

Courbes Intensité-Potentiel

I. Thermodynamique des réactions rédox

1 - Enthalpie libre

a) Travail électrique

Pour un travail d'origine électrique, on considère un système possédant deux bornes lui permettant d'être connecté avec l'extérieur. Lorsque l'extérieur impose entre ces deux bornes une tension E_{ext} et que cela a pour conséquence la circulation d'une charge dq en convention récepteur, pendant dt , la puissance fournie au système électrique donnée par :

$$\mathcal{P} = E_{ext} \times i$$

avec la définition du courant, $i = \frac{dq}{dt}$, on en déduit que pour une tension constante, la puissance s'écrit en fonction de la dérivée de $E_{ext} \times q$:

$$\mathcal{P} = E_{ext} \times \frac{dq}{dt} = \frac{d(E_{ext} \times q)}{dt}$$

▲ Définition :

Le travail électrique au bornes d'un dipôle s'écrit

$$W_{elec} = \int E_{ext} dq$$

b) Évolution monotherme

Nous avons vu dans un chapitre précédent que la variation d'enthalpie libre d'un système lors d'une évolution monobare, monotherme était inférieure ou égale au travail fourni au système, travail autre que celui des forces de pression. Par application du premier et deuxième principe pour un système fermé évoluant sous la pression P_0 et la température T_0 :

$$dU = \delta W_{pression} + \delta W_{autres} + \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_0} + \delta \mathcal{S}_{créée}$$

En éliminant les transferts thermiques, il vient :

$$dU = -P_0 dV + \delta W_{autres} + T_0 dS - T_0 \delta \mathcal{S}_{créée}$$

On peut donc faire apparaître l'enthalpie libre :

$$\underbrace{dU + P_0 dV - T_0 dS}_{dG} - \delta W_{autres} = -T_0 \delta S_{crée} < 0$$

Dans le cas d'une pile, $\delta W_{autres} = E_{ext} dq$, on obtient alors pour une transformation irréversible à pression et température constante, nous pouvons en conclure que l'on a :

$$dG - Edq < 0$$

c) Enthalpie libre standard de demi-réaction

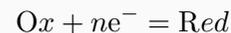
Il est possible de définir une enthalpie libre de réaction pour une demi-équation électronique $Ox + ne^- = Red$ où les composants sont pris dans leur état standard et un avancement de 1 mol.

Pour une réaction standard, l'avancement est de $\xi = 1$ mol, la quantité de charge échangée vaut le Faraday ($1\mathcal{F} = 96500$ C) :

$$q_{ech} = n \times \xi \times \mathcal{N}_A \times e = n \times \mathcal{F}$$

◆ Définition :

Pour une demi-équation électronique de type



on définit une pseudo-enthalpie libre standard de demi-réaction rédox sous la forme :

$$\widetilde{\Delta_r G^\circ} = -n\mathcal{F}E^\circ$$

📌 Remarque 1 :

Cette définition permet de retrouver très rapidement la constante d'une réaction d'oxydoréduction. La méthode vue en première année consiste à égaler le potentiel de Nernst de deux couples rédox. L'utilisation de la loi d'action de masse avec l'enthalpie libre standard de réaction permet une évaluation plus rapide.

📖 **Exemple 1** Déterminer la constante de réaction du permanganate MnO_4^- sur de l'eau oxygénée.

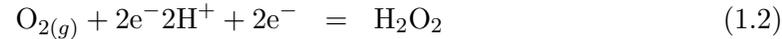
Données : à 25°C

- $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,70$ V
- $E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,69$ V

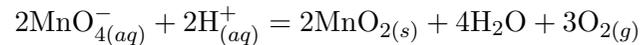


FIGURE 1.1 – Ajout du permanganate de potassium dans l'eau oxygénée. On distingue la phase inférieure incolore (eau oxygénée) et la phase supérieure foncée (permanganate de potassium et dioxyde de manganèse). Le brouillard est constitué de fines gouttelettes d'eau. Crédit photo : O. Got, Université Bordeaux

Les demi-équations électroniques sont :



L'équation bilan est donc obtenue en faisant la combinaison linéaire $2 \times 1.1 - 3 \times 1.2$:



L'enthalpie libre standard de cette réaction est obtenue en suivant la combinaison linéaire :

$$\Delta_r G^\circ = 2\widetilde{\Delta_r G^\circ}_{1.1} - 3\widetilde{\Delta_r G^\circ}_{1.2} = -RT \ln K^\circ$$

soit
$$K^\circ = \exp \frac{6 \times \mathcal{F} \times (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2))}{RT}$$

L'application numérique conduit à :

$$K^\circ = 10^{101}$$

Remarque 2 :

Dans le cas des réactions rédox, il n'est pas rare que la constante de réaction soit très grande (plus que les 10^{14} usuels pour les réactions acido-basiques). La représentation des nombres étant limitée sur une calculatrice, il peut être intéressant de calculer $\log K$ et non K directement.

Propriété :

À 298 K, la constante de réaction rédox s'écrit :

$$K = 10^{\frac{n_{ech}(\Delta E^\circ)}{0,06}}$$

où n_{ech} est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction rédox.

2 - Les piles et accumulateurs

a) Structure

Définition :

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme une partie de l'énergie chimique venant d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique. Elle est constituée de deux demi-pile correspondant à des couples redox de potentiels de Nernst différents reliés par un pont salin permettant de fermer le circuit électrique.

On représente une pile en fonctionnement, en indiquant :

- la polarité \ominus et \oplus ;
- le courant et le déplacement des électrons e^- ;
- le déplacement des ions dans le pont salin pour assurer l'électroneutralité (pont au K^+, Cl^- par exemple) ;
- les demi-réactions à l'anode et à la cathode en s'aidant du déplacement des électrons.

Exemple 2

La pile à colonne de Volta fut la première pile électrique, inventée par Alessandro Volta qui publia un article à ce sujet en 1800. La pile de Volta est formée par une pile de petits disques de cuivre et de zinc alternés. Chaque disque de cuivre est séparé du disque de zinc sous-jacent par une surface de tissu ou de feutre imbibé de saumure, solution aqueuse de NaCl. Les éléments participant à l'oxydation et à la réduction sont les éléments zinc et eau. Un empilement d'une vingtaine de couches génère au voltmètre une tension voisine de 20 volts (*wi-*



FIGURE 1.3 – Pile à colonne de Volta, Musée des arts et métiers

kipédia).

- 1 - Représenter un élément de la pile en fonctionnement.
- 2 - Justifier la f.e.m annoncée.
- 3 - Déterminer la constante de réaction.

Données : à 25°C

- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

1 - Pile en fonctionnement :

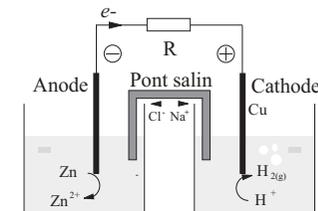


FIGURE 1.4 – Pile Volta en fonctionnement

2 - Dans les conditions standards, la f.e.m vaut :

$$U = \Delta E_0 = 0,76 \text{ V}$$

FIGURE 1.2 – Schéma d'une pile en fonctionnement

Une vingtaine d'éléments conduit à une tension de 15 V environ dans les conditions standards. Pour une solution basique la tension par élément est supérieure.

3 - La constante de réaction vaut

$$K = 10^{\frac{2 \times 0,76}{0,06}} = 10^{38}$$

Remarque 3 :

Le pont salin permet de fermer le circuit électrique par déplacement des ions et non des électrons ! Il est un des principaux responsables de la résistance interne des piles. Pour les séances de travaux pratiques, ils sont constitués de sels tels que le chlorure de potassium KCl ou nitrate de potassium KNO_3 .

b) Écriture conventionnelle

Les piles sont obtenues par la jonction de deux demi-piles à l'aide d'un pont salin ou d'une paroi poreuse.

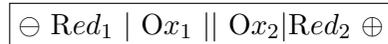
Le pôle **néгатif** correspond au couple rédox qui libère des électrons (vers le circuit électrique extérieur), donc à une réaction d'oxydation au sein du couple. Il s'agit de l'**anode**.

Le pôle **positif** correspond au couple rédox qui gagne des électrons donc à une réduction. Il s'agit de la **cathode**.

L'écriture conventionnelle d'une pile suit les conventions suivantes :

- un double trait $||$ symbolise la séparation des deux demi-piles par un pont salin ou une paroi poreuse ;
- Un trait simple $|$ symbolise un changement d'espèce chimique entre composants d'une même demi-pile ;
- par convention, on place le pôle négatif à gauche ;
- le couple intervenant à gauche est écrit dans le sens Red_1/Ox_1 , tandis que le couple qui intervient à droite est écrit dans le sens Ox_2/Red_2

On obtient alors :



Exemple : Pile Daniell e $\ominus | Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu \oplus$

c) Capacité d'une pile

La capacité théorique d'une pile, définie par les fabricants, est de 20 heures (le temps de décharge) multiplié par le courant que peut fournir la pile pendant

cette durée. Elle est observée à $20^\circ C$ sur un équipement normalisé. Sa mention n'est pas obligatoire sur les emballages, et de fait, elle est très rarement mentionnée Une pile déclarée à 100 Ah donnera 5 A sur une période de 20 heures à la température normale d'une pièce. Elle dépend de la quantité d'électrolyte et d'électrode, mais aussi des conditions de décharge (intensité du courant de décharge, tension de coupure de l'appareil, température d'utilisation). Les données constructeurs sont réalisées pour un temps de décharge de 20 h.



FIGURE 1.5 – Exemple de capacité d'une batterie pour téléphone portable.

Si l'intensité de décharge I est constante, la capacité Q est proportionnelle à la durée de décharge Δt :

$$Q = I \times \Delta t$$

Si l'intensité i varie, alors : $Q = \int_0^{\Delta t} i dt$.

Pour déterminer la capacité d'une pile, on détermine pour le réactif limitant la quantité d'électron n_{e^-} ayant été échangé grâce à la demi-équation électronique.

$$Q = n_{e^-} \times \mathcal{F} \text{ en Coulomb (C)}$$

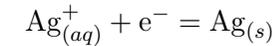
La conversion en mAh est alors obtenue par :

$$1 \text{ C} = \frac{1 \text{ A}}{1 \text{ s}} = \frac{1000}{3600} \text{ mAh}$$

Exemple 3 On réalise une pile zinc-argent contenant les couples oxydoréducteurs $Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$ et $Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$. Les demi-piles contiennent 100 mL de solutions électrolytiques, de concentrations en ions métalliques identiques et égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La partie immergée de l'électrode de zinc pèse, dans l'état initial, $m = 2,0 \text{ g}$. Lors du fonctionnement de la



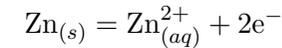
FIGURE 1.6 – Pile bouton à l’oxyde d’argent. La pile bouton 315 est utilisée notamment dans les montres, calculatrices et appareils médicaux. Constituée d’oxyde d’argent, elle délivre une tension de 1,55V. (<http://planete-batterie.fr>)



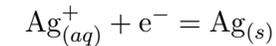
Le potentiel de Nernst vaut

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}_{(aq)}^+]_{eq} = 0,74 \text{ V}$$

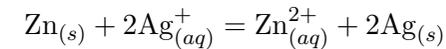
2 - L’anode est donc constituée de l’électrode de Zinc qui subit une oxydation :



La cathode est donc constituée de l’électrode d’argent qui est le siège d’une réduction :



La réaction est bilan est :

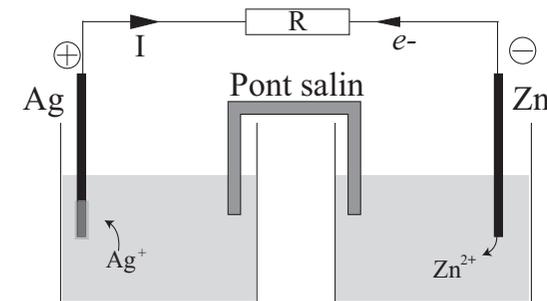


En égalant les potentiels de nernst on trouve :

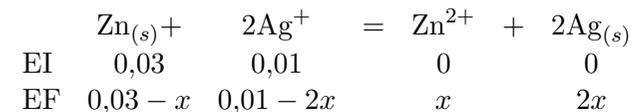
$$K = 10^{(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)/0,03} = 10^{52}$$

La réaction est totale.

3 - Le schéma de fonctionnement est donc :



4 - La quantité de zinc initiale est : $n = m/M = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mol, celle d’ion Ag^+ est : $n = C \times V = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.



On obtient $x = 0,03$ ou $x = \frac{0,01}{2}$, le réactif limitant est donc les ions argent. L’avancement maximal est donné :

pile, il se forme un dépôt d’argent sur l’électrode d’argent et la masse de l’électrode de zinc diminue.

1 - Écrire les demi-équations aux électrodes et les potentiels de Nernst.

2 - En déduire l’équation de la transformation qui se produit dans la pile et sa constante de réaction.

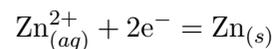
3 - Schématiser la pile zinc-argent.

4 - Établir le tableau d’avancement de la transformation mise en jeu. Calculer son avancement maximal x_{max} et en déduire le réactif limitant de cette pile.

5 - Calculer la capacité Q de cette pile en mAh.

Données : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$.

1 - Déterminons le potentiel de chaque électrode. Pour l’électrode de zinc, la demi-équation est :



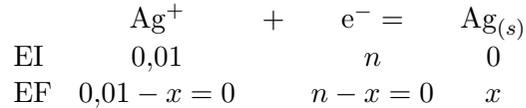
Le potentiel de Nernst vaut

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + 0,03 \log[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]_{eq} = -0,82 \text{ V}$$

Pour l’électrode d’argent, la demi-équation est :

$$x_{max} = \frac{0,01}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après la demi-équation électronique sur l'argent, la quantité d'électron échangée est identique à celle d'argent consommé :



on en déduit que :

$$n_{e^-} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La capacité de la pile vaut donc :

$$Q = n_{e^-} \times \mathcal{F} = 965 \text{ C}$$

d'où

$$Q = 965 \times \frac{1000}{3600} = 260 \text{ mAh}$$

II. Courbes intensité potentiel

1 - Intensité et vitesse de réaction

a) Intensité

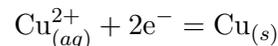
Par convention pour faciliter les études de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction, on attribue un nom et un signe à l'intensité du courant de la façon suivante en considérant toujours les choses du point de vue de l'extérieur :

- Oxydation = anode : perte d'électron



courant anodique : $i_a > 0$

- Réduction = cathode : gain d'électron



courant cathodique : $i_c < 0$.

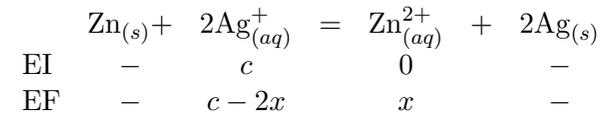
Propriété :

Pour un circuit fermé à une seule maille, le courant est nécessairement le même dans l'ensemble, on a donc obligatoirement une même valeur absolue pour le courant anodique et le courant cathodique :

$$i_a = -i_c$$

b) Vitesse

L'intensité qui circule dans un système rédox est une mesure de la cinétique du processus d'oxydoréduction. En effet, pour un bilan réactionnel comme celui que nous avons envisagé dans la partie précédente :



on peut définir la vitesse de la réaction en fonction de l'avancement :

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Ag}_{(aq)}^+]}{dt} = \frac{d[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}]}{dt}$$

La relation existant entre la vitesse de réaction $v > 0$ et les intensités anodiques et cathodiques est donc :

$$i_a = \frac{dq}{dt} = n_e \mathcal{F} \frac{dx}{dt} = n_e \mathcal{F} v$$

Comme nous pouvons le constater, l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse de la réaction. Étudier l'intensité revient donc à étudier la cinétique de la réaction.

2 - Allure de courbes intensité-potentiel

a) Montage 3 électrodes

◆ Définition :

Pour réaliser une courbe intensité-potentiel, on utilise un montage dit à 3 électrodes constitué de

- une électrode de référence (généralement au calomel saturé)
- une électrode de travail permettant d'étudier le couple rédox envisagé
- une contre-électrode, généralement de surface plus importante que l'électrode de travail, constituée d'un métal ne participant pas à la réaction (souvent du platine)

Le couple rédox est étudié en dehors de l'équilibre. Le potentiel E du couple ne correspond pas au potentiel donné par la loi de Nernst qui est établi dans une situation d'équilibre. Considérons toujours le couple formé par les ions cuivre +II et le cuivre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$. Afin d'obtenir la courbe intensité-potentiel $i = f(E)$, on utilise le montage de la figure ci-dessous :

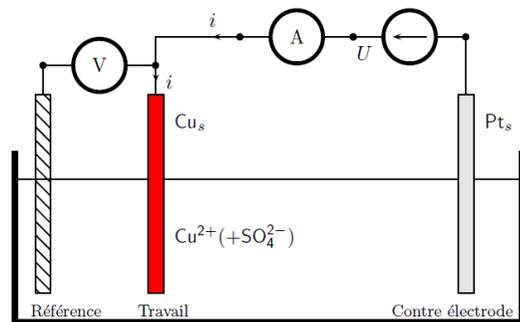


FIGURE 1.7 – Montage à 3 électrodes

En utilisant une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution contenant des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, on étudie le couple rédox ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$). Grâce à un

générateur de tension fournissant la force électromotrice U , on impose un courant d'intensité i entre la contre-électrode et l'électrode de cuivre. Ce courant est mesuré grâce à l'ampèremètre. La contre-électrode est inerte vis à vis des ions présents dans la solution.

La mesure du potentiel du couple ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$), s'effectue avec un voltmètre et une électrode de référence de potentiel fixe et bien déterminé E_{ref} (par exemple électrode au calomel saturé : $E_{ref} = 0,241$ V).

En faisant varier la tension U délivrée par le générateur, on modifie le sens du courant qui circule dans le circuit. Pour une intensité nulle, le potentiel de l'électrode de travail est donnée par la loi de Nernst :

$$E_{travail} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) + 0,03 \log[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]$$

Dans le cas où l'intensité sera non nulle alors le potentiel d'électrode sera différent du potentiel de Nernst :

$$i \neq 0 \rightarrow E_{travail} \neq E_{Nernst}$$

Selon le signe du courant, on rencontre deux situations différentes au niveau de l'électrode de travail

- soit une oxydation du cuivre en ions cuivre $i > 0$. L'électrode de travail est alors appelée **anode** ;

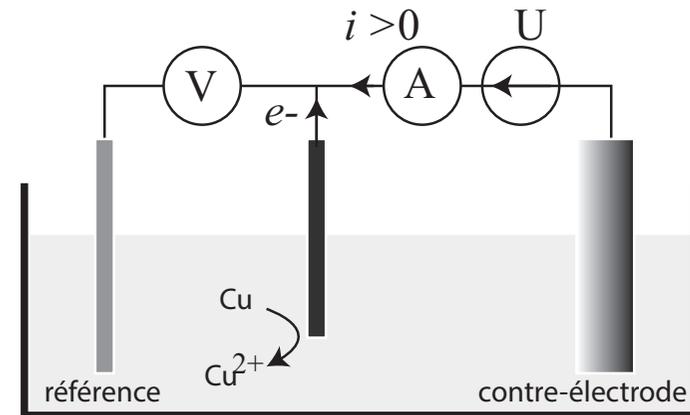


FIGURE 1.8 – Montage à 3 électrodes avec courant positif.

- soit une réduction des ions cuivre en cuivre métallique $i < 0$. L'électrode de travail est alors appelée **cathode**.

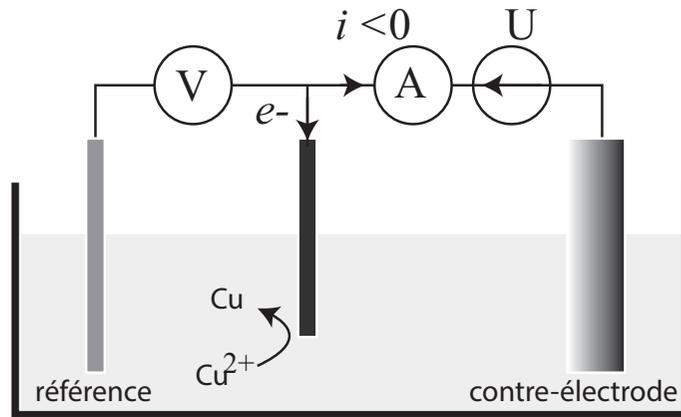
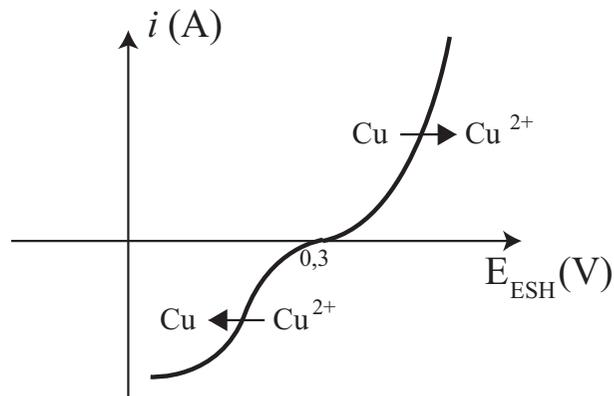


FIGURE 1.9 – Montage à 3 électrodes avec courant négatif.


 FIGURE 1.10 – Allure de la courbe $i = f(E)$ pour le couple Cu^{2+}/Cu .

Remarque 4 :

Le potentiel pour $i = 0$ correspond au potentiel de Nernst.

Remarque 5 :

L'allure des courbes intensité-potentiel dépend de la surface des électrodes. On trouve donc parfois des représentations vectorielles de la densité de courant (j en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) en fonction du potentiel.

b) Couples rapides et lents
Définition :

Un système (ou couple) rédox sera dit **rapide** quand l'intensité du courant anodique ou du courant cathodique augmente rapidement^a lorsque $E \neq E_{eq}$. Dans le cas contraire, le couple est dit **lent**, on observe un palier d'intensité nulle.

^a. Cette situation correspond à des transformations relativement simples dans la structure de l'oxydant en réducteur ou du réducteur en l'oxydant ce qui facilite le transfert des électrons.

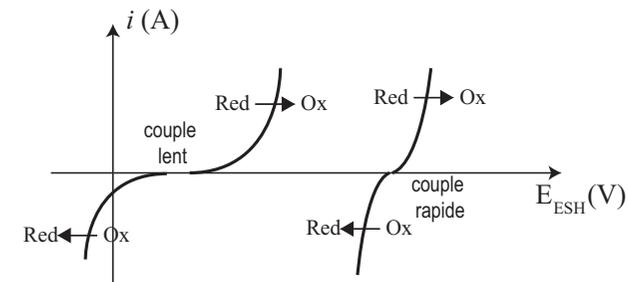


FIGURE 1.11 – Allure des couples lents et rapides.

Métal	Pt platiné	Platine poli	Graphite	Fer	Zn	Hg
η_c (V)	≈ 0	-0,1	-0,3	-0,4	-0,8	-1,0

TABLE 1.1 – surpotentiel pour l'eau sur différentes électrodes

Propriété :

L'étude de l'intensité n'est pas spécifique au couple rédox. En effet, l'électrode conductrice qui est indispensable pour établir un lien avec l'extérieur va jouer un rôle non négligeable car les transferts d'électrons vont s'effectuer sur sa surface. La vitesse du processus va donc être fortement dépendante de la valeur et de l'état de cette surface.

Un même couple rédox peut être rapide avec un métal et lent avec un autre. Par exemple, les échanges électroniques pour le couple H^+/H_2 sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

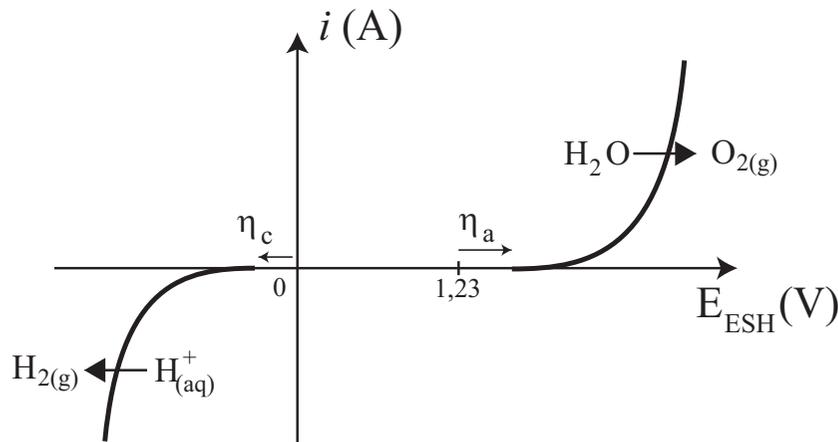


FIGURE 1.12 – Mur du solvant pour l'eau.

Définition :

Par définition, Le surpotentiel électrochimique notée η est la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir une intensité mesurable et celle du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel donné par la relation de Nernst).

Propriétés :

- Le surpotentiel anodique est **positive** :
ex : $\eta_a = +1,6$ V pour oxydation de H_2O sur platine ;
- Le surpotentiel cathodique est **négative** :
ex : $\eta_c = -0,2$ V pour la réduction de H^+ sur platine.

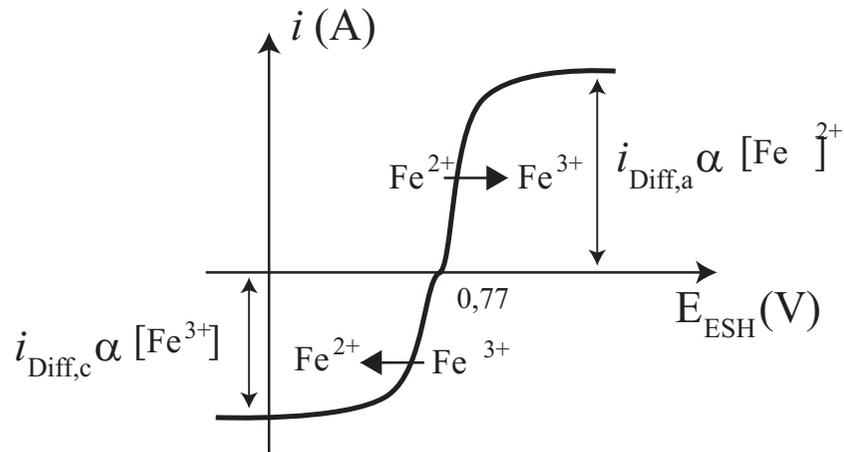
c) Palier de diffusion

Dans le cas de l'oxydation ou la réduction d'une espèce soluble, la réaction chimique ne peut se produire que si cette espèce est au voisinage de l'électrode. Pour des courants importants, il faut tenir compte du transport des molécules vers l'électrode. En effet, lorsque la réaction est rapide les espèces réagissent et la concentration devient nulle proche de l'électrode. La vitesse du processus, et donc l'intensité, est limitée par le phénomène de diffusion.

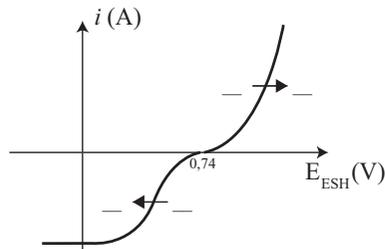
Définition :

On appelle **courant limite de diffusion**, la valeur atteinte par le courant lorsque la diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode est cinétiquement déterminante. Le courant limite est d'autant plus important que la concentration de l'espèce est élevée.

Exemple 4 1 - Justifier l'allure de la courbe intensité-potentiel du couple (Ag^+/Ag) pour une concentration de $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.


 FIGURE 1.13 – Palier de diffusion pour le couple ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

2 - Superposer sur ce diagramme l'allure de la courbe pour une concentration de $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.



Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

La courbe ci-dessus présente un palier pour Ag^+ car l'espèce est un soluté. En revanche, pour la branche anodique, le métal n'est pas en solution. L'oxydation se déroule tant que l'anode métallique est présente.

d) Mur du solvant

Définition :
On appelle **mur du solvant** ou **domaine d'inertie électrochimique du solvant** les deux branches correspondant à l'oxydation et la réduction du solvant.

Les deux branches ne présentent pas de courant limite de diffusion car le solvant est toujours présent !

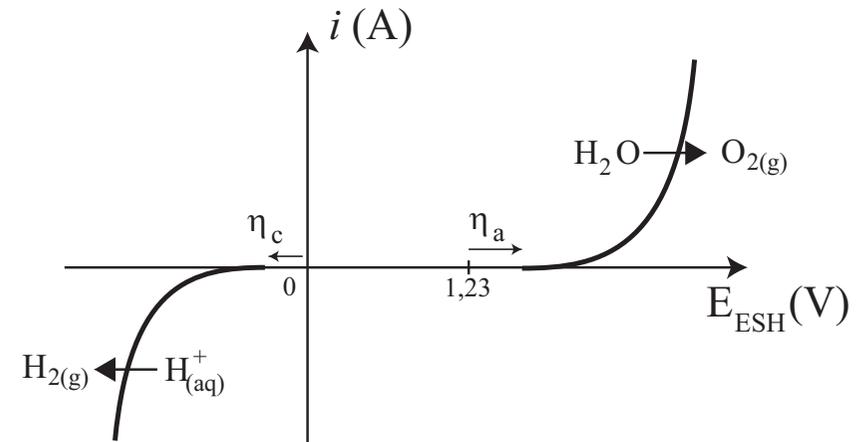


FIGURE 1.14 – Mur du solvant pour l'eau.

3 - Tracé qualitatif

a) Additivité

Propriété :
Lorsque plusieurs espèces sont oxydées ou réduites, l'intensité globale du courant à l'électrode est la somme des intensités de chacune des réactions électrochimiques.

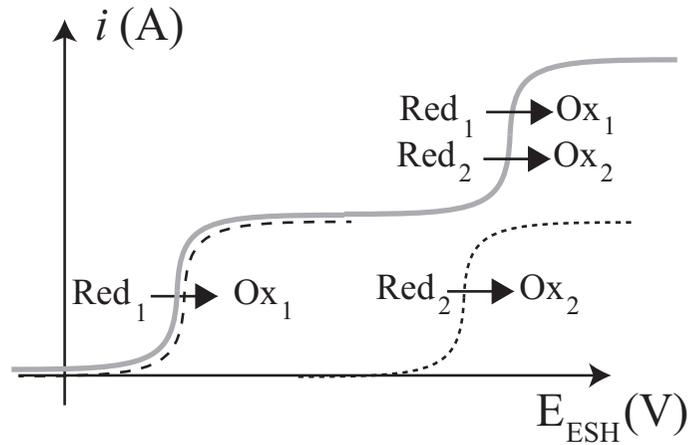


FIGURE 1.15 – Principe d’additivité des courbes intensité-potentiel.

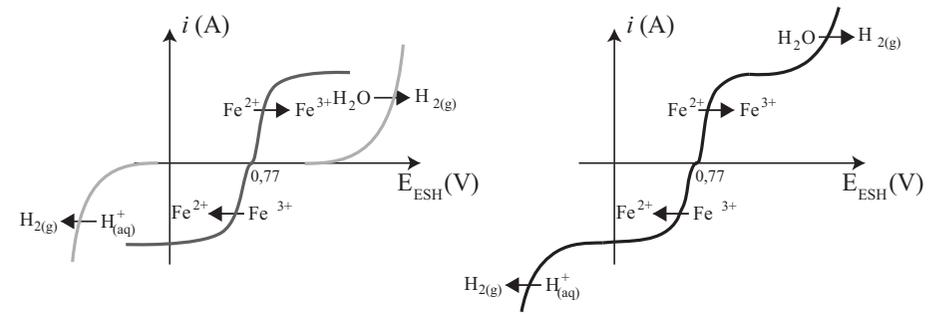


FIGURE 1.16 – Courbe intensité potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans l’eau.

Exemple 5 1 - Représenter le schéma annoté du montage à 3 électrodes pour l’étude des courbes $i = f(E)$.
 2 - Tracer l’allure de la courbe intensité-potentiel sur platine du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans l’eau en tenant compte du mur du solvant pour des concentrations vérifiant : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données :

- $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- surpotentiel du couple (H^+/H_2) sur platine : $\eta_C = -0,1 \text{ V}$.

Pour effectuer un tracé qualitatif, le principe consiste à représenter toutes les courbes intensité-potentiel puis à les ajouter :

b) Anode soluble

Exemple 6 Par pyroméallurgie, on obtient de l’étain impur (la principale impureté est Ag) que l’on peut purifier par électrolyse à anode soluble. La cathode est une feuille mince d’étain pur, l’anode est un barreau d’étain brut (impureté Ag) à purifier, l’électrolyte est une solution de Sn^{2+} .

- 1 - Placer les différentes courbes intensité-potentiel en supposant que $\text{pH} = 0$ et que les activités des espèces est 1.
- 2 - Représenter l’électrolyseur en fonctionnement en indiquant les réactions aux électrodes.
- 3 - Justifier la tension de seuil de l’électrolyse et montrer que la tension de l’électrolyseur ne doit pas être trop importante.

Données :

espèces	Sn^{2+}/Sn	$\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}$
E°	-0,14 V	0 V	1,23 V

Sur l’étain, le surpotentiel pour le couple $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_2(g)$ vaut

-0,8V

Pour l’étain, l’allure de la courbe intensité-potentiel présente un palier pour la cathode car $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$ est un soluté mais pas pour l’anode. L’argent n’intervient que pour la partie anode. Comme il s’agit d’anode métallique, le mur du solvant n’interviendrait que pour des courants très intenses.

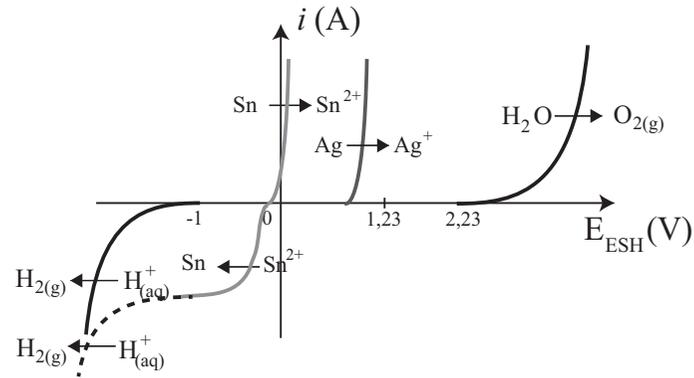


FIGURE 1.17 – Courbe intensité potentiel pour l'étain

III. Conversion d'énergie électro-chimique

1 - Évolution spontanée

a) Aspect thermodynamique

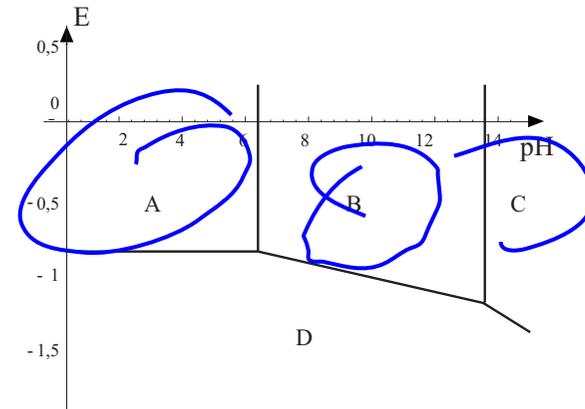
◆ Définition :

Une réaction est **thermodynamiquement** favorisée si la constante de réaction vérifie $K^\circ \gg 1$.

◆ Propriété :

Un diagramme potentiel-pH renseigne sur l'aspect thermodynamique des réactions. Une réaction entre deux espèces est **thermodynamiquement** favorisée si leur domaine d'existence ou de prédominance sont disjoints.

🍃 **Exemple 7** Déterminer si le zinc est stable en solution aqueuse. Le cas échéant, déterminer la constante de réaction. Le diagramme potentiel-pH ci-dessous est tracé pour une concentration de travail de $c_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Données :

espèces	Zn ²⁺ /Zn	H ₂ O/H ₂	O ₂ /H ₂ O
E°	-0,76 V	0 V	1,23 V

b) Aspect cinétique

◆ Définition :

Une réaction est **cinetiquement** possible si elle est thermodynamiquement favorisée et que son temps caractéristique d'évolution répond au besoin de l'utilisateur.

Propriété :

Sur une courbe intensité potentiel, une réaction entre deux couples rédox est **cinétiquement** possible lorsque les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue (cf. a)) et non nul pour une même valeur du potentiel appelée **potentiel mixte**. Le cas échéant, on parle de **blocage cinétique**.

Remarque 6 :

Dans la pratique, les courbes intensité-potentiel étant tracées de façon qualitative, on supposera que dès que les intensités des courants anodique et cathodique sont visibles, c'est à dire qu'il est possible de définir un potentiel mixte, la réaction est possible du point de vue cinétique.

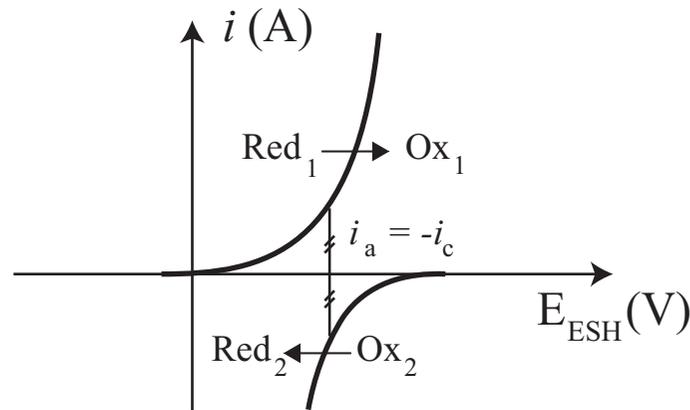


FIGURE 1.18 – Réaction possible dans une courbe intensité-potentiel.

Exemple 8 On place un barreau de zinc dans une eau désaérée à $pH = 0$.

1 - Prédire si une réaction est thermodynamiquement possible ou non et

si elle est possible du point de vue cinétique.

2 - Que se passe-t-il si le barreau de zinc est soudé à une électrode de Pt ? Représenter alors les réactions aux électrodes.

espèces	Zn ²⁺ /Zn	H ₂ O/H ₂	O ₂ /H ₂ O
E°	-0,76 V	0 V	1,23 V
Données : η_C sur Zn	0 V	-0,80 V	-
η_A sur Zn	0 V	-	+1 V
η_C sur Pt	0 V	-0,2 V	-
η_A sur Pt	0 V	-	+0,4 V

c) Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique

Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique.

Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique

Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié

d) la corrosion

La corrosion est une oxydation du métal que l'on veut en général éviter. Les diagrammes E-pH renseignent sur la possibilité ou non d'un métal à se faire corroder. Si le domaine du métal commun avec celui de l'eau, on peut affirmer que le métal est stable dans l'eau, il n'est pas corrodé dans de l'eau désaérée. En effet, il existe toujours dans l'eau de l'oxygène dissous qui peut conduire à une oxydation.

On remarque que le cuivre est stable dans l'eau désaérée mais instable dans une eau aérée (présence de O₂).

Afin de protéger un métal de la corrosion, on utilise différentes techniques :

- un revêtement étanche ou d'une couche de métal plus réducteur ;
- la passivation, une couche d'oxyde métallique évitant la corrosion future (ex. aluminium) ;
- anode sacrificielle : on soude une plaque d'un métal plus réducteur sur celui à protéger ;

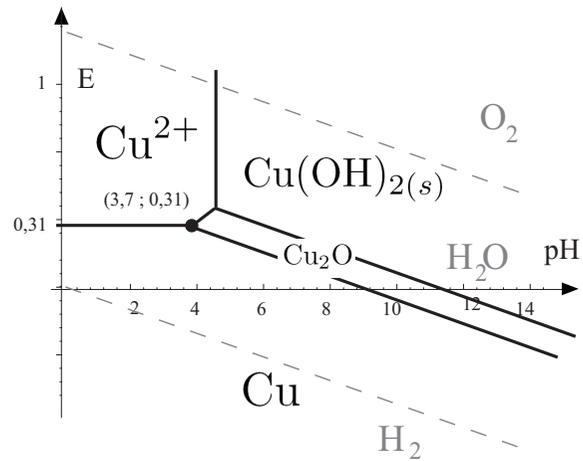


FIGURE 1.19 – Diagramme potentiel-pH du cuivre et de l'eau.

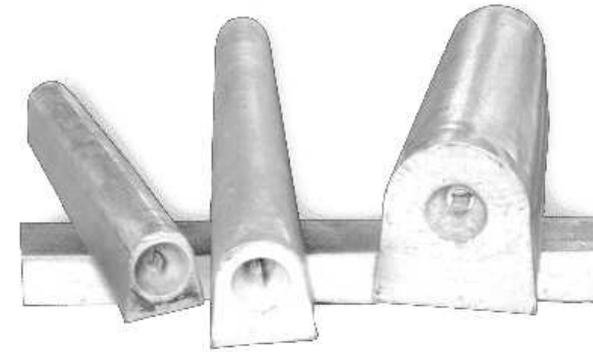


FIGURE 1.20 – Anode sacrificielle utilisée pour la coque des bateaux

- protection électrochimique par courant imposé.

2 - Évolution Forcée

a) Principe

◆ Définition :

Un électrolyseur est un système constitué par deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique grâce à une paroi poreuse ; un générateur électrique permet d'imposer le sens du passage du courant et de fixer soit la tension entre les électrodes soit l'intensité du courant qui traverse le circuit.

Le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et les fils extérieurs. Aux interfaces électrode/solution se produisent des changements de porteurs de charge qui correspondent à des échanges d'électrons entre les ions et les électrodes, c'est-à-dire à des réactions électrochimiques localisées à la surface des électrodes.

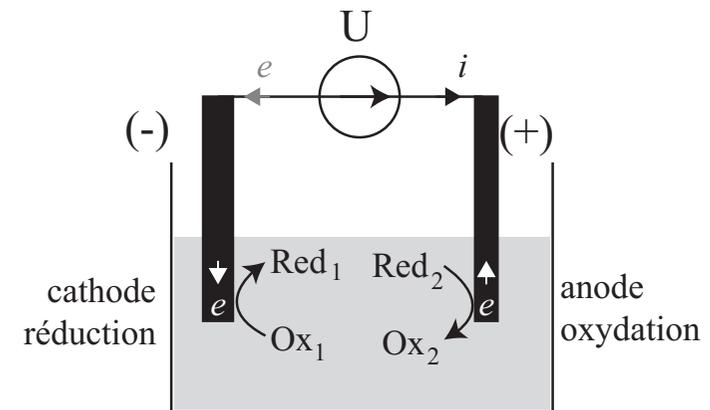


FIGURE 1.21 – Schéma d'un électrolyseur.

- une oxydation a lieu à l'anode, pôle (+) où les électrons sont retirés ;
- une réduction a lieu à la cathode, pôle (-) où les électrons sont amenés.

3 - Raffinage

Exemple 9 On considère le dépôt de nickel sur un métal à partir d'une solution aqueuse acide contenant des ions Ni^{2+} . Expérimentalement, on peut mesurer une épaisseur de nickel égale à $60 \mu m$ pour un dépôt effectué à une densité de courant de $j = 50 mA \cdot cm^{-2}$ pendant une heure.

- 1 - Effectuer un schéma du montage permettant le dépôt métallique.
- 2 - Calculer le rendement faradique de ce dépôt électrochimique.

Données $M_{Ni} = 58.7 g \cdot mol^{-1}$; $\rho_{Ni} = 8,9 g \cdot cm^{-3}$

a) Tension seuil

La tension seuil nécessaire à appliquer pour effectuer l'électrolyse désirée dépend des potentiels de Nernst, des surpotentiels, et du courant que l'on veut imposer. Cette tension est visible sur une courbe intensité-potentiel en remarquant que les courants anodique et cathodique doivent être égaux en valeur absolu. La tension d'électrolyse est donnée par :

$$\Delta U = \underbrace{E_1 - E_2}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R \times i}_{\text{chute ohmique}}$$

Exemple 10

Le manganèse est le 12e élément le plus abondant de la croûte terrestre, principalement sous forme d'oxydes. De plus en plus présent dans les piles et les batteries, le secteur en consommant les plus grandes quantités demeure néanmoins de loin la sidérurgie, où le manganèse est utilisé comme adjuvant dans la fabrication d'acier. Le manganèse métallique s'obtient par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Pour simplifier, toutes les activités des espèces présentes dans le bain d'électrolyse seront supposées égales à 1, sauf celle de H_3O^+ .

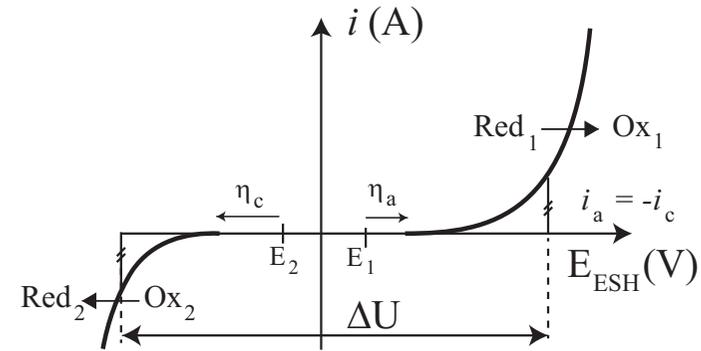


FIGURE 1.22 – Tension seuil pour l'électrolyse

- 1 - Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ?
- 2 - Quelle tension minimale faut-il théoriquement appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
- 3 - Pour une densité de courant $J = 500 A \cdot m^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 et 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
- 4 - Considérons une usine où l'électrolyse a lieu en continu, avec une surface d'électrode de $70 m^2$. Quelle masse de métal devrait être obtenue quotidiennement ?
- 5 - En réalité, la masse obtenue n'est que de 530 kg. Proposer une explication et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.
- 6 - Déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 kg de manganèse.

Données : $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,08V$; $E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,17V$; $M(Mn) = 54,9 g \cdot mol^{-1}$; $F = 96,5 \cdot 10^3 C \cdot mol^{-1}$

b) Stockage d'énergie chimique

- Exemple 11**
- 1 - Représenter la courbe intensité-potentiel pour les couples de l'eau en tenant compte des différentes électrodes
 - 2 - Déterminer en fonction des électrodes, la ddp minimale à appliquer

pour effectuer une électrolyse.

Métal	Pt platiné	Platine poli	Graphite	Fer	Zn	Hg
η_C (V)	≈ 0	-0,1	-0,3	-0,4	-0,8	-1,0
η_A (V)	≈ 0	+0,4	+0,5	+0,7	+1	NC