

Cours de chimie générale

Thème 5

Electrochimie

Module: 1441 Chimie & Matériaux

Support de cours de Pr. Oksana Banakh

Mise à jour 2025

Contenu du thème 5

1. Etat d'oxydation.....	3
2. Règles concernant les degrés d'oxydation.....	3
3. Réactions d'oxydoréduction.....	4
4. Réaction chimique et le courant électrique	6
5. Pile électrochimique.....	6
6. Pile électrochimique (de Daniell)	7
7. Potentiel standard d'électrode.....	7
8. Electrode standard à l'hydrogène	9
9. Mesure du potentiel d'une électrode en Zn.....	10
10. Mesure du potentiel d'une électrode en Cu	10
11. Force électromotrice (FEM) d'une pile.....	11
12. Accumulateurs et piles.....	14
13. Pile à combustible	14
14. Accumulateurs (batteries)	16
15. Batteries à lithium.....	16
17. Production de l'aluminium par électrolyse	18
18. Electrolyse de l'eau.	19
19. Electrolyse d'une solution aqueuse de sel (NaCl)	19
20. Applications d'électrolyse. Dépôt électrolytique	21
21. Applications d'électrolyse. Affinage de métaux	22
22. La loi de Faraday	22
23. Corrosion	26
24. Corrosion de métaux auto-passivés (Al, Cr, Ti).....	27
25. Corrosion de l'acier inox (Fe-Cr-Ni).....	27
26. Méthodes de protection contre corrosion	28
Corrosion : Questions d'auto-contrôle	31
Réponses aux exercices.....	32
Corrosion : Réponses aux questions d'auto-contrôle.	38

1. Etat d'oxydation

- **Etat d'oxydation (nombre ou degré d'oxydation)** est un nombre qui indique la charge partielle ou entière que possède un élément chimique dans un composé chimique (ionique ou covalent). Il montre quel nombre de charges aurait un atome dans un composé, si les électrons étaient complètement transférés
- Substances ioniques (nombre d'oxydation=charge entière) $\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$
- Substances covalentes (nombre d'oxydation=charge partielle), **l'état d'oxydation** est une approximation : $\text{H}^{+}\text{Cl}^{-}$, $\text{H}^{+}_2\text{O}^{-2}$, $\text{H}^{+}_2\text{S}^{+6}\text{O}^{-2}_4$

2. Règles concernant les degrés d'oxydation

1^{re} règle: Le degré d'oxydation d'un élément à l'état pur est toujours 0. Ceci est vrai pour toutes les structures atomiques ou moléculaires, qu'elles soient monoatomiques, diatomiques ou polyatomiques.

2^e règle: Le degré d'oxydation d'un ion monoatomique (Na^{+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^{-} ...) équivaut à sa charge. Certains atomes ont plusieurs degrés d'oxydation possibles. Par exemple, pour le fer, 2+ ou 3+ ; pour l'étain, 2+ ou 4+.

3^e règle: Dans la plupart des composés, le degré d'oxydation de chaque atome d'hydrogène égale 1+. Il y a quelques exceptions. Ainsi, dans des composés comme l'hydruure de lithium (LiH), l'hydrogène, étant l'atome le plus électronégatif, se retrouve avec un degré d'oxydation de 1-.

4^e règle: Le degré d'oxydation de l'atome d'oxygène dans la plupart des composés est 2- (H_2O). Toutefois, dans les peroxydes, on lui attribue un degré d'oxydation égal à 1- (Na_2O_2 , H_2O_2).

5^e règle: La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes d'une particule doit être égale à la charge apparente de cette particule.

6^e règle: Dans les composés, les éléments du groupe 1 (IA), du groupe 2 (IIA) et l'aluminium ont des degrés d'oxydation de 1+, 2+ et 3+ respectivement.

1. Exercice : Détermination du degré d'oxydation

Donnez le nombre d'oxydation des éléments dans les espèces suivantes :

H₂S H₂SO₄ S²⁻ HS⁻ SO₂ S₈ SO₃

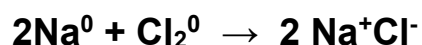
ClF IF₇ CH₄ C₂H₂ C₂H₄ K₂CrO₄

K₂Cr₂O₇ KMnO₄ NaHCO₃ Li Cl₂

NaIO₃ K₂O PF₆⁻ KAuCl₄

3. Réactions d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction (rédox)** est une réaction de transfert d'électrons dans laquelle des éléments changent leur état d'oxydation.



$\text{Na}^0 - 1\text{é} \rightarrow \text{Na}^{+1}$ la perte d'électrons: oxydation

$\text{Cl}_2^0 + 2\text{é} \rightarrow 2\text{Cl}^{-1}$ le gain d'électrons: réduction

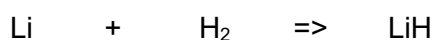
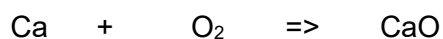
L'atome qui perd des électrons est un réducteur, il s'oxyde

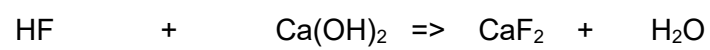
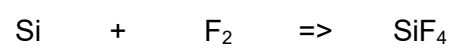
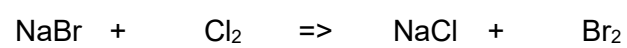
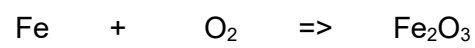
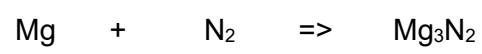
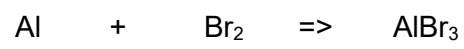
L'atome qui gagne des électrons est un oxydant, il se réduit

Une réaction d'oxydoréduction (rédox) est composée de deux demi-réactions : 1) l'oxydation d'un réducteur et 2) la réduction d'un oxydant, qui sont intimement liées.

2. Exercice : Réactions d'oxydoréduction

1. Décomposez chacune des réactions d'oxydoréduction suivantes en demi-réactions, déterminez l'oxydant et le réducteur et équilibrez la réaction bilan :





4. Réaction chimique et le courant électrique

Les réactions **redox** sont toujours liées au **courant électrique** puisqu'elles sont accompagnées du déplacement des électrons

Réaction rédox $\Leftrightarrow$ Déplacement d'électrons $\Leftrightarrow$ Courant électrique

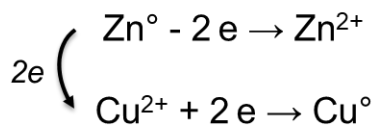
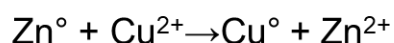
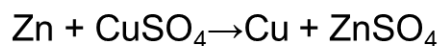
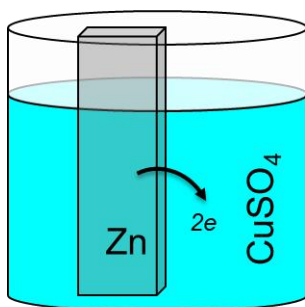
Dans la **pile électrochimique**, une réaction chimique (rédox) produit le courant électrique
A l'inverse, dans l'**électrolyse**, le courant électrique produit une réaction chimique

5. Pile électrochimique

Quand on plonge une lame en Zn métallique dans la solution du sel CuSO_4 , une réaction se produit (image ci-dessous). On observe un dépôt rouge-noirâtre (de cuivre métallique) sur la lame de Zn.

D'après la réaction chimique (ci-dessous), le Zn se dissout et se transforme en sel (ZnSO_4). Le cuivre en forme ionique (Cu^{2+}) contenu dans le CuSO_4 se transforme en Cu métallique.

Il s'agit d'une réaction redox dans laquelle l'oxydant (Cu^{2+}) et le réducteur (Zn) s'échangent des électrons. Il devrait y avoir de l'énergie électrique générée. **Comment capter cette énergie et en profiter pour faire un travail utile (par exemple, allumer une LED)?**



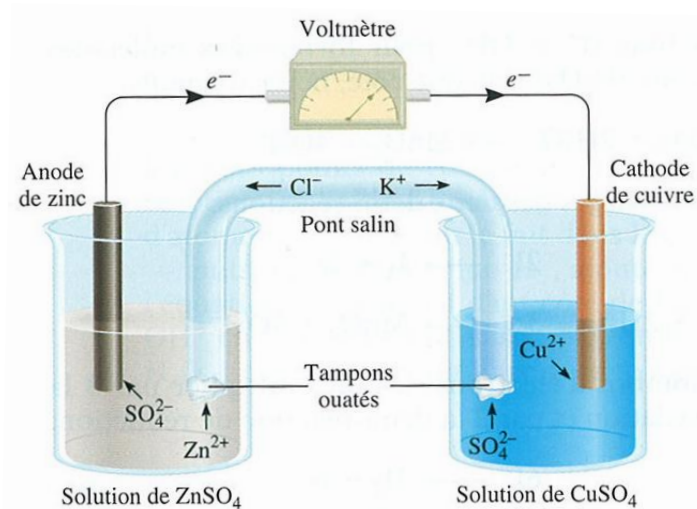
Si la demi-réaction d'oxydation se passe dans le même milieu que la demi-réaction de réduction, le courant (les électrons) passe du réducteur à l'oxydant directement. Aucune énergie chimique ne peut être convertie à l'énergie électrique, elle est perdue.

Pour la conversion de l'énergie, **il faut séparer physiquement** les deux demi-réactions.

C'est le principe de fabrication des piles électrochimiques.

6. Pile électrochimique (de Daniell)

Schéma de la pile: $\text{Zn(s)} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{KCl} // \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$



Anode: $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
Oxydation du réducteur

Cathode: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$
Réduction de l'oxydant

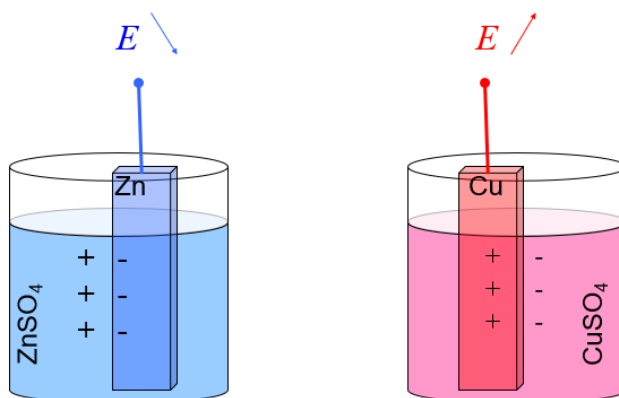
Réaction rédox globale : $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$

Observations physiques aux électrodes (à noter):

7. Potentiel standard d'électrode

Quand on plonge une tige en métal (Zn, Cu) dans la solution contenant les ions de ce même métal (Zn^{2+} , Cu^{2+}), une différence de potentiels s'installe à l'interface entre la tige et la solution. Dans le cas de Zn, la tige va diminuer son potentiel comparé au potentiel du métal avant qu'il était plongé dans la solution. Une partie de la solution en contact direct avec la tige en Zn va se charger plus positivement.

Au contraire, dans le cas de Cu, le métal va augmenter son potentiel comparé au métal vierge et la solution en contact avec la tige va se charger négativement. Il existe des métaux comme Zn (Mg, Li, Na) qui vont diminuer leur potentiel une fois plongé dans la solution contenant les mêmes ions métalliques. Et il existe des métaux comme Cu (Au, Ag) qui vont augmenter leur potentiel une fois plongé dans la solution contenant les mêmes ions métalliques. La situation dépend de la nature de chaque métal.



Dans les deux cas, une double couche électrique (solution – métal) va se créer. Une différence de potentiels s'installe. C'est le **potentiel standard d'une électrode**.

Le potentiel standard d'une électrode est le potentiel qui **aurait** un métal plongé dans la solution de son sel (dans les conditions standard (concentration de la solution = 1mol/l, à T=25°C), voir le tableau ci-dessous.

Est-ce que on peut mesurer le potentiel d'une électrode physiquement ? Non.

Pourtant, on connaît les potentiels de réduction des électrodes. Alors, comment obtenir ces valeurs de manière expérimentale ? On le verra dans les chapitres suivants.

Tableau des potentiels standard de réduction des électrodes

Potentiels standard négatifs

Réactions	E^0 volts
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,04
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,92
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	- 2,92
$\text{Ca}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0

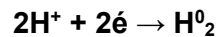
Potentiels standard positifs

Réactions	E^0 volts
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+ 0,15
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,22
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,54
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+ 0,79
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,06
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,50
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,65

8. Electrode standard à l'hydrogène

On utilise l'**électrode standard à l'hydrogène (ESH)** pour mesurer de manière expérimentale les potentiels des autres électrodes. Cette première électrode nous serve de **référence**.

Electrode standard à hydrogène (ESH):



Le potentiel standard de réduction de l'hydrogène

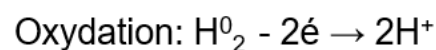
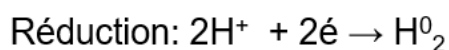
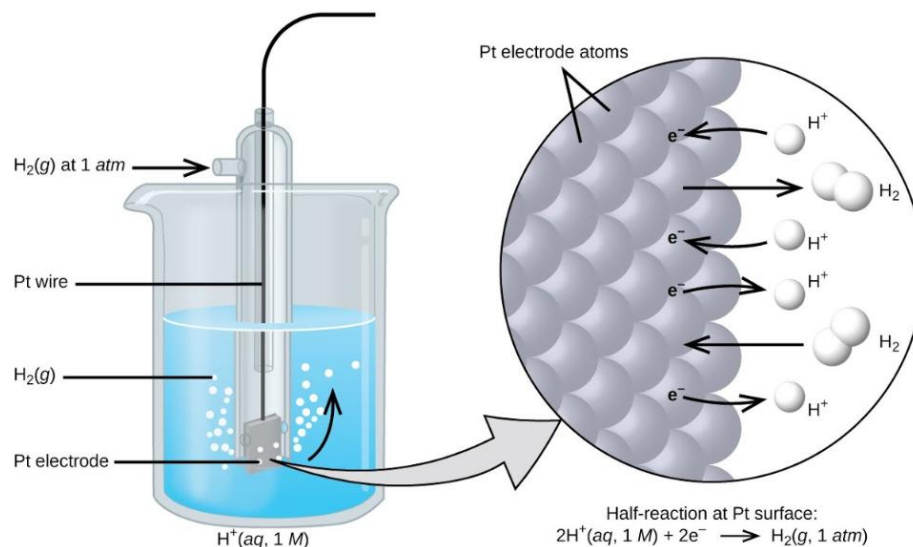
$$E^0 = 0 \text{ V}$$

L'**électrode standard à hydrogène (ESH)** est l'électrode de référence absolue par rapport à laquelle sont mesurés tous les **potentiels d'oxydoréduction**.

L'**électrode standard à hydrogène** est constituée d'une solution aqueuse de l'acide (HCl) contenant des ions H^+ dans laquelle l'on fait buller un flux d'hydrogène gazeux (H_2) en assurant un contact intime de la solution et du gaz avec un fil de platine (Pt) immergé.

Le rôle du fil de platine :

- Fournit une surface qui permet la dissociation de H_2
- C'est un conducteur électrique vers le circuit extérieur



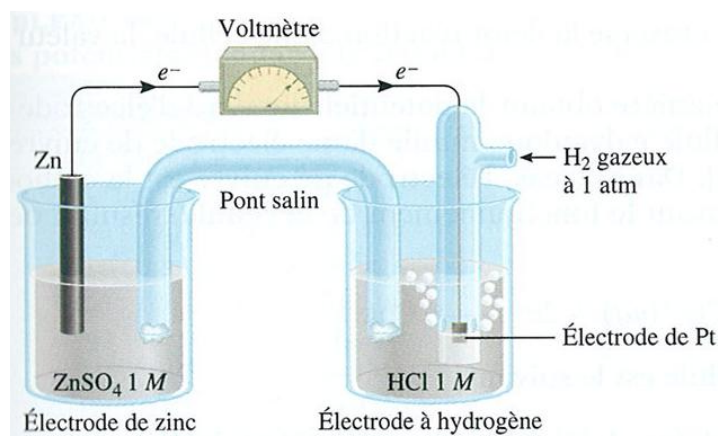
Le type de réaction se produisant sur l'ESH (soit la réduction, soit l'oxydation) dépend de la nature de l'électrode en contact avec l'ESH.

Examinons les deux situations suivantes.

9. Mesure du potentiel d'une électrode en Zn

En mettant une électrode en **Zn** en contact avec l'ESH, on observe que la tige en Zn se dissout. De l'autre côté, sur l'ESH, on voit l'apparition des bulles de gaz (H_2). Cela veut dire qu'il y a la réaction de la réduction sur cette dernière électrode et par conséquent, le zinc doit s'oxyder.

Grâce à un voltmètre mis en série, on mesure de manière expérimentale une tension de **0.76V**, **la tension de la pile**. En sachant que le potentiel standard de l'ESH est toujours 0V, on peut calculer le potentiel d'oxydation du Zn, qui est de **+0.76V**. Pour obtenir le potentiel de réduction du Zn (**- 0.76V**), ça suffit de changer le signe de la valeur du potentiel d'oxydation.



$$E^0 H^+/H_2 = 0 \text{ V}$$

Anode : $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{+2}$ <i>Oxydation du réducteur</i>	Cathode : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ <i>Réduction de l'oxydant</i>	$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ Réaction globale
---	---	--

$$E^0 \text{ pile} = E^0 \text{ ox} + E^0 \text{ réd}$$

$$E^0 \text{ pile} = E^0 Zn^0/Zn^{2+} + E^0 H^+/H_2 = E^0 Zn^0/Zn^{2+} + 0 = 0.76V$$

$$E^0 Zn^0/Zn^{2+} = +0.76V$$

Potentiel d'oxydation

ou

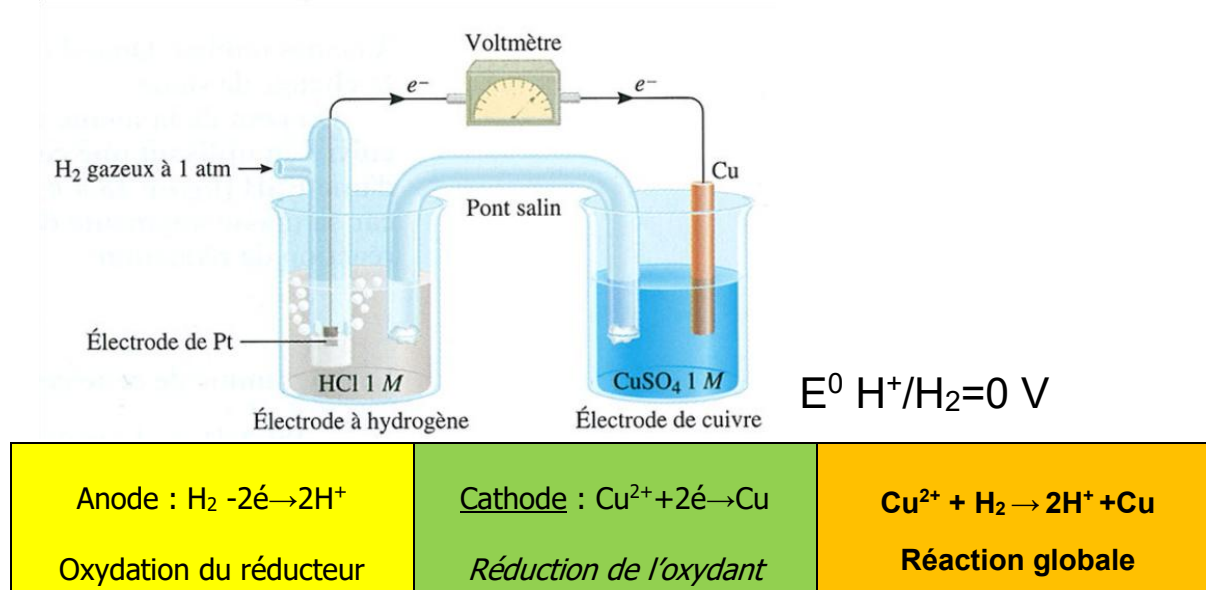
$$E^0 Zn^{2+}/Zn^0 = -0.76V$$

Potentiel de réduction

10. Mesure du potentiel d'une électrode en Cu

En mettant une électrode en **Cu** en contact avec l'ESH, on observe un dépôt noirâtre sur la tige en Cu. De l'autre côté, sur l'ESH, on ne voit pas l'apparition des bulles de gaz (H_2). Cela veut dire qu'il y a la réaction de l'oxydation sur cette dernière électrode et par conséquent, le cuivre ionique contenu dans la solution $CuSO_4$ doit réduire.

Grâce à un voltmètre mis en série, on mesure de manière expérimentale une tension de **0.34V**. En sachant que le potentiel standard de l'ESH est toujours 0V, on peut calculer le potentiel de réduction du Cu, **+0.34V**.



$$E^0 \text{ pile} = E^0 \text{ ox} + E^0 \text{ réd}$$

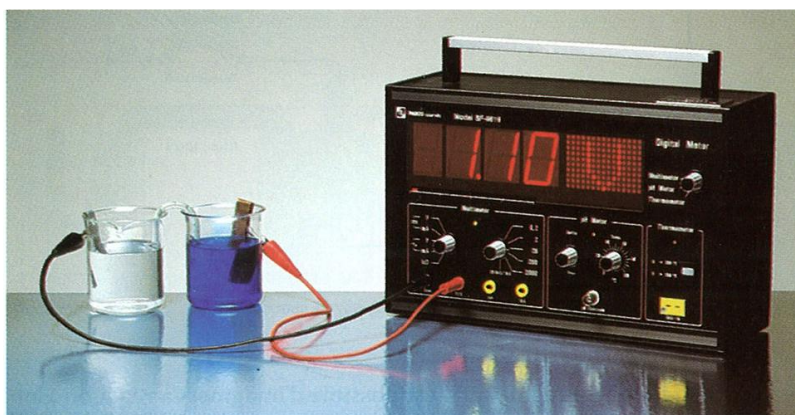
$$E^0 \text{ pile} = E^0 \text{ H}_2 / \text{H}^+ + E^0 \text{ Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0 + E^0 \text{ Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0.34\text{V}$$

$$E^0 \text{ Cu}^{2+} / \text{Cu} = +0.34\text{V}$$

Potentiel de réduction

11. Force électromotrice (FEM) d'une pile

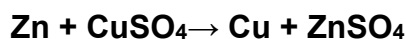
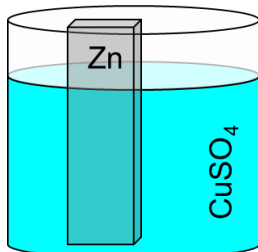
On peut mesurer la tension d'une pile grâce à un voltmètre. Dans le cas de la pile de Daniell, on mesure **1.1 V**. Cette tension s'appelle la **force électromotrice (FEM)**, c'est la différence des potentiels entre les deux électrodes (Zn et Cu).



On peut prédire la FEM de n'importe quelle pile en connaissant le potentiel standard d'oxydation ($E^0 \text{ ox}$) et le potentiel standard de réduction ($E^0 \text{ réd}$) de chaque électrode.

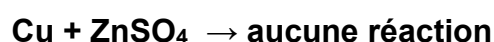
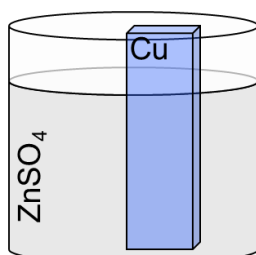
Une réaction redox est **spontanée** (va dans le sens indiqué sans application d'une énergie externe) quand la FEM > 0. Si la FEM < 0, la pile ne peut pas délivrer le courant. Il faudra donc intervertir l'anode et la cathode.

Considérons les deux réactions suivantes :



$$\text{FEM} = E^0_{\text{pile}} = 0.76 + 0.34 = +1.1 \text{ V}$$

FEM > 0V, cette réaction redox est spontanée, elle va dans le sens indiqué. **La pile fonctionne !**



$$\text{FEM} = E^0_{\text{pile}} = -0.76 - 0.34 = -1.1 \text{ V}$$

FEM < 0V, la réaction redox ne peut pas aller dans le sens indiqué. **La pile ne fonctionne pas !**

3. Exercice : Calcul FEM d'une pile

Composer une pile électrochimique entre les électrodes en Al et en Ag plongées dans les solutions aqueuses de leurs sels, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et AgNO_3 , respectivement.

Indiquer la cathode et l'anode. Montrer le sens de déplacement des électrons. Décrire les demi-réactions de réduction et d'oxydation.

Calculer la FEM de la pile.

Anode :

Oxydation du réducteur

Cathode :

Réduction de l'oxydant

Réaction globale:

FEM = E^0_{pile} =

4. Exercice : Pile électrochimique

Les objets en argent ternis contiennent une couche Ag_2S à la surface. On peut redonner son éclat original à un objet terni en le plaçant dans un récipient en aluminium contenant une solution neutre d'électrolyte (par ex. NaCl). Expliquez le principe électrochimique de ce procédé. Quelle est la réaction d'oxydation ? Le potentiel standard de réduction de la demi-cellule : $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{S}^{2-}$ est de -0.71 V .



Anode :

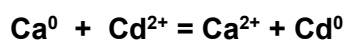
Cathode :

Réaction globale:

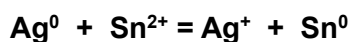
FEM =

5. Exercice : La spontanéité d'une réaction rédox

Calculez la FEM de la pile et déterminez si la réaction redox est spontanée dans le sens indiqué



FEM =



FEM =

12. Accumulateurs et piles

- Les accumulateurs (batteries) et les piles sont les cellules galvaniques pouvant délivrer de courant électrique continue à tension constante
- Un accumulateur peut être rechargé, une pile non
- Un accumulateur (batterie) est souvent constitué d'un assemblage de plusieurs cellules galvaniques raccordées en série

13. Pile à combustible



Lors de la combustion thermique (explosion), seul 40% d'énergie chimique est transformée en électricité. En récupérant l'énergie électrique de la réaction redox directement, on obtient 70% rendement.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique produisant une tension électrique grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple le **dihydrogène**) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'**oxygène** de l'air.

Si d'autres combinaisons sont possibles, la pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile dihydrogène-dioxygène ou dihydrogène-air, car la production de dihydrogène est maîtrisée (très majoritairement à partir d'hydrocarbures, mais aussi par électrolyse de l'eau. Le fonctionnement d'une pile dihydrogène-dioxygène est particulièrement propre puisqu'il ne produit que de l'eau. Mais jusqu'en 2010, la fabrication de ces piles était très coûteuse, notamment à cause de la quantité non négligeable de platine nécessaire et au coût des membranes échangeuses d'ions.

Le **principe** de la pile à combustible est inverse de celui d'une électrolyse d'eau. La réaction chimique produite par l'oxydation et la rencontre de gaz produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Le fonctionnement de la pile à combustible nécessite un approvisionnement en combustible, le plus utilisé étant l'hydrogène. Une cellule de pile à combustible produit une tension électrique d'environ **0,7 à 0,8 V**, selon la charge (densité de courant) et produit de la chaleur. Leur température de fonctionnement varie de 60 à 1 050 °C selon les modèles. L'eau est généralement évacuée sous forme de vapeur avec l'excédent de dioxygène.

Les types de piles à combustible les plus connus sont la pile à membrane échangeuse de protons et la pile à oxyde solide.

Une **pile à combustible à membrane échangeuse de protons** comporte :

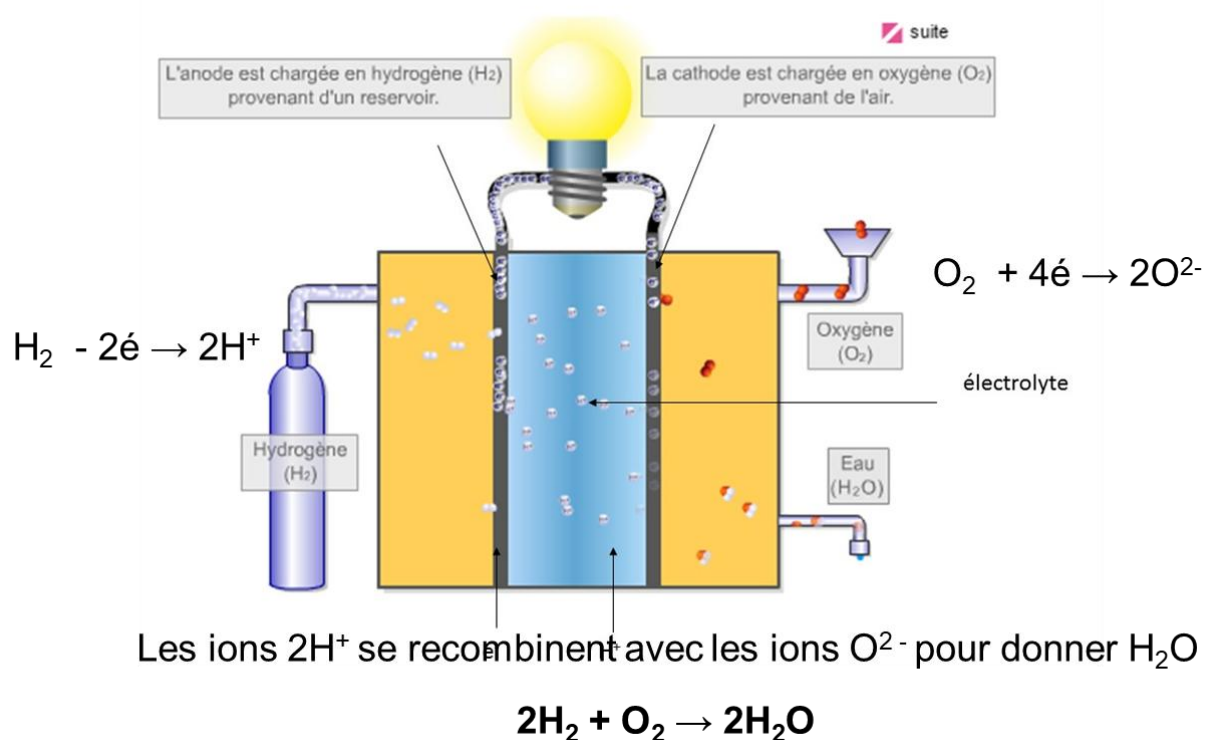
- deux plaques bipolaires : une pour distribuer l'hydrogène, une autre pour distribuer l'oxygène et évacuer l'eau ;

- deux électrodes : une anode et une cathode pour faire circuler le courant électrique (électrons) ;
- une membrane échangeuse de protons faisant fonction d'électrolyte : elle bloque le passage des électrons et laisse passer les ions H^+ ;
- des catalyseurs (platine) qui accélèrent les réactions entre les gaz.

L'hydrogène sous forme diatomique (dihydrogène H_2) entre par la plaque bipolaire à gauche sur la figure ci-dessous.

Arrivé à l'**anode**, il se dissocie en ions (H^+) et en électrons (e^-) selon l'équation d'oxydation $2 H_2 = 4 H^+ + 4 e^-$. Les ions traversent alors la membrane, mais les électrons, bloqués, sont contraints d'emprunter un circuit extérieur, ce qui va engendrer un courant électrique.

À la **cathode**, les ions hydrogène, les électrons et du dioxygène (pur ou provenant de l'air) se rencontrent pour former de l'eau selon la réaction de réduction: $4 H^+ + 4 e^- + O_2 = 2 H_2O$. L'eau et le dioxygène passent par la plaque bipolaire à droite. Cette réaction produit également de la chaleur pouvant être récupérée.

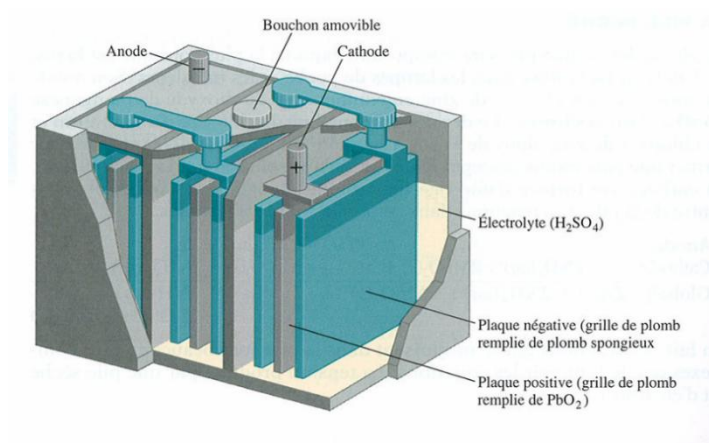


Caractéristiques :

- $E_{pile} = 0.83 + 0.40 = 1.23 \text{ V}$ (théorique, 0.8 V en pratique)
- Rendement 70%
- Ecologique et « user friendly » : pas de vibration, ni de bruit, ni de chaleur, ni de pollution thermique
- Les piles ne stockent pas d'énergie ☹

Applications: véhicules spatiaux; voitures

14. Accumulateurs (batteries)

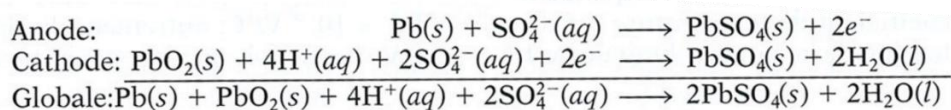


Caractéristiques :

- 6 cellules en série
- Tension 2 V par cellule, 12V au total
- Beaucoup de courant sur une courte période
- Rechargeable (électrolyse)

Applications:

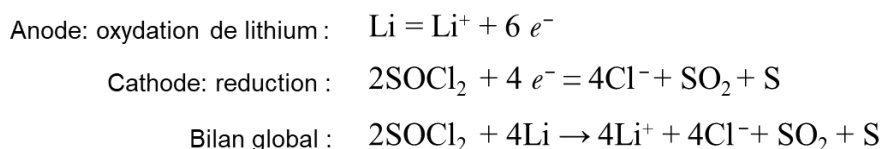
- moteurs de voiture



15. Batteries à lithium

Tension varie de 1,5 à 3,6 V en fonction de matériaux utilisés, notamment :

- 1) lithium (Li) - disulfure de fer (FeS_2)
- 2) lithium (Li) - oxydes de métaux (MnO_2 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , CoO_2 , $\text{CuO}\dots$)
- 3) Lithium (Li) - chlorure de thionyle (SOCl_2)

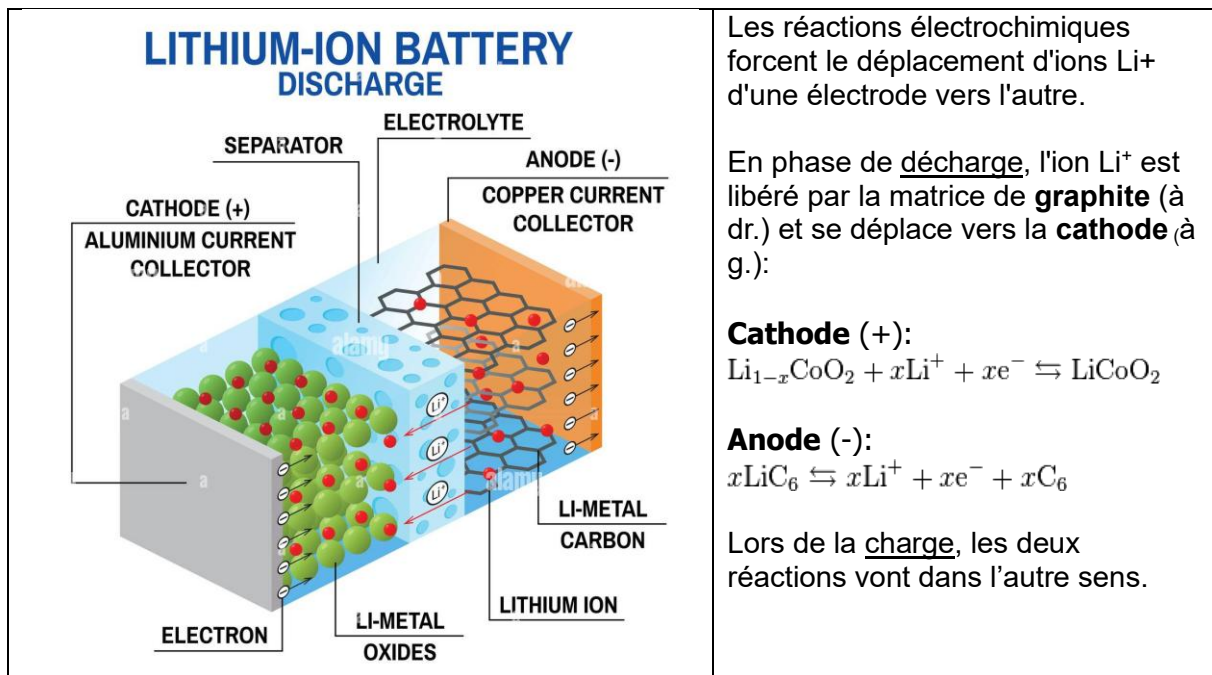


La pile s'arrête de fonctionner dès que Li ou SOCl_2 soit entièrement consommé.

Batterie au lithium-ion :

La **batterie lithium-ion** est basée sur l'**échange réversible** des ions Li^+ entre une cathode (+), le plus souvent en **oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2)** et une anode (-) en **graphite**.





Utilisation :

- Electronique portable, les systèmes de secours
- Aéronautique : les navires, les sondes spatiales Galileo
- Véhicules hybrides et électriques



La **tension** nominale est de 3,6 ou 3,7 V.

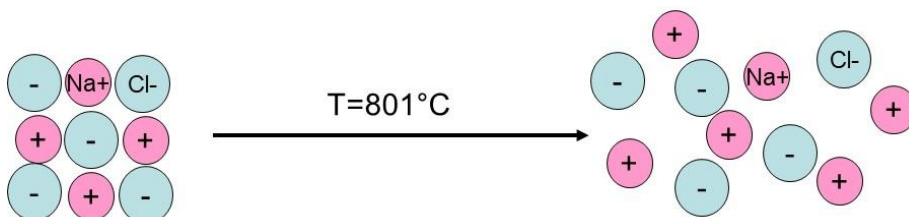
16. Electrolyse

L'électrolyse est un processus opposé des réactions rédox spontanées dans lequel on utilise l'énergie électrique pour provoquer une réaction chimique non-spontanée.

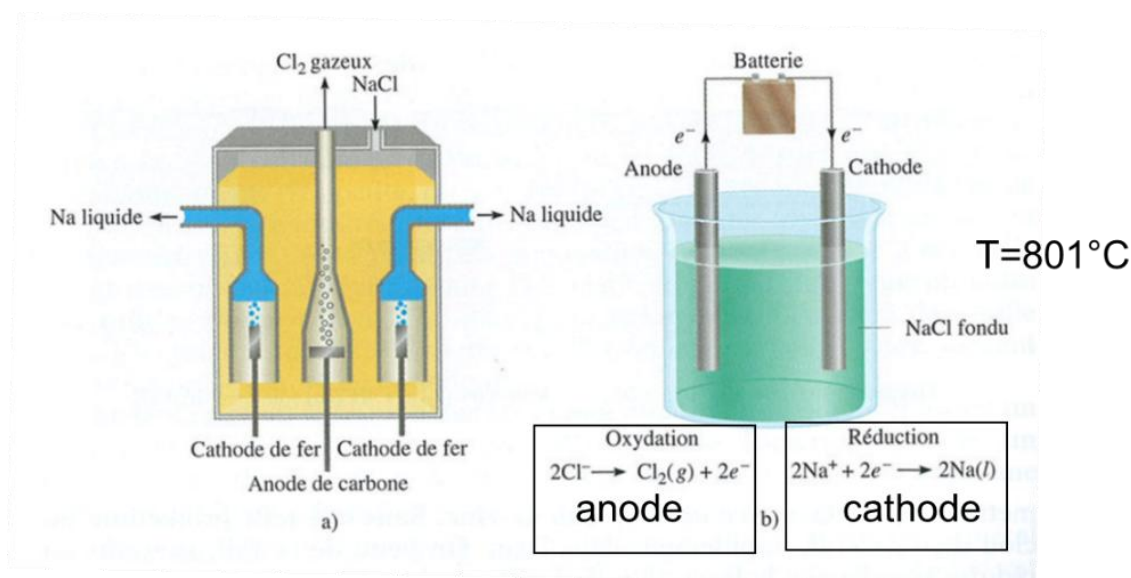
L'électrolyse est un type de processus au cours duquel un courant électrique traverse un liquide ou une solution contenant des ions, ce qui provoque la décomposition des substances dans ce liquide.

Electrolyse d'un sel fondu (NaCl)

D'abord, il faut faire fondre le sel à 800°C pour obtenir les ions Na^+ et Cl^- mobiles.

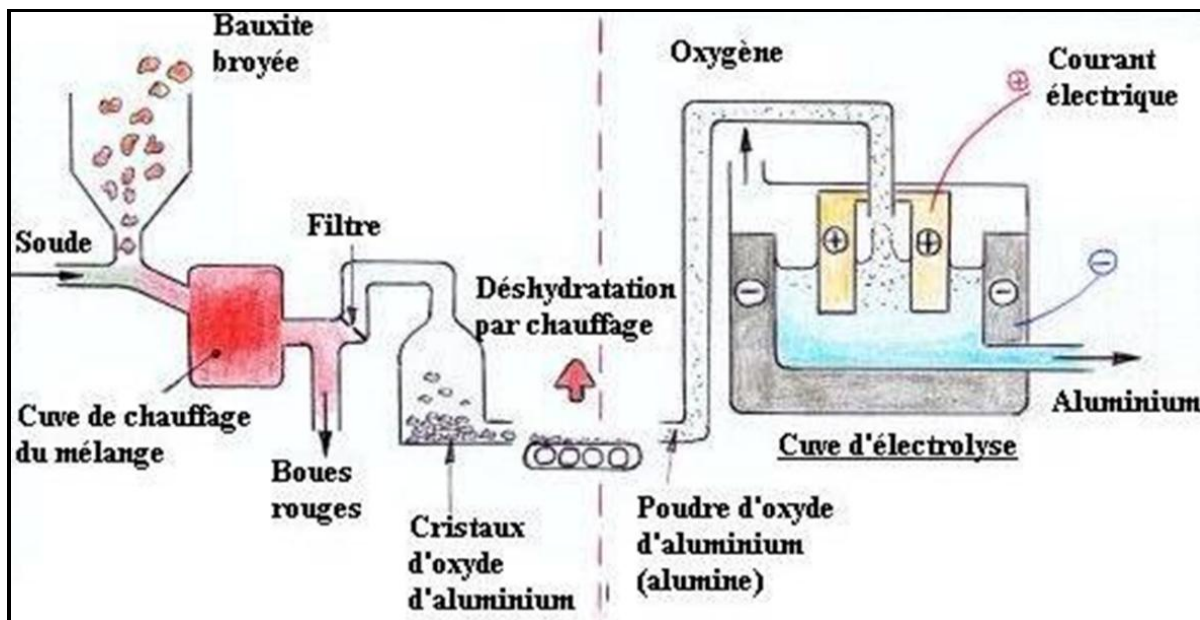


On amène le sel liquide dans l'électrolyseur et une réaction redox se produit grâce à l'application du courant électrique.



17. Production de l'aluminium par électrolyse

On produit l'aluminium par l'électrolyse à partir de ses sels ou ses oxydes (Al_2O_3) fondus. On utilise le minerai de **bauxite** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) qui est d'abord déshydraté, puis électrolysé.



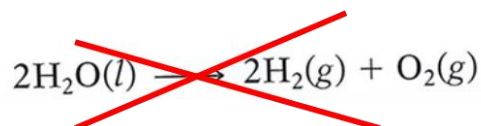
Cathode: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \Rightarrow \text{Al} \text{ (métal)}$

Anode: $2\text{O}^{2-} - 4 \text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 \text{ (gaz)}$

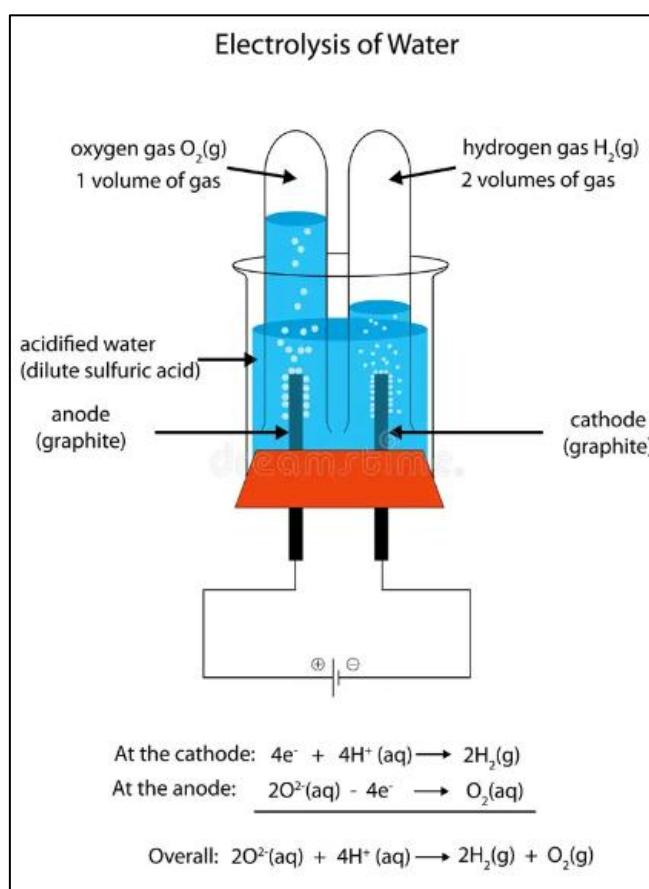
Bilan: $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Al} + \text{O}_2$

18. Electrolyse de l'eau.

Dans des conditions normales, l'eau ne se décompose pas spontanément en H_2 et O_2



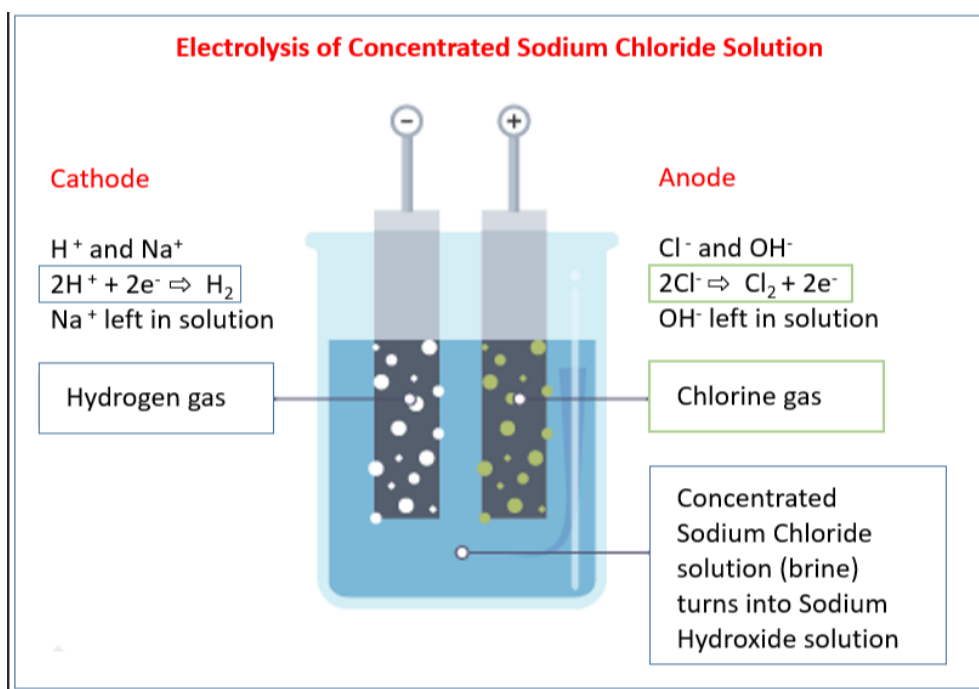
Pour effectuer la décomposition de l'eau, il faut appliquer le courant électrique aux électrodes. Grâce à l'électrolyse, on force une réaction d'oxydo-réduction produisant l'oxygène et l'hydrogène gazeux.



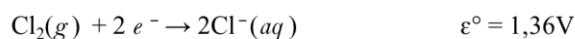
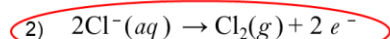
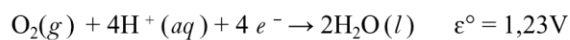
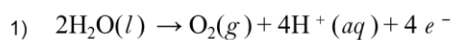
19. Electrolyse d'une solution aqueuse de sel (NaCl)

Quand le sel ($NaCl$) se dissout dans l'eau, les ions de chlore et de sodium (Cl^- et Na^+) chargés partent en solution. Lorsqu'on branche les deux pôles de la pile à deux électrodes plongées dans l'eau salée, les ions H^+ qui acceptent des électrons, vont s'accumuler sur une des électrodes, la cathode, liée au pôle négatif de la pile, et former de l'hydrogène H_2 . En même temps, les ions de chlore Cl^- qui s'accumulent sur l'autre électrode, l'anode, liée au pôle positif de la pile, cèdent leurs électrons et forment du chlore gazeux (Cl_2). Le circuit électrique est

ainsi fermé et le courant peut circuler. Les ions sodium (Na^+) et OH^- vont se concentrer et s'associer dans la solution qui, d'eau salée, se transformera petit à petit en solution de soude caustique (NaOH) diluée.



Anode: deux réactions compétitives d'oxydation peuvent avoir lieu



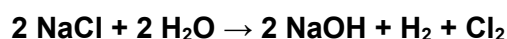
C'est la réaction d'oxydation des **ions de chlore** qui importe, malgré le fait que le potentiel d'oxydation est plus élevé pour cette électrode.

Cathode: deux réactions compétitives de réduction peuvent avoir lieu



C'est la réaction de **réduction** des ions de l'hydrogène (H^+) qui importe.

La **réaction globale d'électrolyse** est la suivante :



20. Applications d'électrolyse. Dépôt électrolytique

L'électrolyse est appliquée dans l'industrie de traitement de surface pour effectuer un dépôt électrolytique (galvanoplastie). Par exemple, en plongeant deux électrodes dans la solution CuSO_4 (électrolyte) et en appliquant le courant électrique, la solution CuSO_4 (électrolyte) sera électrolysée (décomposée). Comme résultat, on obtient un **dépôt de cuivre** sur la cathode. L'épaisseur de cette couche est, en général, entre 1 et plusieurs dizaines de micromètres.

La pièce à cuivre est toujours à la cathode (pole négative), Souvent, on utilise une plaque en cuivre comme l'anode (pole positive). Dans ce cas, les atomes de cuivre de l'anode vont se dissoudre et partir en solution, devenant les ions Cu^{2+} . Les électrons vont circuler de l'anode à la cathode. A la surface de cathode, les ions de Cu^{2+} dans la solution vont capter les électrons et devenir les atomes de cuivre. Ainsi, le dépôt se forme sur la surface de la cathode.

La cathode doit être choisi en matériau conducteur. **Comment effectuer un dépôt sur une plastique (matériau isolant), pour fabriquer par exemple les pistes des circuits imprimés ?**

A noter qu'il n'est pas indispensable d'utiliser une anode en cuivre. On peut utiliser une anode inerte, en Pt ou graphite. Cependant, il n'y a aucun intérêt pratique de le faire. Quand on utilise une anode en cuivre qui va se dissoudre, on va alimenter la solution de CuSO_4 en ions de Cu^{2+} qui vont se consommer progressivement en se convertissant en dépôt de cuivre sur la cathode. Si on n'utilise pas une anode en cuivre, la solution d'électrolyte va s'épuiser au cours de temps. L'utilisation de l'anode en cuivre, dite « sacrificielle », va permettre à renouveler notre électrolyte. Il va servir beaucoup plus longtemps.

Les réactions redox:

Cathode (-): $\text{Cu}^{2+} (\text{solution}) + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu} (\text{dépôt})$

Anode (+): $\text{Cu} (\text{anode}) - 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{solution})$

Bilan : $\text{Cu} (\text{anode}) + \text{Cu}^{2+} (\text{solution}) \Rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{solution}) + \text{Cu} (\text{dépôt})$

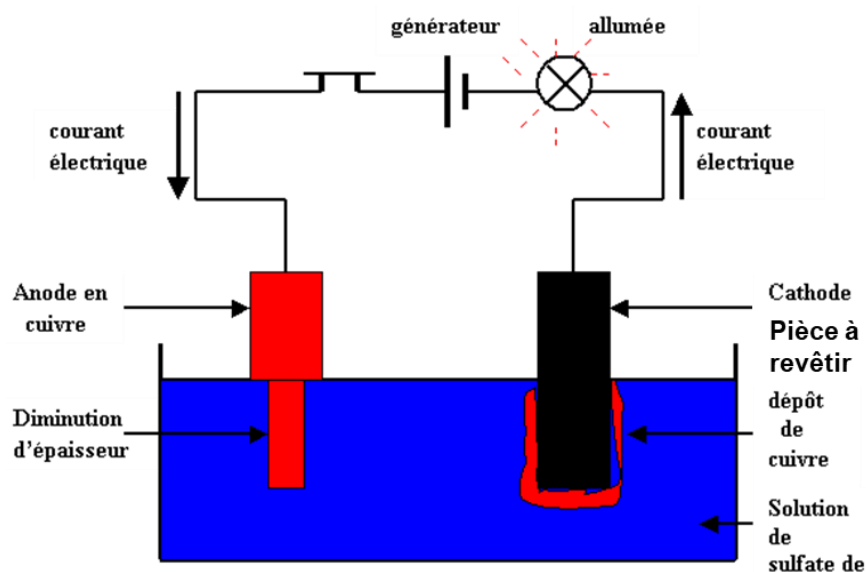


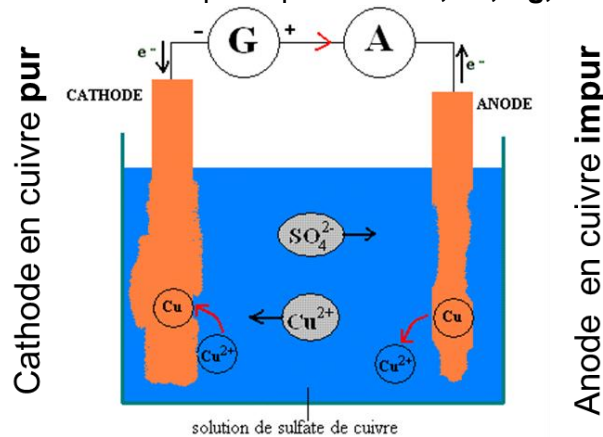
Schéma de l'électrolyse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre

21. Applications d'électrolyse. Affinage de métaux

Une autre application pratique de l'électrolyse, c'est l'affinage des métaux nobles.

Considérons l'exemple de l'affinage de cuivre.

Le minerai du cuivre contient beaucoup d'impuretés : **Zn, Fe, Ag, Au**.



Anode (+) : Cu (métal impur) - 2e⁻ ⇒ Cu²⁺ (solution)

Cathode (-) : Cu²⁺ (solution) + 2e⁻ ⇒ Cu (métal pur)

Bilan : Cu (anode) + Cu²⁺ (solution) ⇒ Cu²⁺ (solution) + Cu (dépôt)

Les ions de **cuivre** circulent via la solution d'électrolyte en CuSO₄ de l'anode (faite en cuivre contenant des impuretés), vers la cathode (faite en cuivre ultrapur). Lors de l'affinage, la cathode devient de plus en plus enrichie en cuivre pur.

Les impuretés de métaux moins nobles que Cu, tels que **Zn et Fe**, finissent dans la solution comme ions Zn²⁺, Fe²⁺.

Les impuretés de métaux nobles que Cu, tels que **Ag, Au**, tombent au fond de la cellule comme métaux purs. On peut les récupérer par la filtration.

22. La loi de Faraday

La masse de produit formé lors de l'électrolyse (ou de réactif consommé) à une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité transférée à l'électrode et à la masse molaire de la substance en question.

$$m = \left(\frac{It}{F} \right) \left(\frac{M}{z} \right)$$

$$F = N_A e = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

m – la masse de substance oxydée/réduite à l'électrode

I – le courant électrique

F – la constante de Faraday

M – la masse molaire de la substance
z – le nombre d'électrons transférés par ion
t – temps

Par exemple, pour le dépôt de cuivre, obtenu via la réaction :

Cathode (-) : $\text{Cu}^{2+} (\text{solution}) + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu} (\text{métal}), z = 2$

Pour les **produits gazeux** (O_2 , Cl_2 , H_2), on compte le nombre d'électrons (z) nécessaire pour obtenir une mole de gaz. Par exemple, pour oxygène gazeux (O_2) $Z=4$, pour hydrogène et chlore, $Z=2$.

6. Exercice : Electrolyse

Au cours d'une électrolyse mettant en jeu des ions Al^{3+} , on récupère 60.2 g de Al après le passage d'un courant de 0.352 A. Combien de minutes l'électrolyse a-t-elle duré ?

7. Exercice : Electrolyse

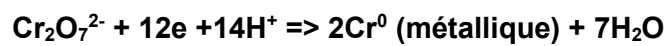
Le passage d'un courant de 0.75A dans la solution CuSO_4 durant 25 min résulte en un dépôt de 0.369 g de cuivre. A partir de ces données, calculez la masse molaire du cuivre.

8. Exercice : Electrolyse

Un courant électrique passe durant 3.75h dans deux cellules électrolytiques connectées en série. L'une des cellules contient une solution de AgNO_3 , l'autre une solution de CuCl_2 . Durant ce temps, 2 g d'argent se sont déposés dans la cellule 1. Combien de grammes de cuivre seront déposés dans la 2ème. Quel est le courant, en ampères ?

9. Exercice : Electrolyse

On plaque du chrome par électrolyse sur un pare-chocs d'automobile dont la surface est 0.25m^2 avec le courant de 25A . La masse volumique du chrome est 7.19g/cm^3 . Combien de temps (en heures) faut-il pour appliquer une couche de 10^{-2} mm en sachant que la réaction de l'électrolyse est



(pour rappel, **Z** est le nombre d'électrons transporté par **un** ion de chrome!)

10. Exercice : Electrolyse

Considérons une pile à combustible H_2/O_2 et les deux demi-réactions d'oxydoréduction :

Anode (oxydation): $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \Rightarrow 4H_2O$

Cathode (réduction) : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$

Pour un gaz (O_2 , H_2), le nombre d'électrons transportés est calculé pour une mole de ce gaz

- a) Quel volume de H_2 (gaz) stocké à $25^\circ C$ et à une pression de 155 atm serait nécessaire pour qu'un moteur utilisant un courant de 8.5A fonctionne pendant 3 heures ?

Pour information : la constante universelle des gaz parfait $R=0.0821 (L \times atm)/(mol \times K)$

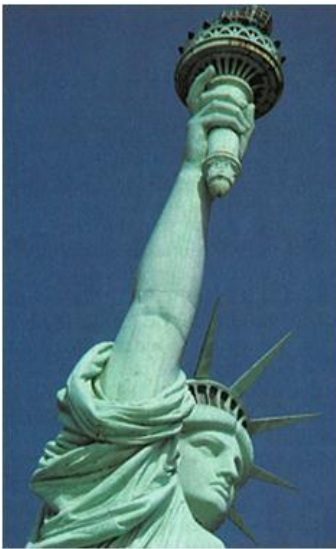
- b) Quel volume (en litres) d'air, à $25^\circ C$ et à 1 atm devrait passer dans la pile par minute pour que le moteur tourne ? Supposez que l'air contient 20 vol. % d' O_2 et que le O_2 est consommé par la pile.

23. Corrosion

La **corrosion** est la détérioration d'un matériau par réaction électrochimique avec un oxydant (l'oxygène et le cation H^+ en majorité).

La corrosion est un domaine vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères, verres) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, haute T).

La **corrosion des métaux** consiste essentiellement en leur oxydation, qui est un « retour à l'état naturel » et résulte à une dissolution du métal ou/et un dépôt.



Exemples :

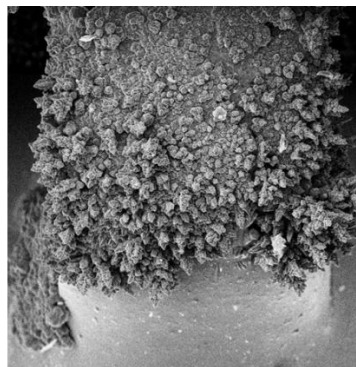
- la rouille du fer et de l'acier
- la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (les monuments en bronze, les pièces horlogères en laiton) ;
- le ternissement de l'argent (le dépôt noirâtre en Ag_2S sur les cadrans horlogers et dans les contacts électriques,

Les métaux nobles (**Pt**, Au, Pd, Os, Ir, Rh, Ru) ne corrodent pratiquement pas ou très peu

Exemple 1 : Corrosion de Fe

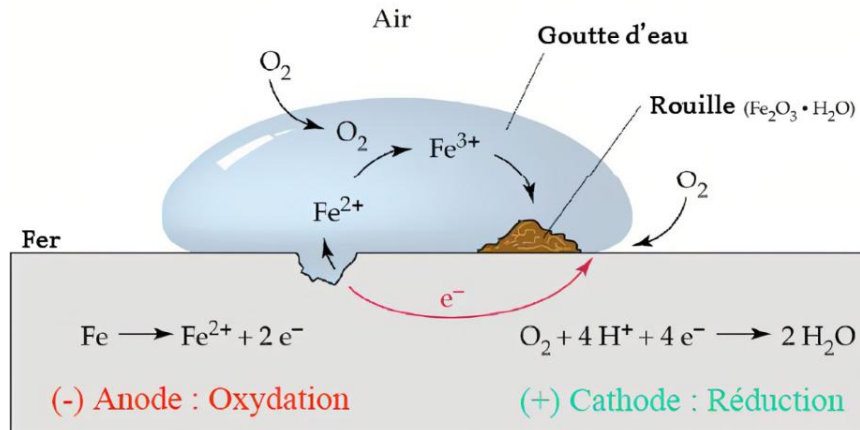
Le fer (et ses alliages) se corrode par la **dissolution en profondeur** et en créant un **dépôt de rouille**.

Le fer se rouille quand il est en contact avec l'air humide. La couche de rouille est **très poreuse et n'empêche pas la corrosion du fer en profondeur**. La corrosion s'arrête quand tout métal est consommé 😞



Mécanisme de corrosion :

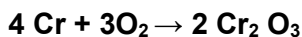
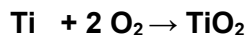
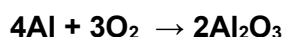
1. Une région de la surface de fer sert l'anode : $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
2. Les électrons libérés réduisent O_2 atmosphérique dans une autre région de la surface: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
3. Les ions Fe^{2+} réagissent avec O_2 et de l'eau pour former la rouille, oxyde de fer (III) hydraté : $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) + 8\text{H}^+$



24. Corrosion de métaux auto-passivés (Al, Cr, Ti)

Certains métaux se corrodent par **passivation**. C'est le cas de **Al, Cr, Ti**.

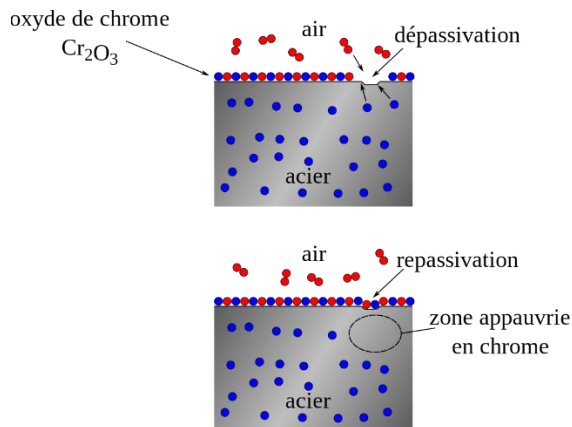
- Une très fine (20-30 nm) d'oxyde (Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3) se forme rapidement sur la surface du métal en contact avec de l'air. Cette fine couche oxydée est très dense; elle bloque la dissolution du métal et la pénétration d'oxygène en profondeur.
- Le métal est protégé (passivé) contre la corrosion en profondeur. La corrosion est donc très superficielle et ne se propage pas en profondeur



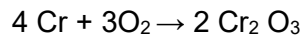
25. Corrosion de l'acier inox (Fe-Cr-Ni)

L'acier inoxydable (inox) contient minimum 12 mass. % Cr qui forme la couche de passivation (Cr_2O_3) à la surface de l'acier.

Cette couche d'oxyde est très fine (20-30 nm) et très dense ; elle bloque la dissolution du fer et la pénétration d'oxygène jusqu'au métal dessous



Couche protectrice de l'inox



26. Méthodes de protection contre corrosion

Il existe **plusieurs méthodes de traitement de surface** pour protéger les matériaux contre la corrosion.

1. Dépôts de revêtements

- 1.1. **Revêtements organiques:** peintures, laques (faible dureté, protection insuffisante)
- 1.2. **Revêtements électrochimiques par galvanoplastie (uniquement les dépôts des métaux)**

Dans le cas 1.2, deux méthodes de protection existent :

La protection cathodique: le métal à protéger fait office de **cathode**. Un autre métal, plus électro-actif, joue le rôle d'**anode sacrificielle**, il s'oxyde (p.ex. dépôt Zn sur Fe).

Dans ce cas, le dépôt de Zn ne devrait pas forcément être étanche. Il suffit que le métal se trouve en contact direct avec le Fe. Par contre, il faut veiller que le Zn ne se consume pas entièrement car une fois le Zn est consommé, le Fe commence à rouiller.

La protection anodique: le métal à protéger agit comme l'anode (p.ex. dépôt Sn sur Fe)

Zn^{2+}/Zn	$\varepsilon_0 = - 0.76 \text{ V}$
Fe^{2+}/Fe	$\varepsilon_0 = - 0.44 \text{ V}$
Sn^{2+}/Sn	$\varepsilon_0 = - 0.14 \text{ V}$

Exemples .



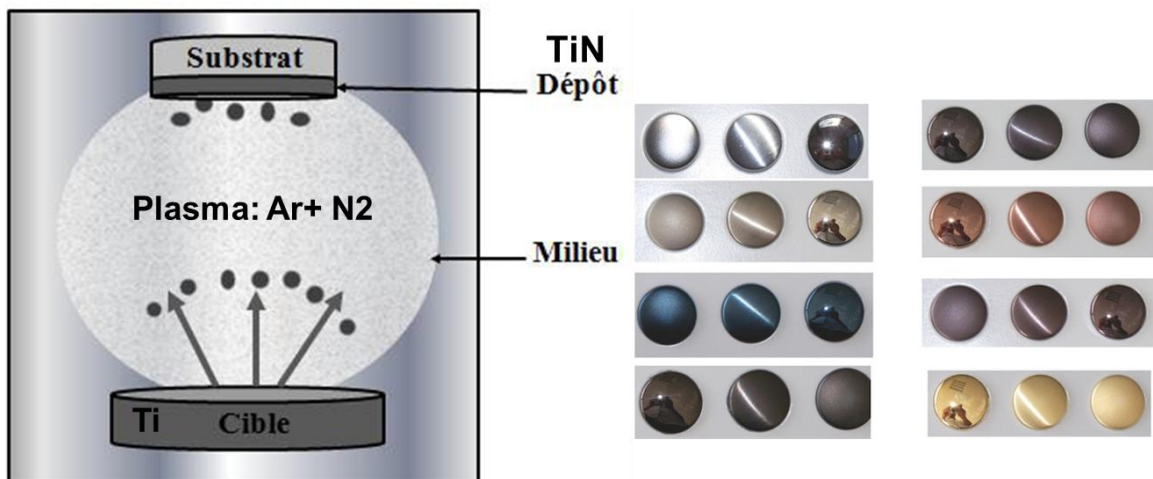
Protection cathodique d'une coque de bateau en fer par un bout de magnésium. Quand le magnésium se consomme entièrement, la protection n'existe plus,



Protection anodique : dépôt d'une couche de nickel ou chrome sur des alliages en Fe (aciers) et de cuivre (laiton) les protège contre la corrosion. Ce traitement se pratique souvent en horlogerie.

1.3. Dépôt par la voie physique sous vide: les meilleurs revêtements pour la protection contre la corrosion sont en matériaux céramiques, tels que les oxydes, nitrures, carbures (TiO_2 , ZrO_2 , TiN , CrN , TiC)

Schéma du dépôt physique sous vide, PVD (Physical Vapor Deposition)



Le dépôt PVD se pratique dans l'industrie mécanique, p.ex. des outils de coupe, des composants de l'automobile et aéronautique.

Il existe **d'autres méthodes de traitement de surface** pour protéger les matériaux contre la corrosion.

2. La passivation

La passivation est un traitement de conversion de surface métallique en une couche d'oxyde du même métal

La passivation peut se faire par **la voie chimique ou électrochimique**:

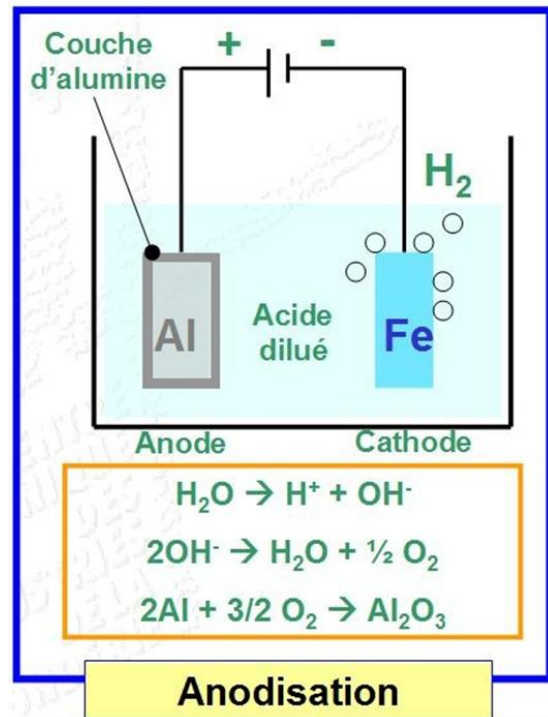
Voie chimique : une trempe du métal (**Fe**) dans une solution d'acide concentré (H_3PO_4) résulte en la formation d'un film mince dense d'oxyde métallique (**FeO**) par oxydation d'un métal (Fe). Ce film protège le métal contre la corrosion en profondeur

Voie électrochimique :

La conversion anodique (ou éloxage, ou anodisation) des certains métaux tels que Al, Ti, Mg

Le métal est mis à l'**anode (pôle positif)** et une contre électrode est utilisée (Fe, Pt).

L'**anode (Al)** se dissout et part en solution en forme de cations (Al^{3+}). La réduction de l'eau libère de l'oxygène gazeux (O_2). La réaction bilan donne de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à la surface de métal.

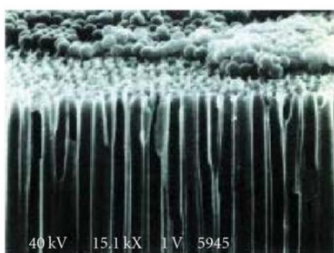


Anodisation d'aluminium (éloxage).

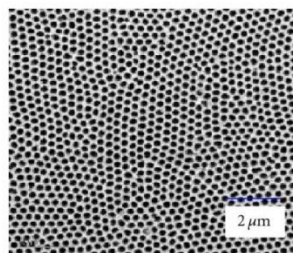
Exemple 1 : Anodisation d'aluminium

Caractéristiques de la couche d'aluminium anodisée :

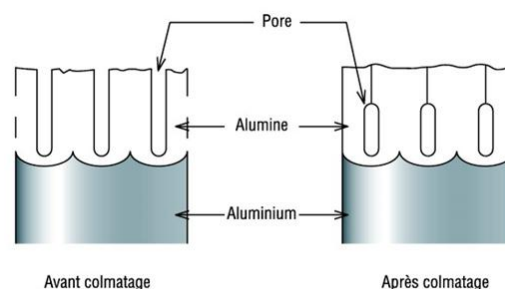
- Couche d' Al_2O_3 a une structure nanoporeuse
- Epaisseur de la couche 5-50 μm , diamètre des pores 50-100 nm
- 1/3 de couche d'alumine croit à l'intérieur, 2/3 à l'extérieur
- Dureté élevée (600 HV contre 200 HV pour Al)
- Excellente résistance contre usure et corrosion
- Les pores peuvent être remplis de pigments (décoration) et d'huiles (lubrification)
- Pour refermer les pores, on doit plonger la pièce après l'eloxage dans l'eau bouillante (cela s'appelle le colmatage)



épaisseur 5-25 μm



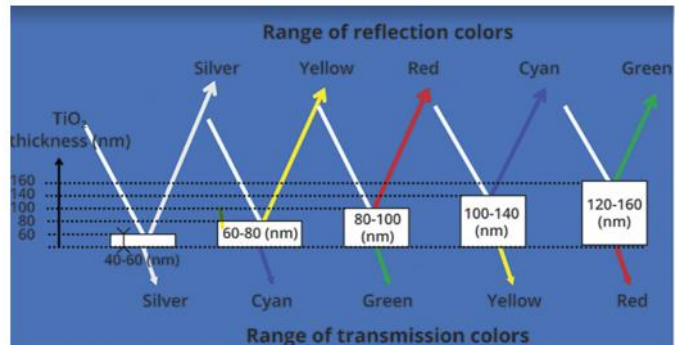
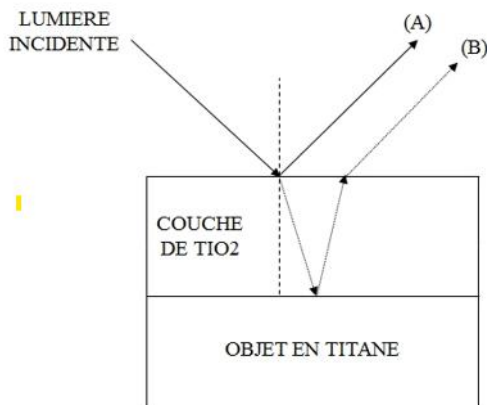
diam. 50-100 nm



Cette technique est beaucoup utilisée pour le traitement de surface des objets de grande consommation (porte-clé, poêles antiadhérentes).

Exemple 2 : Anodisation de titane

L'anodisation du **titane** résulte en une couche nanométrique (60-300 nm) et transparente de l'oxyde de titane (TiO_2). La couleur est créée par l'interférence de la lumière visible (double réflexion) et dépend uniquement de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui, elle, dépend de la tension appliquée.



Cette technique est beaucoup utilisée dans le médical pour le marquage des vis implantables (code couleur).

Corrosion : questions d'auto-contrôle

1. Indiquez les conditions pour une protection anodique et cathodique du fer:

	Anodique	Cathodique
Le fer est à l'anode ou à la cathode ?		
Quel est le métal de la contre-électrode ?		
Le dépôt de ce métal doit forcément être étanche ?		
Exemple d'application		

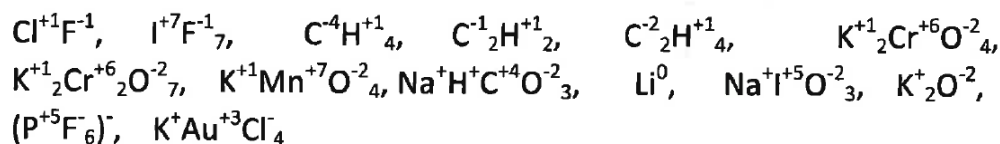
2. Classez les matériaux en 2 groupes, résistants et sensibles à la corrosion
 - Métaux nobles (Au, Rh, Pd)
 - Métaux auto-passivés : Ti, Al, Cr, acier inox (Fe-Cr-Ni)
 - Polymères
 - Céramiques : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiN, WC, TiN...
 - Métaux communs, p.ex. Zn, Mg, Fe, laiton, acier...
3. Quelle est la différence entre un dépôt et une passivation de surface?
4. A votre avis, quelle méthode de dépôt des revêtements **a)**, **b)** ou **c)** permet de déposer des revêtements de nature la plus variée (métaux, céramiques)?
5. Quelle est la différence entre la passivation chimique et électrochimique ?
6. Est-ce que l'auto-passivation est possible sur tous les métaux ?
7. Comparez les procédés d'anodisation de l'aluminium et du titane selon les critères suivants :

	Al	Ti
Epaisseur de la couche anodisée (ordre de grandeur)		
Morphologie et densité de la couche anodisée		
L'origine de couleur		
Exemple d'application		

Réponses aux exercices

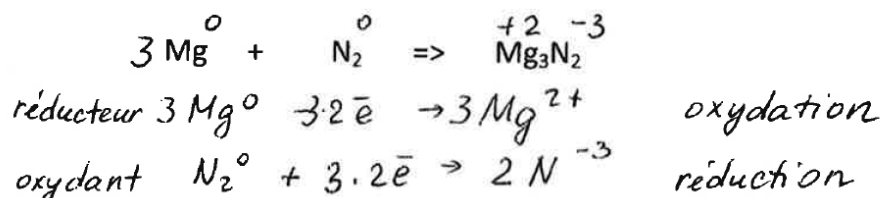
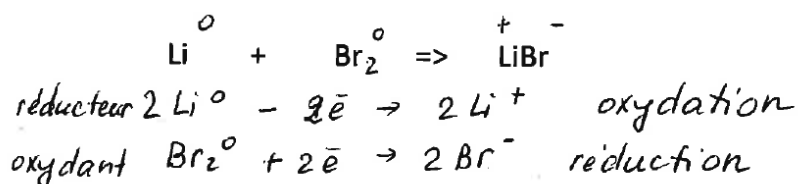
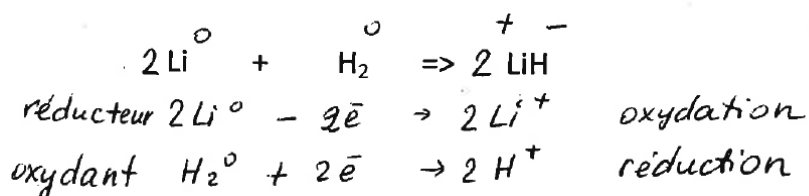
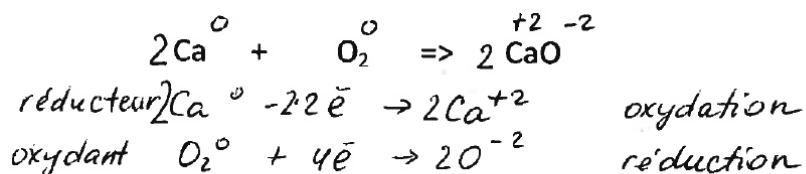
1. Exercice : Détermination du degré d'oxydation

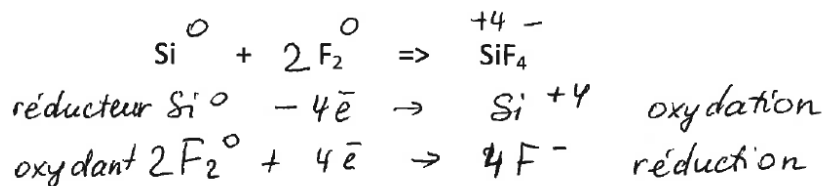
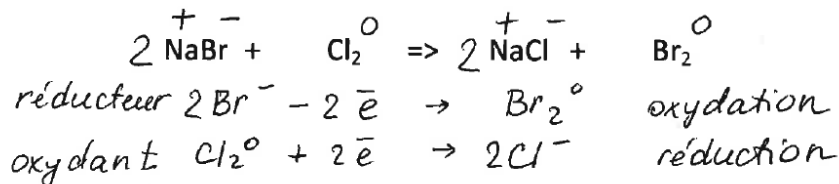
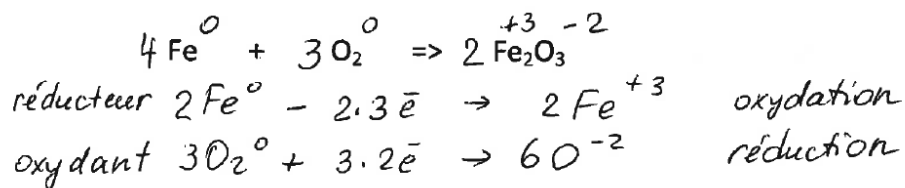
Donnez le nombre d'oxydation des éléments dans les espèces suivantes :



2. Exercice : Réactions d'oxyréduction

- Décomposez chacune des réactions d'oxydoréduction suivantes en demi-réactions, déterminez l'oxydant et le réducteur et équilibrez la réaction bilan :





3. Exercice : Calcul FEM d'une pile

Composer une pile électrochimique entre les électrodes en Al et en Ag plongées dans les solutions aqueuses de leurs sels, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et AgNO_3 , respectivement.

Indiquer la cathode et l'anode. Montrer le sens de déplacement des électrons. Décrire les demi-réactions de réduction et d'oxydation.

Calculer la FEM de la pile.

Anode : $\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}$
Oxydation du réducteur

Cathode : $3 \text{Ag}^{+} + 3 \cdot 1\bar{e} \rightarrow 3 \text{Ag}$
Réduction de l'oxydant

BILAN: $\text{Al} + 3 \text{Ag}^{+} \rightarrow 3 \text{Ag} + \text{Al}^{3+}$

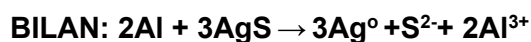
FEM = E^0 pile = $E^{\text{ox}} \text{Al} / \text{Al}^{3+} + E^{\text{red}} \text{Ag}^{+} / \text{Ag} = 1.66 + 0.80 = 2.46 \text{ V}$

4. Exercice : Pile électrochimique

Les objets en argent ternis contiennent une couche Ag_2S à la surface. On peut redonner son éclat original en le plaçant dans un récipient en aluminium contenant une solution neutre d'électrolyte (par ex. NaCl). Expliquez le principe électrochimique de ce procédé (procédé standard de réduction de la demi-cellule : $\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} \Rightarrow 2 \text{Ag}^0 + \text{S}^{2-}$ est de -0.71 V).

Anode : $\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}$
Aluminium se dissout
et part en solution

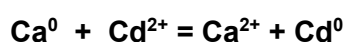
Cathode : $\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} \Rightarrow 2 \text{Ag}^0 + \text{S}^{2-}$ $E^{\text{red}} = -0.71 \text{ V}$
Réduction de Ag_2S
(la couche ternie de Ag_2S
se transforme en Ag métallique)



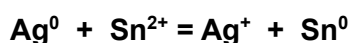
FEM = $E^{\text{ox}} \text{Al}/\text{Al}^{3+} + E^{\text{red}} \text{Ag}^+/\text{Ag} = 1.66 + (-0.71) = 0.95\text{V}$ (FEM>0, la réaction est spontanée)

5. Exercice : Spontanéité d'une réaction rédox

Calculez la FEM de la pile et déterminez si la réaction **redox** est spontanée dans le sens indiqué



FEM = $E^{\text{ox}} \text{Ca}/\text{Ca}^{2+} + E^{\text{red}} \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = 2.87 + (-0.40) = 2.47\text{V}$ (FEM>0, la réaction est spontanée)



FEM = $E^{\text{ox}} \text{Ag}/\text{Ag}^+ + E^{\text{red}} \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0.80 + (-0.14) = -0.94\text{V}$ (FEM<0,

la réaction n'est pas spontanée, c.-à.-d. la pile ne fonctionnera pas (il faut inverser les électrodes)!!



6. Exercice : Electrolyse

Au cours d'une électrolyse mettant en jeu des ions Al^{3+} , on récupère 60.2 g de Al après le passage d'un courant de 0.352 A. Combien de minutes l'électrolyse a-t-elle duré ?

(C) : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$ (dépôt Al), ne

$$m_{\text{Al}} = \frac{I \cdot t}{3} \cdot \frac{M_{\text{Al}}}{F} \Rightarrow t = \frac{m_{\text{Al}} \cdot F}{M_{\text{Al}} \cdot I}$$

$$t = \frac{60,2 \cdot 96500 \cdot 3}{27 \cdot 0,352} = 1'833'743 \text{ s soit}$$

soit 30'562 min

7. Exercice : Electrolyse

Le passage d'un courant de 0.75A dans la solution CuSO_4 durant 25 min résulte en un dépôt de 0.369 g de cuivre. A partir de ces données, calculez la masse molaire du cuivre.

$$m_{Cu} = \frac{I \cdot t}{n} \cdot \frac{M_{Cu}}{F} \Rightarrow M_{Cu} = \frac{m \cdot n \cdot F}{I \cdot t}$$

$$M_{Cu} = \frac{0,369 \cdot 2 \cdot 96500}{0,75 \cdot 25 \cdot 60} = \underline{\underline{63,3 \text{ g/mol}}}$$

8. Exercice : Electrolyse

Un courant électrique passe durant 3.75h dans deux cellules électrolytiques connectées en série. L'une des cellules contient une solution de AgNO_3 , l'autre une solution de CuCl_2 . Durant ce temps, 2 g d'argent se sont déposés dans la cellule 1. Combien de grammes de cuivre seront déposés dans la 2ème. Quel est le courant, en ampères ?

Cellule 1 : $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$ (dépôt Ag) cathode 1

$$m_{Ag} = \frac{I \cdot t}{1} \cdot \frac{M_{Ag}}{F} \Rightarrow I = \frac{m_{Ag} \cdot F}{M_{Ag} \cdot t}$$

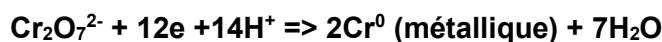
$$I = \frac{2 \cdot 96500}{108 \cdot 3,75 \cdot 3600} = 0,132 \text{ A}$$

Cellule 2 : $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ (dépôt Cu) cathode 2

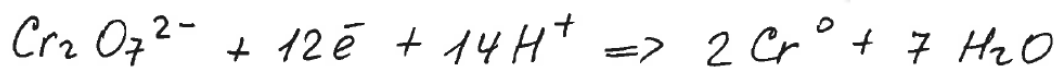
$$m_{Cu} = \frac{I \cdot t}{2} \cdot \frac{M_{Cu}}{F} = \frac{0,132 \cdot 3,75 \cdot 3600 \cdot 64}{2 \cdot 96500} = 0,59 \text{ g}$$

9. Exercice : Electrolyse

On plaque du chrome par électrolyse sur un pare-chocs d'automobile dont la surface est $0,25\text{m}^2$ avec le courant de 25A. La masse volumique du chrome est $7,19\text{g/cm}^3$. Combien de temps (en heures) faut-il pour appliquer une couche de 10^{-2} mm en sachant que la réaction de l'électrolyse est



(pour rappel, Z est le nombre d'électrons transporté par un ion de chrome!)



1 ion de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ transporte $12\bar{e}$ soit

$6\bar{e}$ pour obtenir 1 atome Cr^0

Calcul de masse de chrome avec ρ , S et épaisseur de couche (e): $m = \rho \cdot V$

$$e = \frac{V}{S}, \text{ donc } m = \rho \cdot S \cdot e = 7,19 \cdot 0,25 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = \underline{\underline{18g}}$$

$$m_{Cr} = \frac{I \cdot t}{6} \cdot \frac{M_{Cr}}{F} \Rightarrow t = \frac{m_{Cr} \cdot F \cdot 6}{M_{Cr} \cdot I} = 8005s$$

$$t = \frac{8005}{3600} = \underline{\underline{2,22 \text{ heures}}}$$

10. Exercice : Electrolyse

Considérons une pile à combustible H_2/O_2 et les deux demi-réactions d'oxydoréduction :

Anode (oxydation): $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \Rightarrow 4H_2O$

Cathode (réduction) : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$

Pour un gaz (O_2 , H_2), le nombre d'électrons transportés est calculé pour une mole de ce gaz

- a) Quel volume de H_2 (gaz) stocké à $25^\circ C$ et à une pression de 155 atm serait nécessaire pour qu'un moteur utilisant un courant de 8.5A fonctionne pendant 3 heures ?

Pour information : la constante universelle des gaz parfait $R=0.0821 (L \cdot atm)/(mol \cdot K)$

b) Quel volume (en litres) d'air, à $25^\circ C$ et à 1 atm devrait passer dans la pile par minute pour que le moteur tourne ? Supposez que l'air contient 20 vol. % d' O_2 et que le O_2 est consommé par la pile.

La loi des gaz parfaits : $PV = n \cdot R \cdot T$, $n = \text{nb. moles}$
 La loi de Faraday : $m = \frac{I \cdot t}{n_e} \cdot \frac{M}{F} \Rightarrow$

$$\Rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{n_e \cdot F} \text{ puis } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$n_e = \text{nb. électrons transportés par un ion}$

$$a) \quad n_e = 2 \quad (\text{parce que } 1 \text{ H}_2 \text{ transporte } 2 e^-)$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{8,5 \cdot 3 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 0,476 \text{ mol}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,476 \cdot 0,0821 \cdot 298}{155} = \underline{\underline{0,075 \text{ litres}}}$$

$$b) \quad n_{\text{O}_2} = \frac{8,5 \cdot 1 \cdot 60}{4 \cdot 96500} = 0,0013 \text{ mol} \quad ; \quad n_e = 4 \quad (\text{puisque } 1 \text{ O}_2 \text{ transporte } 4e^-)$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{0,0013 \cdot 0,0821 \cdot 298}{1} = \underline{\underline{0,032 \text{ litres}}}$$

Comme dans l'air il y a 20 vol. % O_2 , le volume d'air $V_{\text{air}} = 0,032 \cdot 100 : 20 = \underline{\underline{0,16 \text{ litres}}}$

Corrosion : Réponses aux questions d'auto-contrôle.

1. Indiquez les conditions pour une protection anodique et cathodique

Protection anodique: Le métal à protéger (p.ex. Fe) joue le rôle de l'anode, son potentiel de réduction est plus bas. Un autre métal (en revêtement) dont le potentiel de réduction est plus haut (p.ex. Ni), joue le rôle de la cathode. Pour que la protection soit efficace, le revêtement doit être étanche, sinon le métal à protéger se corrode.

Protection cathodique: Le métal à protéger (p.ex. Fe) joue le rôle de la cathode, son potentiel de réduction est plus haut. Un autre métal (en revêtement) dont le potentiel de réduction est plus bas (p.ex. Zn), joue le rôle de l'anode. Pour que la protection soit efficace, le revêtement ne doit pas forcément être étanche, il peut être poreux. On peut également accrocher un morceau de Zn au Fe sans appliquer un revêtement.

2. Classez les matériaux en résistants et sensibles à la corrosion

- Métaux nobles (Au, Rh, Pd) **résistants**
- Métaux autopassivants: Ti, Al, Cr, acier inox **résistants**
- Polymères **résistants**
- Céramiques: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiN, WC, TiN... **résistants**
- Métaux communs, p.ex. Zn, Mg, Fe, laiton, acier... **sensibles**

3. Quelle est la différence entre le dépôt et la passivation ?

Le dépôt est un rajout de la matière, la passivation (conversion) est une transformation de la matière à la surface.

4. A votre avis, quelle méthode de dépôt des revêtements a), b) ou c) permet de déposer des revêtements de nature la plus variée (métaux, céramiques, polymères)?

Le dépôt sous vide (PVD) permet de déposer les métaux, les céramiques et même certains polymères.

5. Quelle est la différence entre la passivation chimique et électrochimique ?

La passivation chimique se déroule sans apport du courant, la passivation électrochimique - avec.

6. Est-ce que l'autopassivation est possible sur tout type de métaux ?

Non, seulement les métaux tels que Ti, Al, Cr.

8. Comparez les procédés d'anodisation de l'aluminium et du titane selon les critères suivants :

	Al	Ti
Epaisseur de la couche anodisée (ordre de grandeur)	5-25 microns	50-300 nm
Morphologie et densité de la couche anodisée	Nanoporeuse	Dense
L'origine de couleur	Pigments	Interférentielle
Exemple d'application	Porte-clé, pièces d'usage quotidien	Vis médicales