

Electrochimie industrielle Cours B1
Cinétique et techniques électrochimiques
2003-04

Extraits d'“Exercices de Cinétique Électrochimique. I. Régime stationnaire”,
Hermann, 2000

Question A1

Qu'est-ce qu'un système électrochimique ? Qu'est-ce qu'une réaction électrochimique ?

Question A2

De manière générale, quels types d'espèces peuvent participer à des réactions électrochimiques ?

Question A4

Pour une électrode en état d'équilibre avec une solution, on peut dire que le courant d'électrode est nul. La réciproque est-elle vraie ? Quelles sont les conditions d'équilibre d'une interface électrode | solution en terme de vitesses, de flux et de concentrations.

Question A6

Hors équilibre, un anion réagit-il toujours à l'anode d'une cellule électrochimique, un cation réagit-il toujours à la cathode ?

Question A9

Quelle est la différence entre une réaction bilan et un mécanisme de réaction ? Peut-on appliquer les lois classiques de la cinétique électrochimique (expressions des vitesses des étapes) à une réaction bilan ?

Question A12

La vitesse de production ou de consommation d'une espèce dans une réaction électrochimique peut-elle être écrite comme la dérivée de la concentration de cette espèce par rapport au temps ?

Question A15

Quelle est la convention des électrochimistes sur le signe du courant d'électrode ?

Exercice A1 (Sens du courant, sens de déplacement des espèces (Fig. 1))

On oxyde anodiquement un métal M selon :



Indiquer le sens du courant et ceux de déplacement des électrons et du cation M^+ .

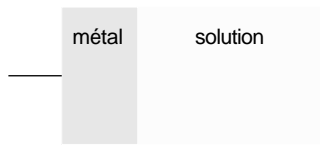


Fig. 1.

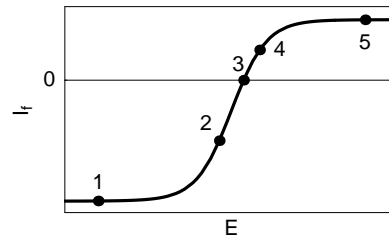


Fig. 2

Fig. 1 : Schéma métal | solution.

Fig. 2 : Courbe stationnaire densité de courant vs. tension d'électrode pour $O^* = 2 R^*$. 1 : courant limite cathodique, 2 : tension de demi-courant limite cathodique, 3 : tension d'équilibre, 4 : tension de demi-courant limite anodique, 5 : courant limite anodique.

Exercice A3 (État d'équilibre ou de non équilibre sous courant nul)

On considère l'électrolyte fondu (KCl-NaCl) contenant des ions métalliques M^+ et M^{2+} .

1. On plonge une électrode de carbone vitreux, électrode inattaquable, dans cet électrolyte. Que représente la tension d'abandon de cette électrode si l'on néglige toute réaction parasite ?

2. On plonge une électrode de métal M dans ce même électrolyte. Que représente la tension d'abandon de cette électrode si l'on suppose que $E_{thM^+/M}$, potentiel thermodynamique du couple M^+/M , est très inférieur à E_{thM^{2+}/M^+} , potentiel thermodynamique du couple M^{2+}/M^+ , et que les cinétiques des systèmes redox M^{2+}/M^+ et M^+/M sont comparables ?

Exercice B1 (Profils de concentration, (Fig. 2))

On étudie un système redox $O + e \leftrightarrow R$ sur une électrode à disque tournant plongée dans un électrolyte contenant les deux espèces redox O et R (concentrations initiales $O^* = 2 R^*$) et un sel support. On trace la courbe courant vs. tension d'électrode du système redox en régime stationnaire.

Représenter les profils de concentration linéarisés des deux espèces redox au voisinage de l'interface aux tensions d'électrode qui correspondent aux points 1-5 de la figure 1. On suppose que $D_O = D_R$

Question B1

Les trois expressions de la densité de courant en fonction de la tension d'électrode, pour une réaction redox simple, peuvent-elles être utilisées indifféremment lorsqu'une seule espèce du couple est mise en solution à l'instant initial (O^* ou $R^* = 0$) ? Discuter les différentes formes de courbes i_f vs. E qui peuvent exister.

Question B3

Calculer la longueur caractéristique δ_X de transport de matière par diffusion et convection d'une espèce X pour $D_X = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de l'électrode de 10^3 tr mn^{-1} . Comparer cette longueur à la dimension typique d'une électrode et d'un bécher.

Exercice B4 (Critère de Levich)

On a relevé les valeurs absolues suivantes du courant limite de réduction d'un complexe chloré du fer, noté Fe^{III} , sur une électrode à disque tournant de platine de 2 mm de diamètre à 25 °C dans une solution de viscosité cinématique $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ contenant $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'espèce Fe^{III} et 1 mol L^{-1} d'acide chlorhydrique :

Tableau I : Courants limites de réduction de Fe^{III} .

$\Omega/(\text{tr mn}^{-1})$	500	1000	2000	4000
$ I_{\text{dFe}^{\text{III}}} /\text{mA}$	0,46	0,65	0,91	1,29

En déduire la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce Fe^{III} dans ces conditions d'expérience.

Exercice II.2 (Construction de Tafel pour le courant de transfert)

On étudie un système redox O/R dans une solution aqueuse désaérée qui contient les deux espèces O et R à la concentration de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ chacune. Calculer le potentiel thermodynamique standard du couple redox sachant que la tension d'équilibre d'une électrode de platine mesurée dans cette solution à 20 °C vaut 0,150 V/ENH et supposant les coefficients d'activité égaux.

On admet que le mécanisme de la réaction d'électrode est simple c'est-à-dire qu'il comporte une seule étape de transfert électronique interfacial $\text{R} \leftrightarrow \text{O} + 2 \text{ e}$. On utilise une électrode en platine de $0,2 \text{ cm}^2$ de surface et la solution précédente pour tracer le graphe $\log |I_f|$ vs. η (Fig. 1) en régime stationnaire. Le graphe est indépendant des conditions d'agitation de la solution. Quelles conclusions peut-on en déduire en ce qui concerne les concentrations interfaciales des espèces O et R ?

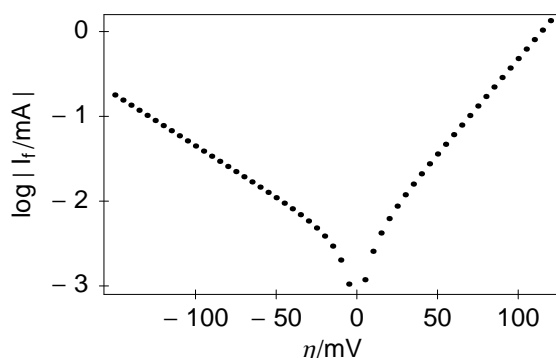


Figure 1 : Graphe $\log |I_f|$ vs. η pour l'électrode de Pt dans la solution considérée. Le graphe est corrigé du terme de chute ohmique dans l'électrolyte.

Calculer les valeurs du courant d'échange I_0 à l'équilibre, de la densité de ce courant i_0 , des facteurs de symétrie du transfert interfacial α_{O} et α_{R} , de la constante standard de vitesse du transfert électronique k° et celles des paramètres cinétiques k_{O} et k_{R} .

Exercice II.4 (Densité de courant d'échange, concentrations interfaciales)

On étudie un système électrochimique composé d'une EDT de carbone vitreux (électrode de travail) et d'une solution électrolytique contenant l'espèce Fe^{III} et l'espèce Fe^{II} dissoutes en faibles concentrations et un sel support en forte concentration. Le système fait partie d'une cellule électrochimique comportant en outre une électrode auxiliaire de Pt et une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule, on suppose que l'équilibre entre les espèces Fe^{III} et Fe^{II} est réalisé à la surface de l'électrode de travail. On étudie la cinétique de la réaction $\text{Fe}^{\text{III}} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ en polarisant anodiquement puis cathodiquement cette électrode. On néglige la chute ohmique dans la solution électrolytique. Soit $D_{\text{Fe}^{\text{II}}} = D_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

1. Pour la réaction considérée, on connaît $k^\circ = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$, $\text{Fe}^{\text{III}*} = \text{Fe}^{\text{II}*} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer la valeur de la densité du courant d'échange i_0 .

2. Calculer les concentrations volumiques interfaciales des espèces Fe^{II} et Fe^{III} pour les valeurs suivantes de la densité de courant : $2 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ puis $-2 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, une vitesse de rotation d'électrode de 2000 tr min^{-1} et une viscosité cinématique de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

3. Calculer les surtensions d'électrode relatives à la réaction redox $\text{Fe}^{\text{III}} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ pour les valeurs des paramètres et de la densité du courant indiquées précédemment.

Exercice II.5 (Réversibilité cinétique, système Nernstien)

Montrer que l'hypothèse d'un transfert électronique interfacial cinétiquement réversible pour la réaction $\text{O} + n e \leftrightarrow \text{R}$, conduit à une relation, de la forme de la relation de Nernst, entre les valeurs stationnaires de la tension d'électrode et des concentrations interfaciales des espèces redox, hors équilibre.