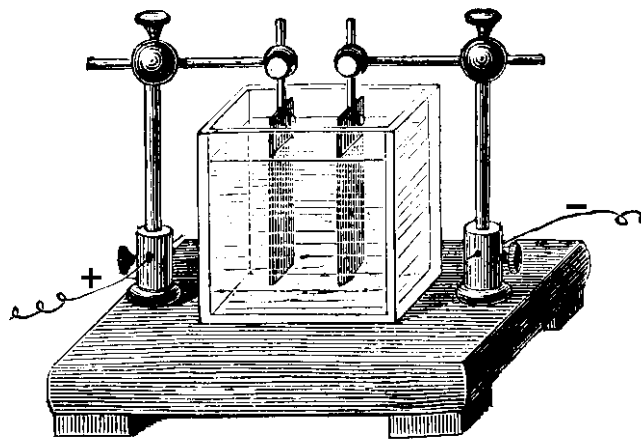


Département des Sciences et Génie des Matériaux

Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques

Cours et exercices



G. BARRAL
(UJF)

B. LE GORREC
(IUT 1)

C. MONTELLA
(ISTG)

GRENOBLE 2003

SOMMAIRE

Documents de Cours

I- Électrode, tension d'électrode, tension d'équilibre

1- Électrode.....	6
1.1- Système électrochimique.....	6
1.2- Électrode.....	6
2- Tension d'électrode.....	6
2.1- ddp interfaciale.....	6
2.2- Tension d'électrode.....	7
2.3- Électrode de référence.....	8
2.4- Tension d'électrode à l'abandon.....	10
3- Tension d'équilibre.....	10
3.1- Équilibre électrochimique.....	10
3.2- Loi de Nernst.....	11

II- Chaîne électrochimique, générateur électrochimique, cellule d'électrolyse

1- Définition, exemples.....	13
1.1- Définition.....	13
1.2- Chaîne à deux électrodes.....	13
1.3- Chaîne à trois électrodes.....	13
1.4- Chaîne à quatre électrodes.....	14
2- Chaîne électrochimique à l'abandon.....	14
2.1- Polarités des électrodes.....	14
2.2- fem d'une chaîne.....	14
3- Chaîne électrochimique sous courant.....	15
3.1- Courant, densité de courant.....	15
3.2- Convention sur le courant.....	15
3.3- Polarités des électrodes.....	15
3.4- Polarisations des électrodes.....	16
3.5- Anode, cathode.....	17
3.6- ddp aux bornes d'une chaîne sous courant.....	18
3.7- Caractéristique I, U d'une chaîne.....	18
3.8- Caractéristique I, E ou i, E d'une électrode dans une chaîne.....	18
3.9- Types de fonctionnement d'une chaîne.....	18

4- Générateur électrochimique en décharge.....	19
4.1- Définition.....	19
4.2- Polarités, polarisations des électrodes.....	19
4.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne.....	20
4.4- ddp aux bornes.....	20
5- Cellule d'électrolyse, accumulateur en charge.....	20
5.1- Définition.....	20
5.2- Polarités, polarisations des électrodes.....	21
5.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne.....	21
5.4- ddp aux bornes.....	21

III- Réaction électrochimique

1- Introduction	22
2- Définitions.....	23
2.1- Polarisation d'électrode	23
2.2- Surtension relative à une réaction d'électrode	23
3- Description de l'interface électrode / électrolyte.....	24
3.1- Liste des espèces chimiques présentes à l'interface.....	24
3.2- États d'oxydation des éléments dans ces espèces.....	24
3.3- Liste des couples redox présents ou susceptibles d'apparaître.....	25
3.4- Calcul des potentiels thermodynamiques des couples redox	25
4- Prévion des réactions spontanées à la surface d'une électrode à $I = 0$	
Tension mixte d'abandon	26
4.1- Prévion thermodynamique.....	26
4.2- Influence de la cinétique des réactions d'électrode.....	26
4.3- Évolution temporelle d'une tension mixte	27
4.4- Exemples de tension mixte.....	27
4.4.1- Corrosion électrochimique.....	27
4.4.2- Cémentation électrochimique	29
4.4.3- Dépôt "electroless".....	29
5- Prévion des réactions spontanées aux électrodes d'un générateur électrochimique en décharge.....	30
6- Prévion, en régime stationnaire, des réactions dans une cellule d'électrolyse pour une commande en tension d'électrode.....	30
6.1- Prévion à partir de la polarisation interfaciale et des surtensions.....	30
6.2- Prévion à partir de la tension d'électrode imposée.....	31
6.3- Influence de la cinétique des réactions électrochimiques.....	31

6.4- Exemples de compétition entre réactions électrochimiques.....	32
6.4.1- Dépôt d'un métal et formation de H ₂	32
6.4.2- Oxydation électrochimique d'un métal et réduction de H ⁺	34
7- Prévision, en régime stationnaire, des réactions dans une cellule d'électrolyse pour une commande en courant	35

IV- Coulométrie, énergétique électrochimique

1- Relation quantité de matière, quantité d'électricité.....	36
1.1- Quantité d'électricité	36
1.2- Quantité de matière produite ou consommée électrochimiquement	36
1.2.1- Réaction électrochimique unique	36
1.2.2- Réactions électrochimiques simultanées	37
1.3- Expressions équivalentes de la quantité de matière.....	37
1.4- Rendement faradique d'une électrolyse.....	37
1.5- Quantité d'électricité nécessaire pour une électrolyse.....	38
1.6- Quantité maximale d'électricité récupérable au cours de la décharge d'un générateur électrochimique	38
1.7- Rendement faradique de décharge d'un générateur électrochimique	39
2- Relation quantité de matière, quantité d'énergie électrique	39
2.1- Quantité d'énergie électrique	39
2.2- Quantité d'énergie électrique minimale pour une électrolyse	39
2.3- Quantité d'énergie électrique nécessaire pour une électrolyse.....	40
2.4- Rendement énergétique d'une électrolyse	41
2.5- Quantité maximale d'énergie électrique récupérable au cours de la décharge d'un générateur électrochimique	41
2.6- Rendement énergétique de décharge d'un générateur électrochimique.....	41

Documents de Travaux Dirigés

1- Tension d'équilibre	44
2- Tension mixte à l'abandon	50
3- Cellule électrochimique.....	53
4- Réaction électrochimique	57
5- Coulométrie, énergétique électrochimique.....	60
6- Alexandre Volta ou les débuts de l'Électrochimie.....	66

Textes d'examens

1- Examen 2002-2003	70
---------------------------	----

DOCUMENTS DE COURS

I - ÉLECTRODE, TENSION D'ÉLECTRODE TENSION D'ÉQUILIBRE

1- ÉLECTRODE

1.1- Système électrochimique

Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Le conducteur est dit électronique lorsque les particules sont des électrons et ionique lorsque les particules sont des ions. Des ions et des électrons peuvent parfois se déplacer simultanément dans un même conducteur appelé dans ce cas conducteur mixte.

→ Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

1.2- Électrode

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique: métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte: sel dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, sel fondu à haute température, oxyde métallique à conduction ionique également à haute température, polymère conducteur ionique... La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface: phase gazeuse ou composé peu soluble.

→ L'électrode considérée dans la suite du texte est constituée d'un métal au contact d'une solution aqueuse.

2- TENSION D'ÉLECTRODE

2.1- ddp interfaciale

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Fig. 1), appelée tension absolue de l'électrode¹:

¹ J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode / solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence: quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

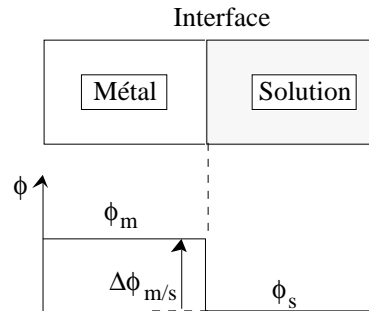


Fig. 1: ddp interfaciale.

2.2- Tension d'électrode

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques (Fig. 2). Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle:

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \phi_{m1} - \phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s}$$

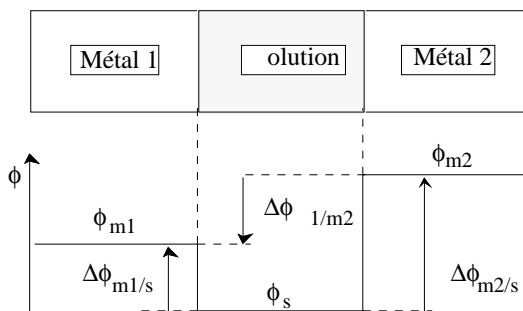


Fig. 2: ddp entre deux électrodes.

On appelle tension relative (ou potentiel relatif) et plus simplement tension (ou potentiel) d'électrode E la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence (Fig. 3):

$$E = \Delta\phi_{m/ref} = \phi_m - \phi_{ref}$$

La solution au contact de l'électrode de référence peut être identique à celle dans laquelle est plongé le métal ($s \equiv s_{ref}$) et dans ce cas E est égal à la différence des tensions absolues de l'électrode métallique et de la référence:

$$E = \phi_m - \phi_{ref} = (\phi_m - \phi_s) - (\phi_{ref} - \phi_s) = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{ref/s}$$

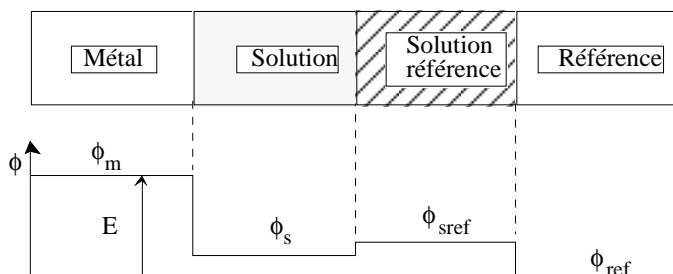


Fig. 3: Tension relative d'électrode.

Lorsque les deux solutions sont différentes ($s \neq s_{ref}$), il existe par contre une ddp de jonction $\Delta\phi_{s/sref}$ entre les deux solutions:

$$E = \Delta\phi_{m/s} + \Delta\phi_{s/sref} - \Delta\phi_{ref/sref}, \quad \Delta\phi_{s/sref} = \phi_s - \phi_{sref}$$

qui peut être rendue négligeable expérimentalement dans certaines conditions:

$$\Delta\phi_{s/sref} \approx 0 \Rightarrow E \approx \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{ref/s}$$

2.3- Électrode de référence

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion H^+ , au contact d'une lame de platine (Fig. 4). L'équilibre électrochimique $H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2 H_2$ est réalisé à l'interface Pt / solution.

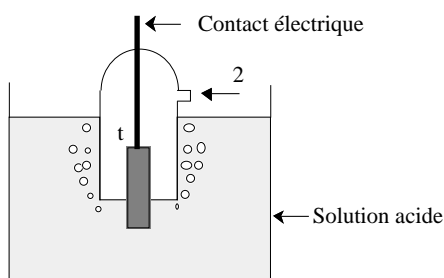


Fig. 4: Schéma de principe d'une électrode à dihydrogène.

L'électrode à dihydrogène est dite normale (ENH) dans des conditions idéales telles que l'activité du proton dans la solution acide et la fugacité du dihydrogène dans la phase gazeuse au

contact de cette solution soient égales à un ainsi que leurs coefficients d'activité et de fugacité respectifs².

Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V / ENH .

Les conditions de définition de l'ENH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux à un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux à un) ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique. Il est possible par contre d'utiliser comme référence l'électrode réversible à dihydrogène (ERH) dans des conditions de pH et de $r\text{H}$ ³ données. Les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en oeuvre plus aisée que l'ERH. La plus classique⁴ de ces références est l'électrode au calomel $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Cette électrode est schématisée sur la Figure 5. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à $0,245 \text{ V} / \text{ENH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS). Une tension d'électrode mesurée par rapport à la référence précédente est exprimée en V / ECS .

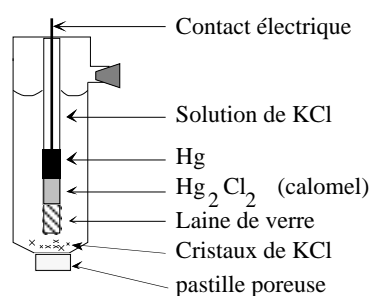


Fig. 5: Schéma de principe d'une électrode au calomel.

D'autres électrodes de référence secondaires classiques pour les études réalisées en solution aqueuse sont l'électrode au sulfate mercurique $\text{SO}_4^{2-} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{Hg}$ dans une solution de sulfate de potassium saturée (ESS) et l'électrode à oxyde mercurique $\text{OH}^- / \text{HgO} / \text{Hg}$ dans une solution de soude 1 M.

² J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).

³ $r\text{H} = -\log(\text{pH}_2)$. J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).

⁴ Pour les électrochimistes qui étudient l'interface métal / solution aqueuse. D'autres électrodes sont utilisées dans le domaine de l'électrochimie des électrolytes solides ou celui des électrolytes fondus.

2.4- Tension d'électrode à l'abandon

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, notée $E_{I=0}$, est la tension de l'électrode lorsqu'aucun courant ne la traverse.

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode / électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple et décrite par la loi de Nernst. C'est une tension d'électrode à l'équilibre ou plus simplement une tension d'équilibre.

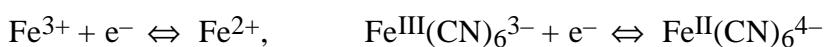
Inversement $E_{I=0}$ est appelée tension mixte à l'abandon lorsque des espèces appartenant à des couples redox différents (au moins deux couples) participent à une (ou des) réaction(s) d'oxydoréduction spontanée(s) à l'interface électrode / électrolyte et que l'électrode à l'abandon n'est pas dans un état d'équilibre. Ce type de tension d'abandon sera étudié dans le chapitre III § 4 consacré aux réactions électrochimiques spontanées.

3- TENSION D'ÉQUILIBRE

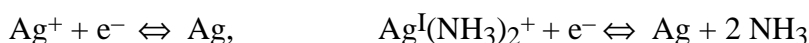
3.1- Équilibre électrochimique

Les équilibres susceptibles d'être réalisés à la surface d'une électrode peuvent être classés, selon J. Besson⁵, en fonction de la nature des espèces chimiques et des phases en présence à l'interface électrode / solution, selon:

- électrode redox: tous les équilibres électrochimiques sont redox dans la mesure où ils mettent en jeu chacun un couple oxydoréducteur. Cependant le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable, par exemple du platine, plongé dans une solution contenant des espèces redox dissoutes, par exemple des ions Fe^{3+} / Fe^{2+} ou des ions complexes $Fe^{III}(CN)_6^{3-} / Fe^{II}(CN)_6^{4-}$:

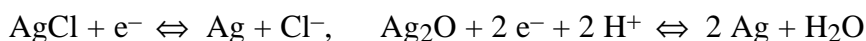


- électrode métallique de première espèce: le métal attaquant est en équilibre avec l'ion métallique correspondant tel Ag^+ / Ag ou un complexe de cet ion tel $Ag^I(NH_3)_2^+ / Ag$:



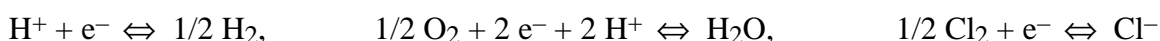
- électrode métallique de deuxième espèce: le métal attaquant est en équilibre avec un composé peu soluble (sel, oxyde ou hydroxyde de ce métal), lui-même en équilibre avec l'anion correspondant, $Cl^- / AgCl / Ag$ ou $OH^- / Ag_2O / Ag$ par exemple:

⁵ J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).



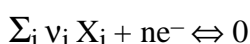
Les électrodes de référence dites secondaires appartiennent à ce type. La plus classique est l'électrode au calomel $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. D'autres électrodes de référence secondaires classiques sont l'électrode au sulfate mercurieux $\text{SO}_4^{2-} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{Hg}$ dans une solution de sulfate de potassium ou l'électrode à oxyde mercurique $\text{OH}^- / \text{HgO} / \text{Hg}$ dans une solution de soude.

- électrode à gaz: l'une au moins des espèces électroactives appartient à une phase gazeuse. C'est le cas de l'électrode à dihydrogène décrite précédemment (Fig. 4), de l'électrode à dioxygène ou de l'électrode à dichlore:



3.2- Loi de Nernst

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode à la surface de laquelle est réalisé l'équilibre électrochimique⁶:



est une tension d'équilibre égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction E_{th} du couple redox mis en jeu dans l'équilibre. Elle est liée par la loi de Nernst aux activités a_{X_i} (ou fugacités f_{X_i} pour les espèces gazeuses) des espèces chimiques électroactives X_i :

$$E_{I=0} = E_{\text{th}} = E^\circ + (RT / nF) \ln(\prod_i a_{X_i}^{\nu_i})$$

où E° désigne le potentiel standard du couple redox, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le Faraday. Les valeurs des potentiels thermodynamiques standard des couples redox sont tabulées⁷.

Un équilibre électrochimique réalisé à une interface électrode / solution entre les deux espèces d'un couple redox, est parfois couplé à un (ou plusieurs) équilibre(s) chimique(s): équilibre de solubilité d'une espèce peu soluble (gaz, sel, oxyde ou hydroxyde métallique) ou équilibre(s) de complexation de l'une (ou des deux) espèce(s) du couple redox. Il existe alors plusieurs formulations équivalentes qui permettent de calculer le potentiel thermodynamique du couple⁸.

⁶ Le coefficient stœchiométrique ν_i est pris positif pour l'espèce oxydée du couple redox et négatif pour l'espèce réduite. Le nombre d'électrons n est pris positif.

⁷ M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).

⁸ cf. Cours d'Électrochimie de première année.

C'est le cas par exemple de l'électrode $\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$ qui met en jeu l'équilibre électrochimique de deuxième espèce $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Cet équilibre peut être considéré de manière équivalente du point de vue de la thermodynamique comme la superposition de l'équilibre de première espèce $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ et de l'équilibre chimique de solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$. La phase solide AgCl en équilibre avec les ions Ag^+ et Cl^- de la solution peut être présente à la surface de l'électrode au contact de la solution (si l'on forme un dépôt d' AgCl sur Ag) ou bien sous forme de précipité au contact de la solution (obtenu par exemple en versant une solution chlorurée dans une solution de nitrate d'argent).

II- CHAÎNE ÉLECTROCHIMIQUE, GÉNÉRATEUR ÉLECTROCHIMIQUE, CELLULE D'ÉLECTROLYSE

1- DÉFINITION, EXEMPLES

1.1- Définition

Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte.

1.2- Chaîne à deux électrodes

La chaîne réalisée en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (réf) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs est de ce type. Pour représenter cette chaîne on utilise le symbolisme $m / s // s_{\text{réf}} / \text{réf}$ où “ / ” désigne une interface électrode / solution et “ // ” la jonction entre les deux solutions réalisée par l'intermédiaire du poreux de l'électrode de référence. La chaîne précédente ne doit pas être parcourue par un courant afin que l'électrode de référence remplisse correctement son rôle de sonde de potentiel en solution. Cette condition est remplie lorsqu'on mesure la ddp entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre d'impédance élevée.

A l'inverse, les cellules d'électrolyse industrielle (électrosynthèse) ou les piles et accumulateurs commerciaux (générateurs électrochimiques) sont des chaînes électrochimiques dont la fonction est d'être parcourues par un courant. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment (Fig. 1A) contenant deux électrodes plongées dans une même solution selon le symbolisme $m_1 / s / m_2$ ou deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritté, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions, selon le symbolisme $m_1 / s_1 // s_2 / m_2$ (Fig. 1B).

1.3- Chaîne à trois électrodes

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique⁹ comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes (m_1) et (m_2) peuvent être traversées par le courant. La troisième est une électrode de référence (réf) qui ne doit pas être parcourue par le courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution.

⁹ C'est la cellule utilisée le plus souvent en TP.

La cellule peut comporter un seul compartiment (Fig. 1C). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ou les produits des réactions aux deux électrodes. Les deux compartiments sont alors séparés par l'intermédiaire d'un poreux, d'un verre fritté, d'un diaphragme ou d'une membrane perméable aux ions.

1.4- Chaîne à quatre électrodes

Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par le courant (Fig. 1D). Le schéma de la Figure 1D s'applique par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquides non miscibles.

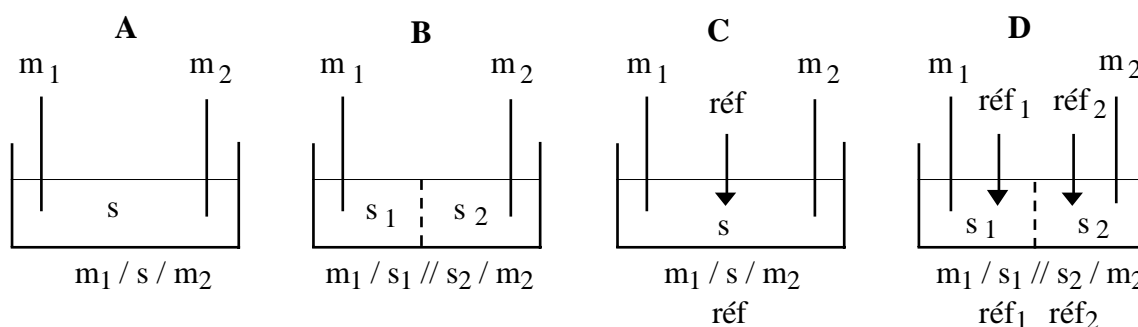


Fig. 1: Schémas de cellules électrochimiques: A- à un compartiment et deux électrodes, B- à deux compartiments et deux électrodes, C- à un compartiment et trois électrodes, D- à deux compartiments et quatre électrodes.

→ On prend l'exemple de la cellule classique à trois électrodes de la Figure 1C pour illustrer les définitions des paragraphes suivants.

2- CHAÎNE ÉLECTROCHIMIQUE A L'ABANDON

2.1- Polarités des électrodes

Le pôle (+) d'une chaîne électrochimique est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée. Le pôle (-) est l'autre électrode. Dans le cas particulier où les deux électrodes identiques ont la même tension d'abandon, il n'y a pas de pôle (+), ni de pôle (-) dans la chaîne.

2.2- fem d'une chaîne

La force électromotrice (fem) d'une chaîne, notée $U_{I=0}$ sur la Figure 2, est la ddp aux bornes de la chaîne lorsque celle-ci n'est pas parcourue par un courant. La fem est égale à la différence entre la tension d'abandon de l'électrode pôle (+) de la chaîne et celle de l'électrode pôle (-) mesurées toutes deux par rapport à la même référence:

$$U_{I=0} = E_{I=0}^{(+)} - E_{I=0}^{(-)} > 0$$

La fem est bien sur nulle lorsque les deux électrodes ont la même tension d'abandon.

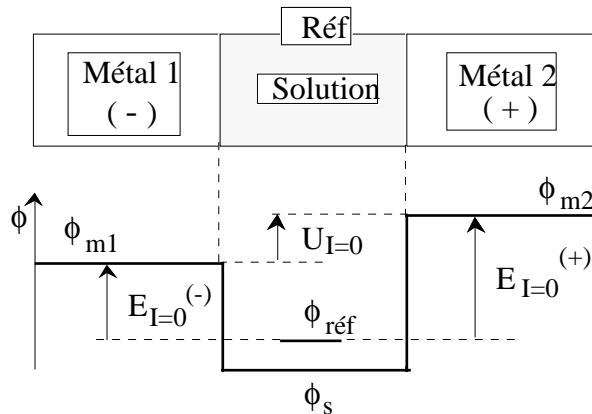


Fig. 2: f.e.m. d'une chaîne électrochimique.

3- CHAÎNE ÉLECTROCHIMIQUE SOUS COURANT

3.1- Courant, densité de courant

Un courant électrique I est un déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique: charges électroniques dans les électrodes et charges portées par les ions dans les solutions d'électrolytes¹⁰. Aux interfaces électrode / électrolyte, les réactions électrochimiques mettant en jeu des électrons et des ions assurent la continuité entre les deux modes de conduction électrique. On définit la densité de courant i comme le courant par unité de surface d'électrode: $i = I / S$.

3.2- Convention sur le courant

Dans une chaîne en fonctionnement, le même courant traverse les deux électrodes. Cependant, les électrochimistes attribuent un signe différent au courant d'électrode selon que des électrons sont produits ou consommés par la réaction électrochimique à l'interface électrode, solution.

→ Par convention, le courant I correspondant à une réaction d'oxydation (production d'électrons à l'interface) est compté positivement, celui correspondant à une réaction de réduction (consommation d'électrons à l'interface) est compté négativement¹¹.

3.3- Polarités des électrodes

Le pôle (+) d'une chaîne électrochimique parcourue par un courant est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée. Le pôle (-) est l'autre électrode.

¹⁰ Certains composés, dits conducteurs mixtes, sont simultanément conducteur électronique et conducteur ionique.

¹¹ Convention européenne qui tend à se généraliser.

3.4- Polarisation des électrodes

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode métallique (Fig. 3A) est égale, à une constante près ($c^{te} = -(\phi_{ref} - \phi_s)$) qui dépend du choix de l'électrode de référence, à la ddp interfaciale $\Delta\phi_{m/s I=0}$:

$$E_{I=0} = \Delta\phi_{m/s I=0} + c^{te}, \quad \Delta\phi_{m/s I=0} = (\phi_m - \phi_s)_{I=0}$$

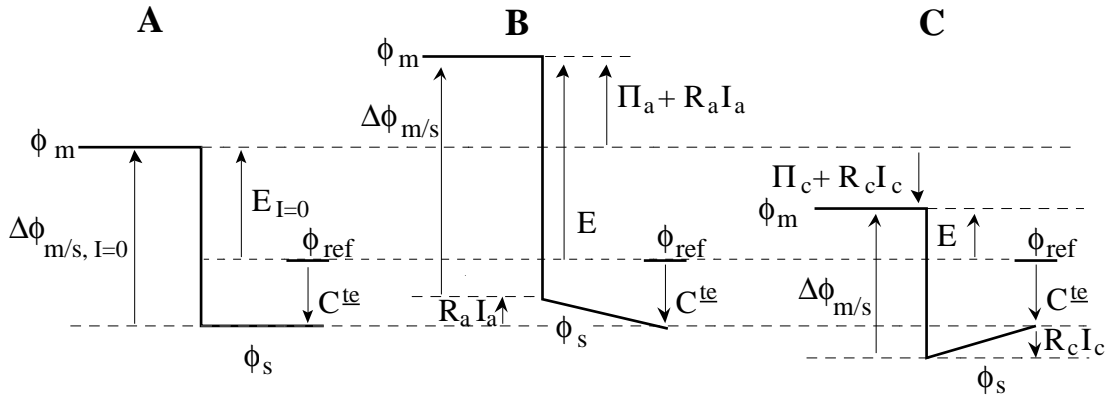


Fig. 3: Polarisation d'électrode: A- électrode à l'abandon, B- électrode polarisée anodiquement (indice a), C- électrode polarisée cathodiquement (indice c).

La tension de l'électrode qui est traversée par un courant est modifiée par rapport à sa valeur à l'abandon (Fig. 3B ou 3C). La tension sous courant mesurée par rapport à la référence est égale, toujours à la même constante près, à la somme de la ddp interfaciale $\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$ et de la chute ohmique RI entre l'interface électrode / solution et la surface équipotentielle de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence^{12,13}:

$$E = \Delta\phi_{m/s} + RI + c^{te}, \quad \Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$$

La différence $E - E_{I=0}$ qui traduit la variation de tension due au passage du courant est appelée polarisation d'électrode. C'est la somme de la variation de la ddp interfaciale ou polarisation interfaciale $\Pi = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{m/s I=0}$ et du terme de chute ohmique RI dans la solution:

$$E - E_{I=0} = \Pi + RI, \quad \Pi = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{m/s I=0}$$

→ Les tensions d'électrode E et $E_{I=0}$ sont mesurables par rapport à une électrode de référence et la polarisation de l'électrode $E - E_{I=0}$ s'en déduit facilement. Pour accéder à la polarisation interfaciale Π , il est nécessaire de connaître ou de déterminer la valeur de la résistance R . On peut alors calculer Π par soustraction du terme RI à la polarisation d'électrode.

¹² Il peut exister une chute ohmique également dans l'électrode lorsque celle-ci est mauvaise conductrice du courant.

¹³ On peut diminuer expérimentalement la chute ohmique dans la solution et parfois la rendre négligeable en diminuant R (présence d'un sel support) et I .

Par contre, lorsque R est inconnu et ne peut être négligé, la polarisation interfaciale Π n'est pas accessible expérimentalement.

→ Π et I sont des grandeurs algébriques dans les relations précédentes. Les produits ΠI et $(E - E_{I=0}) I$ sont toujours positifs lorsque l'électrode est traversée par un courant. Ils sont nuls pour une électrode à l'abandon.

$\Pi > 0$ et $I > 0 \Leftrightarrow$ production d'électrons à l'interface (bilan = oxydation),

$\Pi = 0$ et $I = 0 \Leftrightarrow$ électrode à l'abandon (équilibre ou tension mixte),

$\Pi < 0$ et $I < 0 \Leftrightarrow$ consommation d'électrons à l'interface (bilan = réduction).

3.5- Anode, cathode

Une électrode qui est le siège d'une oxydation (production d'électrons à l'interface électrode / solution) est appelée anode. Sa tension sous courant E est alors supérieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$ de cette électrode.

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons à l'interface) est appelée cathode et sa tension sous courant E est inférieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$.

→ Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode. L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement).

→ Il est important de noter que les termes d'anode et de cathode ne sont pas liés aux polarités des électrodes dans une chaîne électrochimique mais au sens de passage du courant dans cette chaîne (Fig. 4). La polarisation interfaciale d'une anode est positive et dans ce cas Π est noté Π_a . La polarisation interfaciale d'une cathode est négative et notée Π_c . On note parfois de même I_a un courant anodique compté positivement et I_c un courant cathodique compté négativement (Fig. 3).

→ Les espèces chimiques réductrices, qu'il s'agisse de cations, d'anions ou de molécules neutres, sont susceptibles d'être oxydées à l'interface anode / solution électrolytique dans une cellule électrochimique et non pas seulement les anions qui migrent électriquement vers cette interface. Inversement tout oxydant (cation, anion ou molécule neutre) est susceptible d'être réduit à l'interface cathode / solution de la cellule vers laquelle migrent les cations.

3.6- ddp aux bornes d'une chaîne sous courant

Grandeur prise positive par convention, égale à la différence des tensions des deux électrodes parcourues par le courant, notée U dans le texte et sur les figures:

$$U = E^{(+)} - E^{(-)}$$

3.7- Caractéristique I, U d'une chaîne

C'est la courbe représentant la relation expérimentale entre le courant qui traverse la cellule et la ddp aux bornes de la cellule. Les deux grandeurs sont prises positives par convention.

3.8- Caractéristique I, E ou i, E d'une électrode dans une chaîne

La caractéristique I, E est la courbe courant, tension relative à une électrode de la chaîne. Le signe du courant d'électrode est fixé par la convention des électrochimistes (§ 3.2), celui de la tension d'électrode dépend de la nature de l'interface électrode / solution et du choix de l'électrode de référence. Afin de s'affranchir du multiplicateur qu'est la surface de l'électrode, on représente plutôt la caractéristique densité de courant, tension d'électrode: i, E .

3.9- Types de fonctionnement d'une chaîne

Une chaîne peut fonctionner en générateur électrochimique lorsqu'elle débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique (Fig. 4A) ou en récepteur (électrolyseur ou générateur électrochimique en charge) lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanées d'espèces chimiques aux interfaces électrode / solution électrolytique (Fig. 4B).

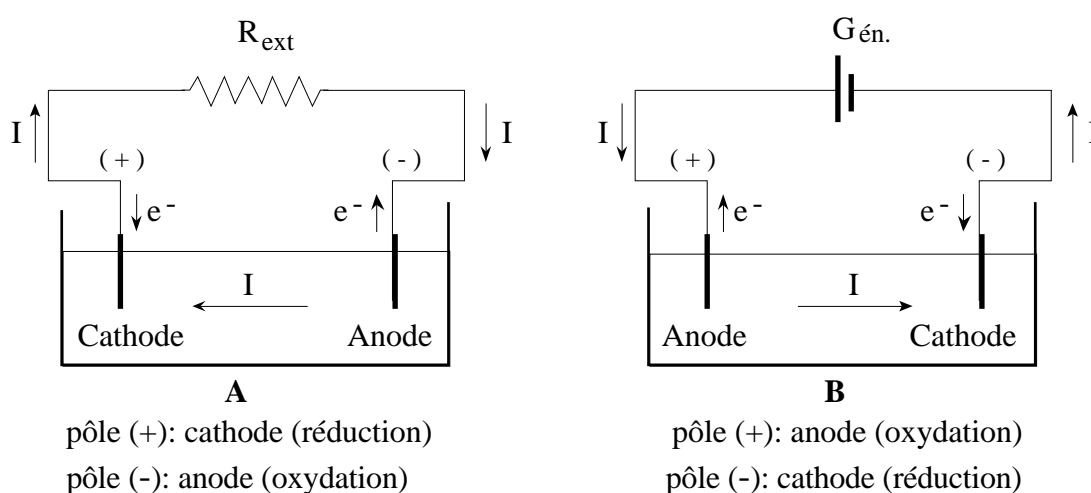


Fig. 4: Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique: A- générateur (pile ou accumulateur en décharge), B- récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge).

4- GÉNÉRATEUR ÉLECTROCHIMIQUE EN DÉCHARGE

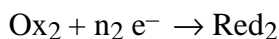
4.1- Définition

Une chaîne électrochimique dont la fem n'est pas nulle peut débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur. Elle fonctionne alors comme générateur électrochimique en décharge. Il s'agit d'une pile ou d'un accumulateur en décharge.

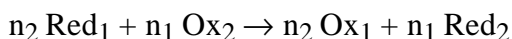
Des réactions électrochimiques spontanées ont lieu aux deux électrodes de la chaîne, réaction d'oxydation à la surface de l'électrode pôle (-) du générateur:



et réaction de réduction à la surface de l'électrode pôle (+):



Le bilan chimique de la décharge du générateur est obtenu en sommant les réactions précédentes multipliées respectivement par n_2 et n_1 :



Une pile ou un accumulateur en décharge convertit en énergie électrique l'enthalpie libre de la réaction bilan précédente lorsque la décharge s'effectue dans des conditions proches de la réversibilité thermodynamique ($I \approx 0$).

4.2- Polarités, polarisations des électrodes

Les polarités des électrodes indiquées sur la Figure 4A et le sens conventionnel du passage du courant dans le circuit résistif externe montrent que le pôle (+) ou "électrode positive" d'un générateur électrochimique en décharge subit une réaction de réduction à l'interface électrode / solution. Il fonctionne en cathode et sa polarisation interfaciale est négative:

$$\Pi^{(+)} = \Pi_c < 0$$

Une réaction d'oxydation se déroule simultanément au pôle (-) ou "électrode négative" du générateur, dont la polarisation interfaciale est positive puisque anodique:

$$\Pi^{(-)} = \Pi_a > 0$$

4.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne

Les allures des caractéristiques stationnaires¹⁴ des deux électrodes et de la chaîne complète sont représentées sur les Figures 5A et 5B.

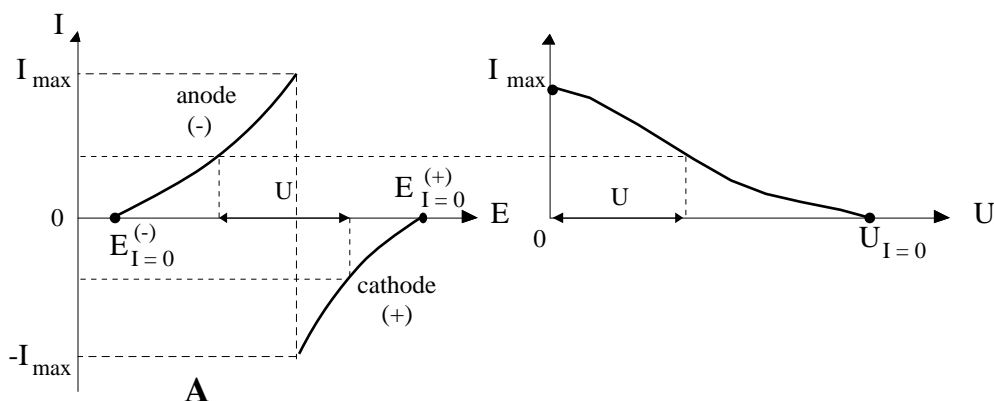


Fig. 5: Caractéristiques stationnaires pour un générateur électrochimique en décharge.

A- courbes courant, tension des deux électrodes,
B- courbe courant, ddp aux bornes du générateur.

4.4- ddp aux bornes

La ddp aux bornes d'un générateur en décharge peut être exprimée en fonction de sa fem, de la différence des polarisations interfaciales des deux électrodes et de la somme des chutes ohmiques dans le (ou les) électrolyte(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et éventuellement les électrodes si elles sont peu conductrices du courant:

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = U_{I=0} + \Pi^{(+)} - \Pi^{(-)} - \sum RI = U_{I=0} + \Pi_c - \Pi_a - \sum RI < U_{I=0}$$

où I est pris positif. La ddp sous courant U est inférieure à la fem du générateur $U_{I=0}$.

5- CELLULE D'ÉLECTROLYSE, ACCUMULATEUR EN CHARGE

5.1- Définition

En imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur: il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

¹⁴ Un régime stationnaire est atteint pour une électrode hors d'équilibre lorsque la tension d'électrode et le courant qui la traverse sont constants dans le temps. Notons que la décharge d'un générateur électrochimique n'est pas toujours réalisable en régime stationnaire. L'établissement d'un tel régime ou non dépend de la nature des réactions d'électrode et des conditions d'étude expérimentale.

5.2- Polarités, polarisations des électrodes

Dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement ou un accumulateur en charge (Fig. 4B), le pôle (+) est l'anode de la chaîne. Il subit une réaction d'oxydation à l'interface électrode / solution et sa polarisation interfaciale est positive:

$$\Pi^{(+)} = \Pi_a > 0$$

Le pôle (-) est cathode, subit une réaction de réduction et sa polarisation interfaciale est négative:

$$\Pi^{(-)} = \Pi_c < 0$$

5.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne

Les différentes caractéristiques stationnaires d'une cellule d'électrolyse ou d'un accumulateur en charge¹⁵ sont représentées sur les Figures 6A et 6B.

5.4- ddp aux bornes

La ddp aux bornes d'une cellule d'électrolyse ou d'un accumulateur en charge s'exprime en fonction de la fem de la chaîne, de la différence des polarisations interfaciales des deux électrodes et de la somme des chutes ohmiques dans le (ou les) électrolyte(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et éventuellement les électrodes si elles sont peu conductrices du courant:

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = U_{I=0} + \Pi^{(+)} - \Pi^{(-)} + \sum RI = U_{I=0} + \Pi_a - \Pi_c + \sum RI > U_{I=0}$$

où I est pris positif. La ddp sous courant U est supérieure à la ddp de la cellule à l'abandon $U_{I=0}$.

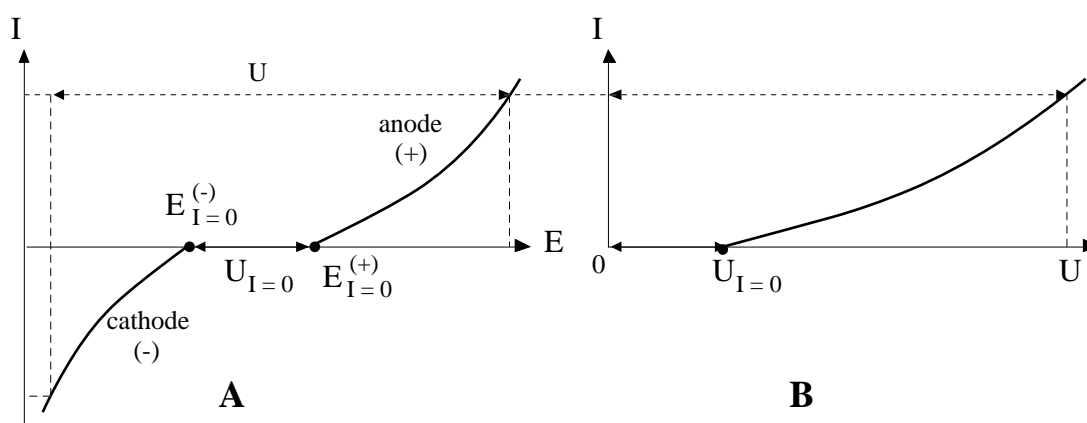


Fig. 6: Caractéristiques stationnaires pour une cellule d'électrolyse ou un accumulateur en charge. A- courbes courant, tension des électrodes, B- courbe courant, ddp aux bornes de la cellule d'électrolyse ou du générateur.

¹⁵ La charge d'un générateur électrochimique n'est pas toujours réalisable en régime stationnaire. L'établissement d'un tel régime ou non dépend de la nature des réactions d'électrode et des conditions de charge.

III- RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

1- INTRODUCTION

Une électrode est souvent formée d'un conducteur électronique: métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. Une réaction qui met en jeu un transfert d'électrons entre le métal d'électrode et une espèce de l'électrolyte est une réaction électrochimique ou réaction d'électrode. Il s'agit d'une réaction en phase hétérogène dont les réactifs et les produits peuvent être, outre les électrons, le métal lui-même, un sel peu soluble, un oxyde, ou à l'inverse des espèces dissoutes, ions ou molécules de la solution électrolytique, ou encore une espèce en phase gazeuse, etc.

Il est possible, dans des conditions appropriées, d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique, dont le bilan chimique est une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode / solution, qui conduisent à l'établissement de tension mixte à l'abandon comme par exemple les réactions de corrosion électrochimique.

D'autres réactions électrochimiques spontanées sont observables simultanément à la surface des deux électrodes d'une chaîne de fem non nulle reliée à un circuit résistif extérieur. La chaîne fonctionne dans ce cas comme générateur électrochimique: pile ou accumulateur en décharge qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique.

Par contre, en imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur: il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

Quel que soit le type de chaîne considérée, on essaie de prévoir dans la mesure du possible la nature des réactions, spontanées ou non, susceptibles d'être observées à la surface de ses électrodes et de préciser dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions peuvent se dérouler.

Ce texte présente la démarche à suivre en prenant l'exemple de réactions électrochimiques se déroulant à des interfaces métal / solution aqueuse. La description de l'interface électrode / électrolyte est un préalable au raisonnement thermodynamique fondé sur les données accessibles

dans la littérature: potentiels thermodynamiques des couples redox, diagrammes potentiel-pH des éléments chimiques, constantes d'équilibre: produits de solubilité et constantes de dissociation des acides et des complexes.

Ces prévisions thermodynamiques étant faites, les études expérimentales (tracés des courbes courant, tension des électrodes par exemple) permettent de mettre en évidence le rôle de la cinétique sur les vitesses des réactions électrochimiques.

Avant de présenter le mode de raisonnement utilisé, il est utile de donner les définitions de la polarisation d'électrode et de la surtension d'électrode relative à une réaction électrochimique.

2- DÉFINITIONS

2.1- Polarisation d'électrode

La polarisation d'électrode $E - E_{I=0}$ est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension d'abandon. Cette différence est la somme de la variation de la ddp interfaciale électrode / solution ou polarisation interfaciale qui est notée Π et d'un terme de chute ohmique RI localisée essentiellement dans la solution électrolytique lorsque le matériau d'électrode est un bon conducteur électronique (cf. p.14):

$$E - E_{I=0} = \Pi + RI$$

2.2- Surtension relative à une réaction d'électrode

La polarisation d'une électrode est définie indépendamment du nombre et de la nature des réactions qui se déroulent à l'interface électrode / solution. La surtension d'électrode à l'inverse ne peut être définie que pour une réaction électrochimique donnée. On parle par exemple de la surtension de formation du dihydrogène ou surtension de réduction du proton sur une électrode.

- Réaction unique

Lorsqu'une réaction se déroule seule à la surface d'une électrode, la surtension d'électrode relative à cette réaction est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et le potentiel thermodynamique du couple redox mis en jeu dans la réaction. Cette différence $E - E_{th}$ se décompose en une contribution purement électrochimique, notée η , qui est le "moteur" de la réaction électrochimique et le terme de chute ohmique RI située entre l'interface électrode / solution et le plan équipotentiel de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence:

$$E - E_{th} = \eta + RI$$

- Réactions simultanées

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à la surface d'une électrode, le courant total I est la somme des courants partiels I_j relatifs aux différentes réactions $I = \sum_j I_j$. Pour une même valeur de tension d'électrode, on peut définir autant de surtensions d'électrode que de réactions simultanées à la surface de l'électrode. Chacune d'elles est calculée selon:

$$E - E_{th,j} = \eta_j + RI, \quad j = 1, 2, \dots$$

- Remarques:

→ La tension d'une électrode à l'état d'équilibre est égale au potentiel thermodynamique du couple Ox / Red mis en jeu dans l'équilibre. Lorsqu'une telle électrode est parcourue par un courant, la surtension η relative à la réaction $Ox + ne^- \leftrightarrow R$ est donc égale à la polarisation interfaciale Π . Dans les autres cas, les valeurs de polarisation et de surtension peuvent être différentes.

3- DESCRIPTION DE L'INTERFACE ÉLECTRODE / ÉLECTROLYTE

3.1- Liste des espèces chimiques présentes à l'interface

- matériau d'électrode, souvent un métal ou un composé métallique,
- espèces de la solution électrolytique:
 - solvant: eau et ses ions H^+ et OH^- ,
 - ions et molécules provenant des espèces mises en solution,
 - gaz dissous (O_2 , N_2 , CO_2) lorsque la solution n'est pas désaérée.

→ Pour établir cette liste, il faut tenir compte des conditions expérimentales rencontrées: pH de la solution (cf. Diagrammes potentiel-pH) et présence éventuelle d'agents complexants dans la solution (cf. Tables de données).

3.2- États d'oxydation des éléments dans ces espèces

Il faut déterminer les nombre d'oxydation (NO) des éléments chimiques dans chacune des espèces qu'ils composent. On peut alors établir la liste des espèces qui contiennent un élément réductible et celle des espèces qui contiennent un élément oxydable. Est susceptible d'être oxydé tout élément qui n'est pas à son NO maximal. Inversement, tout élément qui n'est pas à son NO minimal peut être considéré comme réductible.

Pour établir cette liste, il faut connaître les différents NO que peut posséder un élément donné¹⁶. L'utilisation de l'Atlas de Pourbaix est ici une aide.

3.3- Liste des couples redox présents initialement ou susceptibles d'apparaître en cours de réaction

Un couple redox est l'association de deux espèces chimiques dans lesquelles un même élément est à deux états d'oxydation différents.

On doit établir la liste des couples redox présents à l'interface électrode / solution c'est à dire la liste des couples dont les deux espèces sont présentes simultanément au début de l'expérience. Ces espèces peuvent être dissoutes toutes deux dans la solution (ions, molécules, gaz dissous), le métal d'électrode peut être l'une d'elles.

Par ailleurs, une espèce absente initialement peut être formée par réaction électrochimique à l'interface au cours de l'expérience. Il faut donc tenir compte des couples redox susceptibles d'apparaître à l'interface à partir des espèces oxydables ou réductibles présentes initialement.

3.4- Calcul des potentiels thermodynamiques des couples redox

Le potentiel thermodynamique E_{th} d'un couple redox est donné par la loi de Nernst. Une difficulté existe pour les couples redox dont une seule espèce est présente à l'interface électrode / électrolyte à l'instant initial, l'autre étant susceptible d'être produite par réaction électrochimique, puisque dans ce cas le potentiel thermodynamique du couple redox n'est pas défini à $t = 0$.

Il l'est par contre dès que la (ou les) réaction(s) d'électrode commence(nt) et qu'une certaine quantité d'espèce absente initialement est produite. Afin de calculer la valeur du potentiel thermodynamique, on peut utiliser dans ce cas les conventions suivantes pour l'activité de l'espèce absente initialement et susceptible d'être formée par la réaction:

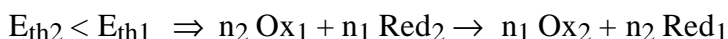
- s'il s'agit d'un solide pur, on prend son activité égale à un.
- si l'espèce constitue une phase gazeuse, sa fugacité est prise égale à un.
- si l'espèce est soluble, on utilise la convention de Pourbaix qui prend l'activité égale à 10^{-6} .

¹⁶ Cette tâche est fastidieuse car certains éléments chimiques présentent des NO variés, par exemple l'élément S qui possède des NO de - II (H_2S , S^{2-}), 0 (S), II ($S_2O_3^{2-}$), IV (SO_2), VI (SO_4^{2-}), VII ($S_2O_8^{2-}$). La présence d'ions sulfate dans une solution électrolytique oblige donc en toute rigueur à prendre en compte de nombreux couples redox possibles. La pratique expérimentale montre cependant que les ions sulfate ne sont électroactifs que dans des conditions expérimentales très particulières. Dans les conditions utilisées en TP par exemple, ces ions peuvent être considérés comme électroinactifs, c'est à dire ni oxydables, ni réductibles. On considère de même comme espèces électroinactives l'azote et le gaz carbonique dissous dans les solutions non désaérées.

4- PRÉVISION DES RÉACTIONS SPONTANÉES À LA SURFACE D'UNE ÉLECTRODE SOUS COURANT NUL. TENSION MIXTE D'ABANDON.

4.1- Prévision thermodynamique

Lorsqu'il existe à une interface électrode / solution aqueuse, qui n'est pas parcourue par un courant, des espèces susceptibles de participer à deux couples redox¹⁷, Ox_1 / Red_1 de potentiel thermodynamique E_{th1} et Ox_2 / Red_2 de potentiel E_{th2} tels que $E_{th2} < E_{th1}$ une réaction d'oxydoréduction spontanée entre les espèces Ox_1 et Red_2 est possible du point de vue thermodynamique (variation d'enthalpie libre négative, égale à $-n_1n_2F(E_{th1} - E_{th2})$), selon:



La réaction d'oxydoréduction précédente est le bilan de deux réactions électrochimiques simultanées à l'interface métal / solution, la réaction de réduction de l'espèce Ox_1 et celle d'oxydation de l'espèce Red_2 :



L'électrode à la surface de laquelle se déroulent effectivement (c'est à dire avec des vitesses non négligeables) les réactions électrochimiques précédentes n'est pas dans un état d'équilibre et sa tension d'abandon est une tension mixte comprise entre les potentiels thermodynamiques des deux couples redox mis en jeu:

$$E_{th2} < E_{I=0} < E_{th1}$$

4.2- Influence de la cinétique des réactions

La valeur prise par la tension d'abandon dans l'intervalle $[E_{th2}, E_{th1}]$ dépend des cinétiques des deux réactions électrochimiques simultanées qui mettent en jeu au moins des processus de transfert électronique à l'interface électrode / solution et des processus de transport de matière dans la solution pour les espèces dissoutes produites ou consommées à l'interface.

Selon la nature de l'électrode, celle de la solution et les conditions expérimentales d'étude, qui influent sur les vitesses des deux réactions, la tension mixte peut être plus ou moins proche de l'un ou l'autre des potentiels thermodynamiques (Fig. 1). Elle peut parfois être pratiquement confondue avec le potentiel thermodynamique de l'un des couples redox et présenter les caractéristiques d'une tension d'équilibre.

¹⁷ Le raisonnement peut être généralisé à un nombre de couples redox supérieur à deux.

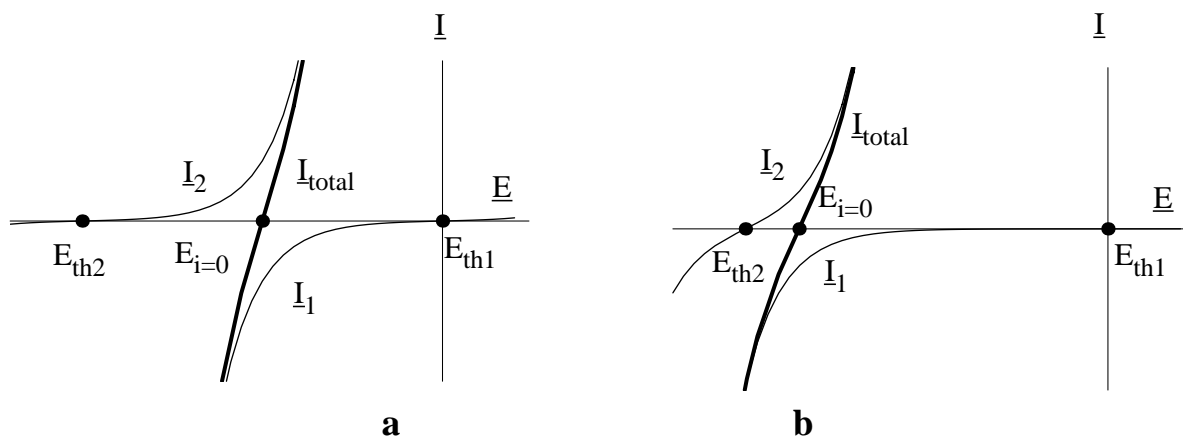


Fig. 1: Exemples de tension mixte à l'abandon définie selon $I_1 + I_2 = 0$. a) cinétiques identiques pour les deux réactions électrochimiques, b) cinétique plus "lente" de réduction de Ox_1 .

4.3- Évolution temporelle d'une tension mixte

Les concentrations des espèces dissoutes produites ou consommées par la réaction d'oxydoréduction interfaciale varient en fonction du temps au sein de la solution. Les potentiels thermodynamiques E_{th1} et E_{th2} sont donc évolutifs et souvent (mais pas toujours) la tension mixte $E_{I=0}$ l'est également.

L'évolution temporelle de la tension d'abandon doit se faire dans le sens de la réalisation d'un état d'équilibre d'oxydoréduction à la surface de l'électrode, tel que $E_{I=0} = E_{th1} = E_{th2}$ pour un temps suffisamment grand. Un tel équilibre est rarement atteint pour des raisons de cinétique des réactions électrochimiques et/ou chimiques mises en jeu et de temps d'expérimentation.

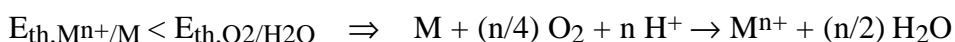
4.4- Exemples de tension mixte

4.4.1- Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal M est son oxydation spontanée au contact d'une solution, formant une espèce dissoute (M^{n+} par exemple en solution acide), couplée à la réduction d'un oxydant qui peut être le proton, l'eau, du dioxygène dissous ou un ion oxydant (Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ par exemple). Le bilan d'oxydoréduction pour la corrosion d'un métal en milieu acide peut ainsi s'écrire:



et pour la corrosion d'un métal en milieu oxygéné:



en négligeant les réactions chimiques possibles de complexation ou de précipitation au contact de la solution. Chaque réaction bilan est la somme de la réaction partielle d'oxydation du métal et de la réaction partielle de réduction de H^+ , O_2 , ...

Le risque de corrosion d'un métal peut être évalué du point de vue thermodynamique. On définit en effet sur le diagramme potentiel-pH de l'élément correspondant le domaine d'immunité (domaine de stabilité du métal), le domaine de corrosion (domaine de stabilité des formes oxydées solubles du métal) et le domaine de passivation (domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes métalliques)¹⁸.

La superposition du diagramme potentiel-pH du métal et de celui de l'eau permet de prévoir les risques de corrosion du métal avec réduction simultanée du proton, de l'eau ou du dioxygène dissous.

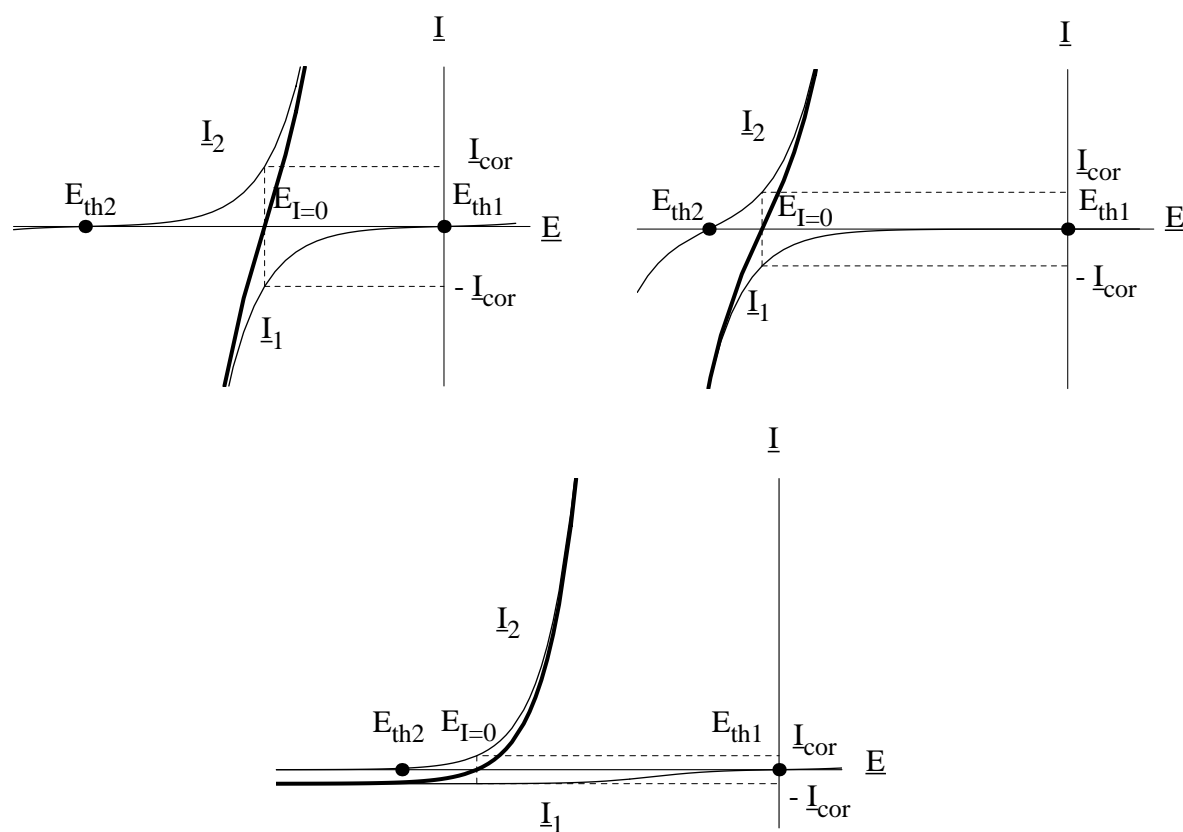


Fig. 2: Influence des cinétiques relatives des deux réactions électrochimiques sur la vitesse (courant I_{COR}) de corrosion. I_2 est le courant partiel d'oxydation du métal, I_1 le courant partiel de réduction de l'oxydant responsable du processus de corrosion. Le courant total d'électrode est représenté en trait épais.

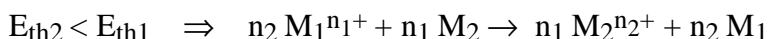
¹⁸ M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).

Lorsque la corrosion d'un métal est possible thermodynamiquement, ce sont les cinétiques (liées aux constantes de vitesse et aux conditions expérimentales) respectives de la réaction d'oxydation du métal et de la réaction simultanée de réduction de H^+ , H_2O ou O_2 ... qui fixent conjointement la vitesse de corrosion du métal (Fig. 2).

Les processus de corrosion sont dommageables pour les pièces et structures métalliques. L'étude de la corrosion et des moyens de protection contre la corrosion est en conséquence largement développée dans les laboratoires ainsi qu'en milieu industriel.

4.4.2- Cémentation électrochimique

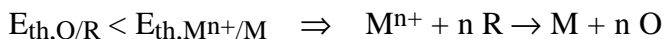
L'existence d'une tension mixte peut être mise à profit pour déposer un métal sur un autre métal sans apport d'énergie électrique extérieure, selon un processus de cémentation électrochimique. La cémentation est une réaction d'oxydoréduction spontanée entre deux couples redox $M_1^{n_1+} / M_1$ et $M_2^{n_2+} / M_2$ en phase hétérogène. Dans l'hypothèse où E_{th2} est inférieur à E_{th1} , le métal M_2 mis au contact d'une solution contenant le cation $M_1^{n_1+}$ est susceptible thermodynamiquement de s'oxyder en $M_2^{n_2+}$ avec dépôt simultané du métal M_1 à sa surface, selon le bilan chimique d'oxydoréduction:



Les réactions de cémentation sont utilisées afin d'épurer des bains d'électrolyse et de récupérer certains métaux dans les effluents industriels.

4.4.3- Dépôt "electroless"

On appelle dépôt "electroless", ou dépôt chimique, ou dépôt autocatalytique le dépôt spontané d'un métal M par réduction de son cation M^{n+} ou d'un ion complexe correspondant sur un substrat conducteur, simultanément à l'oxydation sur ce même substrat d'une espèce dissoute R, selon le bilan d'oxydoréduction:



Cette méthode est utilisée industriellement pour réaliser des dépôts métalliques en couche mince (Ni par exemple) sur différents substrats dans un but de décoration, de protection contre la corrosion ou de modification des propriétés du substrat.

5- PRÉVISION DES RÉACTIONS SPONTANÉES AUX ÉLECTRODES D'UN GÉNÉRATEUR ÉLECTROCHIMIQUE EN DÉCHARGE

Le raisonnement fondé sur la comparaison des potentiels thermodynamiques est semblable à celui décrit précédemment, à la différence près toutefois (importante puisqu'elle fonde le principe de fonctionnement des générateurs électrochimiques), que les deux couples redox mis en jeu dans la réaction bilan d'oxydoréduction sont présents, l'un à la surface de l'électrode positive du générateur (celui dont le E_{th} est le plus élevé) et l'autre à la surface de l'électrode négative (celui de E_{th} le plus faible) et non à la surface de la même électrode, comme vu précédemment (§ 4.1) pour l'établissement d'une tension mixte à l'abandon.

6- PRÉVISION, EN RÉGIME STATIONNAIRE, DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES POUR UNE COMMANDE EN TENSION D'ÉLECTRODE

La prévision des réactions non spontanées susceptibles de se produire dans une cellule d'électrolyse à la surface d'une électrode dont la tension est contrôlée à l'aide d'un générateur électrique approprié (potentiostat en TP), s'effectue comme suit.

6.1- Prévision à partir de la polarisation interfaciale Π et des surtensions η_j

Le raisonnement suivant est fondé sur les définitions de la polarisation interfaciale Π et des surtensions η_j relatives aux différentes réactions électrochimiques, données précédemment (§ 2).

Les produits ΠI et $\eta_j I_j$ exprimés en régime stationnaire¹⁹ (où I_j désigne le courant partiel de la $j^{\text{ème}}$ réaction et I le courant total d'électrolyse $I = \sum_j I_j$) sont toujours positifs ou nuls. On tire les conclusions suivantes, à partir des valeurs des surtensions:

$\eta_j > 0 \Leftrightarrow I_j > 0 \Leftrightarrow$ réaction j dans le sens de l'oxydation,

$\eta_j < 0 \Leftrightarrow I_j < 0 \Leftrightarrow$ réaction j dans le sens de la réduction,

et, à partir de la valeur de la polarisation interfaciale:

$\Pi > 0 \Leftrightarrow I = \sum_j I_j > 0 \Leftrightarrow$ bilan global = oxydation,

$\Pi < 0 \Leftrightarrow I = \sum_j I_j < 0 \Leftrightarrow$ bilan global = réduction.

→ Par bilan global = oxydation, il faut comprendre qu'il y a globalement production d'électrons à l'interface électrode / solution. Trois cas sont possibles :

- une seule réaction se déroule à l'interface: il s'agit d'une réaction d'oxydation,

¹⁹ Le symbole "souligné" est utilisé pour désigner une valeur stationnaire d'une grandeur.

- deux réactions ont lieu simultanément:

* ou bien elles se déroulent toutes deux dans le sens de l'oxydation (compétition entre la formation de dioxygène et de dichlore par exemple),

* ou bien elles se déroulent en sens inverses, l'une dans le sens de l'oxydation et l'autre dans celui de la réduction (par exemple oxydation en milieu acide de l'aluminium ou du zinc au voisinage de son potentiel de corrosion, avec formation simultanée de dihydrogène par réduction du proton), et le courant partiel d'oxydation est supérieur à la valeur absolue du courant partiel de réduction (un exemple sera donné ultérieurement sur la Figure 5).

La discussion précédente peut être généralisée à plus de deux réactions simultanées. Elle se transpose bien sur au cas d'un bilan global de réduction lorsque $I < 0$.

6.2- Prévion à partir de la tension d'électrode imposée E

Le raisonnement ci-dessus est fondé sur les signes de grandeurs η_j et Π qui ne sont accessibles à l'expérimentateur que lorsque le terme de chute ohmique RI est connu (cf. p. 26).

Si l'on remarque que les grandeurs Π et RI sont toujours du même signe (signe positif pour un bilan d'oxydation, signe négatif pour un bilan de réduction), on note que le raisonnement reste valide en remplaçant la polarisation interfaciale Π par la polarisation d'électrode $E - E_{I=0}$:

$$E > E_{I=0} \Leftrightarrow I = \sum_j I_j > 0 \Leftrightarrow \text{bilan global} = \text{oxydation}$$

$$E < E_{I=0} \Leftrightarrow I = \sum_j I_j < 0 \Leftrightarrow \text{bilan global} = \text{réduction}$$

De même, les conditions suivantes sur $E - E_{thj}$ sont valides lorsque la chute ohmique RI est négligeable:

$$E > E_{th,j} \Leftrightarrow I_j > 0 \Leftrightarrow \text{réaction } j \text{ dans le sens de l'oxydation}$$

$$E < E_{th,j} \Leftrightarrow I_j < 0 \Leftrightarrow \text{réaction } j \text{ dans le sens de la réduction}$$

6.3- Influence de la cinétique des réactions électrochimiques

La vitesse d'une réaction électrochimique possible thermodynamiquement dépend de paramètres expérimentaux tels que la nature de l'électrode, celle de l'électrolyte, les concentrations des espèces électroactives, la température, les conditions d'agitation de la solution, etc. Cette vitesse est plus ou moins grande selon les conditions expérimentales d'étude.

Lorsque la vitesse est voisine de zéro dans un large domaine de tension d'électrode, la réaction ne peut pas être mise en évidence (réduction électrochimique des ions sulfate par exemple). De même, pour des raisons d'ordre cinétique, on peut parfois observer expérimentalement l'oxydation majoritaire d'une espèce Red_1 , bien qu'il existe en solution une espèce Red_2 en principe plus facilement oxydable ($E_{\text{th}2} < E_{\text{th}1} < E$). Ceci indique que la surtension relative à la réaction $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1 e^-$ est très inférieure à celle relative à la réaction $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + n_2 e^-$. C'est le cas par exemple de la réaction de formation du dichlore par oxydation des ions chlorure (électrosynthèse de Cl_2 et de ses dérivés) observée prioritairement à la réaction de formation du dioxygène qui est pourtant favorisée du point de vue thermodynamique.

La discussion précédente peut être appliquée aux réactions de réduction en raisonnant sur les valeurs absolues des surtensions. Deux exemples sont présentés ci-après.

6.4- Exemples de compétition entre réactions électrochimiques

6.4.1- Dépôt d'un métal et formation de dihydrogène

Le dépôt électrochimique d'un métal M à partir d'une solution aqueuse de l'un de ses sels peut être concurrencé par la réaction de formation de H_2 . Le dépôt métallique est possible en pratique lorsque la réduction de l'ion M^{n+} (ou d'un complexe de cet ion) est plus "facile" que celle de H^+ , c'est à dire lorsque la formation du métal à partir de ses ions demande moins d'énergie que celle de H_2 à partir du proton.

Lorsque le potentiel thermodynamique du couple M^{n+}/M est supérieur à celui du couple H^+/H_2 , le dépôt du métal est favorisé du point de vue thermodynamique et il est envisageable dans ce cas de déposer le métal (Ag, Cu par exemple) en absence de tout dégagement de dihydrogène dans l'intervalle $E_{\text{th},\text{H}^+/\text{H}_2} < E < E_{\text{th},M^{n+}/M}$. Ce domaine peut même être étendu au dessous de $E_{\text{th},\text{H}^+/\text{H}_2}$ lorsque la cinétique de dépôt est "rapide" et celle de dégagement de H_2 "lente" (Fig. 3a).

Lorsque la cinétique de dépôt du métal est plus "lente", la formation simultanée de M et de H_2 est envisageable (Fig. 3b) avec le risque d'insertion d'hydrogène dans le métal et éventuellement d'inclusion d'hydroxyde $M(\text{OH})_n$ dans le dépôt si le pH interfacial augmente suffisamment pour atteindre le pH de début de précipitation de l'hydroxyde.

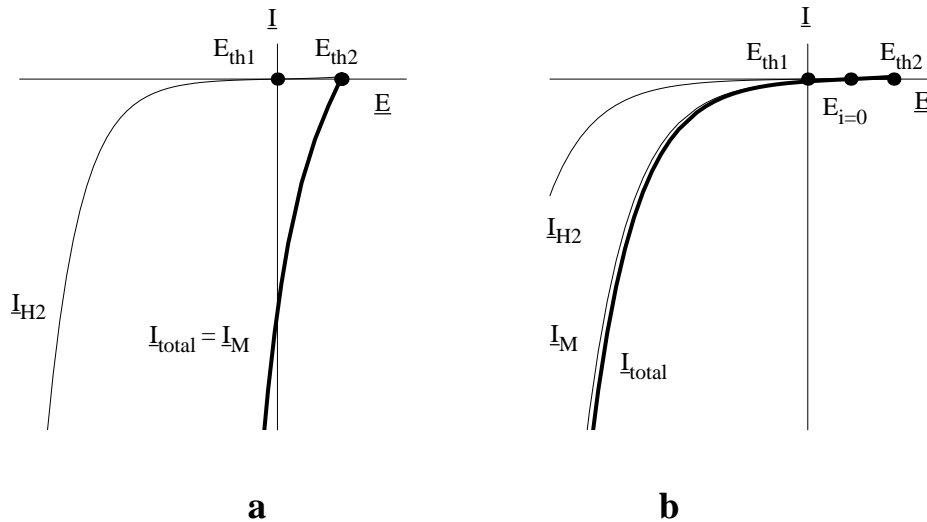


Fig. 3: Dépôt électrochimique d'un métal favorable du point de vue thermodynamique. Notations: $E_{th1} = E_{th,H^+/H_2}$ et $E_{th2} = E_{th,M^{n+}/M}$. Influence des cinétiques des réactions: a) dépôt en absence de dégagement de H_2 , b) dépôt métallique prédominant avec dégagement simultané de H_2 .

A l'inverse, le dépôt cathodique d'un métal correspondant à un couple redox M^{n+}/M de potentiel $E_{th,M^{n+}/M}$ inférieur à celui de H^+/H_2 ne peut être envisagé, du point de vue thermodynamique, sans dégagement simultané de H_2 (par exemple le dépôt de chrome).

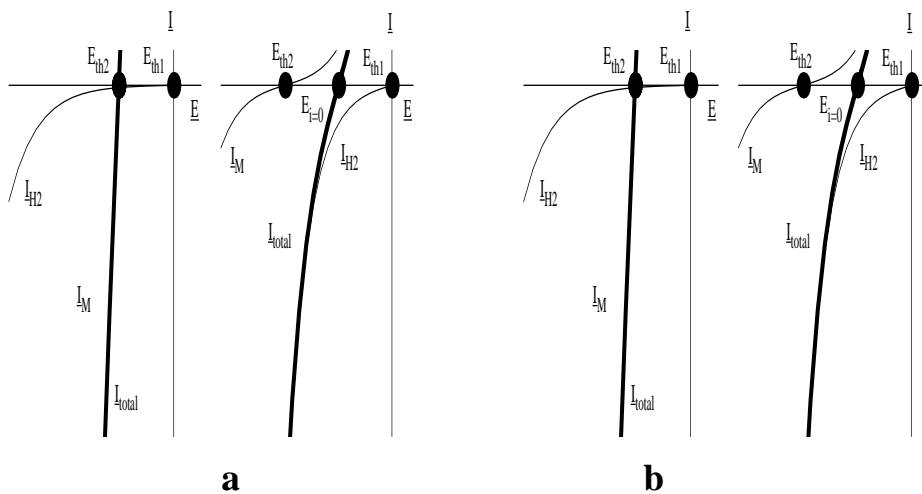


Fig. 4: Dépôt électrochimique d'un métal défavorable du point de vue thermodynamique. Notations de la Figure 3. Influence des cinétiques des réactions: a) dépôt rendu possible par les cinétiques des réactions, b) dépôt difficile voire impossible à obtenir.

Lorsque l'écart entre les potentiels thermodynamiques des deux couples redox est trop important (Fig. 4b) le dépôt du métal devient même impossible. C'est par exemple le cas de l'aluminium qui ne peut être obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de ses sels et est préparé industriellement par réduction électrochimique en milieu sel fondu à haute température.

D'autres métaux tels que le zinc et le cadmium, dont le dépôt est défavorable thermodynamiquement, peuvent cependant être obtenus par réduction de leurs sels en solutions aqueuses parce qu'ils présentent une forte surtension de dégagement de dihydrogène ($|\eta_{H_2}|$ élevé en valeur absolue) et que la réaction de formation du métal est "rapide" ($|\eta_M|$ faible en valeur absolue). Le dépôt métallique est dans ce cas favorisé par les cinétiques relatives des deux réactions (Fig. 4a).

6.4.2- Oxydation électrochimique d'un métal et réduction simultanée du proton

L'exemple présenté dans le paragraphe précédent met en jeu deux réactions se déroulant dans le sens de la réduction. La compétition entre la formation du dioxygène et celle du dichlore est à l'inverse un exemple de réactions en compétition se déroulant toutes deux dans le sens de l'oxydation.

Du point de vue thermodynamique, il est également possible d'envisager le cas de deux réactions se déroulant en sens opposé, par exemple l'oxydation électrochimique d'un métal simultanément à la formation de dihydrogène par réduction du proton pour une valeur de tension d'électrode supérieure à la tension mixte d'abandon du métal mais inférieure au potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 (Fig. 5).

Dans ce domaine de tension d'électrode le courant total est positif. Il correspond à un bilan global d'oxydation, l'électrode fonctionne en anode et le rendement faradique de production de M^{n+} (de consommation du métal M) est supérieur à un puisque le courant partiel d'oxydation de M noté $I_{M^{n+}}$ sur la figure est plus grand que le courant d'électrolyse I_{total} .

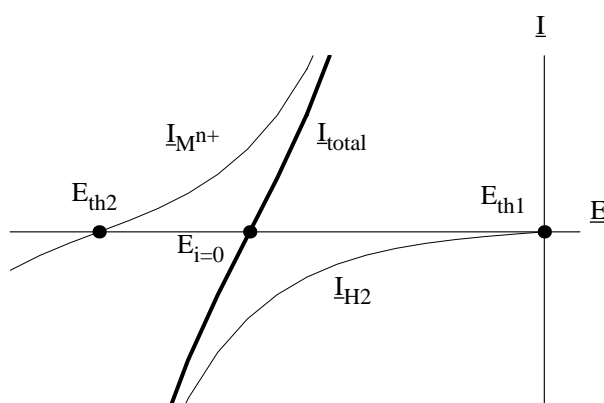


Fig. 5: Oxydation électrochimique d'un métal M simultanément à la réduction du proton pour $E_{I=0} < E < E_{th H^+/H_2}$.

Le raisonnement du § 4 permet de prévoir par exemple l'existence d'une tension mixte de corrosion pour le métal magnésium au contact d'une solution aqueuse acide, par oxydation spontanée de Mg en ions Mg^{2+} et formation simultanée de dihydrogène par réduction du proton. L'écart important entre les potentiels thermodynamiques des deux couples redox Mg^{2+}/Mg et H^+/H_2 permet d'observer dans un large domaine de tension d'électrode un comportement électrochimique anodique avec dégagement simultané de H_2 pour $E_{I=0} < E < E_{th\ H^+/H_2}$ comme schématisé sur la Figure 5.

7- PRÉVISION, EN RÉGIME STATIONNAIRE, DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES POUR UNE COMMANDE EN COURANT

Le raisonnement présenté ci-dessus privilégie le mode de commande potentiostatique d'une électrode ($E = c^{te}$). Dans le cas d'une commande intensiostatique ($I = c^{te}$), il convient, comme précédemment, de dresser la liste des espèces susceptibles de réagir et celle des couples redox qu'elles composent. Des concepts de cinétique électrochimique, par exemple celui de courant limite de transport de matière²⁰, sont parfois nécessaires pour la prévision des réactions d'électrode en régime stationnaire (Fig. 6).

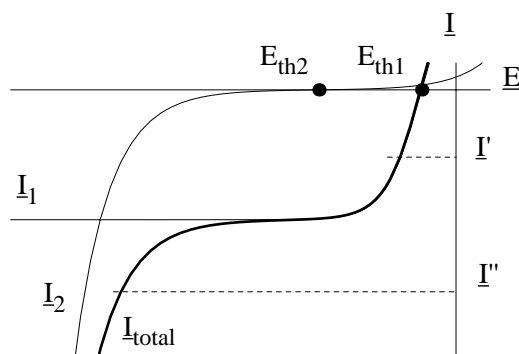


Fig. 6: Prévision des réactions d'électrode en régime stationnaire pour une commande intensiostatique.

Ainsi, pour un courant d'intensité I' repéré sur la Figure 6, la tension stationnaire d'électrode E est comprise dans l'intervalle $[E_{th2}, E_{th1}]$. La réaction de réduction $O_1 + n_1 e^- \rightarrow R_1$ se déroule à l'interface électrode / solution simultanément à la réaction d'oxydation $R_2 \rightarrow O_2 + n_2 e^-$. L'intensité de courant $|I''|$ prise en valeur absolue est par contre supérieure à celle du courant limite de réduction de l'espèce O_1 . La tension d'électrode est alors inférieure à E_{th2} et les deux réactions de réduction $O_1 + n_1 e^- \rightarrow R_1$ et $O_2 + n_2 e^- \rightarrow R_2$ se déroulent simultanément à l'interface électrode / solution électrolytique.

²⁰ Cf. deuxième partie du Cours.

IV- COULOMÉTRIE, ÉNERGÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

1- RELATION QUANTITÉ DE MATIÈRE, QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ

1.1- Quantité d'électricité

Lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse une cellule électrochimique (électrolyseur ou générateur électrochimique) pendant un temps t , la quantité d'électricité mise en jeu est définie par la loi de Faraday comme l'intégrale:

$$Q = \int_0^t I(\tau) d\tau \quad (1)$$

Si l'intensité du courant est constante, $I(t) = I$, la quantité d'électricité est :

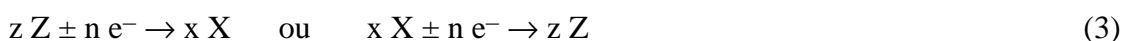
$$Q = I t \quad (2)$$

L'unité de quantité d'électricité est le Coulomb (C) ou A s. D'autres unités usuelles sont l'Ampère heure (1 A h \equiv 3 600 C) ou le kA h dans l'industrie.

1.2- Quantité de matière produite ou consommée électrochimiquement

1.2.1- Réaction électrochimique unique

Considérons une espèce chimique X produite ou consommée par une réaction électrochimique dont le bilan peut être écrit formellement :



et qui se déroule seule à la surface de l'une des deux électrodes de la cellule d'électrolyse. La quantité d'électricité (1) ou (2) correspond à la consommation (pour une réaction de réduction) ou la production (pour une réaction d'oxydation) de Q / F moles d'électrons à l'interface électrode / solution (le Faraday est la charge électrique portée par une mole d'électron), et, compte tenu de la stœchiométrie de la réaction (3), à la production ou la consommation de n_X moles d'espèce X^{21} :

$$n_X = x Q / (nF) \quad (4)$$

²¹ Si l'espèce X participe simultanément aux réactions qui se déroulent aux surfaces des deux électrodes de la cellule, il faut distinguer le nombre n_{X1} de moles produites ou consommées à la surface de l'électrode 1 et celui n_{X2} mis en jeu à la surface de l'électrode 2. Ce cas particulier n'est pas envisagé dans la suite du texte.

ou, lorsque l'intensité du courant est constante:

$$n_X = x I t / (nF) \quad (5)$$

1.2.2- Réactions électrochimiques simultanées

Lorsque deux ou plusieurs réactions se déroulent simultanément à la surface de l'électrode: la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X et une ou plusieurs autres réactions ne mettant pas en jeu l'espèce X et qui sont donc considérées comme des réactions "parasites", le courant total traversant l'électrode peut être écrit de manière formelle comme la somme des courants partiels correspondant aux différentes réactions : $I(t) = I_X(t) + I_Y(t) + \dots$, où $I_X(t)$ est l'intensité instantanée du courant partiel "utile" pour produire ou consommer l'espèce X. Soit Q_X la quantité d'électricité correspondante. Le nombre de moles n_X d'espèce X consommées ou produites pendant un temps t est donné, d'après la loi de Faraday, par:

$$n_X = x Q_X / (nF), \quad Q_X = \int_0^t I_X(\tau) d\tau \quad (6)$$

soit, pour une intensité de courant constante:

$$n_X = x I_X t / (nF) \quad (7)$$

1.3- Expressions équivalentes de la quantité de matière produite ou consommée

La quantité de matière d'espèce X a été exprimée en nombre de moles dans les relations (4 - 7). Elle peut également être exprimée en masse m_X d'espèce X ou en volume v_X occupé par cette espèce, en désignant par M_X la masse molaire de X et par V_X son volume molaire, selon:

$$m_X = n_X M_X, \quad v_X = n_X V_X \quad (8)$$

1.4- Rendement faradique d'une électrolyse

Le rendement faradique ou coulombique de production ou de consommation²² d'une espèce X au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité Q_X qui sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule pendant le même temps:

$$r_{fX} = Q_X / Q \quad (9)$$

²² Les relations données dans ce paragraphe et le suivant sont le plus souvent utilisées pour décrire la production d'une espèce par électrolyse; cependant les définitions sont générales et s'appliquent également à la consommation d'une espèce par électrolyse.

Ce rendement est constant en régime d'électrolyse stationnaire puisque l'intensité du courant est dans ce cas elle-même constante:

$$r_{fX} = I_X / I \quad (10)$$

Le rendement faradique est égal à un si la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X se déroule seule à la surface de l'électrode.

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à l'interface électrode / solution, r_{fX} est le plus souvent inférieur à un. Il peut toutefois être supérieur à un dans le cas particulier de réactions simultanées se déroulant en sens inverse (oxydation d'un métal au voisinage de son potentiel de corrosion avec réduction simultanée du proton par exemple. (cf. Fig. 5, p. 37) .

1.5- Quantité d'électricité nécessaire pour une électrolyse

La quantité d'électricité totale Q nécessaire pour produire ou consommer n_X moles d'espèce X par électrolyse s'écrit d'après (6, 9), en supposant r_{fX} constant:

$$Q = (n_X / x) nF / r_{fX} \quad (11)$$

relation exprimable à partir de la masse ou du volume de l'espèce X en utilisant (8).

→ Cette relation permet d'écrire de manière équivalente le rendement faradique d'électrolyse à partir du nombre de moles produites ou consommées par passage d'une quantité d'électricité Q dans la cellule ou inversement le nombre de moles d'espèce X produites ou consommées à partir de la quantité d'électricité et du rendement faradique :

$$r_{fX} = (n_X / x) nF / Q \Leftrightarrow n_X = x r_{fX} Q / (nF) \quad (12)$$

1.6- Quantité maximale d'électricité récupérable au cours de la décharge d'un générateur électrochimique

Pour une quantité initiale de n_X moles d'espèce X contenues dans un générateur électrochimique, la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la consommation complète de cette espèce par réaction à la surface de l'une des deux électrodes du générateur s'écrit d'après (6):

$$Q_X = (n_X / x) nF \quad (13)$$

Si X est l'espèce consommée à la surface de l'électrode positive (pôle +) du générateur et Y l'espèce consommée à la surface de l'électrode négative (pôle -), la quantité maximale d'électricité récupérable au cours de la décharge du générateur électrochimique est:

$$Q_{\max} = \min\{Q_X, Q_Y\} \quad (14)$$

1.7- Rendement faradique de décharge d'un générateur électrochimique

Lorsqu'on décharge un générateur électrochimique sur un circuit résistif jusqu'à une valeur minimale fixée de la ddp à ses bornes, la quantité d'électricité débitée par le générateur dans le circuit est:

$$Q_{\text{décharge}} = \int_0^{t_d} I(\tau) d\tau \quad (15)$$

t_d désignant la durée de la décharge.

Le rendement faradique ou coulombique de décharge du générateur électrochimique est alors défini selon:

$$\eta_f \text{ décharge} = Q_{\text{décharge}} / Q_{\text{max}} < 1 \quad (16)$$

2- RELATION QUANTITÉ DE MATIÈRE QUANTITÉ D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

2.1- Quantité d'énergie électrique

Lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse une cellule électrochimique (électrolyseur ou générateur électrochimique), la ddp à ses bornes est notée $U(t) = E^{(+)}(t) - E^{(-)}(t)$. La quantité d'énergie électrique consommée par la cellule d'électrolyse ou débitée par le générateur en décharge pendant un temps t est définie par l'intégrale:

$$W = \int_0^t U(\tau) I(\tau) d\tau \quad (17)$$

Cette expression se simplifie en régime stationnaire puisque la ddp et l'intensité du courant sont alors constantes:

$$W = U I t \quad (18)$$

L'unité d'énergie électrique est le Joule (J) ou V A s ou encore W s. Cette énergie s'exprime également en W h (1 W h \equiv 3 600 J) ou en kW h dans l'industrie.

2.2- Quantité d'énergie électrique minimale théorique pour une électrolyse

La ddp U aux bornes d'une cellule d'électrolyse parcourue par un courant I se décompose en régime stationnaire ($U(t) = U$ et $I(t) = I$) selon:

$$U = U_{\text{th}} + \sum |\eta| + \sum RI, \quad U_{\text{th}} = E_{\text{th}}^{(+)} - E_{\text{th}}^{(-)} \quad (19)$$

où $E_{th}^{(+)}$ et $E_{th}^{(-)}$ désignent les potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu respectivement dans les réactions d'électrode à la surface de l'électrode positive et de l'électrode négative de l'électrolyseur, $\sum |\eta|$ est la somme des valeurs absolues des surtensions relatives aux réactions d'électrode et $\sum RI$ la somme des termes de chute ohmique dans l'électrolyte, les électrodes si elles sont peu conductrices du courant et le séparateur si la cellule en possède un.

La ddp U ne peut être inférieure à U_{th} et l'on définit l'énergie minimale théorique pour produire ou consommer²³ l'espèce X en régime stationnaire, selon:

$$W_X = \int_0^t U_{th} I_X(\tau) d\tau = U_{th} Q_X \quad (20)$$

soit en exprimant Q_X en fonction du nombre de moles d'espèce X consommées ou produites (équation 6):

$$W_X = (n_X / x) nFU_{th} \quad (21)$$

→ W_X représente la quantité d'énergie électrique qui serait suffisante pour produire ou consommer n_X moles d'espèce X si l'électrolyse pouvait être effectuée dans des conditions expérimentales telles que $U \approx U_{th}$ et $I \approx 0$.

2.3- Quantité d'énergie électrique nécessaire pour une électrolyse

En pratique, une cellule de production par électrolyse ne peut fonctionner dans les conditions précédentes et la ddp à ses bornes donnée par la relation (19) contient des termes de surtension relatifs aux réactions d'électrode et des termes de chute ohmique.

L'énergie électrique réellement nécessaire pour produire ou consommer une quantité donnée de n_X moles d'espèce X par électrolyse en régime stationnaire est le produit de la quantité d'électricité nécessaire (11) par la ddp aux bornes de la cellule U :

$$W = [n_X / (x r_{fX})] nFU \quad (22)$$

relation exprimable à partir de la masse ou du volume de l'espèce X en utilisant (8).

→ Dans la relation précédente, ne sont pas prises en compte les pertes énergétiques par effet de chute ohmique dans les amenées de courant de la cellule d'électrolyse. Ces pertes ne sont pas toujours négligeables dans les cellules industrielles, compte tenu des intensités de courant très élevées utilisées.

²³ Les relations données dans ce paragraphe et les deux suivants sont le plus souvent utilisées pour décrire la production d'une espèce par électrolyse; cependant les définitions sont générales et s'appliquent également à la consommation d'une espèce par électrolyse.

2.4- Rendement énergétique d'une électrolyse

C'est le rapport de l'énergie électrique minimale théorique W_X sur l'énergie réelle W nécessaire pour produire ou consommer une quantité donnée d'espèce X par électrolyse:

$$r_{wX} = W_X / W \quad (23)$$

soit, lorsque la ddp et l'intensité du courant sont constantes (régime stationnaire):

$$r_{wX} = (U_{th} / U) r_{fX} \quad (24)$$

Des relations (22) et (24) on tire une seconde expression de la quantité d'énergie électrique W nécessaire pour produire ou consommer n_X moles d'espèce X :

$$W = (n_X / x) n F U_{th} / r_{wX} \quad (25)$$

2.5- Quantité maximale d'énergie électrique récupérable au cours de la décharge d'un générateur électrochimique

Pour une quantité initiale de n_X moles d'espèce X contenues dans un générateur électrochimique, la quantité d'énergie électrique qui peut être fournie par consommation complète de cette espèce par réaction à la surface de l'une des électrodes du générateur s'écrit, lorsque U_{th} peut être considéré comme constant :

$$W_X = (n_X / x) n F U_{th} \quad (26)$$

Si X est l'espèce consommée à la surface de l'électrode positive du générateur et Y l'espèce consommée à la surface de l'électrode négative, la quantité maximale d'énergie électrique récupérable au cours de la décharge est, toujours pour U_{th} constant²⁴:

$$W_{max} = \min\{W_X, W_Y\} = U_{th} \min\{Q_X, Q_Y\} \quad (27)$$

→ W_{max} représente la quantité d'énergie électrique qui serait débitée par le générateur électrochimique si la décharge était effectuée dans des conditions telles que $U \approx U_{th}$ et $I \approx 0$.

2.6- Rendement énergétique de décharge d'un générateur électrochimique

En pratique la décharge d'un générateur n'est pas effectuée dans les conditions précédentes et l'énergie électrique débitée par le générateur dans un circuit résistif s'écrit en notant t_d est la durée de la décharge :

²⁴ Cette hypothèse n'est pas vérifiée lorsque la réaction de consommation de l'espèce est une réaction d'insertion électrochimique pour laquelle U_{th} est fonction du temps et ne peut donc pas être extrait de l'intégrale. Un majorant de l'énergie maximale peut être obtenu dans ce cas par exemple en remplaçant U_{th} dans l'expression de W_{max} par la fem du générateur.

$$W_{\text{décharge}} = \int_0^{td} U(\tau) I(\tau) d\tau, \quad U = E^{(+)} - E^{(-)} \quad (28)$$

La présence des termes de surtension relatifs aux réactions d'électrode et des termes de chute ohmique dans l'électrolyte et éventuellement les électrodes et le séparateur, font que la ddp U aux bornes d'un générateur électrochimique en décharge est inférieure à U_{th} . Ainsi, lorsqu'un régime stationnaire de décharge²⁵ peut s'établir:

$$U = U_{th} - \sum |\eta| - \sum RI, \quad U_{th} = E_{th}^{(+)} - E_{th}^{(-)} \quad (29)$$

On définit le rendement énergétique de décharge du générateur électrochimique comme le rapport:

$$r_w \text{ décharge} = W_{\text{décharge}} / W_{\text{max}} < 1 \quad (30)$$

Cette dernière définition est générale. Elle s'applique à une décharge effectuée dans des conditions stationnaires ou non.

²⁵ Un régime stationnaire n'est pas toujours réalisable au cours de la décharge d'un générateur. C'est par exemple le cas des générateurs dont la réaction d'électrode positive est une réaction d'insertion électrochimique. L'énergie débitée par le générateur est alors calculée par intégration selon (28).

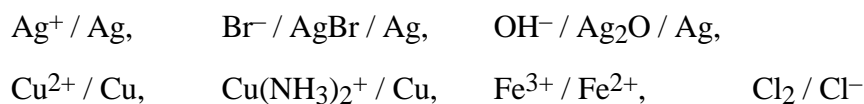
DOCUMENTS DE TRAVAUX DIRIGÉS

1- Tension d'équilibre

Définitions, notions ou lois à connaître: électrode, électrolyte, interface électrode / électrolyte, tension absolue et tension relative d'électrode, électrode de référence, ENH, ECS, ESS, tension d'abandon d'électrode, équilibre électrochimique, tension d'électrode à l'équilibre, classification des équilibres électrochimiques, équilibre électrochimique couplé à un (ou des) équilibre(s) chimique(s) de solubilité ou de complexation, équilibre électrochimique couplé à un équilibre acide-base, domaine de "prédominance" ou domaine de "stabilité" d'une espèce au sens thermodynamique, loi de Nernst, activité d'une espèce, état standard.

1.1

Les couples redox suivants sont susceptibles de participer à des équilibres électrochimiques à différentes interfaces électrode / solution aqueuse:

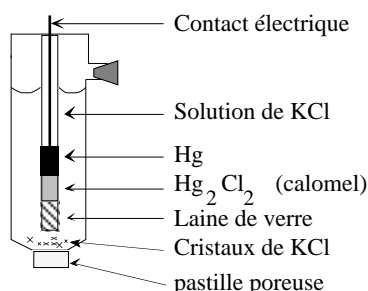


1- Écrire chaque équilibre électrochimique puis préciser à la surface de quel métal cet équilibre est susceptible de s'établir. Classer les couples redox selon la nature de l'équilibre: électrode redox, électrode de première ou de deuxième espèce, faisant intervenir ou non le solvant (H_2O et ses ions), électrode à gaz.

2- Écrire pour chaque couple l'expression de son potentiel thermodynamique d'oxydoréduction selon la loi de Nernst. Pour les équilibres de solubilité ou de complexation couplés à des équilibres électrochimiques, indiquer les relations qui existent entre les grandeurs thermodynamiques, potentiels standard et constantes d'équilibre chimique, caractéristiques des équilibres simultanés mis en jeu.

1.2

La figure ci-dessous schématise une électrode de référence au calomel saturé (ECS).



Décrire les différentes phases en présence dans l'électrode et indiquer quels équilibres électrochimiques ou chimiques permettent à cette électrode de remplir son rôle de référence. Quelles précautions expérimentales doivent être prises lorsqu'on utilise cette électrode comme élément de référence dans une cellule électrochimique ?

1.3

D'autres électrodes de référence secondaires classiques pour les études électrochimiques en solution aqueuse sont les suivantes:

- électrode au sulfate mercurieux: solution saturée en K₂SO₄ et Hg₂SO₄ / Hg,
- électrode à oxyde mercurique: solution NaOH 1M saturée en HgO / Hg,
- électrode chlorure d'argent / argent: solution saturée en KCl et AgCl / Ag.

Schématiser ces électrodes. Ecrire les équilibres électrochimiques et chimiques qui permettent de fixer les tensions de ces références. Quelques caractéristiques de ces électrodes ainsi que les conditions de leur utilisation sont données dans le tableau suivant.

Electrodes de référence secondaires classiques.

Référence ²⁶	mV / ENH à 25 °C	Remplissage	Utilisation	Température °C
Hg ₂ Cl ₂ / Hg	244	KCl saturé	courante	0 - 70 °C
Hg ₂ SO ₄ / Hg	658	K ₂ SO ₄ saturé	réactions avec Cl ⁻	0 - 70 °C
HgO / Hg	140	NaOH 1 M	milieux très alcalins	0 - 70 °C
AgCl / Ag	197	KCl saturé	courante	0 - 80 °C

²⁶ Electrodes Tacussel, d'après un document Radiometer Analytical S.A.

1.4

1- Déterminer le pH de début de précipitation de l'oxyde d'argent (I) à 25 °C lorsqu'on verse une solution de soude concentrée dans 1 litre de solution aqueuse désaérée de nitrate d'argent 10^{-2} M, en négligeant la dilution de la solution et en prenant le coefficient d'activité de Ag^+ égal à 1.

2- Le pH de la solution précédente est fixé à 9 par addition de soude. On observe la précipitation d'oxyde d'argent (I) de couleur brune dans la solution. Quelles sont les quantités, exprimées en nombre de moles, des différentes espèces chimiques en présence contenant l'élément argent au nombre d'oxydation (I) dans les conditions d'équilibre ?

3- On plonge une électrode d'argent dans la solution précédente. Quelle est la valeur de la tension d'équilibre de cette électrode exprimée par rapport à l'ENH ? En déduire la valeur du potentiel thermodynamique standard du couple redox $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$.

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V/ENH}, \quad \text{p}K_{\text{s,Ag}_2\text{O}} = -12,66 \text{ (} K_{\text{s}} \text{ écrit avec } \text{H}^+ \text{)}$$

1.5

On mesure la tension d'équilibre, égale à 0,620 V/ENH, d'une électrode d'argent plongée dans une solution désaérée de nitrate d'argent AgNO_3 10^{-3} M, dont le pH a été fixé à 2 par addition d'acide nitrique. La même électrode plongée dans une solution de nitrate d'argent 10^{-3} M et de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 10^{-1} M, de pH égal à 12 (addition de soude), prend une tension d'équilibre égale à 0,320 V/ENH. On n'observe pas de précipitation d'oxyde d'argent dans ce cas et la presque totalité de l'argent de degré d'oxydation (I) se trouve en solution sous la forme d'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

1- Calculer la valeur de la constante globale de dissociation du complexe en prenant tous les coefficients d'activité égaux à un en première approximation.

2- Prévoir la tension d'équilibre de l'électrode d'argent dans la solution précédente dont le pH a été abaissé jusqu'à 8 par addition d'acide nitrique, en supposant que l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est encore la forme majoritaire de l'argent (I) en solution. $\text{p}K_{\text{a,NH}_4^+/\text{NH}_3} = 9,25$.

3- Pourquoi Ag_2O ne précipite-t-il pas dans les solutions précédentes ?

1.6

On prépare une solution 10^{-2} M en $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, 10^{-2} M en $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, acidifiée par addition d' HClO_4 ($\text{pH} = 0$). La solution est désaérée et maintenue à la température de 25°C . On plonge dans cette solution une électrode de platine et une électrode de référence au calomel. L'ion ClO_4^- est considéré comme non complexant et électroinactif.

1- Quelle est la valeur (exprimée en V/ENH) de la tension d'équilibre de l'électrode de platine si l'on néglige la ddp de jonction entre la solution et celle de l'électrode de référence et l'on suppose les valeurs des coefficients d'activité voisines pour les deux espèces du couple redox ?

2- On remplace la solution précédente par une solution de sulfate ferreux 10^{-2} M et de sulfate ferrique $5 \cdot 10^{-3}$ M acidifiée par de l'acide sulfurique ($\text{pH} = 0$). On considère l'ion HSO_4^- comme électroinactif. La solution est désaérée et maintenue à la température de 25°C et l'on mesure une tension d'abandon de l'électrode de platine de $0,435$ V/ECS stable et insensible aux conditions d'agitation de la solution. Conclusion ? Comparer cette valeur à celle calculée précédemment.

3- Le milieu sulfate est complexant pour les cations métalliques. On ne tient compte pour simplifier que des formes monocompléxées du Fe(II) et du Fe(III). Ecrire les formules chimiques des deux complexes.

4- Soit $K_{d,\text{II}}$ et $K_{d,\text{III}}$ les constantes des équilibres de dissociation des deux complexes. Quelle est la valeur du rapport des deux constantes, compte tenu de la valeur mesurée de la tension d'abandon de l'électrode de platine dans la solution de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, si l'on suppose $K_{d,\text{II}} \ll 1$ et $K_{d,\text{III}} \ll 1$?

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V/ENH},$$

$$E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V/ENH}$$

1.7 (Sujet d'examen)

Construire le diagramme potentiel-pH "d'indice -2" du système Ag (I) / Ag (0) en milieu aqueux dans le domaine $0 \leq \text{pH} \leq 11$ pour une température de 25°C en prenant en compte les espèces Ag, Ag^+ et Ag_2O et en utilisant les valeurs suivantes des potentiels thermodynamiques standard:

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V/ENH}, \quad E^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}} = 1,172 \text{ V/ENH}$$

1- Indiquer les zones de “stabilité thermodynamique” des espèces chimiques considérées. Déterminer la constante de l'équilibre de solubilité de Ag_2O (écrire l'équilibre avec H^+).

On réalise un certain nombre d'expériences avec une électrode d'argent de masse égale à 15 g ($M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g mol}^{-1}$) plongée dans une solution (volume 0,5 L) de nitrate d'argent 10^{-2} M désaérée et maintenue à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dont le pH peut être ajusté à l'aide d'acide nitrique ou de soude. On néglige les variations de volume de la solution au cours des expériences et l'on prend le coefficient d'activité de Ag^+ égal à 1.

2- On fixe tout d'abord le pH de la solution à 5. Dresser la liste des espèces chimiques présentes à l'interface argent / solution. Calculer à l'état d'équilibre les quantités exprimées en nombre de moles des espèces chimiques en présence contenant l'élément argent au nombre d'oxydation (0) ou (I).

Pour chaque expérience décrite ci-après, on suppose que l'électrode d'argent est à l'état d'équilibre à l'instant initial et qu'un nouvel état d'équilibre peut être atteint à la fin de l'expérience. On suppose donc la cinétique de la réaction chimique de dissolution / précipitation de Ag_2O “rapide”.

3- Déterminer pour un pH initial de la solution égal à 5 les caractéristiques de l'état d'équilibre final (tension de l'électrode d'argent par rapport à ENH, pH de la solution, nature et quantité des espèces présentes participant à l'équilibre), lorsqu'on:

- augmente le pH d'une unité,
- augmente le pH de cinq unités, en négligeant dans ce cas la présence de l'ion AgO^- .

4- Répondre aux mêmes questions, pour un pH initial de la solution égal à 10, lorsqu'on:

- abaisse le pH d'une unité,
- abaisse le pH de cinq unités,
- ajoute 10^{-2} mol d' Ag_2O à la solution.

5- On réalise une dernière expérience en ajoutant une électrode de platine et une électrode de référence au contact de la solution et en utilisant un générateur électrique (potentiostat) pour commander la cellule électrochimique formée par les trois électrodes. Le pH initial de la solution est égal à 5 et l'électrode d'argent est à l'état d'équilibre au début de l'expérience. A l'aide du générateur, on abaisse la tension de l'électrode d'argent de 59 mV par rapport à sa valeur d'équilibre initiale. Calculer les caractéristiques du nouvel équilibre susceptible de s'établir à l'interface Ag / solution (pH, tension d'électrode, nombre de moles des espèces de l'argent (0) et

de l'argent (I), si l'on néglige l'influence de la réaction à la surface de l'électrode auxiliaire de platine sur le comportement de l'électrode d'argent et l'évolution du pH de la solution.

2- Tension mixte à l'abandon

Définitions ou notions à connaître: diagramme potentiel-pH, prévision des réactions électrochimiques spontanées à la surface d'une électrode à l'abandon à partir d'un diagramme potentiel-pH, domaines d'immunité, de corrosion et de passivation d'un métal au sens thermodynamique.

2.1

Le diagramme potentiel-pH de l'aluminium est schématisé ci-après pour une concentration totale en formes oxydées dissoutes de l'élément Al égale à 10^{-6} mol l⁻¹.

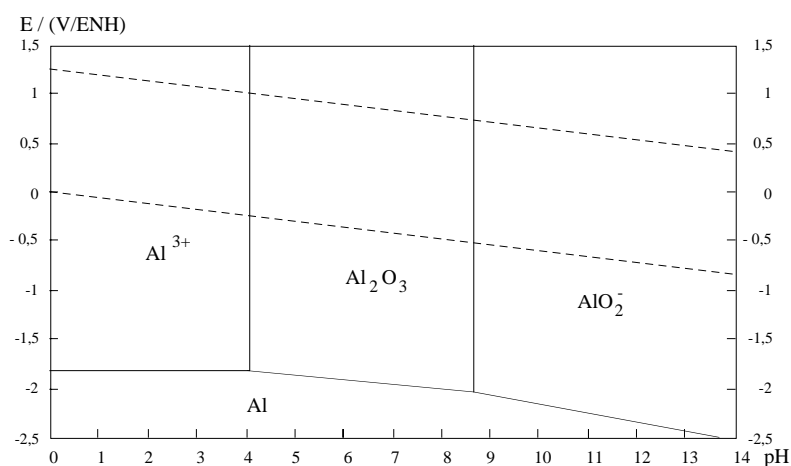


Diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 25 °C
pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à 10^{-6} mol l⁻¹.

On plonge une lame d'aluminium et une électrode de référence à oxyde mercurique (HgO) dans une solution de soude 10^{-1} M ne contenant pas initialement d'ion aluminate (AlO_2^-). La solution est désaérée, agitée et maintenue à 25 °C. Un dégagement gazeux apparaît instantanément à l'interface Al / solution. La tension d'abandon de l'électrode d'aluminium mesurée par rapport à la référence vaut initialement - 1,52 V/Réf. Elle évolue ensuite lentement en fonction du temps.

1- Quelles réactions électrochimiques spontanées se déroulent à la surface de l'aluminium ?

2- Ecrire les expressions des potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu dans ces réactions (on prend les coefficients d'activité égaux à 1) et comparer leurs valeurs à celle de la tension d'abandon à l'instant initial. Comment évoluent ces valeurs au cours du temps ?

$$E^{\circ}_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}} = -1,262 \text{ V/ENH}, \quad E^{\circ}_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 0,926 \text{ V/ENH}$$

2.2

On plonge une électrode de cuivre dans une solution aqueuse désaérée, 10^{-2} M en Cu^{2+} et 10^{-2} M en Fe^{3+} , acidifiée à $\text{pH} = 1$ (milieu non complexant), agitée et maintenue à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1- Que se passe-t'il à l'interface électrode / solution ? Que peut-on dire de la tension d'abandon de l'électrode de cuivre ?

2- L'électrode est laissée à l'abandon le temps nécessaire pour que 10 % des ions Fe^{3+} présents initialement soient réduits. Entre quelles bornes est alors comprise sa tension d'abandon ?

3- Quelles seraient les concentrations des espèces ioniques dans la solution si l'on pouvait atteindre un équilibre d'oxydoréduction interfacial, en supposant toujours les coefficients d'activité égaux à 1 ? Quelle serait alors la valeur de la tension d'équilibre de l'électrode ?

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V/ENH}, \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V/ENH}$$

2.3 (Sujet d'examen)

On souhaite récupérer le cuivre contenu sous forme d'ions Cu^{2+} dans une solution CuSO_4 10^{-1} M à $\text{pH} = 3$ (H_2SO_4). Ceci peut être réalisé dans un réacteur électrochimique par une réaction de cémentation sur des billes de fer, le cuivre se déposant sous forme pulvérulente à la surface des billes.

1- Ecrire la réaction bilan du processus de cémentation et les deux réactions partielles électrochimiques mises en oeuvre. Calculer la constante de l'équilibre de cémentation. La réaction de récupération du cuivre métallique est-elle quantitative ?

2- Quelle réaction de réduction électrochimique parasite peut éventuellement se dérouler à l'interface bille / solution ? A quelle condition ?

3- Montrer que l'espèce produite par oxydation du fer dans la réaction de cémentation peut subir à son tour une réaction d'oxydation au sein de la solution en présence de dioxygène dissous

(solution aérée) et que l'espèce produite par la réaction homogène précédente peut être la cause de réactions d'oxydoréduction parasites à l'interface bille / solution.

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V/ENH},$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V/ENH}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH},$$

$$E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V/ENH}$$

2.4 (Sujet d'examen)

On dispose de deux solutions aqueuses aérées, agitées et maintenues à 25°C:

- solution A: H_2SO_4 (pH = 1),

- solution B: CuSO_4 10^{-2}M et H_2SO_4 (pH = 1).

1- Prévoir, du point de vue thermodynamique, le comportement d'une électrode de cuivre à l'abandon au contact de la solution A, puis de la solution B. Écrire dans les deux cas les réactions électrochimiques éventuelles se déroulant à l'interface métal | solution. Dans quel domaine de tension d'électrode doit se situer la tension d'abandon de l'électrode de cuivre dans chaque solution ?

2- Répondre à la même question en remplaçant l'électrode de cuivre par une électrode de fer.

3- La tension d'abandon mesurée de l'électrode de cuivre au contact de la solution A est égale à 20 mV/ECS et celle de l'électrode de fer est égale à -550 mV/ECS. Ces valeurs sont-elles en accord avec les prévisions des questions 1 et 2 ?

4- On met en contact électrique (résistance de contact nulle) du fer et du cuivre et on plonge ces deux métaux dans la solution A. Prévoir le comportement électrochimique de chacun des deux métaux et écrire les réactions électrochimiques mises en jeu à leurs surfaces. Que peut-on dire de la tension d'abandon de l'électrode mixte fer-cuivre dans ces conditions ?

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V/ENH}, E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V/ENH}, E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V/ENH}.$$

3- Cellule électrochimique,

Définitions ou notions à connaître: chaîne, cellule et générateur électrochimique, cellule d'électrolyse, fem d'une cellule, polarités des électrodes, polarisations des électrodes, anode, cathode, courbe courant, tension d'une électrode, courbe courant, ddp aux bornes d'une cellule, chute ohmique dans l'électrolyte, réactions électrochimiques spontanées aux électrodes d'une pile en décharge, bilan d'oxydoréduction d'une pile en décharge, réactions électrochimiques non spontanées dans une cellule d'électrolyse.

3.1

On réalise une cellule électrochimique en plaçant deux électrodes de cuivre planes et parallèles, de même surface, ainsi qu'une électrode de référence au sulfate saturée (ESS) dans une solution aqueuse de sulfate cuivrique 0,1 M acidifiée à pH = 2 par addition d'acide sulfurique, désaérée, agitée et maintenue à 25 °C . L'électrode ESS est placée dans le plan médian entre les deux lames de cuivre.

1- Montrer que la tension d'abandon des électrodes de cuivre est une tension d'équilibre. Quelle est sa valeur exprimée par rapport à l'ESS ? Que vaut la fem de la cellule ? Représenter le profil du potentiel électrique dans la cellule (potentiel en fonction de la distance) lorsque celle-ci n'est pas parcourue par un courant.

2- En utilisant un générateur électrique on fait passer un courant de 5 mA dans la cellule et on mesure à l'aide d'un millivoltmètre à forte impédance les tensions des deux électrodes de cuivre sous courant: $-0,300$ V/ESS et $-0,420$ V/ESS. Préciser les polarités (pôle +, pôle -) des deux électrodes de cuivre ainsi que leurs sens de polarisation (anode, cathode). Que vaut la ddp aux bornes de la cellule ?

3- La solution comprise entre les deux électrodes de cuivre présente une résistance de 4Ω . Calculer les valeurs des polarisations interfaciales pour les deux électrodes et représenter le profil potentiel électrique vs. distance dans la cellule.

4- Quelles erreurs auraient été commises sur les valeurs des polarisations interfaciales si l'on avait négligé la chute ohmique dans la solution ?

$$E_{\text{ESS}} = 0,660 \text{ V/ENH}, \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,340 \text{ V/ENH}$$

$$R = 8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

En première approximation, on prend les coefficients d'activité des ions égaux à 1.

3.2

On considère une cellule électrochimique formée de deux électrodes de platine (Pt_1 et Pt_2) plongées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M désaérée, maintenue à 25 °C. Les deux électrodes sont planes, parallèles, possèdent chacune une surface active de 10 cm² et sont distantes de 5 cm. On place entre les électrodes de platine deux électrodes de référence ECS, l'une (Ref_1) au voisinage de l'interface Pt_1 / solution, l'autre (Ref_2) au voisinage de l'interface Pt_2 / solution. Une électrolyse préalable a permis de former des bulles de dihydrogène à la surface de Pt_1 et des bulles de dichlore à la surface de Pt_2 .

1- Quelles sont alors les valeurs prévisibles des tensions d'équilibre des deux électrodes par rapport aux électrodes de référence si l'on prend les coefficients d'activité des espèces électroactives égaux à 1 et l'on néglige les ddp de jonction.

2- Préciser les polarités des deux électrodes de platine. Schématiser la répartition des différences de potentiel électrique dans la cellule à l'abandon. Que vaut la fem de la cellule ? Et la ddp entre les électrodes Ref_1 et Ref_2 ?

3- On réalise une seconde électrolyse ($I = 10 \text{ mA}$) au cours de laquelle l'électrode Pt_1 est polarisée cathodiquement et l'électrode Pt_2 anodiquement. Comment varient les tensions des deux électrodes de platine par rapport à leurs valeurs à l'abandon ?

4- Schématiser la répartition du potentiel électrique dans la cellule parcourue par le courant en tenant compte de la résistance de la solution d'acide chlorhydrique. Quelle valeur de ddp observe-t-on aux bornes d'un millivoltmètre placé entre les électrodes Ref_1 et Ref_2 sachant que la résistivité de la solution vaut 20 $\Omega \text{ cm}$?

$$E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V/ENH}, \quad E^{\circ}_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-} = 1,359 \text{ V/ENH}$$

3.3 (Sujet d'examen)

On a étudié à l'aide d'un potentiostat et d'une cellule classique à trois électrodes (électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence) successivement les caractéristiques courant, tension d'électrode en régime stationnaire:

- d'une électrode de cuivre dans une solution désaérée de CuSO_4 0,1 M à $\text{pH} = 2$ (H_2SO_4),
- d'une électrode de zinc dans une solution désaérée de ZnSO_4 0,1 M à $\text{pH} = 2$ (H_2SO_4).

Les tensions d'abandon sont respectivement égales à 0,040 V/ECS pour l'électrode de cuivre et $-1,070$ V/ECS pour celle de zinc. Les valeurs du courant et des tensions des électrodes polarisées anodiquement ou cathodiquement sont indiquées ci-après.

Electrode de cuivre

I / mA	- 5	- 4,5	- 4	- 3	- 2	- 1	0	1	2
E / (V/ECS)	- 1,105	- 0,410	- 0,250	- 0,125	- 0,050	0,005	0,040	0,050	0,060

I / mA	3	4	5
E / (V/ECS)	0,075	0,090	0,105

Electrode de zinc

I / mA	- 5	- 4	- 3	- 2	- 1	0	1	2
E / (V/ECS)	- 1,510	- 1,180	- 1,145	- 1,110	- 1,095	- 1,070	- 1,040	- 1,030

I / mA	3	4	5
E / (V/ECS)	- 1,015	- 1,005	- 0,995

1- On réalise une pile Daniell en mettant en contact électrique les deux demi-piles $\text{CuSO}_4 / \text{Cu}$ et $\text{Zn SO}_4 / \text{Zn}$ par l'intermédiaire d'un poreux : $\text{Zn} / \text{Zn SO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$. Indiquer les polarités des deux électrodes dans la pile et donner la valeur de sa fem. Comparer cette valeur à la différence des potentiels d'oxydoréduction des deux couples redox mis en jeu en prenant les coefficients d'activité égaux à un.

2- On fait débiter la pile sur une résistance électrique R_{ext} variable. Indiquer les polarités et les sens de polarisation (anode, cathode) des électrodes, le sens de déplacement des électrons dans le circuit résistif extérieur, le sens du courant dans la résistance et dans la cellule, le sens de déplacement des ions par migration électrique dans les solutions ainsi qu'au travers du poreux.

Ecrire les réactions aux deux électrodes durant la décharge de la pile et le bilan de cette décharge. Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction bilan de fonctionnement de la pile.

3- Tracer les courbes courant, tension stationnaires caractérisant le fonctionnement des deux électrodes durant la décharge de la pile et la courbe courant, ddp aux bornes de cette pile, en négligeant la ddp de jonction entre les deux solutions et la résistance interne de la pile (résistances des solutions plus résistance du poreux). Quelles valeurs de l'intensité du courant débité et de la ddp aux bornes sont prévisibles lorsque $R_{\text{ext}} = 500 \Omega$ puis 100Ω ? Quelle intensité maximale peut être débitée par la pile ?

4- A l'aide d'une alimentation électrique on impose aux bornes de la cellule Daniell une ddp supérieure à sa fem et de même signe que la fem. Indiquer les polarités et les sens de polarisation (anode, cathode) des électrodes, le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique extérieur, le sens du courant dans ce circuit et dans la cellule, le sens de déplacement des ions par migration électrique dans les solutions ainsi qu'au travers du poreux. Ecrire les réactions aux deux interfaces électrode / solution durant l'électrolyse.

5- Tracer les courbes courant, tension caractérisant le fonctionnement des deux électrodes durant l'électrolyse et la courbe courant, ddp imposée en négligeant la résistance interne de la cellule. Quelle intensité du courant d'électrolyse est prévisible pour une ddp de 1,5 V imposée aux bornes de la cellule ?

3.4 (Sujet d'examen)

Une cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes planes et parallèles de même surface S , distantes de L , et d'un électrolyte de résistivité ρ . La même réaction se déroule à la surface des deux électrodes, en sens inverse bien sûr (c'est le cas d'une cellule d'électroraffinage). Soit I le courant traversant la cellule (on suppose les lignes de courant parallèles entre elles) et U la ddp à ses bornes. La relation courant vs. surtension d'électrode suit une loi de Tafel, soit pour l'anode $I_a = I_0 \exp(\alpha n f \eta_a)$ et pour la cathode $I_c = -I_0 \exp(-\alpha n f \eta_c)$ où les coefficients de transfert sont supposés égaux et $f = F / (RT)$.

1- Exprimer U en fonction de I .

2- On fait varier la distance L entre les deux électrodes. Montrer que U possède deux expressions limites selon la valeur de L (L petit ou grand).

3- Représenter schématiquement le graphe U vs. L et ses asymptotes pour un courant d'électrolyse constant.

4- Réaction électrochimique

Définitions ou notions à connaître: espèce susceptible d'être oxydée ou réduite, polarisation d'électrode, couple redox, surtension d'électrode relative à une réaction, convention sur le signe du courant d'électrode.

4.1

On dispose deux lames de platine et une électrode de référence ESS dans une solution d'acide sulfurique de $\text{pH} = 0$, désaérée et maintenue à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Une électrolyse préalable a permis de former des bulles de dihydrogène la surface de l'une des électrodes de platine, appelée par la suite électrode de travail. La tension d'abandon de cette électrode mesurée après interruption de l'électrolyse est $-0,660\text{ V/ESS}$.

1- On agite la solution puis, en utilisant un potentiostat (générateur électrique adapté aux études de cinétique électrochimique), on fixe la tension de l'électrode de travail à la valeur de $-0,700\text{ V/ESS}$. On mesure à l'aide d'un milliampèremètre l'intensité du courant qui traverse la cellule électrochimique, soit $1,1\text{ mA}$.

Ecrire la réaction qui se déroule à la surface de l'électrode de travail puis calculer les valeurs de la polarisation et de la surtension interfaciales pour cette électrode en supposant la solution d'acide sulfurique suffisamment conductrice du courant pour pouvoir négliger tout effet de chute ohmique en son sein.

Quels signes doit-on affecter au courant à la surface de l'électrode de travail et à celle de l'autre électrode de platine ? Que se passe-t'il à la surface de cette dernière ?

2- On plonge les trois électrodes précédentes dans une solution obtenue par dissolution dans l'eau de sulfate ferreux $2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, de sulfate ferrique 10^{-2} M et d'acide sulfurique ($\text{pH} = 0$). La solution est désaérée et thermostatée à $25\text{ }^\circ\text{C}$. La tension d'abandon des deux électrodes de platine est $E_{I=0} = 0,020\text{ V/ESS}$. Cette valeur est stable dans le temps et insensible aux conditions d'agitation de la solution. On fixe une valeur de tension de l'électrode de travail égale à $-0,500\text{ V/ESS}$ à l'aide du potentiostat et l'on mesure une intensité de $0,5\text{ mA}$ du courant d'électrolyse lorsque la solution est agitée.

Ecrire la réaction d'électrode prévisible à la surface de l'électrode de travail et calculer les valeurs de la polarisation et de la surtension interfaciales pour cette électrode en négligeant à nouveau la chute ohmique au sein de la solution électrolytique.

3- On conserve la même solution, on porte la tension de l'électrode de travail à $-0,700$ V/ESS et l'on mesure une intensité de $1,6$ mA du courant d'électrolyse. Que se passe-t-il à la surface de cette électrode ? Calculer les valeurs de la polarisation et des surtensions interfaciales pour cette électrode. Quel signe doit-on affecter au courant à la surface de l'électrode de travail, et à la surface de l'autre électrode ? Que se passe-t-il à la surface de cette dernière ?

4.2

On plonge une électrode d'aluminium et une électrode de référence à oxyde mercurique (HgO) dans une solution de soude $0,1$ M contenant 10^{-4} mol l⁻¹ d'ion aluminate (AlO₂⁻). La solution est désaérée, agitée et maintenue à 25 °C.

1- Un dégagement gazeux apparaît instantanément à l'interface Al / solution et la tension d'abandon de l'électrode d'aluminium mesurée par rapport à la référence vaut initialement $-1,52$ V/Réf. Elle évolue ensuite lentement en fonction du temps. Quelles réactions spontanées se déroulent à la surface de l'électrode d'aluminium ? Calculer les potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu dans ces réactions (on prend les coefficients d'activité égaux à 1) et comparer leurs valeurs à celle de la tension d'abandon à l'instant initial.

$$E^{\circ}_{\text{AlO}_2^-(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})} = -1,26 \text{ V/ENH}, \quad E^{\circ}_{\text{HgO}(\text{s})/\text{Hg}(\text{s})} = 0,93 \text{ V/ENH}$$

2- On introduit une troisième électrode dans la solution (électrode auxiliaire inattaquable) puis à l'aide d'un potentiostat on fixe la tension de l'électrode d'aluminium à $-1,80$ V/Réf. Un courant d'intensité 15 mA traverse la cellule électrochimique. Le dégagement gazeux à l'interface Al / solution est plus important que celui observé en 1. Quelles réactions se déroulent à la surface de l'électrode d'aluminium ? Quel signe doit être affecté au courant à la surface de cette électrode ?

Calculer la valeur de la polarisation interfaciale de l'électrode d'aluminium puis celles des surtensions relatives aux deux réactions simultanées, en négligeant l'effet de chute ohmique dans la solution.

3- On fixe ensuite la tension de l'électrode d'aluminium à $-1,20$ V/Réf. Un courant d'intensité 10 mA traverse la cellule électrochimique. Le dégagement gazeux à l'interface Al / solution est moins important que celui observé en 1. Quelles réactions se déroulent à la surface de l'électrode

d'aluminium ? Quel signe doit être affecté au courant à la surface de cette électrode ? Calculer la valeur de la polarisation interfaciale de l'électrode d'aluminium puis celles des surtensions relatives aux deux réactions simultanées, en négligeant l'effet de chute ohmique dans la solution.

4- Représenter schématiquement la courbe courant, tension expérimentale de l'électrode d'aluminium et les courbes courant partiel, tension relatives aux deux couples redox impliqués dans les réactions à l'interface Al / solution. Les courants partiels ne sont pas mesurables séparément, seule leur somme l'est. Comment pourrait-on déterminer ces courants indirectement?

4.3 (Sujet d'examen)

1- On souhaite déposer du nickel sur un substrat métallique inattaquable par électrolyse d'une solution aqueuse de NiSO_4 1M dont on peut modifier le pH. La solution est désaérée. Prévoir du point de vue thermodynamique les conditions de dépôt du nickel ainsi que la présence d'éventuelles réactions "parasites" en fonction de la tension d'électrode imposée et du pH de la solution (de pH acide à pH neutre). A cette fin, représenter au préalable le diagramme potentiel-pH "d'indice zéro" du système Ni(II) / Ni entre pH = 0 et pH = 7.

2- Le dépôt obtenu à partir d'une solution de NiSO_4 1M à pH = 5 est formé d'un mélange de nickel métallique et d'hydroxyde Ni(OH)_2 . Comment peut-on expliquer la présence d'hydroxyde de nickel dans ce dépôt ?

3- Le pH des bains de nickelage industriel (par exemple solution aqueuse de NiSO_4 et NiCl_2) est approximativement fixé à 4-5 par ajout d'acide borique (H_3BO_3) dans la solution. Quel est l'intérêt du choix de cette condition expérimentale ?

Données à 25 °C: $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V} / \text{ENH}$, $K_{\text{Ni(OH)}_2} = \text{Ni}^{2+} / \text{H}^{+2} = 10^{12}$ (équilibre de solubilité de Ni(OH)_2 écrit avec H^+ et non OH^-) et $2,3 \text{ RT/F} \approx 0,06 \text{ V}$. Pour simplifier, on prend tous les coefficients d'activité égaux à un et l'on suppose qu'il n'y a pas de formation d'ions complexes en solution.

5- Coulométrie, énergétique électrochimique

Définitions, notions ou lois à connaître: loi de Faraday, quantité d'électricité utile pour une réaction électrochimique, rendement faradique et rendement énergétique de production électrochimique d'une espèce, énergie nécessaire pour une électrolyse, rendement de décharge d'un générateur électrochimique.

5.1

Le dioxyde de manganèse (MnO_2) obtenu par méthode électrochimique est utilisé comme électrode positive de piles Leclanché du commerce. On peut produire MnO_2 par oxydation anodique des ions Mn^{2+} à une interface électrode inattaquable / solution aqueuse. L'électrolyse est réalisée entre deux électrodes de graphite dans une solution de MnSO_4 1M et H_2SO_4 (pH = 0) maintenue à 90 °C. Une circulation de la solution est assurée dans la cellule afin de maintenir constantes les concentrations des espèces électroactives en son sein. En régime de fonctionnement stationnaire, la densité de courant anodique est 80 A m^{-2} et la ddp mesurée aux bornes de la cellule électrochimique est 2,3 V. Dans les conditions expérimentales précédentes, le rendement faradique de production de MnO_2 est égal à 90%.

1- Quelles sont les réactions susceptibles de se dérouler à la surface de l'anode de la cellule et à la surface de la cathode, si l'on considère le graphite inattaquable, les ions HSO_4^- électroinactifs et la réduction cathodique de O_2 négligeable ? Dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions sont-elles prévisibles du point de vue thermodynamique ? (en première approximation, on prend les coefficients d'activité des espèces électroactives égaux à un).

2- Quelles sont les réactions effectives qui se déroulent aux deux électrodes ? Que peut-on penser des cinétiques respectives des réactions ?

3- Quelle est la quantité d'électricité (exprimée en kAh) théorique nécessaire pour produire 1 kg d'oxyde ? Et la quantité réellement utilisée ?

4- On arrête l'électrolyse pour récupérer MnO_2 lorsque la couche d'oxyde atteint 1 cm à la surface du graphite. Combien de jours sont nécessaires pour atteindre cette épaisseur supposée uniforme à la surface de l'anode ?

5- Quelle est la quantité d'énergie (exprimée en kW h) théorique nécessaire pour produire 1 kg d'oxyde ? Comment se décomposent les 2,3 V mesurés aux bornes de la cellule ? Quelle est la quantité d'énergie (exprimée en kW h) utilisée réellement pour produire 1 kg d'oxyde ? Quel est le rendement énergétique de production de MnO_2 ?

$$E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1,23 \text{ V/ENH}, \quad E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = - 1,17 \text{ V/ENH}$$

$$M_{\text{Mn}} = 55 \text{ g mol}^{-1}, \quad \rho_{\text{MnO}_2} = 5 \text{ g cm}^{-3}$$

5.2 (Sujet d'examen)

Les cellules industrielles de production de dichlore par électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium ont longtemps été équipées d'anodes de graphite remplacées dans les années 70 à 80 par des électrodes en titane recouvert d'une couche mince de dioxyde de ruthénium (RuO_2 / Ti). Un avantage des nouvelles anodes est leur durée de vie accrue par rapport aux électrodes de graphite. Le dioxyde de ruthénium est également un conducteur électronique et un catalyseur de la réaction d'oxydation des ions chlorure.

On a étudié en régime stationnaire les caractéristiques anodiques densité de courant vs. tension d'une électrode RuO_2 / Ti respectivement dans une solution exempte d'ion chlorure (solution A) et dans une solution concentrée en ion chlorure (solution B). Les graphes $\log i$ vs. E correspondants sont présentés sur la Fig. 1.

1- Quelles sont les réactions d'oxydation prévisibles à l'interface électrode RuO_2 / Ti - solution A et à l'interface électrode RuO_2 / Ti - solution B, sachant que l'ion perchlorate ne participe pas aux réactions d'électrode, que l'oxyde RuO_2 est stable dans les conditions d'électrolyse et que $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V/ENH}$? Dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions peuvent-elles se dérouler ?

2- On note respectivement i_A et i_B les densités de courant mesurées sur la Fig. 1 pour une même valeur de tension d'électrode, en considérant respectivement les solutions A et B. Etablir en fonction de i_A et i_B l'expression du rendement faradique de production du dichlore dans la solution B en supposant que la cinétique de formation du dioxygène est la même dans les deux solutions. Que peut-on dire de ce rendement pour les valeurs de tension supérieures à 1,4 V/ENH ?

3- Dans la suite du problème on prend le rendement faradique d'oxydation des ions chlorure égal à un. Quelle quantité d'électricité exprimée en kA h est alors nécessaire pour produire une tonne de dichlore par électrolyse ? On donne $M_{Cl_2} = 71 \text{ g mol}^{-1}$.

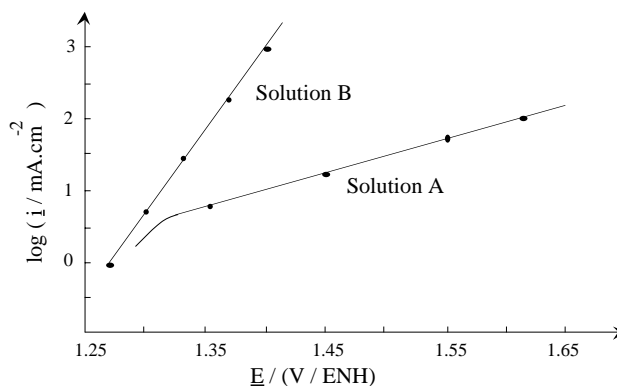


Fig.1: Représentation de Tafel des caractéristiques anodiques densité de courant vs. tension, à 25 °C, pour une électrode RuO_2 / Ti dans une solution de perchlorate de sodium 1M acidifiée à pH = 2 par de l'acide perchlorique HClO_4 (solution A) ou dans une solution de chlorure de sodium 4 M acidifiée à pH = 2 par de l'acide chlorhydrique (solution B), d'après Faita et Fiori.

4- Les cinétiques d'oxydation des ions chlorure sur une électrode RuO_2 / Ti et sur une électrode de graphite sont comparées sur la Fig. 2. Quelle économie d'énergie exprimée en kW h est réalisée, par tonne de dichlore formé, lorsqu'on remplace dans une cellule industrielle les anodes de graphite par des électrodes RuO_2 / Ti , si l'on suppose que la densité de courant d'électrolyse est égale à 1 A cm^{-2} pour les deux types d'anodes et que tous les autres paramètres d'électrolyse sont inchangés (mêmes cathodes, même distance inter-électrodes, solution et température identiques à celles de la Fig. 2) ?

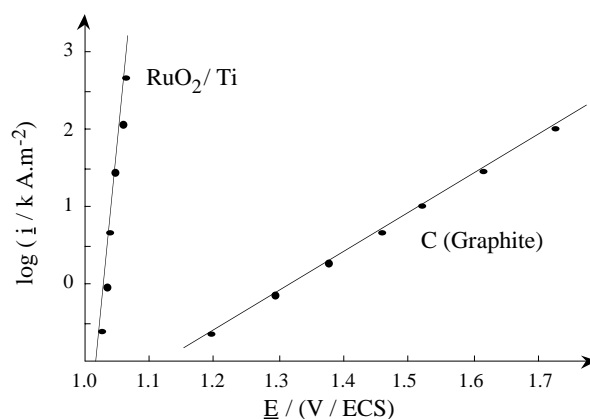


Fig. 2: Représentation de Tafel des caractéristiques anodiques densité de courant vs tension pour une électrode RuO_2 / Ti et une électrode de graphite dans une solution de chlorure de sodium 4M acidifiée à pH = 2 par de l'acide chlorhydrique et thermostatée à 70 °C, d'après Khun et al.

5.3

Dans une pile Leclanché “saline”, l'électrode négative est un godet de zinc de 15 g, l'électrode positive est formée d'une masse poreuse contenant 5 g de MnO_2 , du carbone et de l'électrolyte qui est une solution concentrée de NH_4Cl et ZnCl_2 ($\text{pH} \approx 4,5$). Les deux électrodes de la pile sont séparées par un papier séparateur imbibé d'électrolyte.

1- Ecrire les réactions spontanées qui se déroulent à la surface des deux électrodes au cours de la décharge de la pile sur un circuit résistif (lampe de poche par exemple), sachant que le couple redox mis en jeu à la surface de l'électrode positive est $\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$.

2- Quelle quantité maximale d'électricité peut être récupérée théoriquement au cours de la décharge de la pile ?

3- La quantité d'électricité réellement débitée par la pile au cours de son utilisation est 0,55 A h. Quel est le rendement de décharge de la pile ?

$$M_{\text{Mn}} = 55 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g mol}^{-1}$$

5.4 (Sujet d'examen)

On dispose d'une pile électrochimique commerciale Li / électrolyte / MnO_2 . Le dioxyde de manganèse constitue l'électrode positive ou pôle (+) de la pile et le lithium est son électrode négative ou pôle (-). L'électrolyte est un sel de lithium (LiPF_6) dissous dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ion Li^+ . Au cours de la décharge de la pile dans un circuit résistif, la réaction mise en jeu à l'électrode positive est une réaction d'insertion de Li^+ et e^- dans MnO_2 qui conduit, en fin de décharge, au composé LiMn_2O_4 . Ecrire cette réaction. Le constructeur de la pile indique que la quantité d'électricité maximale récupérable au cours de la décharge est $Q_{\text{max}} = 150 \text{ mA h}$. Sachant que c'est la quantité de MnO_2 contenue initialement dans la pile qui fixe la valeur de Q_{max} , quelle est la masse initiale de dioxyde de manganèse dans une pile neuve ?

5.5 (Sujet d'examen)

1- La réaction d'électrode positive (pôle +) de l'accumulateur “au plomb” met en jeu le couple redox $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$ au contact d'une solution aqueuse concentrée d' H_2SO_4 . Ecrire cette réaction en indiquant le sens de son déroulement au cours de la décharge puis de la charge de l'accumulateur. Faire de même pour la réaction à la surface de l'électrode négative (pôle -) de l'accumulateur, qui met en jeu le couple redox $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$.

2- La production industrielle du métal plomb provient d'une part du minerai PbS et d'autre part du recyclage des accumulateurs usagés. Des procédés métallurgiques permettent ce recyclage. Le procédé électrochimique suivant est actuellement étudié.

Par broyage puis tamisage d'électrodes négatives d'accumulateurs usagés, on obtient un mélange de PbSO_4 et de Pb. Ce mélange est pressé afin de former une électrode poreuse. On réalise une cellule d'électrolyse comprenant l'électrode précédente comme cathode, une électrode métallique inattaquable comme anode et une solution aqueuse d'acide sulfurique 1M comme solution électrolytique. On impose une intensité constante du courant d'électrolyse et l'on mesure une tension de fonctionnement voisine de $-400 \text{ mV} / \text{ENH}$ pour l'électrode $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$ à 25°C . Quelles sont les réactions d'électrode prévisibles à la surface de cette électrode du point de vue thermodynamique, l'ion HSO_4^- étant supposé électroinactif ? Que peut-on prévoir pour le rendement faradique de récupération du plomb au cours de l'électrolyse précédente ?

3- L'électrode poreuse est constituée de 90 % de PbSO_4 et de 10 % de Pb (% calculé en masse). Quelle quantité théorique d'électricité, calculée pour un kg d'électrode, est nécessaire pour récupérer en totalité le métal plomb à partir du sulfate de plomb par électrolyse ? Exprimer cette quantité d'électricité en Faraday puis en A h. Que dire de la quantité d'électricité réellement nécessaire pour cette électrolyse ?

4- Quelle réaction d'électrode se déroule à la surface de l'anode de la cellule pendant l'électrolyse ? En déduire la quantité théorique d'énergie nécessaire à 25°C pour récupérer la totalité du métal plomb par électrolyse, toujours pour un kg de matériau d'électrode. Exprimer cette quantité d'énergie en Joule puis en W h. Que dire de la quantité d'énergie réellement nécessaire ?

Données

Potentiels thermodynamiques standard à 25°C :

$1,63 \text{ V} / \text{ENH}$ pour le couple $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$ en écrivant l'équilibre redox avec HSO_4^-

$-0,30 \text{ V} / \text{ENH}$ pour le couple $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$ en écrivant l'équilibre redox avec HSO_4^-

On prendra tous les coefficients d'activité égaux à un.

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{S}} = 32 \text{ g mol}^{-1}$

$\ln 10 (RT / F) = 0,059 \text{ V}$ à 25°C , $\text{p}K_{\text{a}} = 1,9$ pour $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

5.6 (Sujet d'examen)

1- Une installation de production "chlore-soude" fonctionnant selon le procédé à cathode de mercure doit produire 100 000 t de dichlore par an par oxydation anodique des ions chlorure d'une solution aqueuse concentrée de NaCl. On dispose pour cela de cellules d'électrolyse identiques composées d'anodes de RuO₂-TiO₂ sur titane où l'on forme Cl₂ et de cathodes de mercure où l'on forme un amalgame de sodium. La surface cathodique est de 20 m² pour chaque cellule et la densité de courant cathodique est égale en valeur absolue à 10 kA m⁻². Combien de cellules sont-elles nécessaires pour produire la quantité demandée, le rendement faradique de production de Cl₂ étant égal à 97 % ?

2- La ddp aux bornes de chaque cellule en fonctionnement est donnée en fonction de la densité de courant cathodique par la relation⁽¹⁾:

$$U = 3,15 + 1,05 \times 10^{-4} |i_c|$$

avec U en V et i_c en A m⁻². Cette relation est valide au voisinage des conditions de fonctionnement de la cellule. Comment peut-on expliquer la relation affine entre les deux grandeurs ? Quelle énergie, en kWh, est nécessaire pour produire les 100 000 t de dichlore ?

Données

$$M_{\text{Cl}_2} = 70,9 \text{ g mol}^{-1} \text{ et } F = 96485 \text{ C mol}^{-1}.$$

6- Alessandro Volta ou les débuts de l'Électrochimie ...

À la fin de l'année 1999, on a célébré le bicentenaire des débuts de l'Électrochimie. Cet anniversaire est l'occasion d'analyser les premières expériences électrochimiques de l'époque et en particulier d'expliquer, à la lumière de nos connaissances actuelles, les résultats de ces expériences. Tel est le but qui vous est proposé dans le sujet d'examen ci-après.

Alessandro Volta inventa la "pile à colonne" à Côme en décembre 1799, partant de l'idée que deux disques de zinc et d'argent mis en contact se chargeaient d'une faible quantité d'électricité, positive pour le zinc, négative pour l'argent, selon le schéma de la Fig. 1a. Il augmenta les effets électriques de son dispositif en réalisant une pile de plusieurs éléments Zn /Ag séparés par des rondelles poreuses (drap, carton ou disque de cuir) imbibées de solution saline ou acide. La pile la plus simple, formée de deux éléments Zn /Ag assemblés selon le principe de Volta et représentés horizontalement pour la commodité du dessin, est schématisée sur la Fig. 1b.

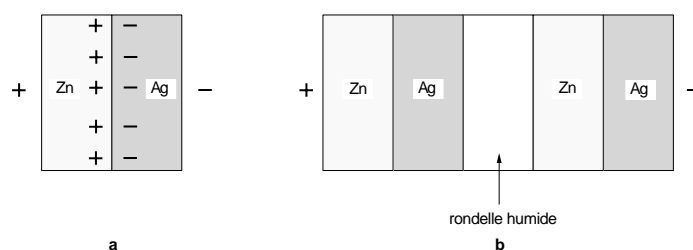


Fig. 1: Schéma de principe et polarités de la "pile à colonne" selon Volta.

a) "Théorie du contact métallique". b) Pile à deux éléments Zn /Ag.

Volta n'avait cependant pas remarqué qu'en supprimant le disque de zinc à l'extrémité gauche de la pile de la Fig. 1b et le disque d'argent à son extrémité droite, on obtient la chaîne électrochimique de la Fig. 2 qui est la pile de Volta dans sa définition actuelle, dont les propriétés électrochimiques sont identiques à celles de la pile de la Fig. 1b. La fem de la pile de la Fig. 2 est de l'ordre du volt et ses polarités contredisent la théorie de ce physicien.

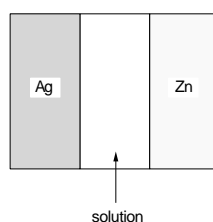


Fig. 2: Schéma de principe de la pile de Volta dans sa définition actuelle.

1- Les tensions d'abandon des deux électrodes de la pile de Volta de la Fig. 2, constituée d'une électrode de zinc et d'une électrode d'argent au contact d'une solution aqueuse aérée d'acide sulfurique ($\text{pH} = 1$), peuvent-elles être considérées comme des tensions d'équilibre ou des tensions mixtes ? Justifier votre réponse à partir des données thermodynamiques de l'énoncé. En déduire les polarités des deux électrodes de cette pile. Représenter de manière schématique la répartition des ddp dans la pile au repos ($I = 0$). Quelles ddp ont été oubliées par Volta dans sa théorie du contact métallique ?

Très rapidement la théorie électrique formulée par Volta connut des détracteurs lui préférant une théorie chimique de la pile : Gautherot en France, Wollaston et Davy en Angleterre, Bucholz en Allemagne, Parrot en Russie, parmi d'autres. Plusieurs expérimentateurs avaient en effet remarqué des réactions à la surface des disques de zinc et d'argent au contact de la solution saline ou acide lorsque les bornes de la pile étaient reliées par un fil extérieur conducteur électrique.

2- Un élément de pile de Volta en décharge sur une résistance extérieure est représenté sur la Fig. 3. Il est constitué d'une électrode de zinc et d'une électrode d'argent au contact d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ($\text{pH} = 1$).

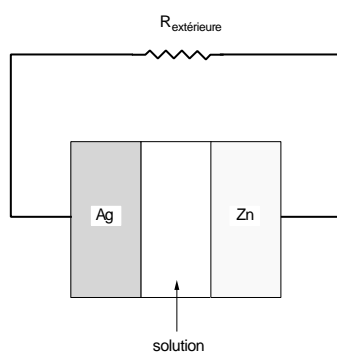


Fig. 3: Schéma de principe de la pile de Volta en décharge.

Indiquer le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit. Quelle réaction principale est prévisible à l'interface $\text{Zn} | \text{solution}$? Et à l'interface $\text{Ag} | \text{solution}$? Tracer sur un premier graphe (graphe 1) les allures des courbes courant vs. tension d'électrode pour les deux électrodes de la pile en décharge. Donner sur un deuxième graphe (graphe 2) l'allure de la caractéristique courant vs. ddp de la pile en décharge et indiquer son point de fonctionnement pour une résistance extérieure donnée.

3- Ayant réalisé une pile formée de plusieurs dizaines d'éléments, Volta pensa cet appareil électrique propre à la réalisation d'expériences physiologiques. Il s'intéressa ainsi aux

commotions ressenties par un expérimentateur saisissant de ses mains les deux bornes de la pile. Il avait noté que l'intensité de la commotion (l'intensité du courant traversant le corps de l'expérimentateur) était plus forte lorsque les rondelles humides séparant les disques de zinc et d'argent étaient imbibées de solution saline ou acide plutôt que d'eau simple. En remplaçant l'eau par une solution saline ou acide, Volta diminuait la résistance interne des rondelles humides ainsi que les polarisations interfaciales (en valeur absolues) des électrodes. Plus tard, il fut par ailleurs reconnu qu'une solution acide (HCl ou HNO₃) conduisait à des effets électriques très supérieurs à ceux obtenus à l'aide d'une solution saline.

Représenter sur un même schéma les allures de la caractéristique courant vs. ddp de la pile en décharge, lorsque les rondelles sont humectées soit de solution saline ou acide, soit d'eau simple. Expliquer l'observation de Volta en assimilant l'expérimentateur commotionné à une résistance extérieure dans laquelle débite la pile.

4- Volta avait essayé plusieurs couples métalliques avant de fixer son choix sur le couple Zn-Ag. Dans un mémoire adressé à l'Académie Royale de Londres en mars 1800, il conseillait l'utilisation du zinc plutôt que celle de l'étain et il préférait l'argent au cuivre comme second métal de sa pile.

Montrer par un raisonnement thermodynamique puis éventuellement par le tracé de courbes courant vs. tension que l'étain ne présente en effet pas grand intérêt par rapport au zinc pour la réalisation d'une pile de Volta (on se limitera au cas d'une solution acide). La raison du choix de l'argent plutôt que celui du cuivre est sans doute moins évidente. La thermodynamique est-elle ici de quelque secours ? Pourquoi ? Quelle raison d'ordre cinétique pourrait être invoquée ? Quelle expérience permettrait de répondre à cette question ? Expliquer enfin l'intérêt du choix d'une solution acide plutôt que saline (pour une même concentration en acide (HCl par exemple) ou sel (NaCl par exemple)) en ce qui concerne la ddp aux bornes d'une pile Zn|Ag en cours de décharge. Quel inconvénient peut néanmoins présenter l'utilisation d'une solution acide lorsque la pile ne débite pas ?

5- L'inclination manifeste de Volta pour les applications physiologiques de la pile fit qu'il laissa à d'autres l'honneur de la découverte de l'électrolyse. C'est le 2 mai de l'année 1800, à Londres, qu'un chirurgien anglais Anthony Carlisle et son ami physicien Nicholson exécutèrent cette expérience, point de départ de toutes les découvertes sur la décomposition électrochimique des corps composés en corps simples. Carlisle avait réalisé une pile formée de 17 couples composés chacun d'une pièce d'argent et d'un disque de zinc séparés par une rondelle de carton imprégnée d'eau salée. Ayant relié un fil de platine à chaque borne de la pile, puis ayant trempé les deux fils

de platine dans un tube rempli d'eau de ville, dont on supposera le pH neutre, Carlisle et Nicholson, en approchant suffisamment les extrémités des deux fils, observèrent la formation de bulles de gaz sur chaque fil. Les dégagements gazeux diminuaient lorsque les fils de platine étaient éloignés l'un de l'autre et à une certaine distance les dégagements cessaient tout à fait.

Expliquer les observations de Carlisle et Nicholson. Quelle ddp minimale (thermodynamique) est nécessaire pour réaliser l'électrolyse précédente ? Carlisle et Nicholson utilisaient une pile de Volta composée de 17 éléments en série, dont la fem dépassait 10 volts. Pourquoi une pile contenant seulement deux ou trois éléments en série n'était-elle pas suffisante ?

Données du problème

On prend les fugacités des gaz égales à un ainsi que les coefficients d'activité ionique.

On suppose qu'il n'y a pas de formation d'ions complexes en solution.

Les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- sont supposés électroinactifs.

Potentiels thermodynamiques standard en V vs. ENH à 25 °C :

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,714 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,230 \text{ V}$$

Autres données :

$$\ln 10 (RT/F) = 0,059 \text{ V à } 25 \text{ °C}, \quad F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{p}K_a = 1,9 \text{ pour } \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}, \quad K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$$

Examen sur le cours d'Électrochimie (C. Montella)

19-12-2002

Première session. Année 2002-2003. Durée 2h. Documents manuscrits et documents de Cours autorisés. Le sujet d'examen comporte 4 problèmes et 4 pages. Barème indicatif: Pb. 1 (7 p.), Pb. 2 (5 p.), Pb. 3 (8 p.). Le quatrième problème est facultatif. Toutes les données sont regroupées à la fin du texte.

Problème 1: Histoire de platine et de cuivre

On utilise comme électrode de travail une électrode à disque tournant en platine, de $0,2 \text{ cm}^2$ de surface, et une solution de CuSO_4 0,1M acidifiée à $\text{pH} = 2$ par addition d' H_2SO_4 , dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. La solution est maintenue à 25°C et désaérée par barbotage d'argon. L'électrode tourne à la vitesse de 10^3 tr min^{-1} durant toute la durée des expériences suivantes.

1.1- On impose un courant constant d'intensité égale à 1 mA pendant 10 mn dans le sens de la réduction. La tension d'électrode mesurée au cours de l'électrolyse se stabilise à $-0,1 \text{ V/ECS}$. Observe-t-on une ou plusieurs réactions à la surface de cette électrode ? Laquelle ou lesquelles ?

1.2- Après l'expérience précédente, l'électrode de travail est rincée à l'eau distillée puis mise au contact d'une solution de FeCl_2 0,05M, FeCl_3 0,05M et HCl 0,5M. On enregistre la tension d'abandon de cette électrode en fonction du temps. Au bout d'un temps t_s on observe une augmentation rapide de la tension d'électrode de plusieurs centaines de mV. En se servant de l'expérience acquise en TP, expliquer cette variation de tension d'électrode et calculer la durée t_s sachant que la forme oxydée stable de l'élément Cu dans la solution est l'ion complexe CuCl_2^- .

Problème 2: Profils de concentration

On considère une réaction redox simple mettant en jeu deux espèces dissoutes O et R, soit $\text{O} + \text{ne} \leftrightarrow \text{R}$. La réaction est étudiée sur une électrode à disque tournant, en régime stationnaire et en présence d'un électrolyte support. On suppose que l'espèce R n'est pas mise en solution initialement ($R^* = 0$), que les coefficients de diffusion des deux espèces sont égaux et que la cinétique de la réaction est suffisamment rapide pour que le système redox puisse être considéré

comme Nernstien hors d'équilibre.

2.1- Tracer l'allure de la courbe stationnaire i_f vs. E correspondante.

2.2- On impose une valeur de tension d'électrode (E_A) correspondant au courant limite cathodique et l'on fixe successivement deux valeurs de vitesse de rotation de l'électrode, soit Ω_1 et $\Omega_2 = \Omega_1/4$. Représenter sur un même graphe les profils de concentration des deux espèces redox aux deux vitesses de rotation d'électrode. Pour cela choisir deux couleurs différentes pour les profils $O(x)$ et $R(x)$ vs. x et représenter, respectivement en trait plein et en trait pointillé, les profils correspondant aux vitesses de rotation Ω_1 et Ω_2 .

2.3- Refaire ces tracés pour une tension stationnaire (E_B) d'électrode correspondant à la moitié du courant limite cathodique.

Problème 3: Corrosion du fer

3.1- La Fig. 1 montre la courbe stationnaire $\log |I|$ vs. E pour une électrode de fer de 1 cm^2 de surface dans une solution aqueuse désaérée d'HCl 1M à 25°C . On suppose que le modèle de Stern décrit correctement cette courbe. En déduire le potentiel de corrosion de l'électrode ainsi que la densité du courant de corrosion de Fe exprimée en A cm^{-2} et l'épaisseur en μm de ce métal consommée par heure d'immersion de l'électrode de fer dans la solution.

3.2- La Fig. 2 montre la courbe I vs. E , pour la même électrode et la même solution, tracée au voisinage du potentiel de corrosion. En déduire la valeur de $i_{\text{cor}}/(\text{A cm}^{-2})$ par la méthode de Stern et Geary, en détaillant le mode de calcul. Cette valeur est-elle en accord avec celle obtenue dans la question 3.1 ?

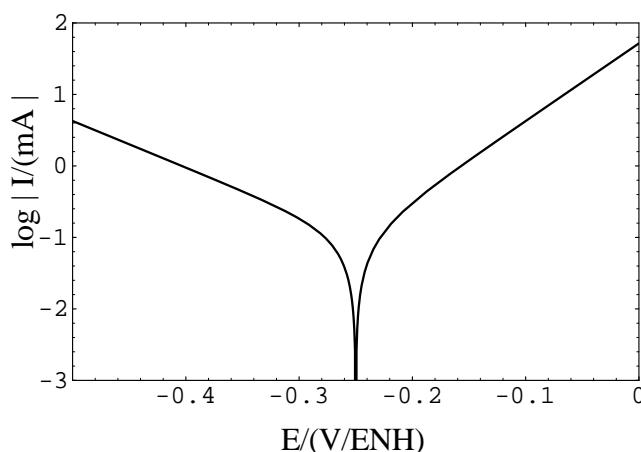


Fig. 1: Courbe $\log |$ courant $|$ vs. tension d'électrode pour l'électrode de fer en milieu HCl 1M.

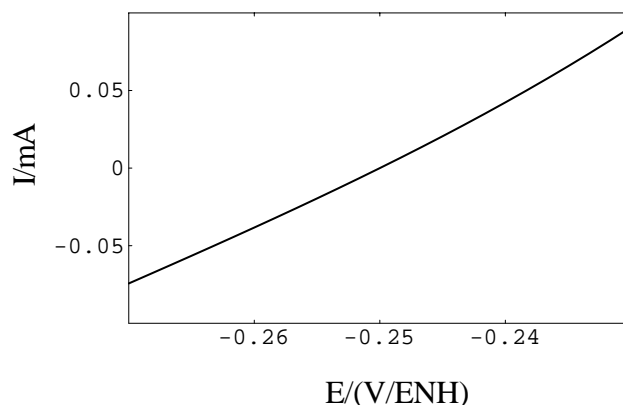


Fig. 2: Courbe courant vs. tension d'électrode pour l'électrode de fer en milieu HCl 1M.

3.3- On considère toujours l'électrode de fer (surface 1 cm^2) et la solution aqueuse désaérée d'HCl 1M à 25°C de la question 3.1. On veut limiter la vitesse de corrosion du fer à l'aide d'une "anode sacrificielle" de zinc de 10 cm^2 de surface. La vitesse de réduction du proton sur Zn est supposée négligeable par rapport à celle sur Fe. On sait de plus que la cinétique d'oxydation du zinc est décrite par la relation $i_f / (\text{mA cm}^{-2}) = 10^{-2} \exp\left(b_{\text{ox}}\left(E - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ\right)\right)$ où le paramètre b_{ox} a la même valeur que celui pour l'oxydation du fer. Utiliser la Fig. 3 pour déterminer les nouvelles valeurs du potentiel et de la densité du courant de corrosion du fer dans ces conditions.

Quelle est la masse de zinc consommée par jour pour protéger le fer en supposant que les vitesses des réactions sont constantes dans le temps ?

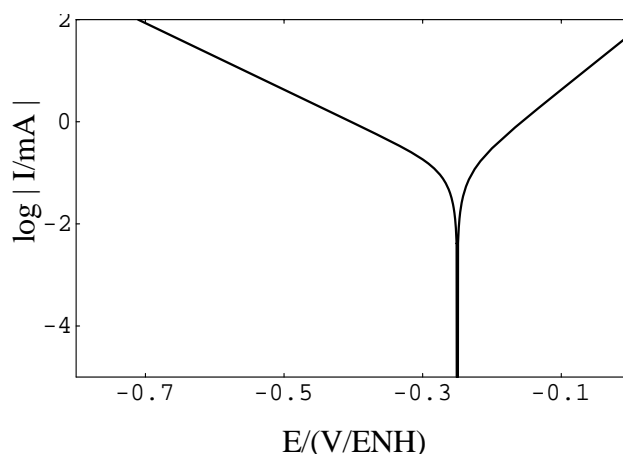


Fig. 3: Courbe log | courant | vs. tension d'électrode pour l'électrode de fer en milieu HCl 1M.

Problème 4 (facultatif): Le paradoxe de la vitesse de réaction

La vitesse de la réaction redox simple $R \leftrightarrow O + ne$, où O et R sont deux espèces dissoutes, s'écrit de manière classique, pour une étude sur électrode à disque tournant réalisée en régime stationnaire, selon:

$$v = K_{\text{ox}} R(0) - K_{\text{red}} O(0)$$

Quelle est l'expression théorique de la valeur maximale (v_{max}) de cette vitesse en fonction de la densité de courant limite i_{dR} lorsque $R^* \neq 0$ et que la réaction se déroule globalement dans le sens de l'oxydation ? Quelle est alors la valeur de la concentration interfaciale $R(0)$?

On peut montrer par ailleurs, à partir de l'expression générale de la vitesse v , que:

$$v_{\text{max}} = \lim_{E \rightarrow \infty} K_{\text{ox}} R(0)$$

Il peut sembler paradoxal que v_{max} corresponde à $R(0) = 0$. Qu'en pensez vous ?

Données pour les quatre problèmes

Les expériences sont réalisées à 25°C.

Les coefficients d'activité des espèces sont pris égaux à un.

La chute ohmique est négligeable dans les cellules électrochimiques.

Les solutions sont désaérées. La viscosité cinématique de ces solutions vaut $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les coefficients de diffusion sont pris égaux à $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les processus de corrosion sont supposés uniformes et leurs vitesses constantes.

On donne les valeurs des constantes: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

On donne également les valeurs des grandeurs suivantes:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} &= -0,76 \text{ V/ENH}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V/ENH}, E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V/ENH}, \\ E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} &= -0,44 \text{ V/ENH}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH}, E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V/ENH}, \\ M_{\text{Fe}} &= 55,8 \text{ g mol}^{-1}, M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g mol}^{-1}, \rho_{\text{Fe}} = 7,9 \text{ g cm}^{-3}. \end{aligned}$$