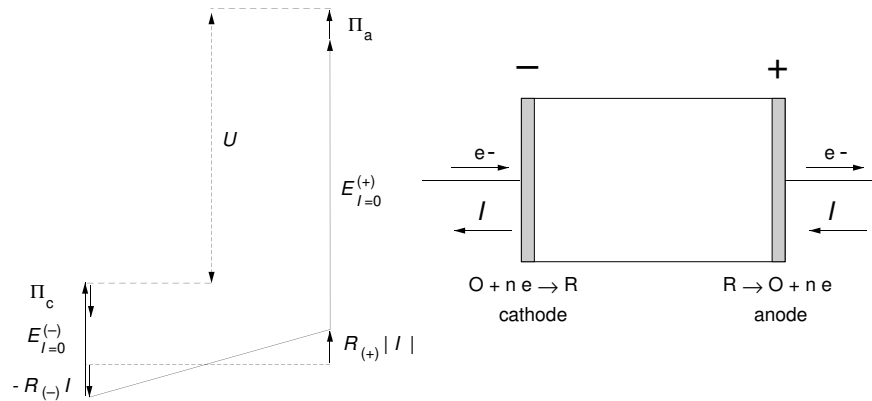
et le pôle négatif est une cathode ($I < 0$ par convention) :

$$E^{(-)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c + R_{(-)}I = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c - |R_{(-)}I|$$

et il vient :

$$\begin{aligned} U &= (E^{(+)} - E_{\text{réf}}) - (E^{(-)} - E_{\text{réf}}) \\ &= E_{I=0}^{(+)} + \Pi_a + |R_{(+)}I| - (E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c - |R_{(-)}I|) \\ &= U_{I=0} + \Pi_a - \Pi_c + RI \end{aligned}$$

et $U > U_{I=0}$ lorsque le système électrochimique fonctionne comme un récepteur ce qui se produit à la recharge d'un accumulateur par exemple.



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)- L'équation différentielle qui décrit le comportement dynamique du circuit s'écrit :

$$C \frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R} = I(t)$$

Dans le plan de Laplace cette expression s'écrit :

$$RCpV(p) + V(p) = RI(p)$$

et l'impédance $Z(p) = V(p)/I(p)$ de ce circuit a pour expression :

$$Z(p) = V(p)/I(p) = \frac{R}{1 + RCp}$$

b)- On impose un courant constant I au circuit. Dans le plan de Laplace le courant $I(p)$ vaut I/p et l'expression de la tension $V(p)$ aux bornes du circuit s'écrit :

$$V(p) = Z(p) I(p) = \frac{RI}{p(1 + RCp)}$$

$V(t)$ s'obtient par transformation inverse de Laplace de l'expression de $V(p)$ que l'on décompose en élément simples :

$$\frac{RI}{p(1 + RCp)} = \frac{\alpha}{p} + \frac{\beta}{1 + RCp}$$

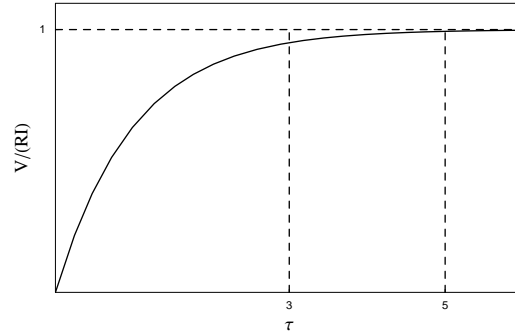
Après calcul des valeurs $\alpha = I$ et $\beta = -RCI$ il vient :

$$V(p) = \frac{RI}{p} - \frac{RCI}{1 + RCp}$$

et par transformation inverse de chacun des termes on obtient :

$$V(t) = RI - RI \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) = RI \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)\right]$$

$V(t)$ est formé d'un régime transitoire qui s'amortit dans le temps et d'un régime stationnaire qui vaut RI . $V(3\tau) = 0,950 RI$ et $V(5\tau) = 0,993 RI$ et le graphe de $V(t)/(RI)$ vs. (t/τ) est le suivant :



c)- Le courant sinusoïdal $I(t) = \delta I \sin(\omega t)$ a pour expression $I(p) = \omega \delta I / (p^2 + \omega^2)$ dans le plan de Laplace et $V(p)$ s'écrit :

$$V(p) = Z(p) I(p) = \frac{\omega R \delta I}{(p^2 + \omega^2)(1 + RCp)}$$

que l'on décompose en éléments simples en écrivant :

$$\frac{1}{(p^2 + \omega^2)(1 + RCp)} = \frac{\alpha + \beta p}{p^2 + \omega^2} + \frac{\gamma}{1 + RCp}$$

et l'on obtient :

$$V(p) = \frac{\omega R \delta I}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \left(\frac{1 - RCp}{p^2 + \omega^2} + \frac{R^2 C^2}{1 + RCp} \right)$$

L'expression de $V(t)$ est obtenue par transformation inverse de Laplace de chacun des termes en utilisant la table de transformées :

$$V(t) = \frac{R \delta I}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \left(\sin(\omega t) - \omega RC \cos(\omega t) + \omega RC \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right)$$

$V(t)$ est formé d'un régime transitoire :

$$V_{tr} = \frac{\omega R^2 C \delta I}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

qui s'amortit dans le temps et d'un régime permanent :

$$V_{perm} = \frac{R \delta I [\sin(\omega t) - \omega RC \cos(\omega t)]}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

d)- En posant :

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}} \quad ; \quad \sin \phi = \frac{-\omega RC}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}}$$

l'expression précédente se réécrit :

$$\begin{aligned} V_{perm} &= \frac{R \delta I [\sin(\omega t) \cos(\phi) + \cos(\omega t) \sin(\phi)]}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}} \\ &= \frac{R \delta I}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}} \sin(\omega t + \phi_Z) \end{aligned}$$

où

$$|Z(\omega)| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}}; \quad \phi_Z(\omega) = \arctan(-RC\omega)$$

sont respectivement le module et l'argument de la fonction de transfert du circuit dans laquelle on a remplacé p par $j\omega$:

$$Z(\omega) = a + j b = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} (1 - j RC\omega)$$

e)- Le calcul de :

$$\begin{aligned} \left(a - \frac{R}{2}\right)^2 + b^2 &= \left(\frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(\frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}\right)^2 \\ &= \left(\frac{R}{2(1 + R^2 C^2 \omega^2)}\right)^2 (1 + R^2 C^2 \omega^2)^2 = \frac{R^2}{4} \end{aligned}$$

montre que le graphe de l'impédance de ce circuit dans le plan de Nyquist est un cercle de rayon $R/2$ centré au point d'abscisse $R/2$. La partie imaginaire de l'impédance est minimale lorsqu'elle est égale à la partie réelle de l'impédance ce qui se produit lorsque $\omega RC = 1$ le pulsation caractéristique $\omega_c = 1/(RC)$ et $\phi(\omega_c) = \pi/4$.

f)- Dans le plan de Bode module :

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow 0} \lg |Z(\omega)| &= \lg \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}} = \lg R \\ \lim_{\omega \rightarrow \infty} \lg |Z(\omega)| &= -\lg(C\omega) = -\lg C - \lg \omega \end{aligned}$$

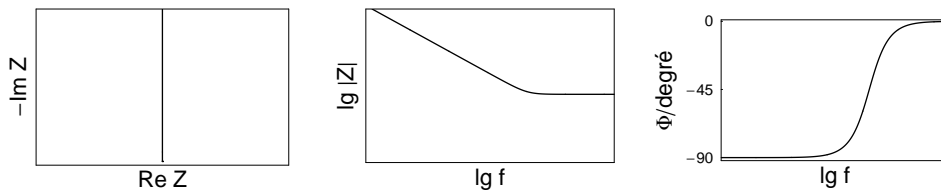
et dans le plan de Bode phase :

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow 0} \arctan(-RC\omega) &= 0 \Rightarrow \phi_Z(\omega) \rightarrow 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan(-RC\omega) &= -\infty \Rightarrow \phi_Z(\omega) \rightarrow -90 \end{aligned}$$

2. Représentation dans les plans de Nyquist des électrochimistes et Bode (module et phase) des impédances des circuits électriques suivants dans lesquels les symboles + et / représentent respectivement l'association série et parallèle des composant ou des dipôles places entre parenthèses. :

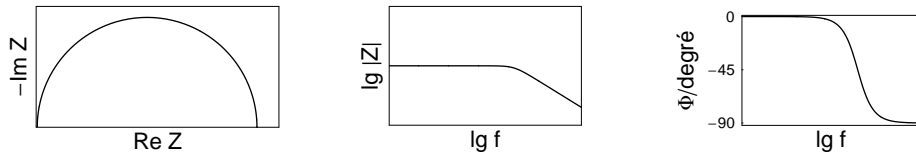
a)- $R_1 + C_1$

- $Z(\omega) = R_1 - i \frac{1}{\omega C_1} = \frac{R_1 C_1 \omega - i}{\omega C_1}$
- $|Z(\omega)| = \frac{\sqrt{1 + (R_1 C_1 \omega)^2}}{C_1 \omega}; \quad \Phi = -\arctan \frac{1}{C_1 R_1 \omega}$

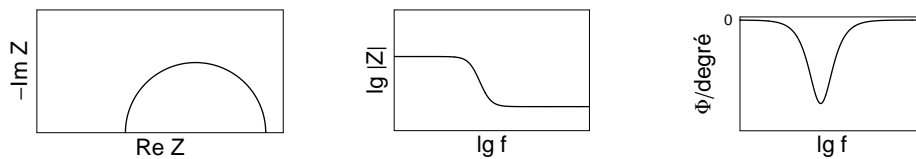


b)- R_1/C_1

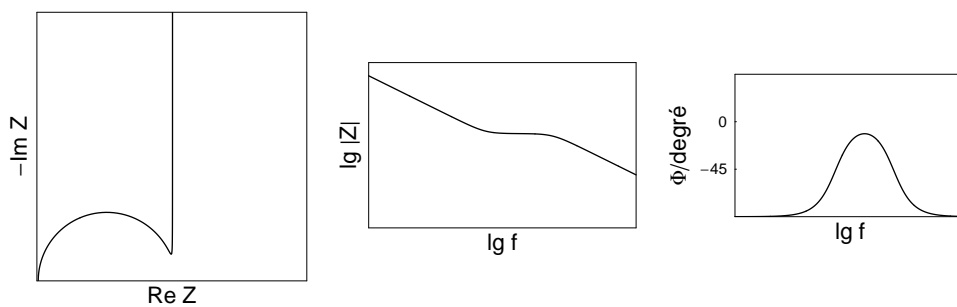
- $Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2} (1 - i R_1 C_1 \omega)$
- $|Z(\omega)| = \frac{R_1}{\sqrt{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2}}$; $\Phi = -\arctan(C_1 R_1 \omega)$

c)- $R_1 + R_2/C_2$

- $Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2} - i \frac{C_2 R_2^2 \omega}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2}$
- $Z(\omega) = \frac{R_1 + R_2 + R_1 R_2^2 C_2^2 \omega^2 - i (C_2 R_2^2 \omega)}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2}$
- $|Z(\omega)| = \frac{\sqrt{(R_1 + R_2 + R_1 R_2^2 C_2^2 \omega^2)^2 + C_2^2 R_2^4 \omega^2}}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2}$
- $\Phi = -\arctan\left(\frac{C_2 R_2^2 \omega}{R_1 + R_2 + R_1 R_2^2 C_2^2 \omega^2}\right)$

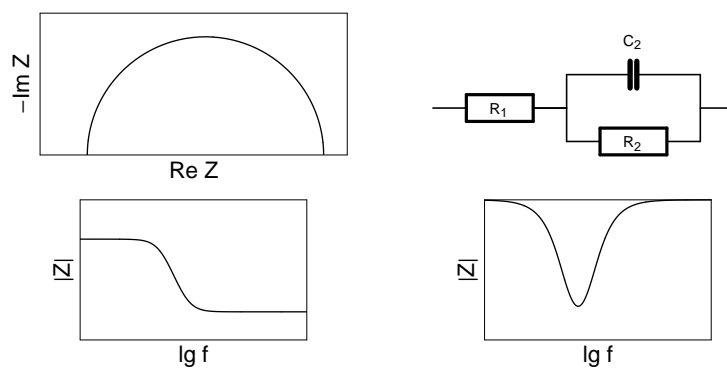
d)- $(R_1/C_1) + C_2$

- $Z(\omega) = \frac{R_1 C_2 \omega - i(1 + C_1 R_1^2 \omega^2 + C_1 C_2 R_1^2 \omega^2)}{R_1 C_2 \omega (1 + C_1^2 R_1^2 \omega^2)}$
- $|Z(\omega)| = \frac{\sqrt{(R_1 C_2 \omega)^2 + (1 + C_1 R_1^2 \omega^2 + C_1 C_2 R_1^2 \omega^2)^2}}{R_1 C_2 \omega (1 + C_1^2 R_1^2 \omega^2)}$;
- $\Phi = -\arctan\left(\frac{1 + C_1 R_1^2 \omega^2 + C_1 C_2 R_1^2 \omega^2}{R_1 C_2 \omega}\right)$

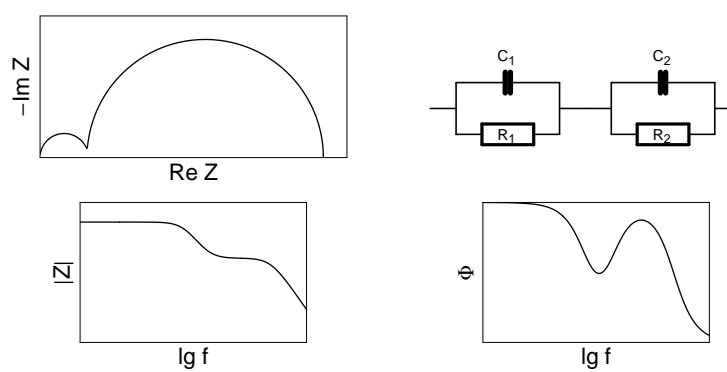


3. Sur les figures suivantes sont représentés les graphes d'impédances de circuits électriques dans le plan de Nyquist des électrochimistes et graphes de Bode en module et phase correspondants :

Circuit $R_1 + (R_2/C_2)$



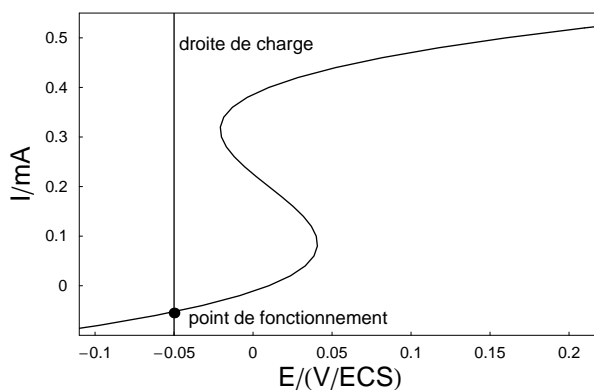
Circuit $(R_1/C_1) + (R_2/C_2)$



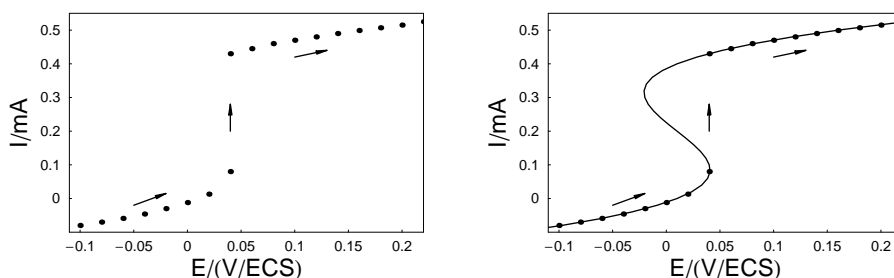
Les régulations électrochimiques

1 TD N° 6

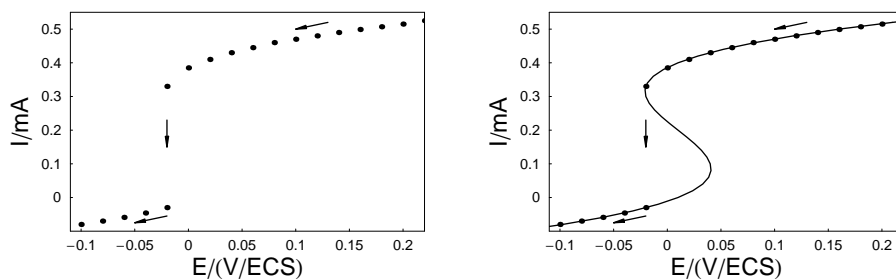
1. a)- L'étude est effectuée en régime potentiostatique en partant de la tension $-0,1$ V/ECS. Le fonctionnement de la régulation, supposée idéale, est caractérisé par une droite appelée droite de charge dont le graphe est une parallèle à l'axe vertical à la tension V . Le point de fonctionnement de l'ensemble système, régulation est situé à l'intersection de cette droite et de la caractéristique I vs. V du système étudié.



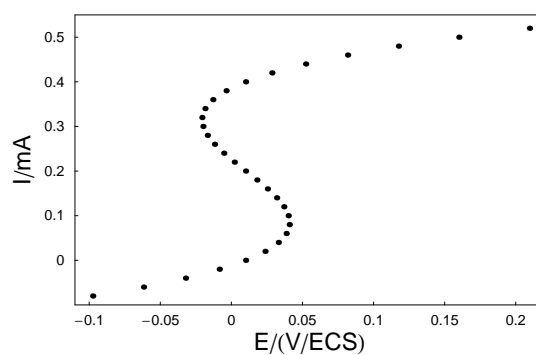
Lorsqu'en partant de la tension $-0,1$ V/ECS on parcourt les tensions dans le sens des tensions croissantes, on observe une transition brusque de l'intensité vers la partie supérieure de la caractéristique I vs. V lorsque l'on dépasse le point de tangence de la droite de charge de la régulation avec la caractéristique I vs. V . Le tracé obtenu est alors celui de la figure suivante :



- b)- Si l'on procède en partant de la tension $+0,22$ V/ECS dans le sens des tensions négatives on obtient :



- c)- La caractéristique I vs. V ne présentant aucun point de tangence avec la droite de charge d'une régulation en courant parallèle à l'axe horizontal est entièrement traçable avec ce type de régulation et la caractéristique tracé sera la suivante :



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 :

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

En posant :

$$\cos(\Phi_n) = \frac{a_n}{\sqrt{a_n^2 + b_n^2}}; \quad \sin(\Phi_n) = \frac{b_n}{\sqrt{a_n^2 + b_n^2}}$$

il vient :

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

où $G_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$ et en utilisant la transformation

$$\cos(x - y) = \cos(x) \cos y + \sin(x) \sin(y)$$

on obtient :

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

avec $\Phi_n = \arctan(b_n/a_n)$.

2. a)- Le signal étant échantillonné à la fréquence de $\nu_{\text{ech}} = 10$ Hz il peut être analysé jusqu'à une fréquence maximale $\nu_{\text{max}} \leq \nu_{\text{ech}}/2$ (relation de Shannon). La durée de l'échantillonnage au moins égale à la période fondamentale du signal vaut $T = 1$. La résolution du spectre obtenu par transformation de Fourier sera égale à $\nu_{\text{min}} = 1/T$ et le signal pourra être analyse dans la bande de fréquence $[1 ; 5 \text{ Hz}]$ avec une résolution de 1 Hz.

- b)- Les coefficients du développement en série de fourier du signal $f(t)$ dans cette bande de fréquence sont calculés selon :

$$a_n = \frac{1}{kT} \int_0^{kT} f(t) \cos(2\pi n\nu_0 t) dt = \frac{1}{m} \sum_{h=1}^m f(h\Delta t) \cos(2\pi n\nu_0 h\Delta t)$$

$$b_n = \frac{1}{kT} \int_0^{kT} f(t) \sin(2\pi n\nu_0 t) dt = \frac{1}{m} \sum_{h=1}^m f(h\Delta t) \sin(2\pi n\nu_0 h\Delta t)$$

On effectue la somme des valeurs obtenues en multipliant $f(h\Delta t)$ par $\cos(2\pi n\nu_0 h\Delta t)$, puis $f(h\Delta t)$ par $\sin(2\pi n\nu_0 h\Delta t)$ avec $\nu_0 = 1$ Hz. On obtient ainsi les valeurs successives de a_n et b_n . Dans le premier tableau, pour des raisons d'encombrement, on s'est limité à la présentation des résultats de calcul des trois premières valeurs de a_n et b_n les suivantes étant nulles comme le montre le tableau suivant.

h	Δt	$f(\Delta t)$	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$	
1	0,1	0,449	0,367	0,264	0,139	0,427	-0,139	0,427
2	0,2	-1,606	-0,496	-1,527	1,300	-0,944	1,300	0,944
3	0,3	-2,218	0,685	-2,109	1,794	1,303	-1,794	1,303
4	0,4	-1,152	0,933	-0,677	-0,356	1,096	-0,356	-1,096
5	0,5	-0,710	0,710	0,000	-0,710	0,000	0,710	-0,000
6	0,6	0,110	-0,089	-0,065	0,034	0,105	0,034	-0,105
7	0,7	2,166	-0,670	-2,060	-1,752	1,273	1,753	1,273
8	0,8	2,778	0,858	-2,642	-2,247	-1,633	-2,247	1,633
9	0,9	1,713	1,386	-1,007	0,529	-1,629	-0,529	-1,629
10	1,0	1,270	1,270	0,000	1,270	0,000	1,270	-0,000
		0,56 a_0	0,990 a_1	-1,964 b_1	0,000 a_2	0,000 b_2	0,000 a_3	0,55 b_3

ν	n	a_n	b_n	$ H(n\nu_0) $	Φ
0	0	0,560	0,000	0,280	—
1	1	0,990	-1,965	2,200	-63,25
2	2	0,000	0,000	—	—
3	3	0,000	0,550	0,550	-90,00
4	4	0,000	0,000	—	—
5	5	0,000	0,000	—	—

d'où :

$$\begin{aligned} f(t) &= 0,28 + 2,2 \cos(\omega t + 63,25) + 0,55 \cos(3\omega t + 90) \\ &= 0,28 + 2,2 \cos(\omega t + 63,25) + 0,55 \sin(3\omega t) \end{aligned}$$

c)- Selon la relation de Shannon la fréquence d'échantillonnage doit être au moins égale à deux fois la fréquence la plus haute de la bande d'analyse du signal d'où $\nu_{\text{ech}} \geq 2\nu_{\text{max}} = 40$ Hz. La fréquence la plus basse de la bande d'analyse fixe la durée de l'échantillonnage qui doit être égale à un nombre entier de périodes du signal soit $T = 1/\nu_{\text{min}} = 10$ s.

3. La bande de fréquence $[0,01 ; 10^5 \text{ Hz}]$ est explorée dans le sens des fréquences croissantes à raison de 3 points par décade.

a)- La liste des fréquences auxquelles sont analysé le signal est donnée par l'expression :

$$\nu_i = \nu_{\text{min}} 10^{i/n}$$

où n est le nombre de points par décade :

i	ν/Hz	i	ν/Hz
0	$1,000 \times 10^{-2}$	11	$4,642 \times 10^1$
1	$2,154 \times 10^{-2}$	12	$1,000 \times 10^2$
2	$4,642 \times 10^{-2}$	13	$2,154 \times 10^2$
3	$1,000 \times 10^{-1}$	14	$4,642 \times 10^2$
4	$2,154 \times 10^{-1}$	15	$1,000 \times 10^3$
5	$4,642 \times 10^{-1}$	16	$2,154 \times 10^3$
6	1	17	$4,642 \times 10^3$
7	2,154	18	$1,000 \times 10^4$
8	4,642	19	$2,154 \times 10^4$
9	$1,000 \times 10^1$	20	$4,642 \times 10^4$
10	$2,154 \times 10^1$	21	$1,000 \times 10^5$

b)- Le signal $y(t)$ est analysé par une méthode harmonique sur $k = 20$ périodes, le temps d'analyse minimal T_{\min} nécessaire à l'analyse du signal dans la bande de fréquence explorée est donnée par l'expression :

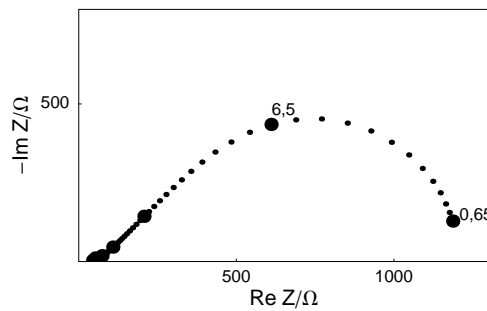
$$T_{\min} = k \sum_{i=0}^m \frac{1}{\nu_{\min} 10^{i/n}}$$

où le nombre m de fréquence analysées est donné par la relation :

$$m = n(\lg \nu_{\max} - \lg \nu_{\min}) + 1 = n \lg \frac{\nu_{\max}}{\nu_{\min}}$$

lorsque l'on suppose négligeable le temps nécessaire au calcul des coefficients de rang 1 du développement en série de Fourier du signal devant la durée de son acquisition. Dans cet exercice $m = 21$ et $T_{\min} = 3732,45$ s soit 62,20 min.

4. L'impédance d'une électrode, dans la bande de fréquence $[0,065 ; 65 \text{ kHz}]$, avec une répartition logarithmique des fréquences à raison de 12 points par décade, est représentée sur la figure suivante dans le plan de Nyquist des électrochimistes.



Utilisation des AFT en électrochimie

1 TD N° 8

1. (Mesure de conductivité et position de la nappe phréatique)

a)- Le circuit électrique équivalent de la cellule de conductivité utilisée pour mesurer la hauteur de la nappe phréatique est un circuit électrique RC parallèle. La résistance est celle de l'eau d'infiltration R_{eau} et le condensateur correspond à la capacité géométrique C_g de la cellule. Le graphe d'impédance est donc un demi-cercle dans la plan de Nyquist de diamètre R_{eau} . La résistance de l'eau d'infiltration doit donc être mesurée aux basses fréquences. La fréquence caractéristique est donnée par $f_c = 1/(2\pi R_{\text{eau}} C_g)$.

b)- La valeur de la résistance de l'eau est donnée par :

$$R_{\text{eau}} = \rho \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi h} = 3500 \frac{\ln(10/2)}{2\pi 250} = 3,5861 \Omega$$

La constante de temps de la cellule de conductivité, donnée par :

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

est indépendante du niveau de la nappe phréatique. La fréquence caractéristique est donc indépendante du niveau et vaut :

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi 10^{-9}\rho} = 45473 \text{ Hz}$$

c)- L'expression :

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

de la hauteur d'eau h se tire de :

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

D'où l'on déduit :

$$\frac{\Delta h}{h_m} = \frac{h - h_m}{h_m} = \frac{R_{\text{eau},m}}{R_{\text{eau}}} - 1$$

et en utilisant la relation $R_{\text{eau}} = R_{\text{eau},m} + \Delta R_{\text{eau}}$ il vient :

$$\frac{\Delta h}{h_m} = - \frac{\Delta R_{\text{eau}}/R_{\text{eau},m}}{1 + \Delta R_{\text{eau}}/R_{\text{eau},m}}$$

une variation $\Delta R_{\text{eau}}/R_{\text{eau},m} = 20\%$ correspond à une variation $\Delta h/h_m \approx 17\%$ de la hauteur de la nappe phréatique.

d)- Le générateur alimente le circuit de l'association série de la résistance de mesure et de la cellule de conductivité d'où :

$$G(\omega) = \frac{V(\omega)}{R_{\text{mes}}I(\omega)} = \frac{(R_{\text{mes}} + Z(\omega))I(\omega)}{R_{\text{mes}}I(\omega)} = 1 + \frac{Z(\omega)}{R_{\text{mes}}}$$

soit en module :

$$|G(\omega)| = 1 + \frac{|Z(\omega)|}{R_{\text{mes}}}$$

et de la valeur de $|G(\omega)|$ on déduit :

$$|Z(\omega)| = 10(|G(\omega)| - 1)$$

e)- Le courant I est donnée sur les deux électrodes par :

$$I = i S$$

où S est la surface de l'électrode considérée. La plus petite surface d'électrode est celle de la tige interne de la cellule de conductivité dont la surface S_{int} est donnée par :

$$S_{\text{int}} = 2\pi h r_1$$

C'est donc sur l'électrode interne que la densité de courant sera maximale. On désire que la densité maximale de courant qui traverse la cellule soit de $i_{\text{max}} = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Cette densité correspond au courant :

$$I_{\text{max}} = i_{\text{max}} S_{\text{int}} = i_{\text{max}} 2\pi h r_1 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ A}$$

et à une amplitude maximale du signal sinusoïdal donnée par :

$$\delta V_{\text{max}} = (R_{\text{mes}} + R_{\text{eau}}) I_{\text{max}} = (10 + 3,5861) 1,57 \times 10^{-3} = 21,3 \times 10^{-3} \text{ V}$$

2. a)- Les électrodes étant supposées en équilibre thermodynamique avec les gaz et la membrane leurs tensions sont égales aux potentiels thermodynamiques des couples calculés en utilisant la relation de Nernst.

$$E_{\text{éq,H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$E_{\text{éq,O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

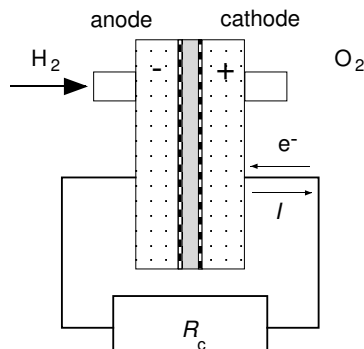
La fem de la pile a pour expression :

$$\begin{aligned} U_{I=0} &= E_{\text{éq,O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{éq,H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2} \right) \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\{P_{\text{O}_2}\}^{1/2} \{P_{\text{H}_2}\} \right) \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \{P\}^{3/2} \end{aligned}$$

Elle vaut :

$$U_{I=0} = 1,23 - \frac{8,314 \times (273,15 + 90)}{2 \times 96484} \ln 4^{3/2} = 1,197 \text{ V à } 90^{\circ}\text{C}$$

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



- c)-

$$\frac{\Delta I(\nu)}{\Delta V(\nu)} = \frac{1}{Z_T(\nu)} = a(\nu) + ib(\nu) = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{Z_g(\nu)}$$

- d)-

$$\frac{1}{Z_g(\nu)} = a(\nu) - \frac{1}{R_c} + ib(\nu)$$

$$Z_g(\nu) = \frac{R_c}{a(\nu)R_c - 1 + ib(\nu)R_c} = \frac{[a(\nu)R_c - 1]R_c - ib(\nu)R_c^2}{[a(\nu)R_c - 1]^2 + [b(\nu)R_c]^2}$$

et l'on obtient :

$$\operatorname{Re}[Z_g(\nu)] = \frac{[a(\nu)R_c - 1]R_c}{[a(\nu)R_c - 1]^2 + [b(\nu)R_c]^2}$$

$$\operatorname{Im}[Z_g(\nu)] = -\frac{b(\nu)R_c^2}{[a(\nu)R_c - 1]^2 + [b(\nu)R_c]^2}$$

- e)- Le balayage étant effectué dans le sens des fréquences croissantes la fréquence de rang i est donnée par la relation $\nu_i = \nu_{\min} 10^{i/n}$ où n est le nombre de points par décade. Les fréquences analysées dans la première décade sont :

i	ν	i	ν
0	$7,500 \times 10^{-2}$	4	$2,372 \times 10^{-1}$
1	$1,000 \times 10^{-1}$	5	$3,163 \times 10^{-1}$
2	$1,334 \times 10^{-1}$	6	$4,218 \times 10^{-1}$
3	$1,779 \times 10^{-1}$	7	$5,624 \times 10^{-1}$

- f)- La bande de fréquence est parcourue avec un intervalle de fréquence égal à $1/n$ où n est le nombre de point par décade. La bande de fréquence comprend un nombre de décade égal à $\lg(\nu_{\max}/\nu_{\min})$ soit un nombre d'intervalle égal à $n \lg(\nu_{\max}/\nu_{\min})$. Le nombre des fréquences analysées sera égal à la partie entière du nombre d'intervalle + 1 auquel il faut ajouter une unité correspondant à l'analyse de la fréquence ν_{\max} lors que le nombre d'intervalle n'est pas entier. Dans ce cas 34 fréquence seront analysées.

g)- La liste des fréquences analysées s'écrit :

$$\text{lfreq} = \{\nu_{\min}, \nu_{\min} \times 10^{1/n}, \nu_{\min} \times 10^{2/n}, \dots, \nu_{\min} \times 10^{(m-1)/n}, \nu_{\max}\}$$

et le temps minimal que demande leur analyse vaut :

$$T_{\min} = k \left(\frac{1}{\nu_{\min}} + \frac{1}{\nu_{\min} \times 10^{1/n}} + \frac{1}{\nu_{\min} \times 10^{2/n}} + \dots + \frac{1}{\nu_{\min} \times 10^{m/n}} + \frac{k}{\nu_{\max}} \right)$$

où k représente le nombre de période d'analyse du signal à chaque valeur de la fréquence. Cette expression s'écrit plus simplement :

$$T_{\min} = k \left(\frac{1}{\nu_{\min}} \sum_{i=0}^{m-1} \times 10^{-i/n} + \frac{1}{\nu_{\max}} \right) = \frac{k}{\nu_{\min}} \left(\frac{1 - 10^{-(m-1)/n}}{1 - 10^{-1/n}} \right) + \frac{k}{\nu_{\max}}$$

soit $T_{\min} = 266,57$ s ou 4,44 min dans ce cas.

h)- Le balayage étant effectué dans le sens des fréquences décroissantes les fréquences analysées dans la première décade seront :

i	ν	i	ν
0	$8,500 \times 10^2$	4	$2,668 \times 10^2$
1	$6,374 \times 10^2$	5	$2,016 \times 10^2$
2	$4,780 \times 10^2$	6	$1,512 \times 10^2$
3	$3,584 \times 10^2$	7	$1,133 \times 10^2$

i)- La liste des fréquences analysées s'écrit :

$$\text{lfreq} = \{\nu_{\max}, \nu_{\max} \times 10^{-1/n}, \nu_{\max} \times 10^{-2/n}, \dots, \nu_{\max} \times 10^{-(m-1)/n}, \nu_{\max}\}$$

et le temps minimal que demande leur analyse vaut :

$$T_{\min} = k \left(\frac{1}{\nu_{\max}} \sum_{i=0}^{m-1} \times 10^{i/n} + \frac{1}{\nu_{\min}} \right) = \frac{k}{\nu_{\max}} \left(\frac{1 - 10^{(m-1)/n}}{1 - 10^{1/n}} \right) + \frac{k}{\nu_{\min}}$$

soit $T_{\min} = 301,84$ s ou 5,03 min dans ce cas.

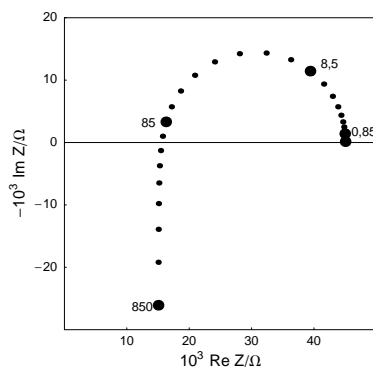
j)- Il faut que la borne inférieure corresponde à un nombre entier d'intervalles en fréquence soit $\nu_{\min} = \nu_{\max} 10^{-m/n}$. Dans ce cas, par exemple puisqu'il y a 32,4 intervalles on choisira $\nu_{\min} = 850 \times 10^{-32/8} = 8,5 \times 10^{-2}$ Hz. La durée minimale de l'analyse qui sera identique lors d'un balayage effectué dans le sens des fréquence croissantes ou décroissantes vaudra :

$$T_{\min} = \frac{k}{\nu_{\min}} \left(\frac{1 - 10^{-(m-1)/n}}{1 - 10^{-1/n}} \right) = \frac{k}{\nu_{\max}} \left(\frac{1 - 10^{(m-1)/n}}{1 - 10^{1/n}} \right)$$

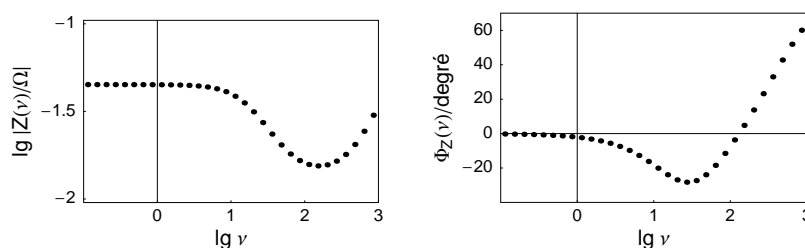
soit $T_{\min} = 235,17$ s ou 3,91 min dans ce cas.

k)- L'intensité moyenne débitée par la pile vaut $0,55/0,05 = 11$ A.

l)- Les points correspondant aux fréquences 850 Hz, 85 Hz et 8,5 Hz sont représentés sur la figure suivante.



m)- Allure des graphes de Bode électrochimiste module et phase correspondant au graphe obtenu.



n)- Expression de l'impédance $Z(\omega)$ du circuit :

$$Z(\omega) = R + L\omega + \frac{R_1}{1 + iR_1C_1\omega}$$

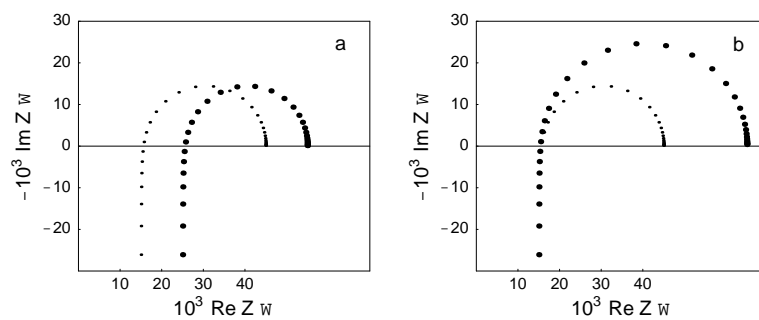
o)- Limites hautes et basses fréquences des parties réelles et imaginaires de l'impédance $Z(\omega)$:

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} Z(\omega) &= R + R_1; & \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Im} Z(\omega) &= 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Re} Z(\omega) &= R; & \lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Im} Z(\omega) &= L\omega \end{aligned}$$

p)- La valeur $R = 15 \text{ m}\Omega$ est déduite de la mesure de la partie réelle de l'impédance aux points a ou b. La valeur $L = 4,868 \times 10^{-6} \text{ H}$ est calculée à partir de la mesure de la partie imaginaire de l'impédance aux points a qui vaut $\operatorname{Im}Z(\omega) = L\omega = 2\pi\nu_{\max}L = 0,26 \text{ m}\Omega$. La valeur $R_1 = 30 \text{ m}\Omega$ est déduite de la mesure de la partie réelle de l'impédance au point d qui vaut $R + R_1 = 45 \text{ m}\Omega$. Enfin la valeur $C_1 = 0,300 \text{ F}$ est déduite de la mesure de la fréquence du minimum de la partie imaginaire de l'impédance (point c du graphe d'impédance) et pour lequel on suppose la relation $\omega R_1 C_1 = 1$ vérifiée.

q)- La résistance d'un conducteur homogène de section S , de longueur L et de conductivité κ a pour expression : $R = \frac{L}{S\kappa}$ et la valeur estimée de la résistance de la membrane est de $13,75 \text{ m}\Omega$.

r)- Déformation du diagramme d'impédance de la pile dans le cas : d'un assèchement de la membrane qui entraîne une augmentation de sa résistance électrique (a), d'une diminution de l'apport de gaz aux électrodes qui entraîne une augmentation de la valeur de la résistance de transfert (b).



Les voltampérométries

1 TD N° 9

1. La tension de l'électrode de platine qui est stable dans cet électrolyte vaut 0,220 V/ECS.

a)- L'expérimentateur désirant étudier par voltampérométrie triangulaire le comportement d'un électrolyte support sur une électrode de platine dans l'intervalle de tension $-1,2$ V/ECS, $1,2$ V/ECS imposera les valeurs suivantes : $V_0 = 0,220$ V, $V_1 = -1,200$ V et $V_2 = 1,200$ V pour que l'exploration s'effectue initialement dans le sens de la réduction.

b)- L'amplitude du balayage sera calculée selon :

$$V = n\delta V = |V_0 - V_1| + |V_1 - V_2| + |V_2 - V_0| = 4,8V$$

où n est le nombre de points de mesure et δV l'écart entre deux valeurs de tension imposées. La durée du balayage vaudra :

$$T = \frac{\delta V}{v_b} = \frac{4,8}{20 \times 10^{-3}} = 240 \text{ s}$$

c)- L'écart souhaité entre deux valeurs de tension imposées étant de 2 mV le nombre de point de mesure vaudra :

$$n = \frac{V}{\delta V} + 1 = 2401$$

d)- $n = 4801$ points de mesures correspondent à $n - 1 = 4800$ intervalles de mesure et la mesure du courant étant effectuée toutes les 20 ms la durée du balayage sera égale à :

$$T = (n - 1)\delta T = 4800 \times 20 \times 10^{-3} = 96 \text{ s}$$

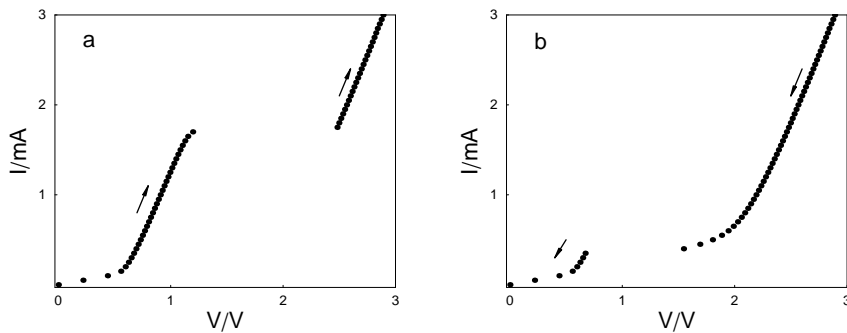
et la vitesse de balayage vaudra :

$$v_b = \frac{V}{T} = \frac{4800}{96} = 50 \text{ mV s}^{-1}$$

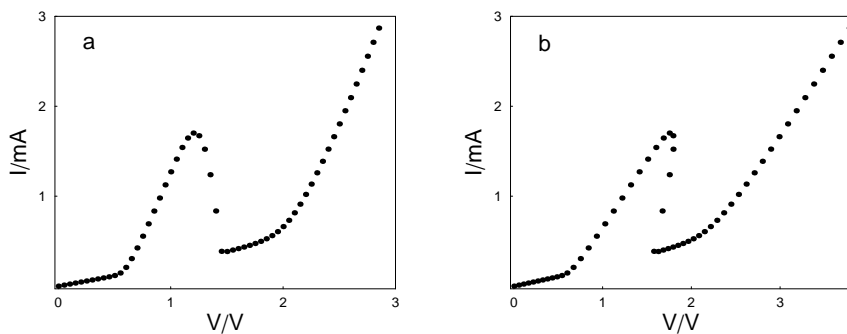
Circuits électriques de test

1 TD N° 10

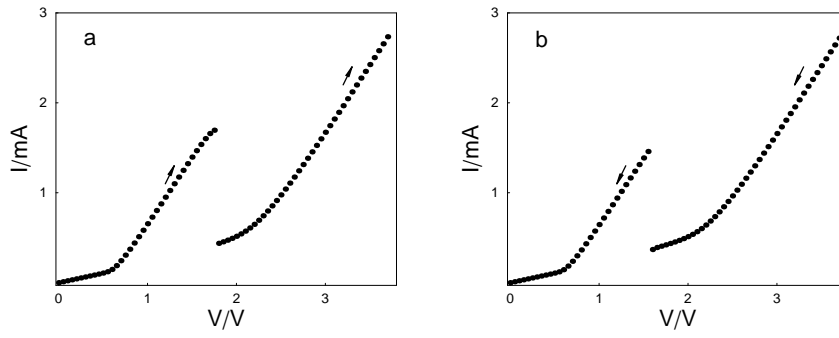
- a,b)- La caractéristique I vs. V est multivoque en courant et, en régime intensiostatique lorsque l'intervalle $[0; 2,7]$ mA est décrit dans le sens des intensités croissantes, on observe une transition brusque de tension vers la partie supérieure de la caractéristique I vs. V lorsque l'on dépasse le point de tangence de la droite de charge de la régulation avec la caractéristique I vs. V . Le tracé obtenu est alors celui de la figure suivante (graphe a). De la même manière, lorsque l'intervalle $[0; 2,7]$ mA est décrit dans le sens des intensités décroissantes, on observe une transition brusque de tension vers la partie inférieure de la caractéristique I vs. V lorsque l'on dépasse le point de tangence de la droite de charge de la régulation avec la caractéristique I vs. V (graphe b).



- b)- Le graphe de l'association du circuit électronique et d'une résistance de 300Ω est celui du circuit électronique décalé de la quantité RI . Pour chaque point de la caractéristique on calcule la nouvelle valeur de tension en ajoutant la quantité RI à l'ancienne. Le graphe (graphe b) obtenu est alors multivoque en tension et en courant :



c,d)- Le graphe tracé en mode potentiostatique sera celui de la figure suivante (graphe a) lorsque l'intervalle $[0; 3,8]$ V est décrit dans le sens des potentiels croissants et (graphe b) lorsque cet intervalle est décrit dans le sens des potentiels décroissants.



Éléments de modélisation des réactions d'électrodes

1 TD N° 11

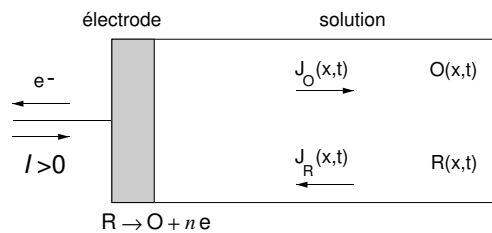
1. a)- La tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode est une tension d'équilibre dont la valeur égale à celle du potentiel thermodynamique du couple redox donnée par la relation de Nernst :

$$E_{I=0} = E_{\text{éq}} = E_{\text{th},O/R}^{\circ} + \frac{p}{n} \lg \left(\frac{\{O^*\}}{\{R^*\}} \right) \quad (9.1)$$

- b)-

$$I_f(t)/(nFS) = i_f(t)/(nF) = v(t) = K_o R(0, t) - K_r O(0, t) \quad (9.2)$$

- c)- La réaction est étudiée dans le sens de l'oxydation. Le schéma ci-après indique le sens du courant, de déplacement des électrons et des espèces O et R.



- d)- Dans le cas de l'oxydation de l'espèce O à l'interface $i_f > 0$ est en $A \text{ cm}^{-2}$ et $v(t) > 0$, $J_O(x, t) > 0$, $J_R(x, t) < 0$, sont en $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- e)- En présence d'un électrolyte support, dans le cas d'une électrode plane uniformément accessible au contact d'un fluide qui se déplace selon une perpendiculaire à la surface de l'électrode avec une vitesse V_x , l'équation de diffusion convection s'écrit :

$$\frac{\partial X_i(x, t)}{\partial t} = D_{X_i} \frac{\partial^2 X_i(x, t)}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial X_i(x, t)}{\partial x} \quad (9.3)$$

où $X_i = O, R$ et D_{X_i} est le coefficient de diffusion de l'espèce X_i . En régime stationnaire, en admettant que le mouvement du fluide n'affecte pas une couche de solution d'épaisseur δ située devant la surface de l'électrode dans laquelle $V_x = 0$, il vient :

$$D_{X_i} \frac{d^2 X_i(x, t)}{dx^2} = 0 \quad (9.4)$$

avec comme conditions aux limites :

$$x = \delta \quad X_i(\delta_{X_i}) = X_i^* \quad (9.5)$$

$$x = 0 \quad X_i(x) = X_i(0) \quad (9.6)$$

L'équation différentielle (9.4) montre que $X_i(x)$ est une fonction affine de la variable x dont l'expression générale s'écrit :

$$X_i(x) = ax + b \quad (9.7)$$

Les valeurs des constantes d'intégration a et b sont déterminées en utilisant les conditions aux limites (9.5) et (9.6) et l'on obtient :

$$X_i(x) = \frac{X_i^* - X_i(0)}{\delta_{X_i}}x + X_i(0) \quad (9.8)$$

Le flux stationnaire de l'espèce X_i a pour expression :

$$J_{X_i}(0) = -D_{X_i} \left. \frac{dX_i(x)}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{D_{X_i}}{\delta_{X_i}} [X_i^* - X_i(0)] \quad (9.9)$$

$$= -m_{X_i} [X_i^* - X_i(0)] \quad (9.10)$$

avec $m_{X_i} = D_{X_i}/\delta_{X_i}$.

f)- La relation de continuité à l'interface électrode | électrolyte s'écrit pour les différentes espèces :

$$J_O(0) = v_O = v = i/(nF) \quad (9.11)$$

$$J_R(0) = v_R = -v = -i/(nF) \quad (9.12)$$

en utilisant la relation (9.10) il vient :

$$i/(nF) = -m_O [O^* - O(0)] \quad (9.13)$$

$$i/(nF) = m_R [R^* - R(0)] \quad (9.14)$$

et l'on obtient :

$$O(0) = O^* + \frac{i}{nFm_O} \quad (9.15)$$

$$R(0) = R^* - \frac{i}{nFm_R} \quad (9.16)$$

g)- L'expression de la caractéristique courant, tension stationnaire I vs. E de l'électrode s'obtient en portant (9.15) et (9.16) dans l'équation (9.2) réécrite en régime stationnaire :

$$\frac{i}{nF} = K_o R(0) - K_r O(0) \quad (9.17)$$

et l'on obtient :

$$\frac{i}{nF} = \frac{K_o R^* - K_r O^*}{1 + K_o (m_R)^{-1} + K_r (m_O)^{-1}} \quad (9.18)$$

h)- La tension à courant nulle $E_{I=0}$ est déduite de la relation (9.18) dans laquelle on exprime les paramètres K_o et K_r :

$$K_o R^* = K_r O^* \quad (9.19)$$

$$k_o R^* \exp(\alpha_o n f E_{I=0}) = k_r O^* \exp(-\alpha_r n f E_{I=0}) \quad (9.20)$$

avec $f = F/(RT)$ et $\alpha_o + \alpha_r = 1$ et il vient :

$$E_{I=0} = \frac{1}{nf} \ln \frac{k_r}{k_o} + \frac{1}{nf} \ln \frac{O^*}{R^*} \quad (9.21)$$

en comparant cette relation à la relation de Nernst (eq. 9.1) on obtient dans ce cas :

$$E_{th,O/R}^o = \frac{1}{nf} \ln \frac{k_r}{k_o} = E_{th,O/R}^o = \frac{p}{n} \lg \frac{k_r}{k_o} \quad (9.22)$$

où $p = \ln(10)/f = RT \ln(10)/F$.

i)- Les expressions des courants limites anodique I_{dR} et cathodique I_{dO} sont déduites de la relation (eq.1.4.18) dans laquelle on exprime les paramètres cinétiques en fonction de la tension que l'on fait tendre ensuite successivement vers $+\infty$ et $-\infty$.

$$\frac{i}{nF} = \frac{k_o R^* \exp(\alpha_o n f E) - k_r O^* \exp(-\alpha_r n f E)}{1 + k_o \exp(\alpha_o n f E)(m_R)^{-1} + k_r \exp(-\alpha_r n f E)(m_O)^{-1}} \quad (9.23)$$

et il vient :

$$\lim_{E \rightarrow \infty} \frac{i}{nF} = \frac{i_{dR}}{nF} = m_R R^* \quad (9.24)$$

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \frac{i}{nF} = \frac{i_{dO}}{nF} = -m_O O^* \quad (9.25)$$

et avec les expressions (9.15) et (9.16) on obtient :

$$O(0) = O^* \left(1 - \frac{i}{i_{dO}}\right) \quad (9.26)$$

$$R(0) = R^* \left(1 - \frac{i}{i_{dR}}\right) \quad (9.27)$$

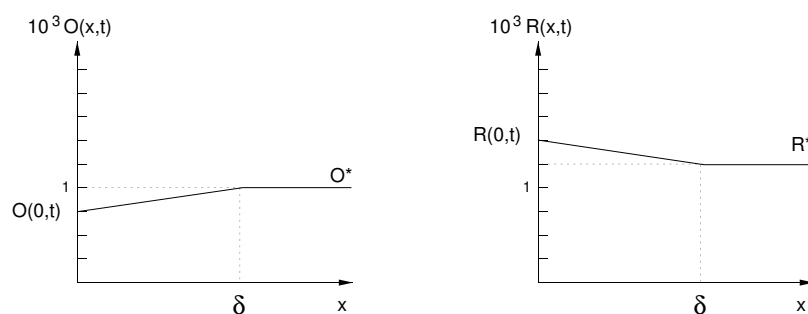
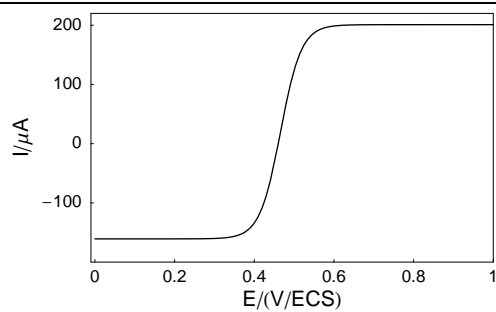
j)- Tracé de la caractéristique I vs. E . La tension d'équilibre vaut 0,466 V/ENH et les courants limites d'oxydation et de réduction valent respectivement $i_{dR} = 201 \mu A$ et $i_{dO} = -160 \mu A$

k)- Les concentrations $O(x)$ vs. x et $R(x)$ vs. x sont des relations affines et les valeurs de $O(0)$ et $R(0)$ sont calculées en utilisant les relations (9.24) (9.25) (9.26) et (9.27) et par exemple pour $I = I_{dO}/4$ c'est-à-dire pour $i = i_{dO}/4$ il vient :

$$O(0) = O^* \left(1 - \frac{i}{i_{dO}}\right) = O^* \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (9.28)$$

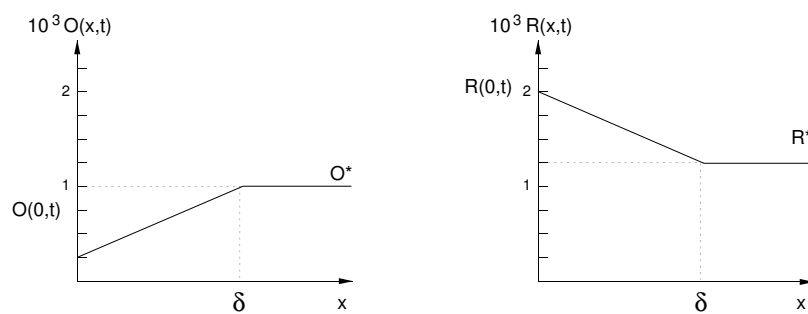
$$R(0) = R^* \left(1 - \frac{i}{i_{dR}}\right) = R^* \left(1 - \frac{i_{dO}}{4 \times i_{dR}}\right) \quad (9.29)$$

$$= R^* \left(1 + \frac{m_O O^*}{4 \times m_R R^*}\right) = 1,2 R^* = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (9.30)$$

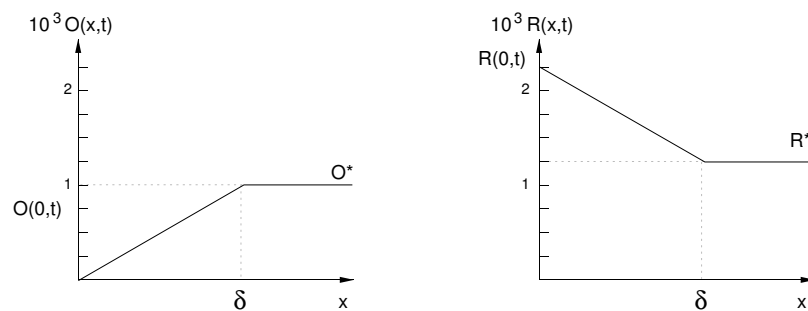


et les profils de concentrations correspondants sont représentés sur la figure suivante :

de même pour $i = 3i_{dO}/4$:



et pour $i = i_{dO}$:



Électrolyte support, électrode à disque tournant

1 TD N° 12

1. Le nombre de Reynold étant sans dimension Ω , r et ν s'expriment respectivement en rd s^{-1} , cm et cm^2s^{-1} par exemple. L'écoulement du fluide devant la surface de la section droite d'un cylindre de 1 cm de diamètre sera non turbulent lorsque :

$$\omega < \text{Re}\nu/r^2 = 10^5 \times 10^{-2} = 10^3 \text{ rd s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \omega < 9549 \text{ tr min}^{-1}$$

Dans ces conditions la couche hydrodynamique vaut :

$$\delta = 3,6\sqrt{\nu/\Omega} = 3,6\sqrt{10^{-2}/10^3} = 1,138 \times 10^{-2} \text{ cm} \quad \Rightarrow \quad \delta = 113,8 \mu\text{m}$$

La la couche hydrodynamique sera égale au diamètre de l'électrode lorsque :

$$\Omega = \nu/\delta^2 = 10^2/(0,2)^2 = 0,25 \text{ rd s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \omega = 2,39 \text{ tr min}^{-1}$$

Étude de la réaction redox (E) en régime stationnaire

1 TD N° 13

1. a)- Dans $m_i D_i$ s'exprime en cm^2s^{-1} , ν en cm^2s^{-1} et Ω en rd s^{-1} .
- b)- I s'exprime en A, S en cm^2 , K_O et K_R en $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et m_O et m_R en $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- c)- $I = 0$ à l'équilibre il s'en suit que :

$$K_O R^* = K_R O^*$$

$$R^* k_O \exp(\alpha_o n f E_{\text{éq}}) = O^* k_R \exp(-\alpha_r n f E_{\text{éq}})$$

En exprimant la tension d'équilibre de l'électrode en fonction de la tension standard dans le cas d'une solution idéale il vient :

$$R^* k_O \exp\left(\alpha_o f \left[E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{O^*}{R^*}\right]\right) = O^* k_R \exp\left(-\alpha_r f \left[E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{O^*}{R^*}\right]\right)$$

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

$$R^* k_O \exp(\alpha_o f E_{O/R}^o) \left(\frac{O^*}{R^*}\right)^{(\alpha_o + \alpha_r)} = O^* k_R \exp(-\alpha_r f E_{O/R}^o)$$

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

- d)- En introduisant dans l'expression de I les expressions $\exp(\alpha_o f E_{O/R}^o)$ et $\exp(-\alpha_r f E_{O/R}^o)$ il vient :

$$I = FS \frac{k_O \exp(\alpha_o f E_{O/R}^o) \exp(\alpha_o \xi) R^* - k_R \exp(-\alpha_r f E_{O/R}^o) \exp(-\alpha_r \xi) O^*}{1 + m_R^{-1} k_O \exp(\alpha_o f E_{O/R}^o) \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} k_R \exp(-\alpha_r f E_{O/R}^o) \exp(-\alpha_r \xi)}$$

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

et il vient :

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

où $\xi = f(E - E_{O/R}^o)$.

e)-

$$\frac{i_{dR}}{i_{dO}} = -\frac{0,620 D_R^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F R^*}{0,620 D_O^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F O^*} = -\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3} \frac{R^*}{O^*}$$

f)- Des relations :

$$i = Fm_R[R^* - R(0)] = -Fm_O[O^* - O(0)]$$

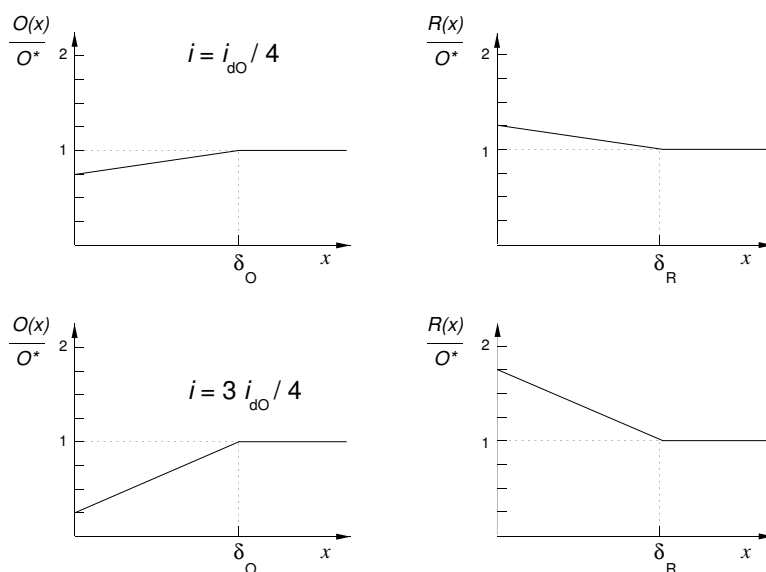
$$i_{dR} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} i = Fm_R R^*$$

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

on déduit que :

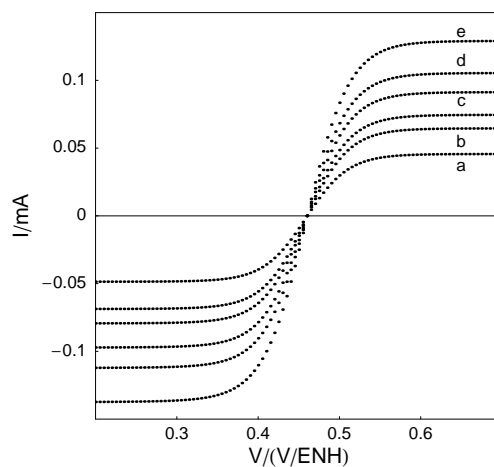
$$\frac{i}{i_{dR}} = 1 - \frac{R(0)}{R^*} \Rightarrow R(0) = R^* \left(1 - \frac{i}{i_{dR}}\right)$$

$$\frac{i}{i_{dO}} = 1 - \frac{O(0)}{O^*} \Rightarrow O(0) = O^* \left(1 - \frac{i}{i_{dO}}\right)$$

g)- Allure des profils de concentration $O(x)/O^*$ vs. x et $R(x)/O^*$ vs. x devant la surface de l'électrode pour les valeurs du courant $i = i_{dO}/4$ et $i = 3i_{dO}/4$ dans le cas où $m_O = m_R$.h)- L'évolution du courant limite de réduction s'exprime en fonction de la vitesse de rotation Ω de l'électrode selon :

$$i_{dO} = \lim_{\xi \rightarrow -\infty} i = -Fm_O O^* = -0,620 D_O^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F O^*$$

et la valeur du courant qui vaut $-0,076 \text{ mA}$ à 1800 tr min^{-1} vaudra $-0,076 \times \sqrt{2} = -0,1075 \text{ mA}$ à 3600 tr min^{-1} . Les graphes b et d de la figure suivante correspondent aux vitesses de rotation $\omega = 900 \text{ tr min}^{-1}$ et $\omega = 1800 \text{ tr min}^{-1}$ de l'électrode.



- i)- De l'expression obtenue à la question e) et puisque $O^* = R^*$ on déduit que $D_O/D_R = (|i_{dO}|/i_{dR})^{3/2}$

Ω	450	900	1 200	1 800	2 400	3 600
I_{dR}	0,0456	0,0645	0,0745	0,0912	0,1049	0,1287
I_{dO}	-0,0485	-0,0686	-0,0793	-0,097	-0,1116	-0,1369
D_O/D_R	1,097	1,097	1,098	1,097	1,097	1,097

et $D_O = 1,097 D_R$.

- j)- De la relation :

$$i_{dR} = \lim_{\xi \rightarrow -\infty} i = 0,620 D_R^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F R^* = p \Omega^{1/2}$$

on déduit que :

$$p = 0,620 D_R^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F R^*$$

et il vient :

$$D_R = \left(\frac{p}{0,620 \nu^{1/6} \Omega^{1/2} F R^*} \right)^{2/3} = 5,93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- k)- De la question e) on déduit que $D_O = 1,097 D_R = 6,51. \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$