

1. PASSAGE DU COURANT DANS UNE SOLUTION

1.1 Transport de matière dans une solution

Trois phénomènes participent au transport de matière au sein d'une solution.

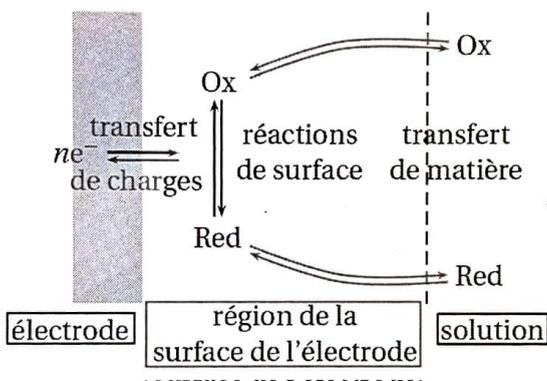
1.1.1 La convection

Elle est assurée par l'agitation mécanique de la solution et ne participe pas au passage du courant puisqu'elle ne contribue qu'à homogénéiser les concentrations de toutes les espèces.

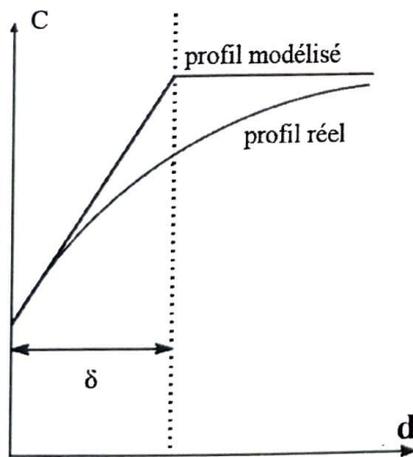
1.1.2 La migration

Sous l'action du champ électrique créé par la différence de potentiel imposée entre les électrodes, les espèces chargées subissent une force électrique. Ainsi les anions et les cations migrent en sens inverses.

1.1.3 La diffusion



Au voisinage immédiat de l'électrode se produit une réaction électrochimique par un transfert d'électrons entre l'électrode et les espèces électroactives en solution. Il se produit alors localement un appauvrissement en réactifs et une accumulation en produits. Cela crée un gradient de concentration entre le coeur de la solution et le voisinage immédiat de l'électrode et donc un flux de diffusion.



On modélise le profil de concentration par un profil linéaire s'établissant dans une couche de diffusion d'épaisseur δ . Le flux de diffusion modélisé est donc constant à l'intérieur de la couche de diffusion et s'exprime par :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = -D_i \frac{C_{i(Sol)} - C_{i(Elec)}}{\delta}$$

L'épaisseur δ est de l'ordre du micromètre au millimètre, donc très supérieure aux dimensions atomiques,

(D est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les ions)

Dans la couche de diffusion, il y a superposition des flux de migration et diffusion. Pour une espèce électroactive, la somme des deux flux est égale au flux de matière formé ou consommé à l'électrode. Pour une espèce non électroactive, la somme des deux flux est nulle puisqu'en régime stationnaire, les concentrations des espèces sont constantes dans la couche de diffusion.

Généralement, on utilise un électrolyte support en plus forte concentration que les espèces électroactives afin d'être en régime de diffusion pure.

1.2 Relation entre intensité et cinétique

Lors du transfert des électrons entre la solution et l'électrode se produit une réaction électrochimique correspondant à la demi-équation du couple rédox mis en jeu :



Par convention, on considère que l'intensité est positive dans le sens de l'oxydation et négative dans le sens de la réduction.

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement varie de $d\xi$ est : $n d\xi$. Il lui correspond une charge algébrique : $dq = n d\xi N_A (-e) = -n F d\xi$

Lorsqu'une charge traverse l'interface électrode-solution, l'intensité est définie par :

$$I = \frac{dq}{dt} = -n F \frac{d\xi}{dt} = -n F v$$

où v désigne la vitesse globale de la réaction.

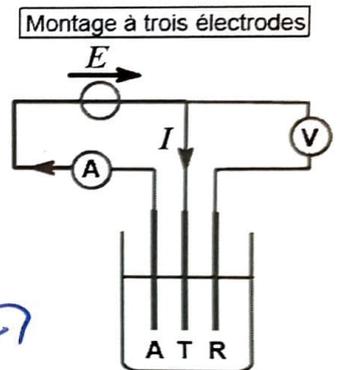
Or la réaction pouvant s'effectuer dans les deux sens, la vitesse globale est la somme des vitesses des processus de réduction et d'oxydation :

$$v = v_{\uparrow} - v_{\downarrow}$$

Donc :

$$I = n F (v_{\downarrow} - v_{\uparrow}) = I_a + I_c$$

en définissant les intensités anodique I_a (oxydation : $I_a > 0$) et cathodique I_c (réduction : $I_c < 0$).



à compléter

2. ALLURE DES COURBES INTENSITE - POTENTIEL

2.1 Montage expérimental

Afin de tracer une courbe intensité-potentiel, il faut imposer un potentiel d'électrode stabilisé E et mesurer l'intensité I qui traverse l'électrode. On utilise pour cela un potentiostat (générateur de courant continu stabilisé) et un montage à trois électrodes :

- T : électrode de travail
- R : électrode de référence
- A : électrode auxiliaire

2.2 Système rapide

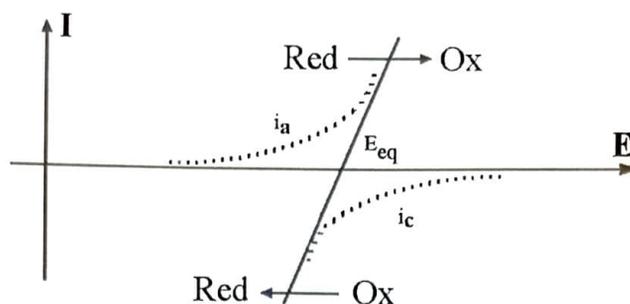
Un système est rapide lorsque le transfert électronique s'effectue rapidement pour les deux processus d'oxydation et de réduction sur l'électrode, autrement dit lorsque l'équilibre est constamment réalisé à l'électrode.

En l'absence de courant imposé, on a donc : $v_{\uparrow} = v_{\downarrow}$ et $I = 0$.

L'électrode prend alors la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Mais si on impose le passage d'une intensité, on déséquilibre le système en faveur de l'un ou l'autre des deux processus et on obtient la courbe suivante (exemple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt) :



Les courbes en pointillé correspondent aux cas où Red et Ox sont seuls en solution. La courbe en trait gras est la somme algébrique des deux processus rapides simultanés.

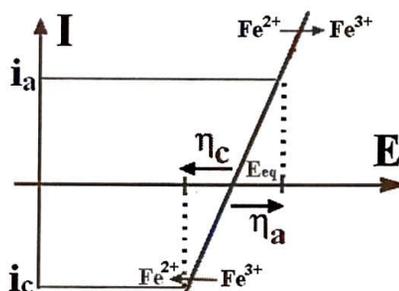
On peut noter que les courbes intensité-potential présentent des profils exponentiels.

On constate que pour obtenir le passage d'un courant i , il faut imposer un potentiel supérieur ou inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq} . Cette différence de potentiel η est appelée **surtension** :

$$\eta = E - E_{eq}$$

On définit les surtensions :

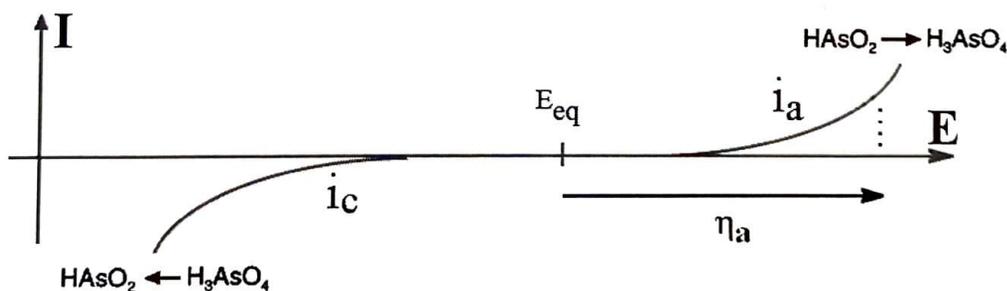
- anodique : $\eta_a > 0$
- cathodique : $\eta_c < 0$



2.3 **Système lent**

Un système lent est un ensemble électrode/couple redox pour lequel le transfert électronique à l'électrode est lent. La vitesse de réaction prend une valeur appréciable uniquement lorsque l'on s'éloigne suffisamment de l'équilibre électrochimique.

L'allure de la courbe obtenue expérimentalement (exemple As(V)/As(III) sur Pt) est la suivante :



La surtension η minimum nécessaire pour obtenir le passage d'un courant est importante pour un système lent et peut représenter plusieurs centaines de millivolts par rapport au potentiel d'équilibre.

2.4 **Potentiel d'équilibre à intensité nulle**

Le potentiel de l'électrode à courant nul est fixé par le courant d'échange des deux espèces du couple à l'électrode. Compte tenu de sa très faible valeur pour un couple lent, ce courant peut être perturbé par n'importe quel phénomène parasite (impuretés, état de surface, etc...). Il s'ensuit que le potentiel d'équilibre de l'électrode peut se fixer n'importe où dans la plage de potentiel correspondant à $I = 0$ et ne peut donc pas être mesuré de façon reproductible.

En potentiométrie à courant nul, il n'est donc pas possible d'utiliser un système lent de manière fiable, les seuls couples utilisables sont les systèmes rapides ayant un potentiel d'équilibre unique pour $I = 0$.

2.5 Palier de diffusion

Dans le cas où l'espèce électroactive X_i est une espèce dissoute en solution, on peut décomposer le processus électrochimique en deux étapes :

- (1) X_i (solution) \rightarrow X_i (électrode) étape de diffusion
- (2) X_i (électrode) \rightarrow Produits (électrode) $\pm n e^-$ échange d'électrons

Lorsque l'intensité est faible, le transfert électronique est l'étape cinétiquement limitante, mais lorsque l'intensité augmente, la concentration de X_i à l'électrode diminue car il est consommé de plus en plus vite et le flux maximal de diffusion est atteint lorsque : $C_{i(\text{elec})} = 0$.

On a alors : $J_{i \max} = -D_i \frac{C_{i(\text{Sol})}}{\delta}$

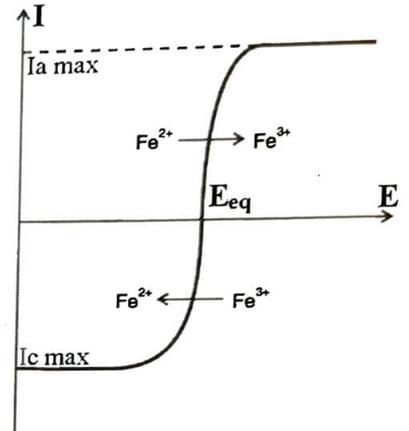
L'étape de diffusion devient alors l'étape cinétiquement limitante et impose une intensité maximale :

$I_{\max} = \pm n F S J_{i \max}$ S : surface de l'électrode

$I_{\max} = \pm n F S D_i C_i / \delta$

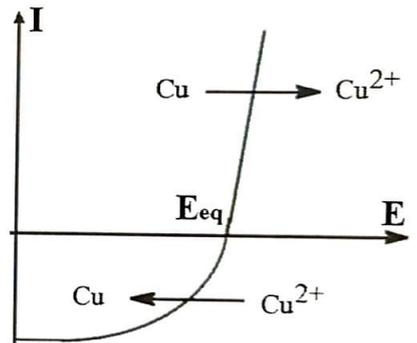
δ : épaisseur de la couche de diffusion
 D_i : coeff de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Dans le cas d'un mélange d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , on obtient une courbe présentant un palier de diffusion anodique et un palier de diffusion cathodique.



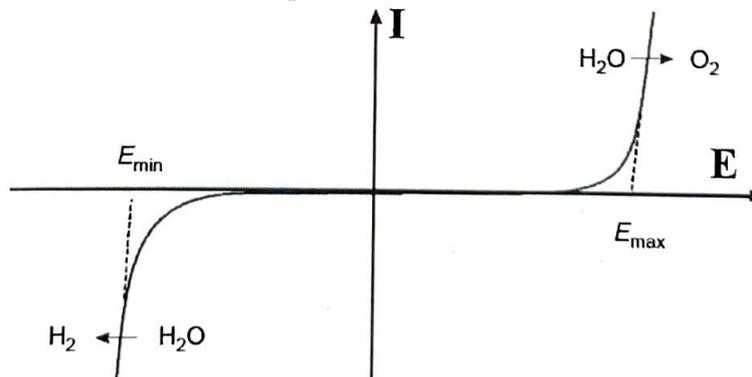
Cependant, lorsque le métal constituant l'électrode joue le rôle de réducteur, il ne présente pas de palier de diffusion.

Dans le cas d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'ions Cu^{2+} , on obtient ainsi une courbe présentant un palier de diffusion cathodique, mais pas de palier de diffusion anodique :



2.6 Domaine d'électroactivité du solvant

Le solvant ne présente pas de palier de diffusion. Ainsi les courbes intensité-potential des deux couples de l'eau vont se comporter comme des barrières de potentiel infranchissables :



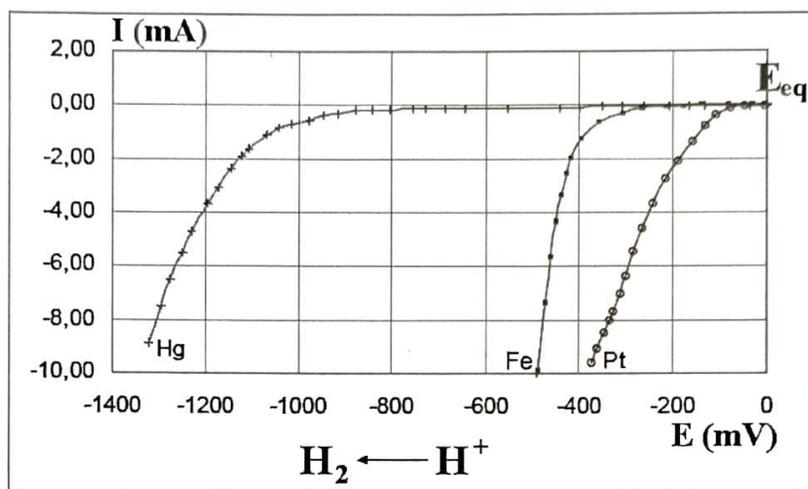
La plage de potentiel accessible expérimentalement est donc limitée par les deux valeurs extrêmes E_{\min} et E_{\max} .

2.7 Influence de la nature de l'électrode

La valeur des surtensions anodique et cathodique dépend de la nature rapide ou lente du couple rédox mis en jeu mais aussi de la nature du matériau utilisé pour l'électrode.

Ceci est particulièrement spectaculaire lorsqu'on réalise la réduction de l'eau sur diverses cathodes.

Les courbes cathodiques expérimentales de la réduction d'une solution aqueuse de pH = 0 donc de potentiel d'équilibre $E_{eq} = 0$ pour le couple H^+/H_2 sont représentées ci-dessous :



On constate que sur Pt, l'intensité cathodique décroît dès que l'on impose un potentiel légèrement inférieur à $E_{eq} = 0$: le couple H^+/H_2 est un couple *rapide sur Pt*.

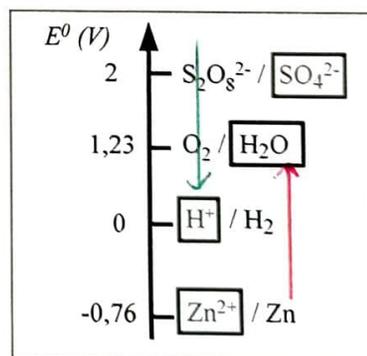
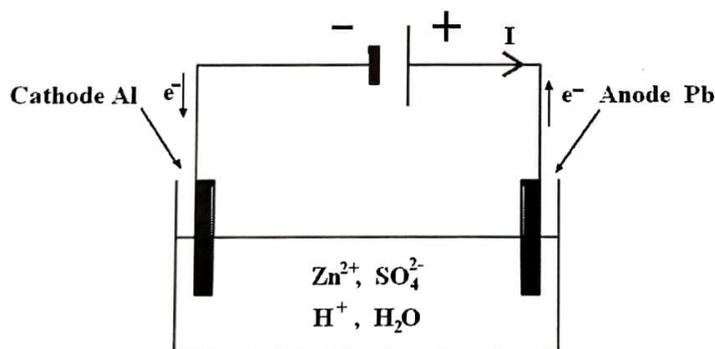
En revanche, sur Fe, on constate qu'il faut imposer une surtension cathodique d'environ $\eta_c \approx -300$ mV afin de commencer le processus de réduction : le couple H^+/H_2 est un couple *lent sur Fe*.

Enfin, le couple H^+/H_2 est un couple *extrêmement lent sur Hg* puisque $\eta_c \approx -850$ mV.

3. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE ZINC

3.1 Espèces susceptibles de réagir

L'électrolyse est réalisée dans une cellule unique dans laquelle plongent deux électrodes :



La solution est constituée d'un mélange de sulfate de zinc $ZnSO_4$ à 1 mol.L^{-1} et d'acide sulfurique H_2SO_4 à 2 mol.L^{-1} .

Les électrodes sont inattaquables car elles sont recouvertes d'un oxyde passivant, alumine Al_2O_3 ou oxyde de plomb PbO_2 .

3.2 Prévisions thermodynamiques

Les concentrations des différentes espèces dissoutes étant de l'ordre de 1 mol.L^{-1} , les potentiels thermodynamiques des différents couples rédox calculés d'après la relation de Nernst sont voisins de leurs

potentiels standard et on constate alors que la solution acide de sulfate de zinc est thermodynamiquement stable car les réducteurs ont des potentiels supérieurs aux oxydants.

3.2.1 A l'anode : oxydation

L'espèce la plus facile à oxyder est le réducteur qui a le potentiel le plus bas. Dans le cas présent, on doit donc observer l'oxydation de l'eau en O_2 .

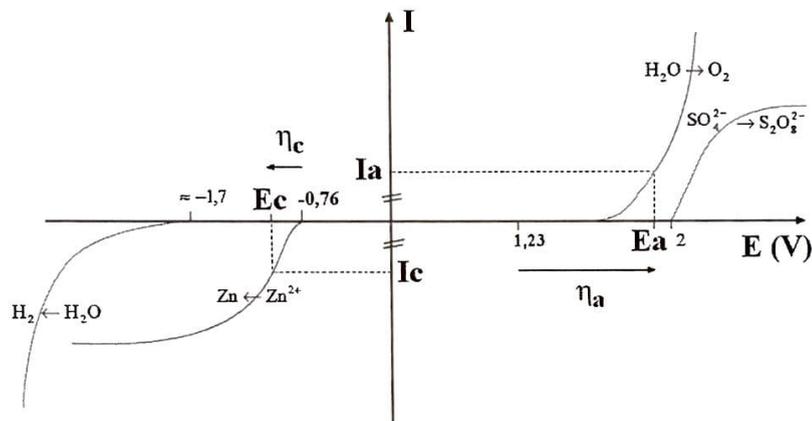
3.2.2 A la cathode : réduction

L'espèce la plus facile à réduire est l'oxydant qui a le potentiel le plus haut. Dans le cas présent, on doit donc observer la réduction de l'eau en H_2 .

3.2.3 Conclusion

Thermodynamiquement, l'électrolyse de la solution acide de sulfate de zinc doit conduire à un dégagement de O_2 à l'anode et de H_2 à la cathode, c'est-à-dire à l'oxydation et à la réduction de l'eau.

3.3 Courbes intensité – potentiel expérimentales



A l'anode, malgré la forte surtension cinétique η_a , on observe un dégagement de O_2 comme prévu par la thermodynamique.

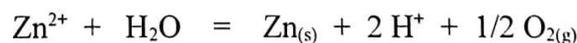
A la cathode en revanche, la forte surtension cathodique η_c de dégagement de H_2 sur le zinc conduit à *inverser cinétiquement* les processus de réduction et on observe un dépôt de zinc métallique.

Les réactions qui se déroulent aux électrodes sont donc :

- A la cathode (en aluminium/zinc) : $Zn^{2+} + 2 e^- = Zn_{(s)}$
- A l'anode (en plomb) : $H_2O = 1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$

Les caractéristiques de l'électrolyse sont alors :

- Equation-bilan de l'électrolyse, pour le passage de deux électrons :



- Intensité d'électrolyse : $I = I_a = -I_c$
- Tension à appliquer : $U = E_a - E_c + R I$ R : résistance de la solution
soit $U = e + R I$ e : force contre-électromotrice
- Puissance consommée : $P = U I = e I + R I^2$

Pour diminuer la puissance électrique consommée, il faut donc diminuer e en minimisant les surtensions par un choix judicieux d'électrodes et diminuer R en utilisant une solution très conductrice et en rapprochant au maximum les électrodes.

3.4 Electrolyse industrielle

L'électrolyte est une solution acide de sulfate de zinc dont la composition est proche de 150 à 190 g.L⁻¹ d'acide sulfurique et de 50 à 70 g.L⁻¹ de zinc sous forme de ZnSO₄.

La tension d'électrolyse thermodynamique minimum est $U = 2,0$ V. Les surtensions nécessaires pour obtenir la densité de courant recherchée de 400 A.m⁻², sont de 750 mV pour la réaction anodique H₂O/O₂ et de 110 mV pour la réaction cathodique Zn²⁺/Zn. La chute de tension due à la résistance du bain électrolytique, pour une distance inter-électrode de 3 cm et une densité de courant de 400 A.m⁻², est voisine de 240 mV. La tension totale à appliquer est donc de 3,2 V.

Le rendement du courant cathodique est de l'ordre de 90 % , par suite du dégagement de dihydrogène qui se produit simultanément au dépôt de zinc en raison du palier de diffusion des ions Zn²⁺.

La consommation d'énergie par tonne de zinc produite est de l'ordre de 3.000 kWh.

Les cellules sont constituées de batteries d'anodes et de cathodes, jusqu'à 86 cathodes de superficie 1,6 m². Le dépôt se produit sur les deux faces. L'intensité par cellule varie de 50.000 à 115.000 ampères et la production par cellule de 1,25 à 3 tonnes par jour.

La durée du dépôt avant extraction des cathodes est de 48 heures. La couche d'alumine qui recouvre la cathode évite une adhérence trop grande du zinc sur le support, ce qui permet de décoller assez facilement le dépôt de zinc.

Après l'épuisement aux 2/3 de la solution en Zn²⁺, la solution est recyclée.

La production mondiale de zinc en 2011 a été de 13 million de tonnes. L'épuisement des réserves mondiales de minerai est programmé pour 2025.

4. ACCUMULATEUR

4.1 Définition

Un accumulateur est un système électrochimique susceptible :

- *d'être chargé* c'est-à-dire de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique en fonctionnant en **mode récepteur** comme un électrolyseur.

- *d'être déchargé* c'est-à-dire de restituer l'énergie chimique sous forme d'énergie électrique en fonctionnant en **mode générateur** comme une pile.

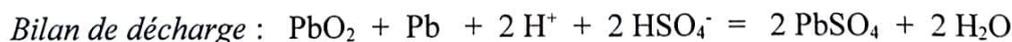
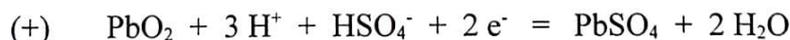
Un accumulateur (ou batterie) se différencie d'une pile car celle-ci ne peut pas être rechargée à cause de sa conception technologique qui ne permet pas à la réaction électrochimique d'être renversable.

4.2 Fonctionnement

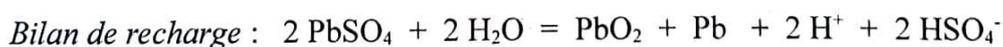
4.2.1 *Les couples rédox*

Prenons l'exemple de l'accumulateur au plomb qui constitue les éléments des batteries de voitures.

Les demi-équations redox font intervenir le couple Pb(IV)/Pb(II) à la borne positive et le couple Pb(II)/Pb(0) à la borne négative :



La réaction renversable opposée a lieu au cours de sa recharge :



3.3 Expression du travail électrique

Considérons une pile électrochimique de f.e.m. E fonctionnant en tant que générateur et pour laquelle la réaction rédox met en jeu le transfert de n mol d'électrons.

Lorsque l'avancement évolue de $d\xi$, une charge électrique dq circule du pôle négatif vers le pôle positif dans le circuit extérieur. Cette charge a pour expression : $dq = n F d\xi$.

Le travail électrique fourni par la pile au milieu extérieur est alors :

$$\delta W' = - E dq = - n F E d\xi \quad (< 0 \text{ car cédé par le système})$$

3.4 Irréversibilité - Travail électrique maximum récupérable

Une pile en fonctionnement fournit de l'énergie électrique sous forme d'un travail W' au milieu extérieur ce qui se traduit par une diminution de son enthalpie libre.

Cette évolution se poursuit spontanément jusqu'à atteindre l'état d'équilibre correspondant à l'égalité des potentiels rédox des deux couples mis en jeu.

La décharge d'une pile correspond donc à une **transformation spontanée irréversible**.

Considérons alors la pile comme un système fermé subissant une transformation monotherme et monobare :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV + \delta W' \quad \text{donc :} \quad W = -P_{\text{ext}}\Delta V + W'$$

$$\text{et} \quad \Delta S = \Delta_c S + \Delta_i S = Q/T_0 + \Delta_i S \quad \text{avec} \quad \Delta_i S \geq 0$$

$$\text{Or} \quad G = H - TS = U + PV - TS$$

$$\text{d'où} \quad \Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = -P_{\text{ext}}\Delta V + W' + Q + P_{\text{ext}}\Delta V - T_0(Q/T_0 + \Delta_i S)$$

$$\Delta G = W' - T_0 \Delta_i S \quad \text{donc} \quad \Delta G \leq W'$$

Ainsi lors de la transformation monotherme et monobare $W' < 0$ (cédé) alors : $|\Delta G| \geq |W'|$.

Conclusion : le travail électrique récupérable W' est inférieur ou égal à la diminution de G .

Il y a égalité uniquement dans le cas idéal d'une transformation réversible où $\Delta_i S = 0$.