

**Chap Redox-2 : Cinétique des réaction Redox : courbes intensité potentiel I-E**

**I. Thermodynamique-cinétique de l'électrolyse**

**A. Aspect thermodynamique de l'électrolyse :**

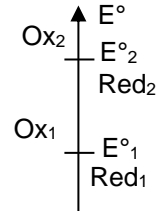
On est à l'équilibre électrochimique si

- $V=E= E_N$
- $i=0$  A, cad la pile ne débite pas.

Rappel  $E_{N1} = E_1^\circ + RT/n_1F \times \ln(a_{ox1}^\alpha / a_{red1}^\beta)$  avec  $\alpha Ox_1 + n_1 e^- \rightarrow \beta Red_1$

Rappel chap Redox-1 : Pour la réaction forcée :

.....avec échange de  $n=n_1n_2 e^-$   
 Pour une transformation élémentaire isotherme, isobare :  $dG|_{T,p} \leq \delta W^{elec} = n_1n_2F(V_A - V_C) d\xi$   
 $\Delta rG \leq n_1n_2F(V_A - V_C) \Rightarrow -n_1n_2F \times (E_{N1} - E_{N2}) \leq n_1n_2F(V_A - V_C)$



**$\Rightarrow$  Thermodynamiquement, pour faire une électrolyse, il faut appliquer une tension  $U_{AC} = V_A - V_C > E_{N2} - E_{N1}$**

En réalité, on observe que l'électrolyse démarre souvent à des tensions  $U_{AC}$  largement supérieures à  $E_{N2} - E_{N1}$ . Ceci est en partie dû à des blocages cinétiques. En effet les réactions ayant lieu au niveau des électrodes passent par des mécanismes en réactions hétérogènes lié à un échange d'électrons

**B. Aspect cinétique : intensité**

Rappel chap Redox-1 :  $dq = n_1n_2F d\xi = nF d\xi$

**$\Rightarrow I = nF \times V \times v$ , avec  $V$  le volume et  $v$  la vitesse de réaction**

Donc la donnée de l'intensité est directement liée à la cinétique.

$\Rightarrow I =$  facteur cinétique de l'électrolyse  
 $\Rightarrow U =$  facteur thermodynamique de la cinétique

**C. Facteurs cinétiques**

- Facteurs cinétiques communs à toutes réactions hétérogènes :
    - Température  $T$
    - Aire  $S$  de l'interface électrode – solution
    - Concentrations des espèces dissoutes  $C_i$ .
  - Facteurs cinétiques propres aux réactions électrochimiques :
    - Couple considéré
    - Nature de l'électrode (qui peut servir de catalyseur)
    - Potentiel de l'électrode  $V$  ou  $E$  (qui peut être lié au pH, et aux  $C_i$ )
- } Système électrochimique**

On peut en général mettre l'intensité  $I$  sous la forme :  $I = f(T, S, E, C_i)$  . Les courbes représentant, à  $T, S,$  et  $C_i$  bloqués, les variations de  $I$  en fonction de  $E$  sont appelées **courbes intensité – potentiel** (en abrégé **I-E**) ou **courbes de polarisation** pour un **système électrochimique (couple + électrode)** donné.

**D. Système hors équilibre**

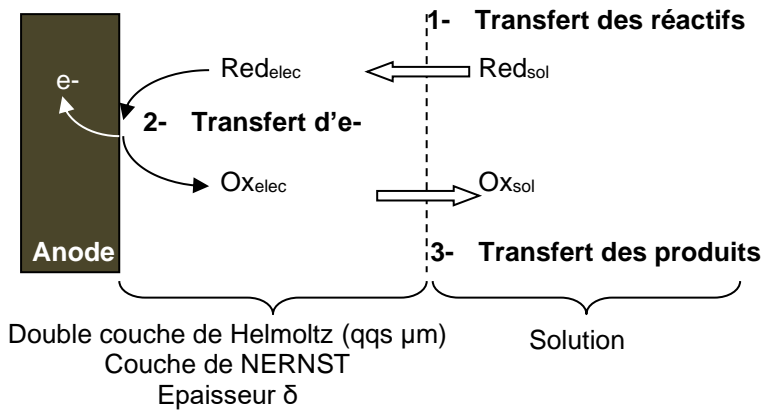
On appelle « éta »  $\eta$  le **surpotentiel** (appelé anciennement la surtension) par rapport au potentiel d'équilibre :  $\eta = E - E_N$

Convention : on compte positivement le courant qui passe d'une électrode vers la solution :

**Si  $E > E_N$  cad  $\eta \dots \dots 0 \Rightarrow$  Oxydation et  $I_a = I_{ox} = nFVv_{ox} \dots \dots 0$**   
**Si  $E < E_N$  cad  $\eta \dots \dots 0 \Rightarrow$  Réduction et  $I_c = I_{red} = -nFVv_{red} \dots \dots 0$**   
**Si  $E = E_N \Rightarrow i = 0$  A  $\Rightarrow v = 0 \Rightarrow$  Equilibre**

### E. Phases des réactions

Cas de l'oxydation :



Le mécanisme se fait en 3 étapes :

1- Transfert de matière des réactifs à l'électrode. Il existe 3 modes de transfert :

- **La migration** : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique.
- **La convection** : déplacement par agitation mécanique de la solution.
- **La diffusion** : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode. La diffusion obéit à la loi de Fick :  $\vec{j}_n = -D_{red} \overrightarrow{grad}[red]$ , où  $j_n$  est le nombre de moles d'ions traversant une surface unité perpendiculaire à l'électrode par unité de temps, (densité de courant de particule) en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .  $D_{red}$  est le coefficient de diffusion de red dans la solution considérée en  $\text{s}^{-1}.\text{m}^2$ .

Sur ces 3 modes de transfert, la diffusion est le processus le plus lent, donc limitant.

- 2- Transfert d'e- à la surface de l'électrode
- 3- Transfert de matière des produits loin de l'électrode

**Les étapes 1- de diffusion et 2- de transfert électronique peuvent être l'ECD.**

## II. Courbes intensité-potentiel ou courbe de polarisation $i=f(E)$

But : tracer la réponse en intensité pour un couple donné auquel on applique une différence de potentiel.

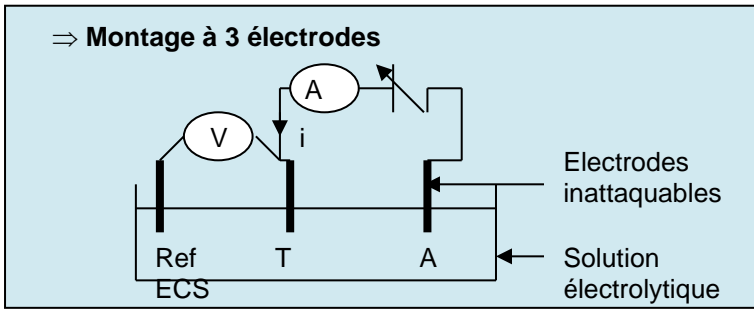
### A. Montage expérimental

Il faut imposer un courant ou un potentiel à l'aide d'un générateur et mesurer :

- I circulant dans une électrode (donc avec 1 ampèremètre en série)
- le potentiel de cette électrode (donc avec un voltmètre en parallèle qui mesure non pas un potentiel mais une ddp...) Il faut donc :
  - une électrode de .....
  - Une électrode de .....

Proposition 1 :

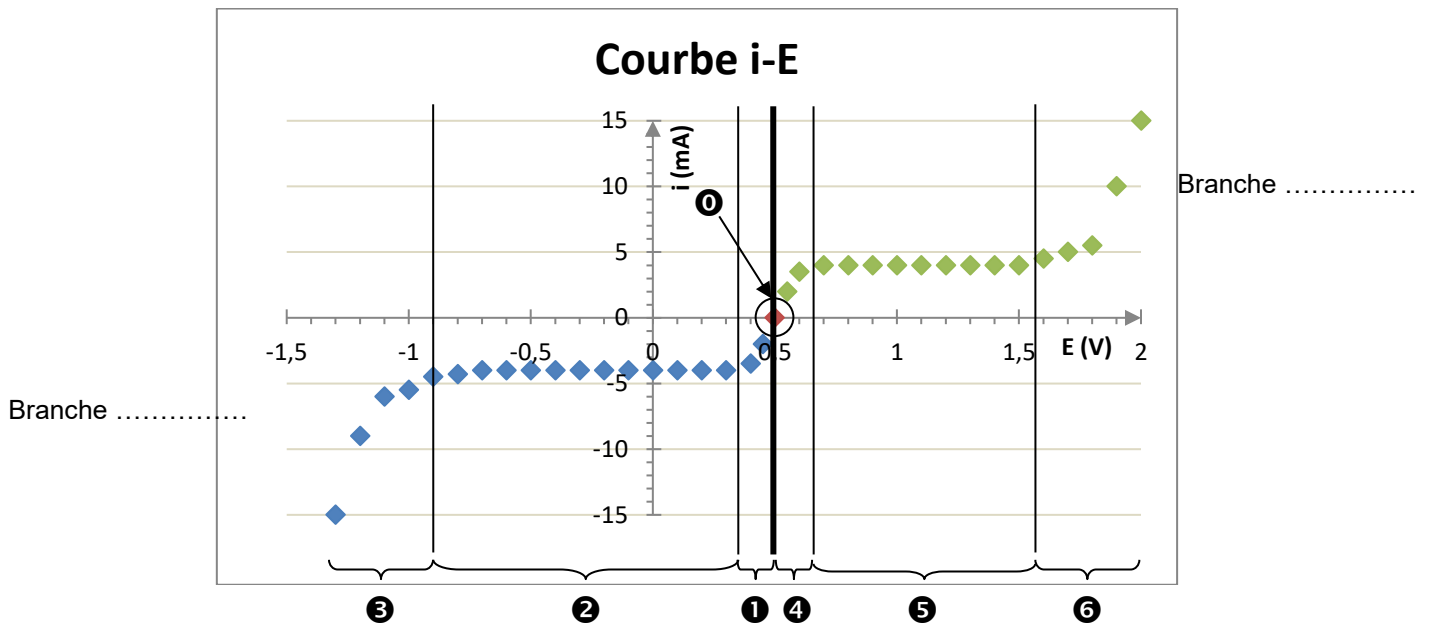
⚡⚡⚡ Problème : Il est interdit de faire circuler de courant dans 1 électrode de référence, car cela consomme ses composés ce qui la détériore  $\Rightarrow$  pour faire circuler le courant, il faut ajouter une électrode .....



On fait varier  $U = E_T - E_A$ , on mesure  $i$  et  $\Delta E = E_T - E_{ref}$   
 On trace  $i = f(E_T)$  ou  $j = f(E_T)$  où  $j$  = densité de courant =  $I/S$ .

**B. Exemple de courbe i-E obtenue**

Solution	Electrode de travail	Eref	Electrode auxilliare
$Fe(CN)_6^{3-}$ à 0.025 mol/L	Pt	ECS	Pt
$Fe(CN)_6^{4-}$ à 0.025 mol/L			



0 :

1		4	
2		5	
3		6	

### C. Cas où 2- le transfert d'e- est l'ECD : système rapide, système lent

#### 1. Système rapide / Système lent

Système rapide	Système lent
<p>Couple <math>Fe^{3+}/Fe^{2+}</math> sur Pt</p>	<p>Couple <math>H_3AsO_4/HAsO_2</math> sur Pt en milieu acide</p>
<p>½ équation :</p>	<p>½ équation :</p>
<p>Observation :</p> <p><math>I=0</math> A, <math>E=</math>.....</p> <p>Dès que <math>\eta \neq 0</math> V, les oxydations ou réductions démarrent.</p>	<p>Observation :</p> <p>⇒ Pour que l'oxydation démarre, il faut imposer : <math>V_A &gt; E_N + \eta_{a,0}</math>, <math>\eta_{a,0} &gt; 0</math></p> <p>⇒ Pour que la réduction démarre, il faut imposer : <math>V_C &lt; E_N + \eta_{c,0}</math>, <math>\eta_{c,0} &lt; 0</math></p> <p><math>\eta_0</math> sont appelés :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- surpotentiel de seuil</li> <li>- surpotentiel à vide</li> <li>- « surpotentiel » dans les énoncés mal posés</li> </ul> <p>Rmq : auparavant surpotentiel était appelé surtension.</p> <p><math>I=0</math> A, <math>E \in</math> .....</p>
<p>Conséquence :</p> <p>⇒ le potentiel à courant nul est stable car bien défini et vaut <math>E_N</math></p>	<p>Conséquence :</p> <p>⇒ Il n'est pas possible de retrouver la valeur du potentiel d'équilibre <math>E_N</math> (sans le calculer), ni le <math>E^\circ</math> à l'aide de la courbe expérimentale.</p> <p>⇒ le potentiel à courant nul n'est pas stable car mal défini</p>
<p>Les <b>systèmes rapides</b> correspondent <u>souvent</u> à un <b>faible changement structural entre ox et red.</b></p> <p>ex : échange d'électrons</p>	<p>Les <b>systèmes lents</b> correspondent <u>souvent</u> à une <b>forte modification structurale entre ox et red</b></p>

#### 2. Influence de l'électrode

Réduction de  $H^+$  :  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

Métal	Pt platiné	Pt	Pt poli	Fe	Zn/ Al	C	Hg	$C_{gra}$
$\eta_{c,H^+ \rightarrow H_2,0}$ (V)	-0.01	-0.05	-0.09	-0.40	-0.75	-0.50	-1.0	-0.3

Donc Pt est un bon ..... de la réduction de  $H^+$

Oxydation  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$

Métal	Pt	Al	Sn	$C_{gra}$
$\eta_{a,H_2O \rightarrow O_2,0}$ (V)	+0.5	+0.7	+1.0	1.6V

Toujours un couple lent

3. Remarque :

Courbe i-E avec Fe <sup>3+</sup> seul	Courbe i-E avec Fe <sup>2+</sup> seul	Courbe i-E avec un mélange Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>
		$E_N = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Lorsqu'on a le mélange à EN, ia(EN) = - ic(EN) ⇒ itot = ia + ic = 0 A, on est à l'équilibre !

D. Cas où 1- la diffusion est l'ECD : courant limite de diffusion ou de saturation

1. Expression de Isat

Considérons qu'il se produise une oxydation. Red → Ox + n e-

η	Faible (proche de l'équilibre)	Fort
i <sub>ox</sub>	i <sub>ox</sub> est faible	i <sub>ox</sub> est fort
Profil spatial de [Red]	[Red] <sub>électrode</sub> ≈ [Red] <sub>solution</sub> 	[Red] <sub>électrode</sub> → 0 [Ox] <sub>électrode</sub> important  couche de NERNST δ≈1-10µm
ECD	2- le transfert d'e-	1- la diffusion

Quand i<sub>ox</sub> est fort, la concentration du réducteur au niveau de l'électrode finit par quasiment s'annuler, la vitesse de l'oxydation sera alors limitée par le phénomène de diffusion. On a alors un courant de saturation ou un courant de diffusion, provoquant un palier horizontal à Isat,a (≠0).

L'expression de Isat,a est liée à la loi de Fick :  $\vec{j}_n = -D_{red} \overrightarrow{\text{grad}}[\text{red}]$

où j<sub>n</sub> est le nombre de moles d'ions traversant une surface unité perpendiculaire à l'électrode par unité de temps. (densité de courant de particule) en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. D<sub>red</sub> est le coefficient de diffusion de red dans la solution considérée en s<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.

Or le mouvement est unidimensionnel : donc  $j_n = -D_{red} \frac{d[\text{red}]}{dx}$

Soit j<sub>n</sub> =

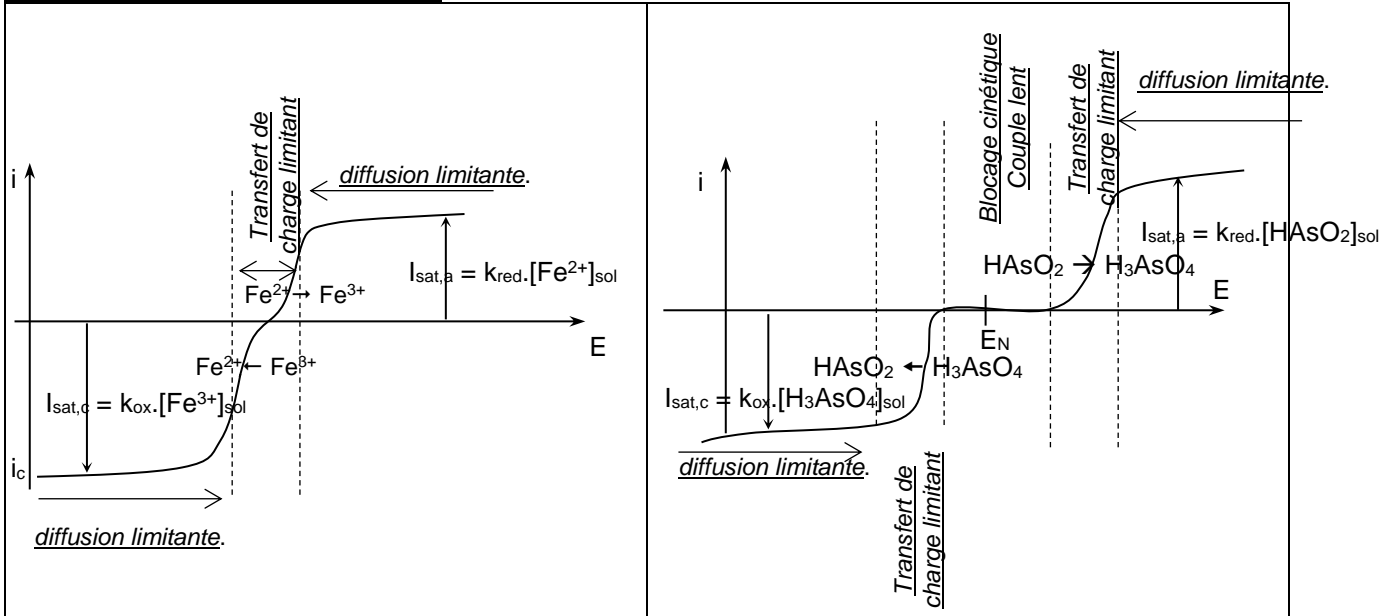
Or la densité de courant de charge  $J_{(anode)} = |n \times F \times j_n|$ , et  $I_a = J_a \times S_a$ , avec n le nombre d'e- échangés et S<sub>a</sub> la surface de l'anode immergée.

Soit  $I_{sat,a} = I_{sat,ox} = \frac{nFS_a D_{red}}{\delta_{red}} [red]_{sol} = k_{red}[red]_{sol}$

Une démonstration identique permet d'accéder à  $I_{sat,c}$

Ox + n e<sup>-</sup> → red, soit  $I_{sat,c} = I_{sat,red} = -\frac{nFS_c D_{ox}}{\delta_{ox}} [ox]_{sol} = k_{ox}[ox]_{sol}$

**Conséquence sur les courbes I-E :**



**2. Cas particuliers d'absence de saturation**

Il n'y a pas de palier de saturation, si il n'y a pas de problème de diffusion ⇒ la quantité de réactif doit être suffisante au niveau de l'électrode :

<p>1<sup>ier</sup> cas : le réactif est l'électrode</p> <p>Ex : courbe i-E du couple Ag<sup>+</sup>/Ag Données : [Ag<sup>+</sup>]=10<sup>-3</sup>mol/L E°(Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0.80V</p>	<p>2<sup>ième</sup> cas : le réactif est le solvant : H<sub>2</sub>O et les ions qui en découlent H<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> : L'eau participe à 2 couples :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• eau oxydante 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub> E°(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)=0V</li> <li>• eau réductrice H<sub>2</sub>O → 0.5 O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> E°(O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)=1.23 V</li> </ul>

- Résumé :**
- Absence de palier de diffusion pour :
    - Les cas où H<sub>2</sub>O est le réactif : les branches anodique H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> et cathodique H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>
    - L'oxydation ou réduction des espèces pures dans leur phase (ex : solide métalliques)
  - Présence de palier de diffusion pour :
    - Les solutés
    - Les gaz

### E. Cas où plusieurs couples sont au voisinage de l'électrode

Lorsque la solution contient plusieurs espèces pouvant être oxydées ou réduites, **le courant de l'électrode est la somme des courants correspondant à chaque 1/2 réaction :**

$$I_{\text{global}} = \sum i_i = \sum i_{a,i} + \sum i_{c,i} = nFV \sum (v_{\text{oxydation},i} - v_{\text{réduction},i})$$

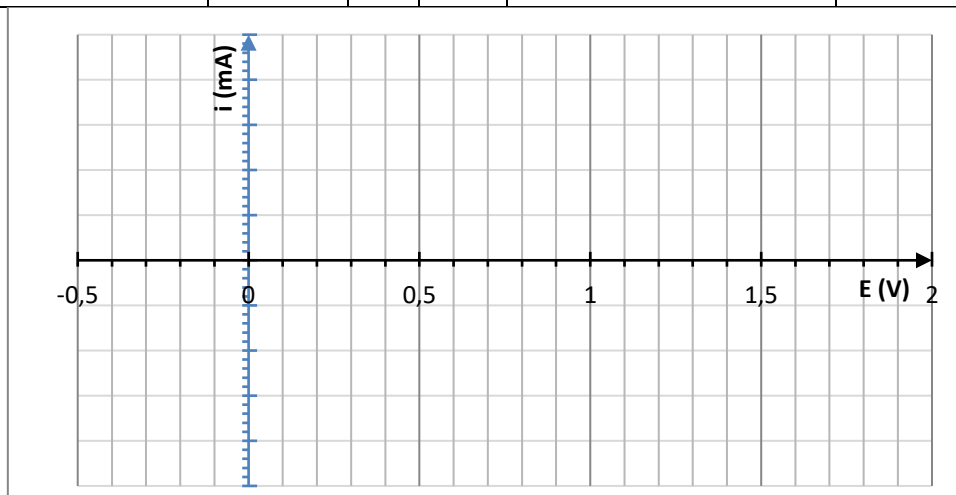
**Application 1 :** Donner l'allure de la courbe  $i = f(E)$  lorsque la solution aqueuse (à pH = 0) contient comme espèces électroactives :  $H^+$ ,  $I^-$ ,  $I_2$  et  $Sn^{4+}$  (en concentrations comparables)..

**Données :** potentiels redox standard à 25 °C :

$E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$  (en milieu HCl) ;  $E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V}$

Les couples  $H^+/H_2$  et  $I_2(aq)/I^-$  sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine. Les couples  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  et  $O_2/H_2O$  sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surpotentiels en valeur absolue : 0,1 V).

A l'anode				A la cathode			
1/2 réaction	$E_N$	R/L	Pal?	1/2 réaction	$E_N$	R/L	Pal?

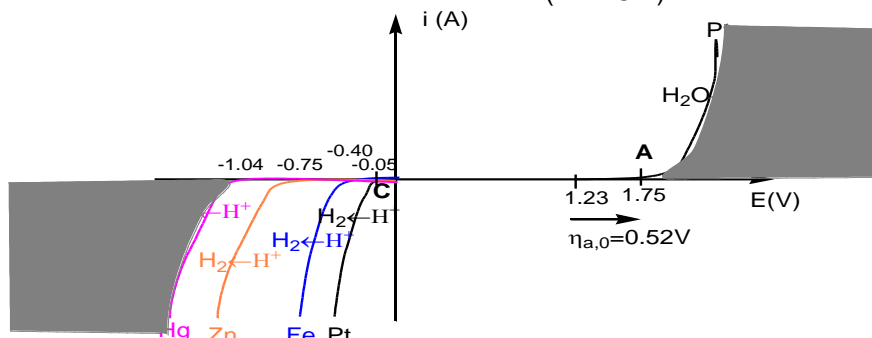


### F. Domaine d'électroactivité de l'eau

L'eau est donc **électroactive** : elle peut participer à une réaction d'oxydation ou de réduction.

••••• : les surpotentiels à vide dépendent de l'électrode :

- $\eta_{O_2,0}$  est importante sur toute électrode ~ 0.5V (couple lent)
- $\eta_{H_2,0}$  peut varier énormément selon l'électrode utilisée. (cf. II-C-2)



Les 2 branches anodique  $H_2O \rightarrow O_2$  et cathodique  $H^+ \rightarrow H_2$  forment « **le mur de l'eau** ». Ces 2 branches définissent le **domaine d'électroactivité de l'eau**. Ce domaine est de taille variable selon notamment la nature des électrodes et le pH de la solution.

Toute espèce dont l'oxydation (resp. la réduction), ne peut avoir lieu qu'en dehors du domaine d'électroactivité de l'eau est **électro-inactive**.

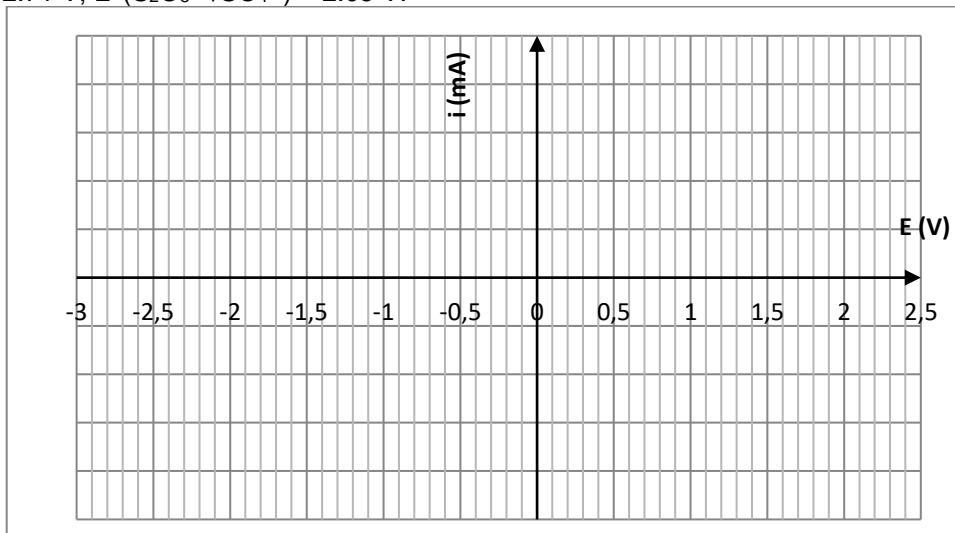
Une espèce est **électro-active** si sa courbe  $I=f(E)$  est dans le domaine d'électroactivité de l'eau.

**Application 2 :** espèces électroinactives  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Donner l'allure de la courbe  $i = f(E)$  d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur une électrode en aluminium à  $\text{pH}=7$ .

A l'anode				A la cathode			
½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?	½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?

**Données :** potentiels redox standard à 25 °C :  
 $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.05 \text{ V}$ .



D'après la courbe d'intensité globale, on va faire l'électrolyse de l'eau :  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  jouent le rôle d'ions spectateurs. Ils vont permettre de diminuer la résistance ohmique de la solution électrolytique, mais sont **électroinactifs**.

**III. Applications aux réactions spontanées en solution : potentiel mixte**

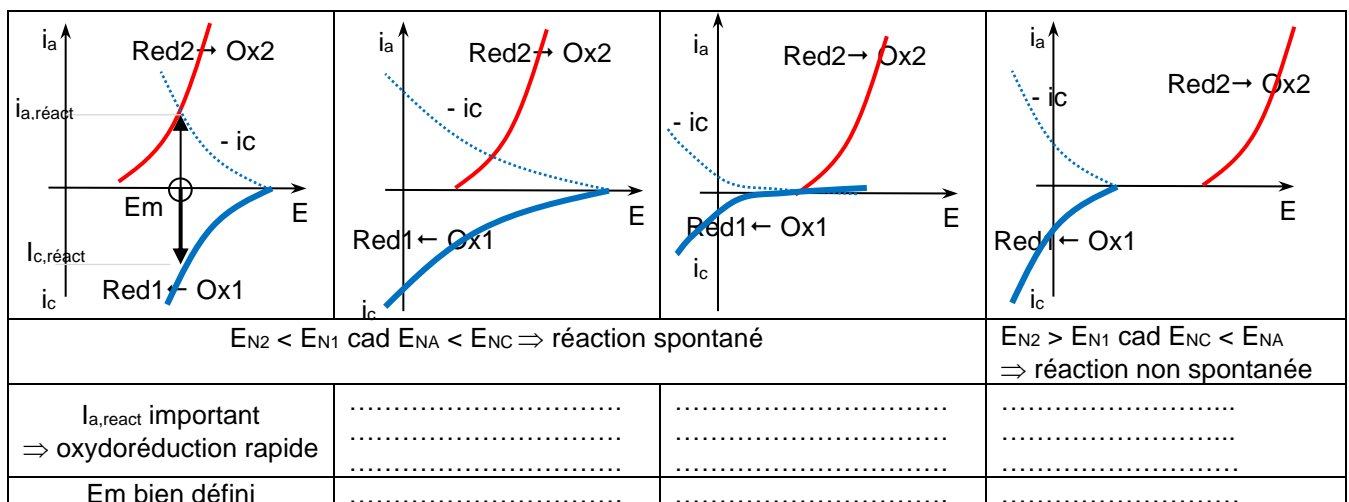
**A. Potentiel mixte**

Lors d'une réaction spontanée en solution entre un oxydant 1 et un réducteur 2 :

- L'électro-neutralité impose que  $i_a = -i_c$  car la vitesse d'oxydation est la même que la vitesse de réduction
- **Le potentiel de la solution est unique et est appelé potentiel mixte ou potentiel de corrosion.**
- **On parle de micro-pile**



**B. Analyse des courbes i-E**

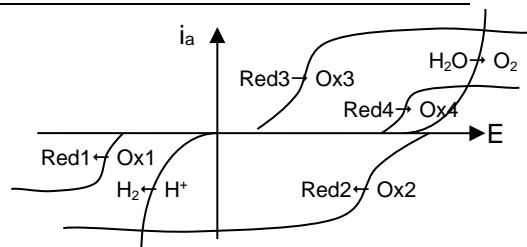




### C. Compétition entre plusieurs réactions

Si plusieurs réactions sont possibles, on prend :

- Celle de l'oxydant le plus en bas à droite (cad le plus fort en terme cinétique) avec le réducteur le plus en haut à gauche (le plus fort en terme cinétique)
- Celle de  $E_C - E_A$  le plus grand



### D. Action des acides (à anion non oxydant) sur les métaux

#### 1. Expériences

Test caractéristique des ions ferreux  $Fe^{2+}$  : ions hexacyanoferrate (III) de potassium  $(Fe(CN)_6^{3-}, 3K^+)$  qui forment un précipité bleu avec les  $Fe^{2+}$  : le bleu de Turnbull  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ .

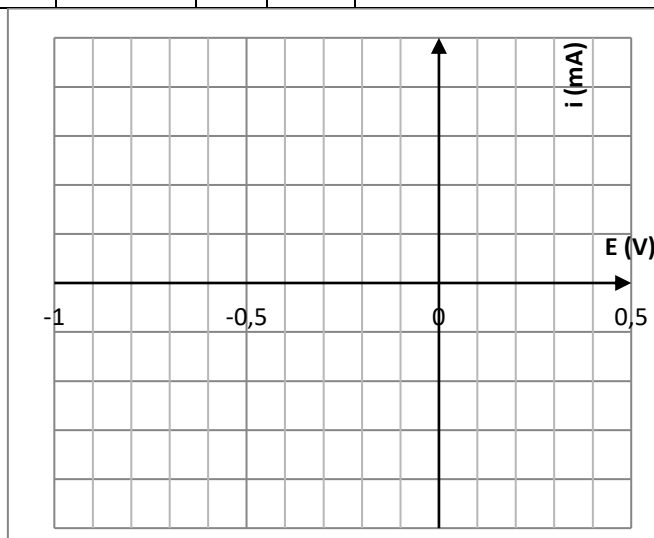
Expérience	Observation
1 :	
2 :	

#### 2. Interprétation

##### Application 3 :

Donnée :  $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 V$

A l'anode				A la cathode			
½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?	½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?



### E. Action d'un cation métallique sur un métal : cémentation

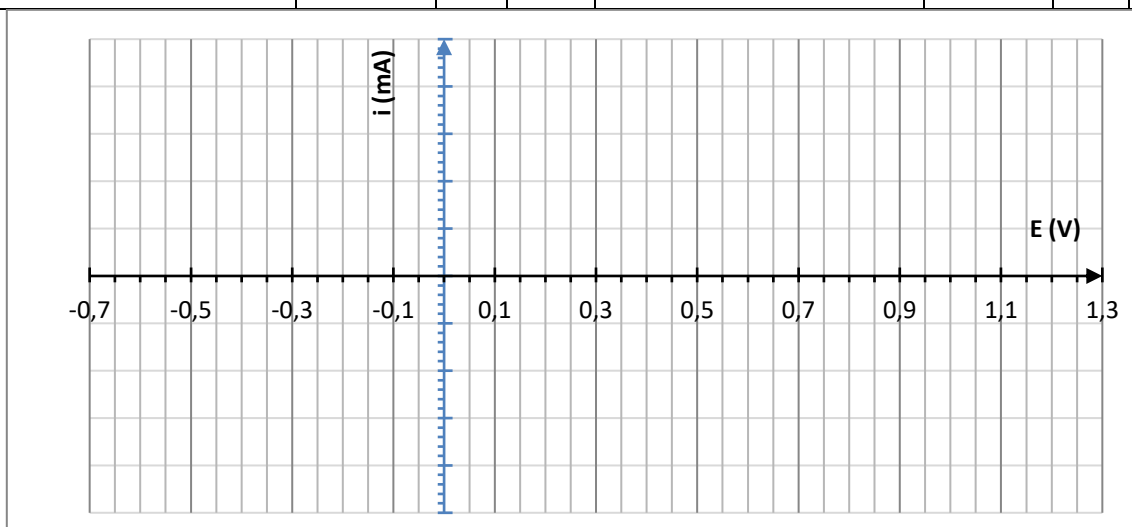
La réduction d'un cation métallique par un métal s'appelle la cémentation.

Cela consiste à introduire le métal en poudre très fine afin d'accélérer la réaction dans une solution contenant des ions métalliques, pour récupérer des métaux précieux ou purifier des solutions avant électrolyse.

**Application 4 :** On souhaite récupérer l'argent de bains photographiques usés (à l'époque des photos argentiques...). Quel métal parmi Cu, Fe ou Pd, proposeriez vous pour effectuer cette opération ?

Donnée :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0.92\text{V}$

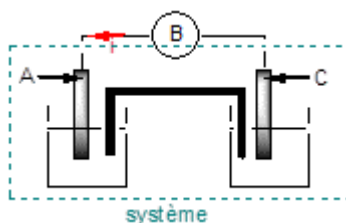
A l'anode				A la cathode			
½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?	½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?



## IV. Applications aux piles et électrolyses

### A. Système d'étude

#### 1. Système d'étude



Les courbes I-E permettent d'interpréter les électrolyses mais aussi les piles.

On va donc considérer :

- B = générateur : alors le système constitue un électrolyseur
- B = récepteur : alors le système constitue une pile
  - B = fil, alors  $R=0$  et  $U=0\text{V}$
  - B = voltmètre ou rien, alors  $R=\infty$  et  $i=0\text{A}$
  - B = résistance alors pile qui débite

**Mais dans tous les cas, par conservation de la charge :  $i_A = -i_C = i$**

**Rmq1 :** On a  $i_A = -i_C$  car la vitesse d'oxydation est nécessairement la même que la vitesse de réduction.

**Rmq2 :** si les courbes sont  $j=f(E)$ , alors on n'a pas  $j_A = j_C$ , car la surface de chaque électrode n'est pas la même.

#### 2. Résistance interne

Il existe une **résistance interne r** au circuit total qui peut se séparer en 2 contributions :

- $R_{circuit}$  est la résistance totale du circuit extérieur à l'électrolyseur (fils + générateur),
- $R_{cellule}$  est la résistance de la cellule électrolytique.  $R_{cellule} = \frac{\rho l}{S} = \frac{l}{\sigma S}$

Avec  $\rho$  la résistivité qui est l'inverse de la conductivité.

Pour minimiser cette perte ohmique il faut donc trouver

- des électrolytes dont la conductivité est forte et qui sont électroinactives :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ....

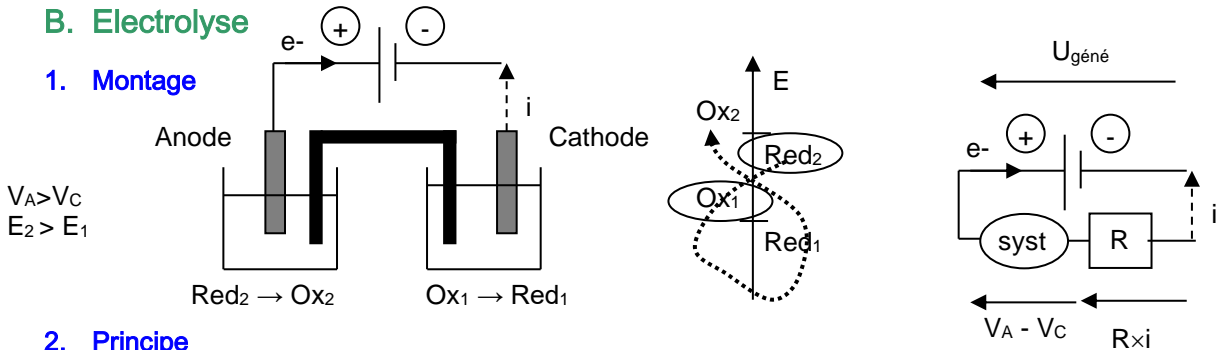
- des électrodes de grande surface
- une distance inter électrodes faible

**3. Utilisation des courbes i-E**

- On a plusieurs couples dans notre système. Pour chaque couple on définit :  $E_N$ ,  $\eta_{A,0}$ ,  $\eta_{C,0}$ ,  $I_{sat,a}$ ,  $I_{sat,c}$ .
- Seule la partie d'oxydation du couple  $Ox_2/Red_2$  nous intéresse, comme seule la partie de réduction de  $Ox_1/Red_1$ .

**B. Electrolyse**

**1. Montage**



**2. Principe**

I imposé or $i = i_a = -i_c$	U imposé or $i = i_a = -i_c$
On connaît $i_a \Rightarrow$ on en déduit $V_A$ On connaît $i_c \Rightarrow$ on en déduit $V_C$	On connaît $V_A - V_C$ mais ni $V_A$ , ni $V_C$ , ni $i$ $\Rightarrow$ il faut placer le segment $V_A - V_C$ pour en déduire les inconnues
Trouver $V_A$ et $V_C$ si $i = 10\text{mA}$	Trouver $V_A$ , $V_C$ et $i$ : Si $U = 2.0\text{ V}$  Si $U = 2.3\text{ V}$

**3. Tension de seuil**

Dans tout les cas, on a  $U_{géné} = (V_A - V_C) + Ri$  où  $R$  est la résistance de la solution électrolytique.

Soit  $U_{géné} = \dots\dots\dots$

$U_{géné} =$

Termes :

Donc pour provoquer l'électrolyse, il faut imposer **la tension de seuil** encore appelée la tension minimale à imposer.

$U_{géné} > \dots\dots\dots$

$U_{seuil} = (E_{N2} - E_{N1}) + (\eta_{a,0,2} - \eta_{c,0,1})$

4. Vers du quantitatif : Loi de Faraday et rendement faradique

a. Loi de Faraday

La loi de Faraday permet de calculer la quantité maximale de produits formés aux électrodes. Elle découle du bilan de matière associé à la réaction d'oxydoréduction mise en jeu.

Supposons qu'un courant continu d'intensité constante  $I$  circule dans l'électrolyseur pendant la durée  $\Delta t$ . Il a été donc transféré entre l'anode et la cathode la charge  $Q = I \cdot \Delta t$  or  $Q = nF \Delta \xi = nF \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = nF \frac{\Delta m_i}{\nu_i M_i}$

Donc il aura été formé (ou consommé) :  $m_{i,calculée} = \frac{I \times \Delta t \times \nu_i \times M_i}{nF}$

⚠⚠⚠ Attention aux différentes unités employées lors des applications numériques !

b. Rendement faradique

Il arrive qu'une partie de l'intensité appliquée soit perdue par exemple par des réactions d'électrolyse parasites. On définit alors le rendement faradique  $\rho$  tq :

$$\rho = \frac{\text{courant utilisé pour la } \frac{1}{2} \text{ équation}}{\text{courant fourni par le générateur}} = \frac{i_{théo}}{i_{réel}} = \frac{m_{exp}}{m_{calculée}}$$

ET donc  $m_{réellement\ obtenue} = \rho \times m_{théo}$

c. Energie électrique

$W = U \times i_{réel} \times \Delta t = U \times i_{théo} \times \Delta t / \rho$  en j

On introduit souvent  $W$  en kWh.

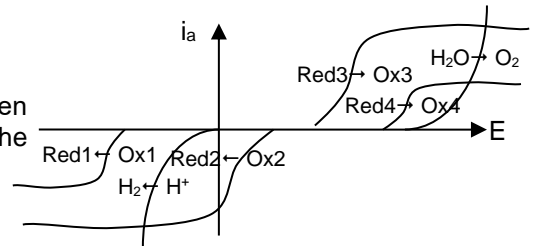
☞ : Rappelons que  $1 \text{ W} = 1 \text{ j} \cdot \text{s}^{-1}$  donc  $1 \text{ kWh} = 3600 \times 10^3 \text{ j} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ j}$

5. Compétition entre plusieurs réactions

a. Electrolyse la plus facile

Si plusieurs réactions sont possibles :

- Celle de l'oxydant le plus en bas à droite (cad le plus fort en terme cinétique) avec le réducteur le plus en haut à gauche (le plus fort en terme cinétique)
- On prend celle de  $E_A - E_C$  le plus faible



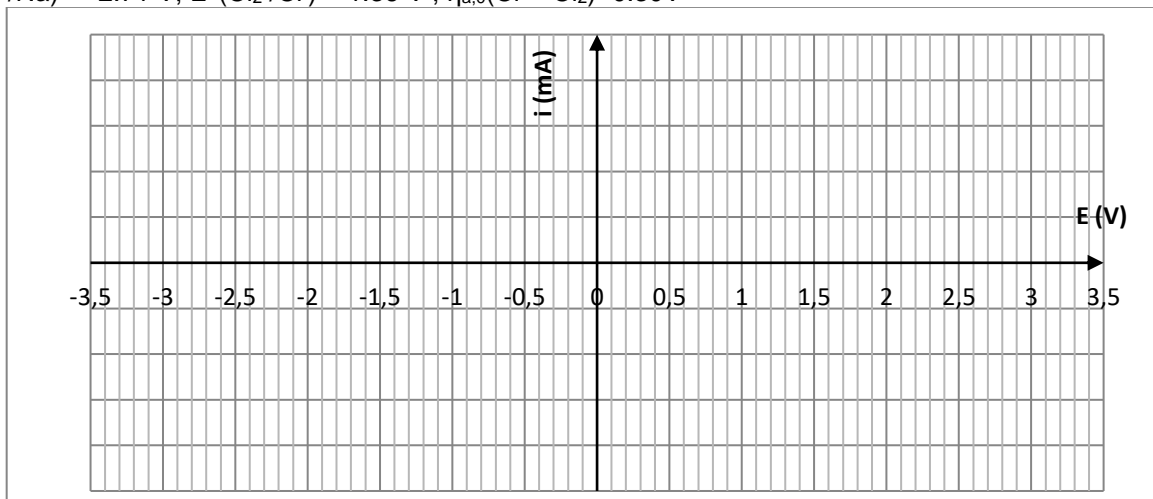
b. Electrolyse de NaCl

**Application 5 :** Quelle tension proposeriez-vous de prendre pour produire du dichlore à partir de l'électrolyse d'une solution de NaCl molaire à pH=0. On choisit une anode en graphite et une cathode en fer. Le choix de ces électrodes vous paraît-il judicieux ?

A l'anode				A la cathode			
½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?	½ réaction	$E_N$	R/L	Pal?

**Données :** potentiels redox standard à 25 °C :

$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$  ;  $\eta_{a,0}(\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2) = 0.30 \text{ V}$

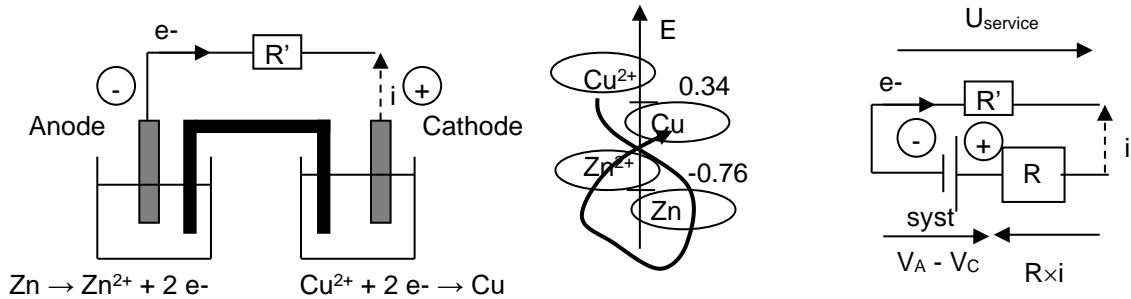


6. Applications industrielles de l'électrolyse.

- Production de l'aluminium, préparé par réduction cathodique d'un mélange d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de cryolite fondue.
- Production du zinc (par hydrométallurgie à partir de solutions aqueuses d'ions Zn<sup>2+</sup>).
- Raffinage électrolytique des métaux (pour obtenir des puretés > 99,90 %).
- Placage de métaux (argenture, chromage, électrozingage, nickelage, ...)
- Préparation du dichlore par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl ,
- Préparation du sodium par électrolyse du chlorure de sodium fondu.

C. Pile : Ex de la pile Daniell

1. Montage



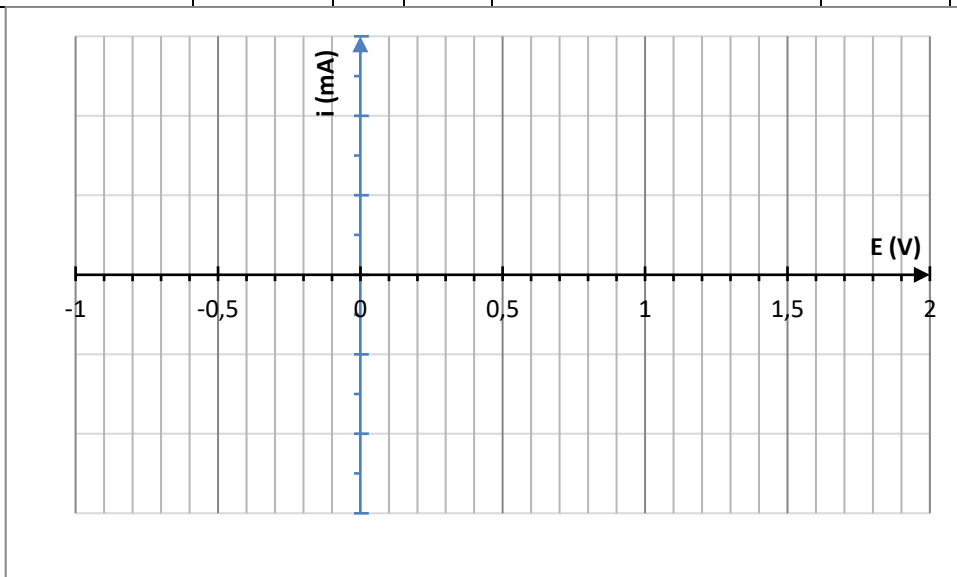
Réaction spontanée :  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

2. Compétition entre plusieurs réactions

Si plusieurs réactions sont possibles :

- On prend celle de  $E_C - E_A$  le plus grand
- Cad l'oxydant le plus en bas à droite avec le réducteur le plus en haut à gauche
- Ou encore l'oxydant le plus fort en terme cinétique avec le réducteur le plus fort en terme cinétique.

A l'anode				A la cathode			
½ réaction	E <sub>N</sub>	R/L	Pal?	½ réaction	E <sub>N</sub>	R/L	Pal?



⇒ On ne garde que :

- La branche anodique .....
- La branche cathodique .....

3. Principe

R'	$R' \rightarrow \infty \Omega$	$R' = 0 \Omega$
Matériel		
U	U =	U =
I	I =	I =
Courbes i-E		
Conclu		

R'	R' est quelconque
Matériel	
U	
I	I =
Courbes i-E	
Conclu	

4. Tension de service et tension à vide d'une pile

En service : lorsqu'elle débite un courant i, le récepteur relié à la pile à une tension :  
On est dans le 3<sup>ème</sup> cas :

$$U_{\text{service}} = V_C - V_A - ri$$

Soit  $U_{\text{service}} = \dots\dots\dots$

$U_{\text{service}} =$

Termes :

**Tension à vide** : lorsque la pile ne débite pas cad  $i=0A$   
 $U_{\text{vide}} = E_{N,C} - E_{N,A} = \text{fem}$

On a nécessairement  $U_{\text{service}} < U_{\text{vide}}$

Si on veut que  $i \nearrow$ , alors  $V_A \nearrow$  et  $V_C \searrow$  et  $Ri \nearrow \Rightarrow$  on perd en tension.

Si on veut  $i$  maximal alors  $V_A = V_C \Rightarrow$  court-circuit !

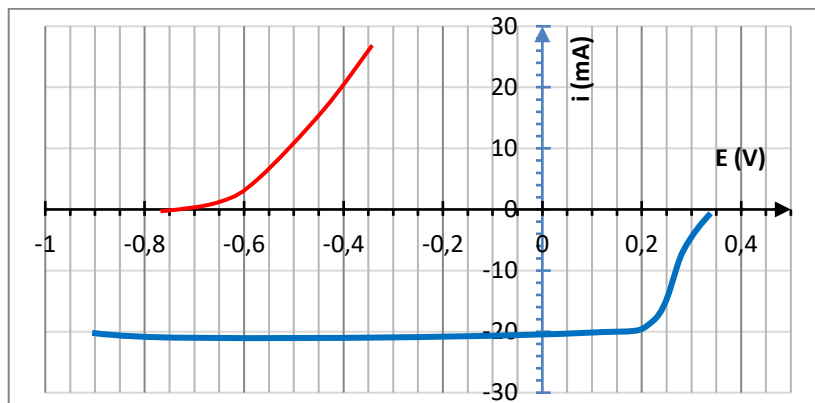
Si on veut  $U$  maximale alors  $V_A = E_{N,A}$  et  $V_C = E_{N,C} \Rightarrow i=0 A$ , cad les 2 électrodes reliées par un voltmètre ou le circuit est ouvert.

5. Pile en fonctionnement au cours du temps

Plus la pile débite :

- plus  $[Cu^{2+}] \dots \Rightarrow E_{N,cathode} \dots$  et  $\dots$
- plus  $[Zn^{2+}] \dots \Rightarrow E_{N,anode} \dots$

Le système évolue jusqu'à ce que  $E_{N,A}=E_{N,C}$ . Alors le système est à l'équilibre et la pile ne peut plus débiter.



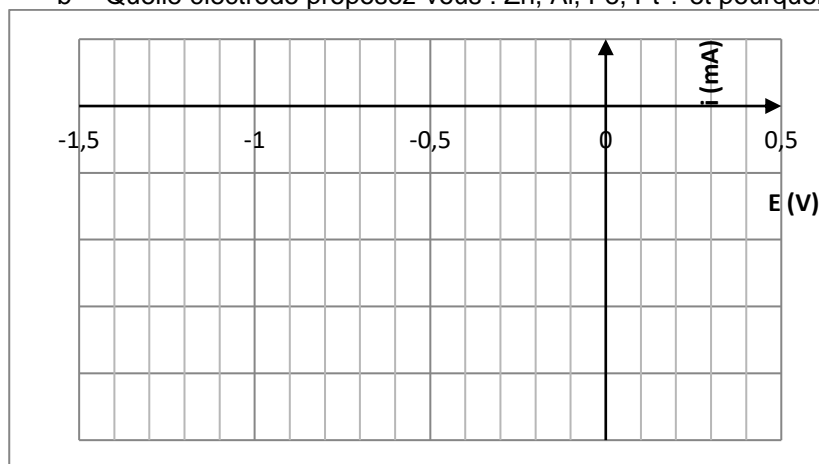
V. Contraintes techniques

A. Choix des électrodes

Electrozincage :

On souhaite produire du zinc par électrolyse d'une solution de  $ZnSO_4$  à 1 mol/L dans une solution aqueuse acidifiée pH=4 par  $H_2SO_4$ .

- Sur quelle électrode va-t-on récupérer le zinc ?
- Quelle électrode proposez-vous : Zn, Al, Fe, Pt ? et pourquoi ?



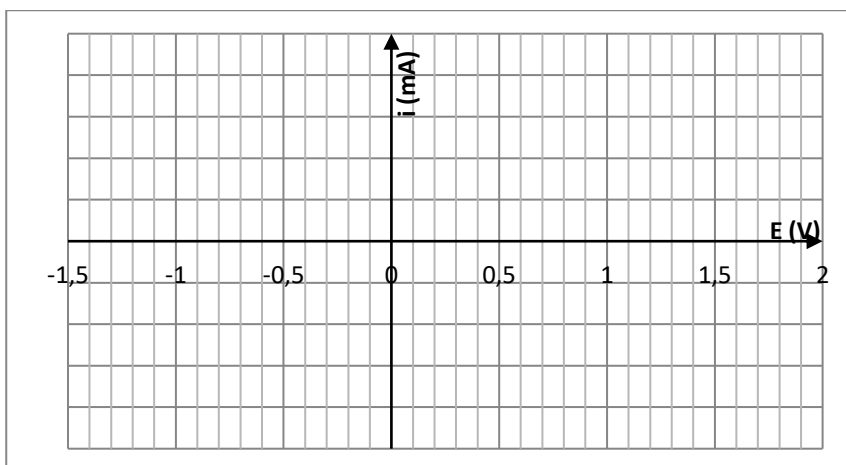
B. Purification de solutions avant électrolyse

En réalité la solution initiale ne contient pas que du  $Zn^{2+}$  mais aussi des ions  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  à des concentrations plus faibles environ  $10^{-4}$  mol/L qui étaient présents dans le minerai.

1- Peut-on faire l'électrolyse pour former du zinc ?

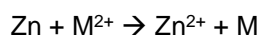
Couple	$Zn^{2+}/Zn$	$Cu^{2+}/Cu$	$Cd^{2+}/Cd$	$Mn^{2+}/Mn$
$E^\circ$ (V)	-0.76	+0.34	-0.40	-1.17

A l'anode				A la cathode			
$\frac{1}{2}$ réaction	$E_N$	R/L	Pal?	$\frac{1}{2}$ réaction	$E_N$	R/L	Pal?

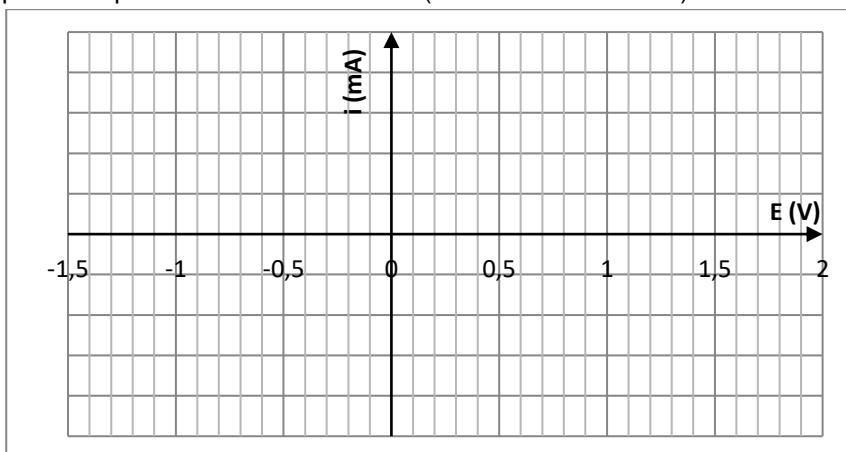


On fait une cémentation

Il s'agit de la réduction des cations métalliques par de la poudre de zinc (solide) selon :



Les métaux formés se déposent sur la poudre de zinc pour former le « ciment » que l'on traite ultérieurement pour récupérer chacun des métaux (dont le zinc en excès).



- 2- Quels ions (impuretés) présents dans une solution de sulfate de zinc peut-on enlever par cémentation avec du zinc?
- 3- Quel est l'avantage de rajouter du zinc métallique et non un autre réducteur pour cette purification ?
- 4- Quelles impuretés n'a-t-on pu enlever ? est-ce gênant pour l'électrolyse ?

### C. Contraintes dans la recharge d'un accumulateur

Il faut appliquer un courant de recharge souvent faible car sinon on risque de provoquer l'électrolyse de l'eau avec formation de gaz (explosifs).

## VI. Résumé

On ne trace que les parties qui nous intéressent des courbes I-E.

Comment savoir si la réaction est spontanée ou forcée : selon l'emplacement des courbes i-E .

Courbes i-E		
Red2 et Ox 1	Domaines disjoints	Domaines conjoints
Réaction	spontanée	forcée
Système	Pile : on récupère au plus $U_{vide} = f_{em}$	Electrolyse : il faut fournir au moins $U_{seuil}$



**Ce que vous devez savoir ou savoir faire :**

- Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.
- Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.
- Relier, qualitativement ou quantitativement, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.
- Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies.
- Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.
- Reconnaître une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel données.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.
- Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile et du dispositif siège d'une électrolyse.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité :
  - de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse,
  - de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue.
- Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
- Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.
- Identifier piles, électrolyseurs et accumulateurs comme des dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.