

Courbes intensité potentiel

c)	Analyse des courbes intensité-potentiel	15
----	---	----

Table des matières

I. Vitesse de réaction sur une électrode	2
1) Convention d'orientation	2
2) Vitesse de réaction à l'électrode	2
3) Relation avec l'intensité électrique	3
4) Facteurs cinétiques	3
5) Montage à trois électrodes	3
II. Allure générale des courbes intensité - potentiel	5
1) Présence des deux espèces Ox et Réd du couple	5
2) Cas où l'une des deux espèces (Ox ou Réd) est initialement absente	7
a) Absence initiale de Ox	7
b) Absence initiale de Réd	8
3) Présence d'un palier de diffusion	8
4) Additivité des courbes intensité - potentiel	9
5) Le mur du solvant	10
6) Cas d'un métal passivable	11
III. Application aux piles et électrolyseurs	12
1) Cellules avec jonction	12
a) Description	12
b) Conventions d'orientation	12
c) Analyse des courbes intensité - potentiel	14
d) Influence de la résistance interne de la cellule .	14
2) Cas d'une cellule d'électrolyse : cellule sans jonction .	14
a) Description	14
b) Caractéristique intensité -tension de la cellule .	15

I. Vitesse de réaction sur une électrode

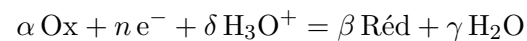
1) Convention d'orientation

On considère une *électrode*, c'est à dire une tige métallique plongeant dans une solution aqueuse contenant un couple Ox/Réd.

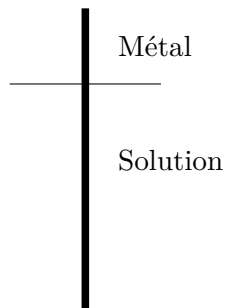
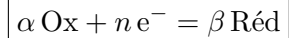
Remarque :

Ox ou Réd peut être le métal lui-même, par exemple avec le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$.

Ox et Réd sont liés par une demi-équation électronique dont la forme la plus générale est :

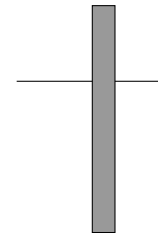


qu'on va noter plus simplement :

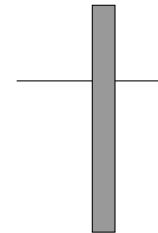


Deux cas se présentent :

1^{er} cas : $i > 0$:



2^{ème} cas : $i < 0$:



2) Vitesse de réaction à l'électrode

Soit $\xi = \xi(t)$ l'avancement à l'instant t associé à la demi-équation électronique :

	αOx	$+ n e^-$	$=$	$\beta \text{Réd}$
$t = 0$	$n_{\text{Ox}}(0)$			$n_{\text{Réd}}(0)$
$t > 0$	$n_{\text{Ox}}(0) - \alpha \xi$			$n_{\text{Réd}}(0) + \beta \xi$

On a donc :

- $\xi > 0$ et ξ *croissant* dans le cas d'une réduction (cathode) ;

- $\xi < 0$ et ξ *décroissant* dans le cas d'une oxydation (anode).

Définition. *Vitesse de réaction à l'électrode*

On appelle *vitesse de réaction à l'électrode* la grandeur :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{en mol.s}^{-1})$$

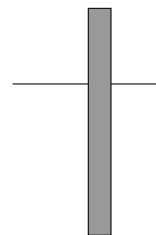
$v > 0$ si l'électrode fonctionne en cathode (réduction) et $v < 0$ si l'électrode fonctionne en anode (oxydation).

Remarque :

v est une vitesse **extensive**. Contrairement à la définition utilisée en cinétique chimique homogène, on ne divise pas par le volume V de la solution !

3) Relation avec l'intensité électrique

Entre les instants t et $t + dt$ le nombre de moles de Réd varie de $dn_{\text{Réd}} = \beta d\xi$, ce qui se traduit par le transfert de $n d\xi$ moles d'électrons.



4) Facteurs cinétiques

La vitesse v de réaction à l'électrode dépend de plusieurs facteurs, appelés *facteurs cinétiques*, qui sont :

- le potentiel électrique V_m du métal de l'électrode ;
- les concentrations des ions dans la solution ;
- la température T ;
- la surface S séparant le métal de la solution. Plus S est grande, plus le passage des charges est important.

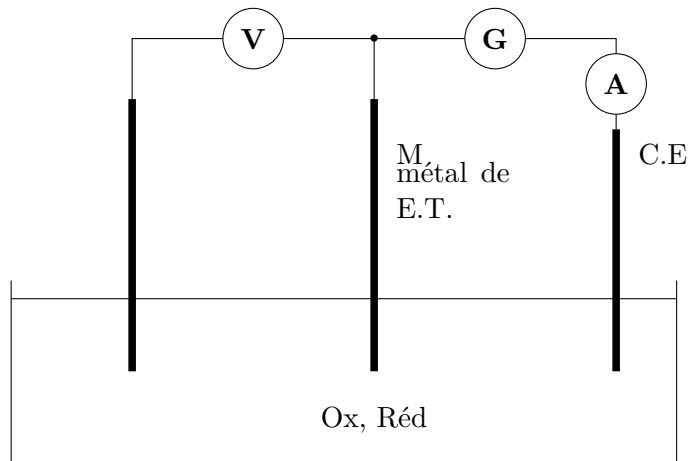
Dans la suite on étudie les caractéristique (i, V_m) , appelées **courbes intensité-potentiel**, en gardant constants les autres facteurs cinétiques (T , S , concentrations des ions).

Remarque :

Si $i \neq 0$ les quantités de matière des ions vont varier et leurs concentrations ne peuvent donc pas rester constantes. On suppose donc que la durée de l'expérience (passage du courant) *reste suffisamment petite* pour pouvoir négliger les variations des concentrations ioniques.

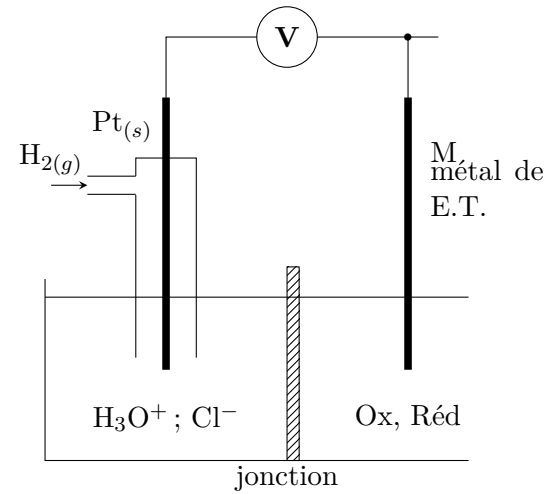
5) Montage à trois électrodes

Pour étudier la caractéristique (i, V_m) d'une électrode, on utilise le *montage à trois électrodes*.

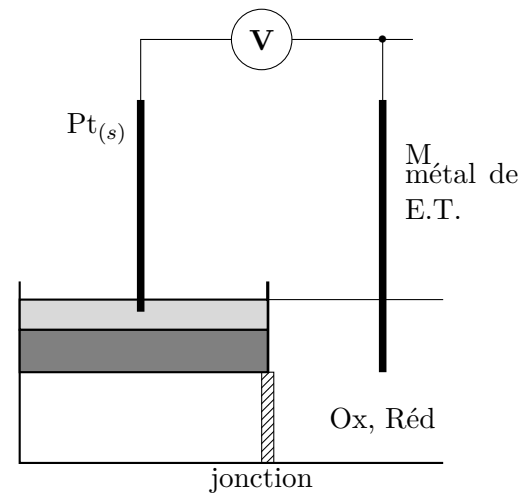


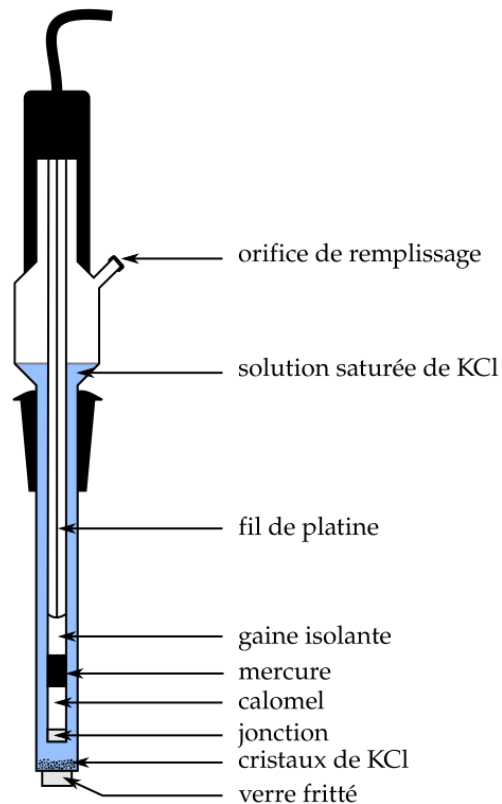
Les électrodes de référence :

- Électrode standard à hydrogène (ESH) :



- Électrode au calomel saturé :





II. Allure générale des courbes intensité - potentiel

Hypothèses :

- Comme seule la tension $u_{\text{mes}} = V_m(i) - V_{\text{réf}}(i_{\text{réf}} = 0)$ est accessible à l'expérience, c'est cette tension qui est prise pour tracer les courbes intensité - potentiel. On posera donc :

$$u_{/\text{réf}} = V_m(i) - V_{\text{réf}}(i_{\text{réf}} = 0)$$

- On ne tient pas compte dans les tracés de courbes qui suivent de la résistance électrique du métal et de la solution qui est souvent très petite : de l'ordre de $0,1 \, \Omega$ pour une cellule de laboratoire.

Dans une courbe intensité-potentiel on porte $u_{/\text{réf}}$ en abscisse et l'intensité i en ordonnée. Plusieurs cas se présentent.

1) Présence des deux espèces Ox et Réd du couple

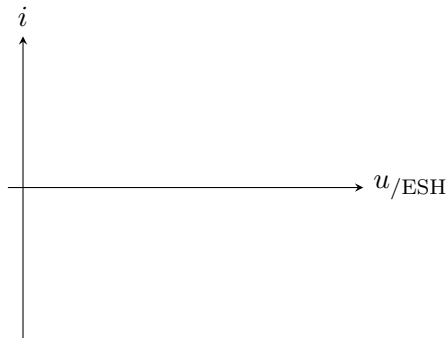
- Lorsque $i = 0$ on a **par définition du potentiel de Nernst** du couple Ox/Réd :

$$\begin{aligned} u_{/\text{réf}}(i = 0) &= (V_m - V_{\text{réf}})_{i=0} = (V_m - V_{\text{ESH}})_{i=0} + (V_{\text{ESH}} - V_{\text{réf}})_{i=0} \\ &= E(\text{Ox/Réd}) - (V_{\text{réf}} - V_{\text{ESH}})_{i=0} \end{aligned}$$

d'où :

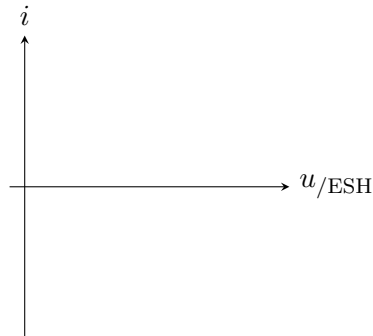
$$u_{/\text{réf}}(i = 0) = E(\text{Ox/Réd}) - E_{\text{réf}}$$

- Si $i \neq 0$: on a l'allure suivante :



Plus précisément, il y a deux types d'électrodes :

1. Électrode (ou système) rapide :



2. Électrode (ou système) lent :



On définit :

- La *surtension anodique* : $\eta_a > 0$: le courant anodique ne devient non négligeable que si :

$$u_{\text{ESH}} > E(\text{Ox/Réd}) + \eta_a$$

- La *surtension cathodique* : $\eta_c < 0$: le courant cathodique ne devient non négligeable que si :

$$u_{\text{ESH}} < E(\text{Ox/Réd}) + \eta_c$$

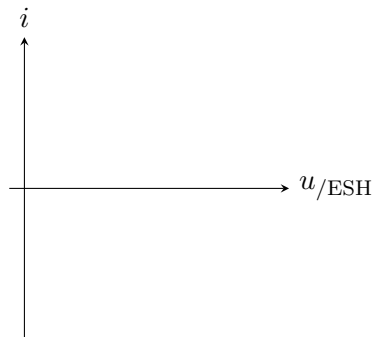
Les caractères lent ou rapide de l'électrode et les valeurs de η_a et η_c dépendent du couple Ox/Réd ainsi que du métal utilisé pour l'électrode.

Exemple :

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$ est rapide avec $\text{Pt}_{(s)}$ mais il devient lent si on utilise une tige de $\text{Zn}_{(s)}$; il y a alors une surtension cathodique $\eta_c = -0,2 \text{ V}$.

Remarque :

On peut avoir $\eta_a = 0$ avec $\eta_c \neq 0$ ou le contraire, c'est à dire $\eta_a \neq 0$ avec $\eta_c = 0$. Par exemple :



Ici aussi il y a les systèmes lents et rapides :

2) Cas où l'une des deux espèces (Ox ou Réd) est initialement absente

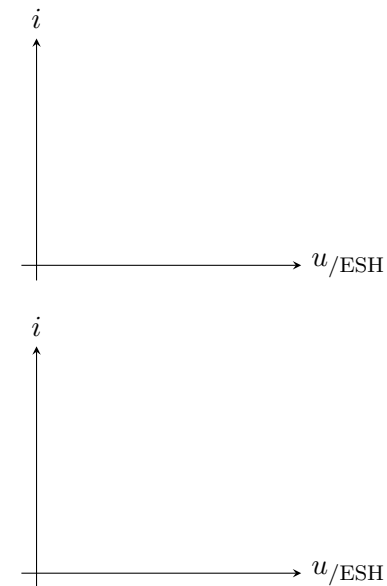
a) Absence initiale de Ox

Dans ce cas la réaction $\alpha \text{ Ox} + n \text{ e}^- \longrightarrow \beta \text{ Réd}$ est **impossible** (du moins au début). Ainsi :

La branche cathodique est absente

De plus le potentiel de Nernst $E(\text{Ox}/\text{Réd})$ n'est pas défini car $a(\text{Ox})$ ne l'est pas.

Qu'observe-t-on ?

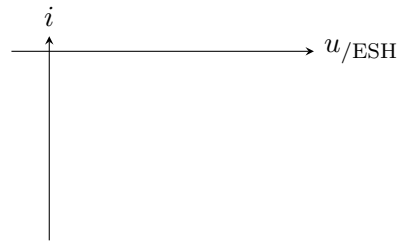


b) Absence initiale de Réd

Dans ce cas c'est la réaction $\beta \text{ Réd} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n \text{ e}^-$ qui est **impossible** (du moins au début). Ainsi :

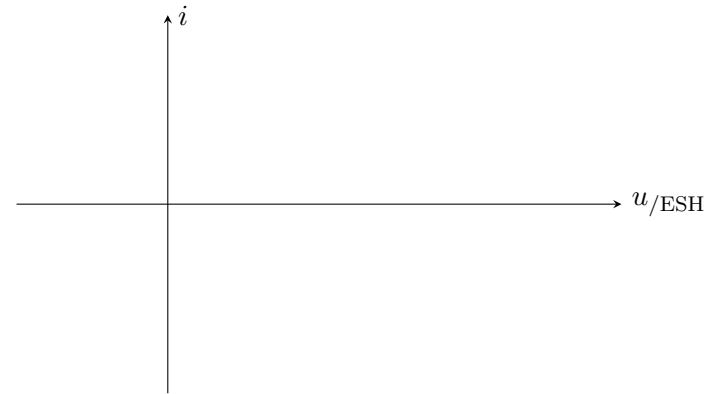
La branche anodique est absente

Ici encore, le potentiel de Nernst $E(\text{Ox}/\text{Réd})$ n'est pas défini car $a(\text{Réd})$ ne l'est pas. *C'est encore une fois le potentiel standard apparent qui est la grandeur pertinente pour tracer l'allure de la courbe I - V .*



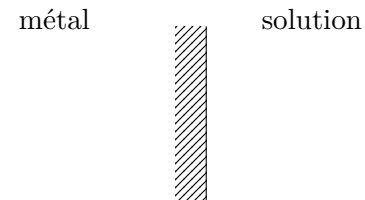
3) Présence d'un palier de diffusion

Prenons l'exemple du couple $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ sur le métal $\text{Pt}_{(s)}$. On suppose que les deux espèces chimiques sont présentes.



Explication :

1. Plus l'écart $|u_{\text{ESH}} - E(\text{Ox}/\text{Réd})|$ est important et plus le transfert d'électrons est favorisé : i augmente (en valeur absolue) et la vitesse à l'électrode v aussi.
2. Cependant, le phénomène précédent est limité par la **lenteur** du déplacement des ions dans la solution aqueuse.



L'expression des intensités des paliers anodique et cathodique est donnée par une *loi expérimentale* de la forme :

$$\text{Branche anodique : } i_{\text{palier}}^{(a)} = k_D^{(a)} [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{Branche cathodique : } i_{\text{palier}}^{(c)} = k_D^{(c)} [\text{Fe}^{3+}]$$

où $k_D^{(a)}$ et $k_D^{(c)}$ sont les **coefficients de diffusion** (coefficients >0).

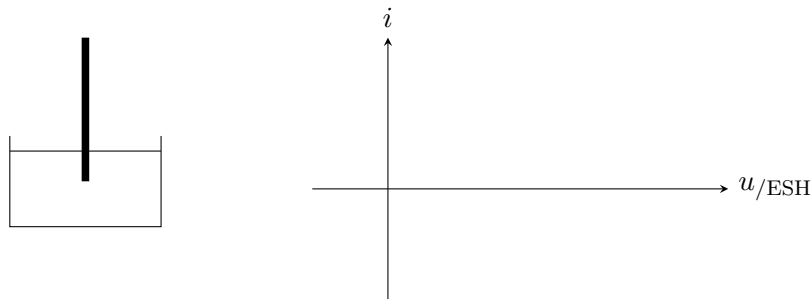
Il n'y a pas de palier de diffusion en intensité lorsque l'un des deux constituants physico-chimiques (ou les deux) est présent en *très grande quantité*.

- C'est le cas du solvant : H_2O

Exemple : couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
dans une eau désaérée (pas
de $\text{O}_{2(g)}$ au début) sur métal
 $\text{Pt}_{(s)}$



- C'est le cas lorsque le réducteur du couple est le métal de l'électrode

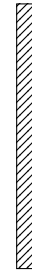


4) Additivité des courbes intensité - potentiel

Si plusieurs couples rédox sont présents, *ils se partagent l'intensité électrique disponible*.

Pour chaque valeur de u_{ESH} , le courant i est la **somme** des courants dus à chaque couple :

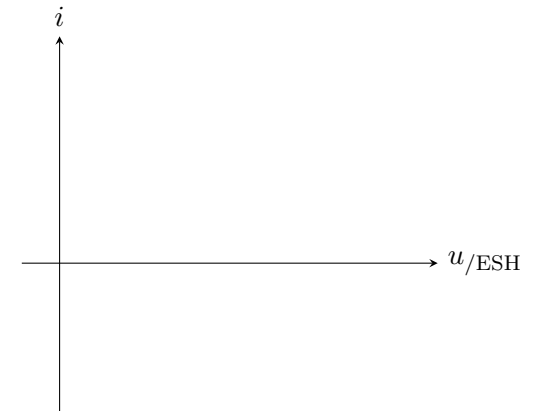
$$i(u_{\text{ESH}}) = i_1(u_{\text{ESH}}) + i_2(u_{\text{ESH}})$$



Exemple :

On suppose pour fixer les idées que :

- couple 1 : Ox_1 et Réd_1 présents, rapide
- couple 2 : Ox_2 absent, rapide

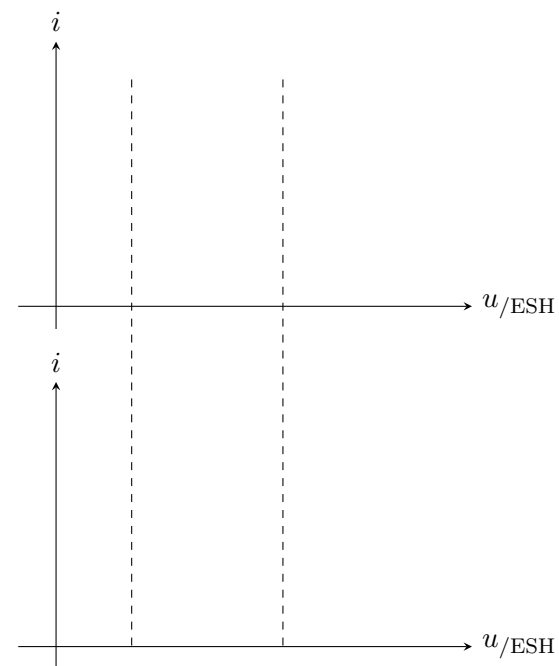


5) Le mur du solvant

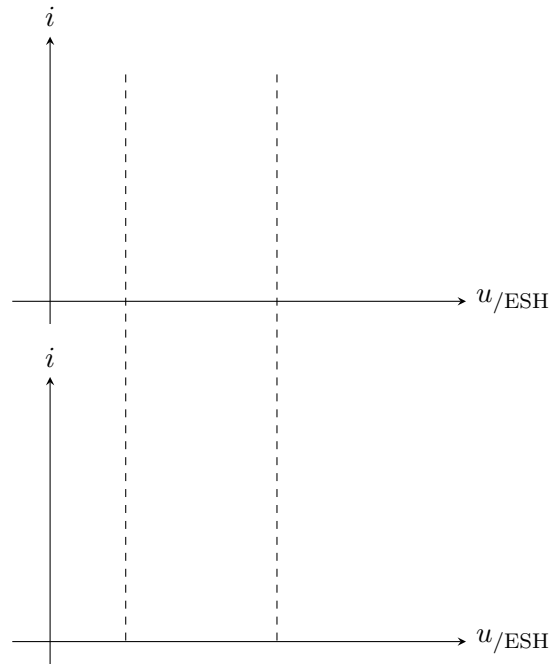
H_2O est toujours présent en grande quantité dans la solution (pas de palier) et c'est un réducteur : couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$.

On prend l'exemple d'une eau désaérée (pas de $\text{O}_{2(g)}$) et qui contient en plus un autre couple $\text{Ox}/\text{Réd}$.

1^{er} cas :



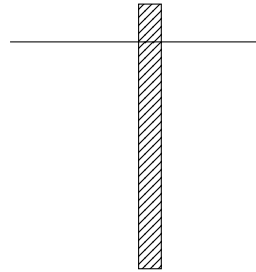
2^{ème} cas :



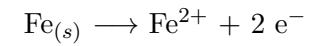
6) Cas d'un métal passivable

On suppose maintenant que le métal qui constitue l'électrode peut être **passivé**.

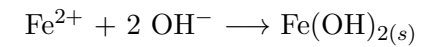
Exemple du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$



Dans la branche anodique ($i > 0$) on peut assister à la réaction :



puis immédiatement, en raison de la présence des OH^- :



Le métal se recouvre progressivement d'une couche d'oxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$:

adhérente — peu soluble — isolante électrique

Allure caractéristique

On suppose qu'au début il n'y a pas de Fe^{2+} ni de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$



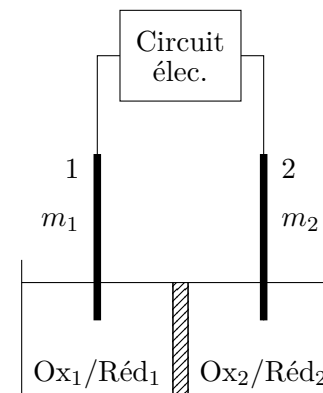
III. Application aux piles et électrolyseurs

On distingue dans cette partie les cellules électrochimiques avec jonction (paroi poreuse, pont électrolytique) des cellules électrochimiques sans jonction.

1) Cellules avec jonction

a) Description

Elles sont formées de 2 électrodes (encore appelées compartiments) séparées par une jonction (paroi poreuse ou pont salin).

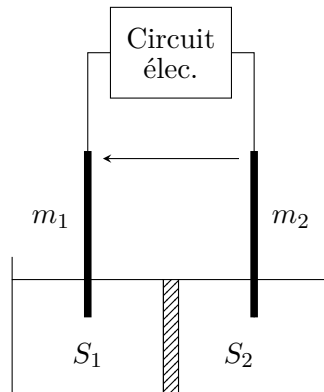


- **Électrode 1** : basée sur le couple $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ qui sont tous les deux initialement présents.
- **Électrode 2** : basée sur le couple $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ qui sont tous les deux initialement présents eux aussi.
- $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ ne sont pas en contact. La seule façon d'échanger des électrons est de les faire transiter par un **circuit électrique** connecté à la cellule.

b) Conventions d'orientation

Le système étudié est la cellule électrochimique. Le circuit électrique fait donc partie du milieu extérieur.

- Double orientation des courants :



- Aspect énergétique :

- Au début du fonctionnement (instant $t = 0$) on a :
 $E_{\text{init}}(\text{Ox}_1/\text{Réd}_1) \neq E_{\text{init}}(\text{Ox}_2/\text{Réd}_2)$. Pour fixer les idées on va supposer que :

$$E_{\text{init}}(\text{Ox}_1/\text{Réd}_1) > E_{\text{init}}(\text{Ox}_2/\text{Réd}_2)$$

Dans ce cas l'électrode 1 est donc le pôle $\oplus$ de la cellule et l'électrode 2 est le pôle $\ominus$.

Pour $t > 0$, un courant électrique i_1 traverse la cellule et on pose :

c) Analyse des courbes intensité - potentiel

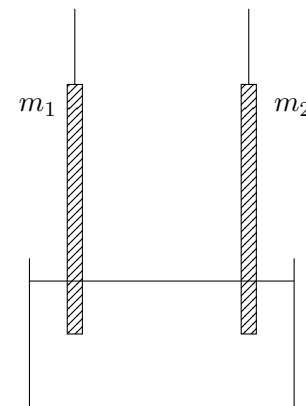
1^{er} cas :2^{ème} cas :

d) Influence de la résistance interne de la cellule

2) Cas d'une cellule d'électrolyse : cellule sans jonction

a) Description

Une cellule d'électrolyse est constituée **d'une seule solution** dans laquelle plongent les deux tiges métalliques m_1 et m_2 .



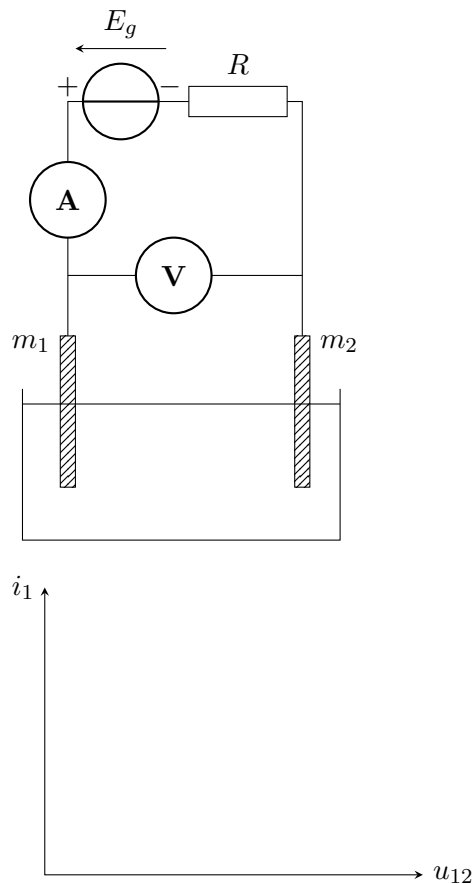
La solution contient plusieurs couples rédox. Comme ils sont directement en contact ils ont déjà réagi les uns avec les autres par transfert direct d'électrons (réactions en sens naturel) et le point de départ est un état d'équilibre chimique où il y a égalité des potentiels de Nernst des différents couples présents dans le système :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox}_1/\text{Réd}_1) = E_{\text{eq}}(\text{Ox}_2/\text{Réd}_2) = \dots = E_{\text{init}}$$

Une cellule d'électrolyse est un **dipôle passif**. Il est nécessaire de la connecter à un générateur si on souhaite y faire passer un courant électrique.

b) Caractéristique intensité -tension de la cellule

Montage :



c) Analyse des courbes intensité-potentiel

Exercice résolu : électrolyse du sulfate de cobalt

Données électrochimiques :

Potentiels standards d'oxydoréduction à 298 K classés par ordre croissant :

Couple	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
E^0 (V)	- 0,29	0	1,23

Constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$.

Surtections aux électrodes :

$\eta_c(\text{H}_2)$ sur Al : - 0,1 V ; $\eta_c(\text{Co}^{2+})$ sur Al : - 0,1 V ; $\eta_a(\text{O}_2)$ sur graphite : 0,7 V

Une solution acide dont le pH est maintenu à 3 contient du sulfate de cobalt (Co^{2+} ; SO_4^{2-}). Cette solution est totalement désaérée.

On réalise son électrolyse dans une cuve entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Les ions sulfates sont complètement inertes vis à vis de cette électrolyse.

1. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode ? À la cathode ? Préciser pour chacune d'elles l'allure des courbes intensité - potentiel. Il est précisé que le tracé du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ possède une pente beaucoup plus faible que celle des autres couples.
2. Quelle tension minimum faut-il appliquer pour débiter l'électrolyse ?
3. Écrire l'équation-bilan du fonctionnement de l'électrolyseur.
4. L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité constante $I = 10 \text{ kA}$.

- a) Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse si $\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$ était le seul couple réagissant à la cathode. Masse molaire du cobalt : $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$.
- b) La masse de cobalt réellement obtenue journallement s'élève seulement à 256 kg. En déduire le rendement faradique.
- c) La chute ohmique dans l'électrolyseur s'élève à 1,1 V Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en kJ.kg^{-1} , c'est à dire l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme de cobalt, sans compter les pertes par effet Joule.