

Chap.2 – Cinétique des réactions électrochimiques

1. Mise en évidence expérimentale de blocages cinétiques

- 1.1. Expérience 1 : blocage cinétique de l'électrolyse de l'eau
- 1.2. Expérience 2 : blocage de l'oxydation spontanée du plomb par une solution acide

2. Processus régissant la cinétique des réactions électrochimiques

- 2.1. Relation entre le courant et la vitesse de réaction
- 2.2. Facteur cinétique limitant : transfert de charge à l'électrode
- 2.3. Facteur cinétique limitant : transport de matière par diffusion vers l'électrode

3. Courbes intensité-potentiel $i = f(E)$

- 3.1. Montage expérimental à 3 électrodes
- 3.2. Début des courbes : le transport de charge est cinétiquement déterminant
- 3.3. Fin des courbes : le transport de matière est cinétiquement déterminant
- 3.4. Cas particulier de la *passivation*
- 3.5. Allure des courbes en présence de plusieurs corps électrolysables

4. Electrochimie en solution aqueuse : influence du solvant

- 4.1. Courbes intensité-potentiel de l'eau
- 4.2. Murs du solvant – Délimitation du domaine d'électroactivité en solution aqueuse

5. Exploitation des courbes intensité-potentiel

- 5.1. Réactions redox spontanées directes (i.e. sans circuit extérieur)
- 5.2. Modélisation électrique de la cellule lors de réactions indirectes (avec circuit extérieur)
- 5.3. Réactions spontanées indirectes : fonctionnement pile
- 5.4. Réactions forcées : fonctionnement électrolyse (nécessairement indirectes)

6. Exercices d'application

- 6.1. Rendement faradique (suite exo E3A PSI 2008)
- 6.2. Etude d'un accumulateur

Intro : Nous avons déjà étudié les aspects *thermodynamiques* de l'oxydoréduction (Nernst, E-pH).

Pour un *couple redox* :

- le potentiel standard
- le diagramme E-pH

constituent sa carte d'identité thermodynamique (en solution aqueuse).

Mais nous allons voir que l'étude des réactions redox :

- *spontanées* (type piles : la cellule électrochimique fournit du courant au circuit extérieur)
- *forcées* (type électrolyse : un générateur extérieur fournit du courant à la cellule)

nécessite aussi d'aborder les aspects *cinétiques*.

Les *courbes intensité-potentiel* représentent la carte d'identité cinétique de l'ensemble *{couple redox ; électrode}*.

1. Mise en évidence expérimentale de blocages cinétiques

1.1. Expérience 1 : blocage cinétique de l'électrolyse de l'eau

On souhaite réaliser la réaction d'électrolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$ dans une solution d'acide sulfurique

- ❖ A l'anode, écrire l'oxydation de H_2O en O_2 (avec $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$), et donner le potentiel du couple en fonction du pH (noté E_a , car potentiel de l'anode)
- ❖ Donner la condition sur E_a pour être dans le domaine de prédominance de O_2
- ❖ Faire de même à la cathode, pour la réduction de H_2O en H_2 (avec $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$)
- ❖ Donner la condition sur le potentiel E_c pour être dans le domaine de prédominance de H_2

L'électrolyse devrait donc se produire ici pour $E_a - E_c \geq E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V}$. C'est ce qu'on a nommé (improprement) « règle du gamma inversé » au chapitre précédent.

Or expérimentalement, avec des électrodes de Fer, on constate que l'électrolyse débute pour environ 2,2 V !

Le « retard » est dû à l'aspect cinétique des réactions aux électrodes : entre 1,23 V et 2,2 V, il y a blocage cinétique. On pourra interpréter ce blocage cinétique à l'aide des courbes intensité-potentiel.

1.2. Expérience 2 : blocage de l'oxydation spontanée du plomb par une solution acide

On considère du plomb solide plongé dans une solution très acide.

Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

La règle du gamma montre que le plomb devrait être attaqué par la solution acide. L'expérience montre que le plomb n'est pas attaqué. Mais lorsque l'on introduit une électrode de platine dans la solution et qu'on la met en contact avec l'électrode de plomb, alors un dégagement gazeux est observé au niveau du platine.

Il y a blocage cinétique sur le plomb : l'échange d'électron ne se fait pas. Mais l'introduction du platine montre que le blocage cinétique disparaît sur le platine. Attention, le platine est connu pour être inerte chimiquement, il n'appartient pas à un couple redox, il ne réagit pas. Il permet simplement à l'eau d'être réduite à son interface. Les électrons proviennent de l'électrode de plomb et ont transité jusqu'au platine par conduction ohmique à travers les deux métaux conducteurs. L'oxydation du plomb quant à elle se fait bien à l'interface plomb-solution.

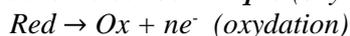
On pourra interpréter cette observation à partir des courbes intensité-potentiel.

2. Processus régissant la cinétique des réactions électrochimiques

2.1. Relation entre le courant et la vitesse de réaction

Définition d'une réaction électrochimique

*Si la demi-équation d'échange électronique se produit à la surface d'une électrode, alors on parle de **réaction électrochimique** (oxydation ou réduction)*



ATTENTION : ici le mot « réaction » est utilisé pour ce qui n'est en fait qu'une demi-équation électronique...

Orientation conventionnelle d'une électrode

Par convention, tout est orienté comme si l'électrode était une anode :

- La réaction est écrite dans le sens de l'oxydation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$
- La vitesse de réaction est donc définie par $v = \frac{d\xi}{dt}$ relativement à l'écriture ci-dessus
- Le courant i traversant l'électrode est orienté dans le sens électrode \rightarrow solution.

Cette convention d'orientation n'est pas à connaître, elle permet juste de comprendre l'allure des courbes à venir

Si l'électrode est une anode, alors $v > 0$ (il y a oxydation) et $i > 0$ (les e^- vont de la solution vers l'électrode)
Si l'électrode est une cathode, alors $v < 0$ (il y a réduction) et $i < 0$ (les e^- vont de l'électrode vers la solution)

Conformément à la convention d'orientation, pendant une durée dt , on peut exprimer la charge dq reçue par l'électrode (et fournie par le circuit extérieur) par :

$dq = i dt$ et $dq = nFd\xi$ (en orientation anode, les électrons sortent vers l'ext \Leftrightarrow le courant entre)

où $F = N_A \times e$ est le **Faraday** (charge d'une mole d'électrons, au signe près). On en déduit la relation ci-dessous.

Relation entre intensité et vitesse de réaction

Avec la convention d'orientation donnée précédemment :

$$i = nFv$$

Mesurer le courant qui traverse une électrode revient à mesurer la vitesse de la réaction qui s'y produit.

La cinétique d'une réaction électrochimique est gouvernée par deux étapes principales :

- échange des électrons à l'interface électrode/solution (ions en solution donnent ou récupèrent les e^-)
- lorsque tous les ions autour de l'électrode ont été consommés : migration des ions vers l'électrode

2.2. Facteur cinétique limitant : transfert de charge à l'électrode

La cinétique de cette étape dépend :

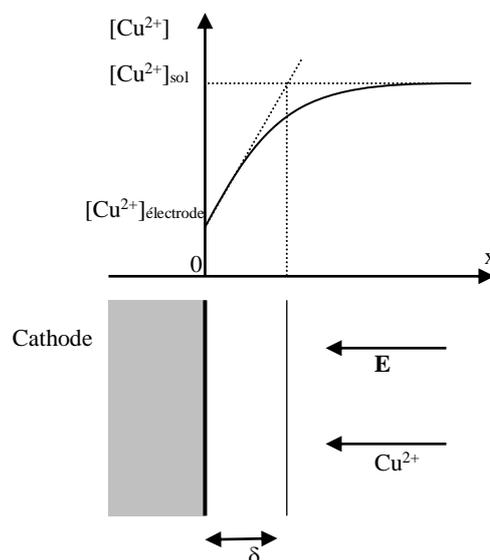
- proportionnellement de **l'aire de l'interface** électrode/solution
- de la **nature chimique** de l'électrode ;
- de son **état de surface**

2.3. Facteur cinétique limitant : transport de matière par diffusion vers l'électrode

Lorsque l'étape précédente n'est plus limitante, on peut considérer l'échange d'électrons entre l'électrode et les ions de la solution comme étant instantané. La cinétique dépend alors de la vitesse avec laquelle les ions qui se trouvent « au cœur » de la solution vont se déplacer vers l'électrode.

Plusieurs phénomènes régissent le transport des ions vers l'électrode :

- par migration : il existe toujours une tension entre les électrodes, donc il existe toujours un champ électrique entre les deux électrodes. Les ions sont porteurs de charge, ils migrent sous l'effet du champ électrique
- par convection : un mouvement global du solvant (par agitation) entraîne les ions ;
- par diffusion : même en cas d'agitation, la solution au voisinage des électrodes (couche d'épaisseur $\delta = 1$ à $100 \mu\text{m}$) « colle » à l'électrode (cf. couche limite en méca flu). La concentration en ions est donc plus pauvre à l'interface l'électrode/solution que loin de l'électrode (cf. illustration ci-dessous pour $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_s$)



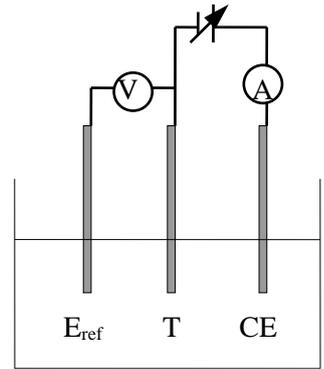
3. Courbes intensité-potentiel $i = f(E)$

On décrit ici le montage expérimental permettant le tracé de ces courbes, puis on discute de leur allure sur quelques exemples caractéristiques.

3.1. Montage expérimental à 3 électrodes

Afin d'étudier séparément chaque système {électrode, couple redox} participant à une cellule d'électrolyse, on réalise le montage ci-contre :

- T est l'électrode étudiée, mise en contact avec les espèces du couple redox étudié ; on l'appelle **électrode de travail** ;
- CE est la **contre-électrode** : constituée d'un métal inerte, on ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y produisent, elle permet juste de boucler le circuit ;
- E_{ref} est une **électrode de référence**, par exemple ESH de potentiel nul ; cette électrode ne participe pas à la réaction, mais permet de connaître le potentiel de l'électrode de travail.
- Si $E_T - E_{CE} = 0$, le courant I entrant dans la solution par T est nul et le système est à l'équilibre ; E_T est donné par la formule de Nernst ;
- Si $E_T - E_{CE} > 0$, le courant I entrant dans la solution par T est positif ; le système n'est pas à l'équilibre : il se produit une oxydation sur T qui joue le rôle d'anode ;
- Si $E_T - E_{CE} < 0$, le courant I entrant dans la solution par T est négatif ; le système n'est pas à l'équilibre : il se produit une réduction sur T qui joue le rôle de cathode.



On fait varier la tension délivrée par l'alim, et on mesure les valeurs de l'intensité i et de la tension $E - E_{ref}$. Connaissant E_{ref} , on trace ensuite $i = f(E)$.

Chaque système {couple redox, électrode} est représenté par deux courbes.

L'oxydation au-dessus de l'axe des abscisses ($i > 0$), la réduction en-dessous ($i < 0$).

Les deux courbes se rejoignent nécessairement sur l'axe des abscisses en la valeur E_{NERST} du potentiel.

L'oxydation se trouve au-dessus et la réduction en-dessous d'après la convention d'orientation des électrodes données au paragraphe 2.1. Enfin, les courbes se rejoignent en E_{nernst} car celui-ci est le potentiel d'équilibre thermodynamique, qui par définition correspond à $i = 0$ (réaction ne se fait pas).

Pour un couple redox donné, **changer la nature chimique de l'électrode modifie l'allure de la courbe $i = f(E)$.**

Il faut toujours associer une courbe à un système {couple redox ; électrode}.

Par la suite, toutes les courbes du cours représentent $i = f(E)$.

Retenir qu'il est plus intéressant de tracer $j = f(E)$ avec $j = \frac{i}{S}$ le courant surfacique, pour s'affranchir de la dépendance proportionnelle (peu intéressante) du courant avec la surface S de contact électrode/solution.

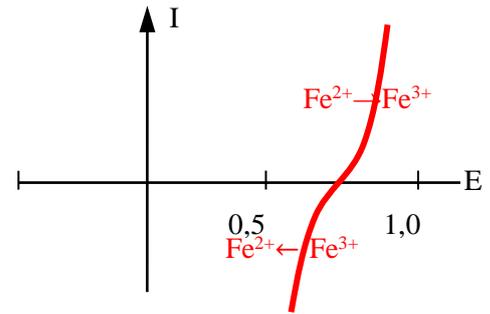
Remarque secondaire : On supposera par la suite qu'au cours du tracé les concentrations des réactifs évoluent suffisamment peu pour être considérées constantes. Conséquence : si l'on arrête la réaction d'oxydation (ou de réduction) le potentiel d'équilibre est le même qu'au départ.

3.2. Début des courbes : le transport de charge est cinétiquement déterminant

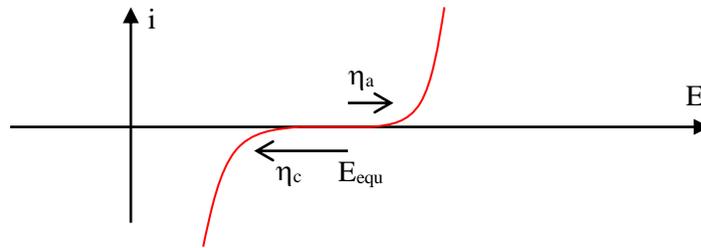
On distingue deux types de systèmes {couple redox, électrode} : les rapides et les lents. Soit E_{eq} la valeur du potentiel pour $i = 0$ (celle donnée par Nernst) et E sa valeur pour i non nul donné.

Système rapide

L'intensité croît rapidement avec E , exemple : Fe^{3+} / Fe^{2+} en concentration C_0 sur Pt en milieu sulfurique, couples M^{n+}/M en général. La surtension ($\stackrel{\text{def}}{=} E - E_{eq}$) tend vers 0 quand le I tend vers 0. On lit donc pour $I = 0$ la valeur du potentiel de Nernst.



Système lent : surtensions « de seuil »



Le potentiel ne tend pas vers le potentiel d'équilibre quand l'intensité tend vers 0. L'intensité est nulle sur tout un intervalle de E , car la pente di/dE est nulle sur cet intervalle. Exple : H^+ / H_2 sur la plupart des métaux.

Si l'électrode fonctionne en anode, $\eta_A \stackrel{\text{def}}{=} E_A - E_{eq}$ est la surtension **anodique**. Elle est **positive**.

Si l'électrode fonctionne en cathode, $\eta_C \stackrel{\text{def}}{=} E_C - E_{eq}$ est la surtension **cathodique**. Elle est **négative**.

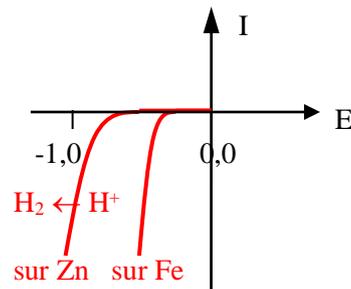
Les surtensions sont définies pour tout courant i , que le système soit rapide ou lent.

On les qualifie de « surtensions de seuil » lorsqu'elles sont données pour $i = 0$ (systèmes lents uniquement).

Les surtensions dépendent :

- du couple rédox ;
- de l'intensité ;
- de la nature chimique de l'électrode : exemple pour l'eau :

Métal	Pt	Fe	Zn	Hg
η_c (V)	-0,01	-0,40	-0,75	-1,04



En règle générale, un système lent traduit d'importantes modifications de structure des solutés.

3.3. Fin des courbes : le transport de matière est cinétiquement déterminant

Pour ce qui est du transport des ions jusqu'à l'interface électrode/solution, le rôle de l'agitation est évidemment primordial : la cinétique est plus rapide avec agitation, du fait de l'existence d'un transport de matière par convection. Mais même en présence d'agitation, le transport par diffusion existe, ne serait-ce que dans la couche limite qui existe autour de l'électrode.

Lorsque le courant croît, le processus limitant la cinétique est **toujours la diffusion**. Le courant atteint une valeur limite appelée **courant de diffusion limite**. On observe un **palier de diffusion** sur la courbe $i = f(E)$.

Le courant de diffusion limite est piloté par la loi de Fick :

$$\vec{J}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$$

où \vec{J}_n est le débit surfacique de moles d'ions, et C est la concentration des ions diffusants.

Exemple : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ sur électrode de Pt

La densité de courant cathodique sur l'électrode est : $\vec{j}_c = -nF\vec{j}_n$ où n est le nombre d'électrons échangés dans l'écriture de la réaction (ici n = 1).

On a alors $j_c = -nFD \left\| \overrightarrow{\text{grad}C} \right\| \approx -nFD \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{solution}} - [\text{Fe}^{3+}]_{\text{électrode}}}{\delta}$

Or pour un processus limité par la diffusion $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{électrode}} \approx 0$. Ainsi, le courant de diffusion est proportionnel à n et à $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{solution}}$. Ce résultat est général.

Le courant limite est **proportionnel** à la **concentration en espèce diffusante** et au **nombre d'électrons échangés**.
Le courant limite existe toujours, SAUF si l'espèce est le solvant, ou est constitutive de l'électrode.

3.4. Cas particulier de la passivation

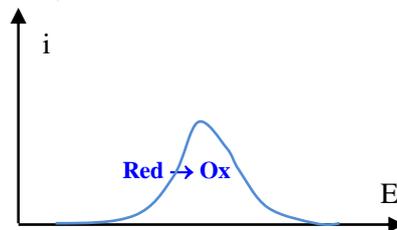
Phénomène de passivation

Lorsqu'un métal subissant une oxydation se recouvre d'un oxyde solide imperméable aux ions oxydants de la solution, le métal est dit **passivé**. La couche d'oxyde le protège de l'oxydation.

Exemple : L'aluminium est passivé par l'alumine Al_2O_3 qui se forme à sa surface. C'est une des raisons pour lesquelles l'aluminium est très utilisé dans les habitations (cadre de portes, fenêtres, vérandas), tant que sa grande malléabilité n'est pas problématique.

En cas de passivation, l'allure de la courbe $i = f(E)$ sera un peu particulière : courbe normale dans un premier temps, puis lorsque la couche imperméable s'est formée, l'intensité chute à zéro quelque soit la tension appliquée.

Un métal passivé ne peut plus être oxydé ; cela se traduit sur les courbes $i(E)$ par une annulation du courant.



3.5. Allure des courbes en présence de plusieurs corps électrolyrables

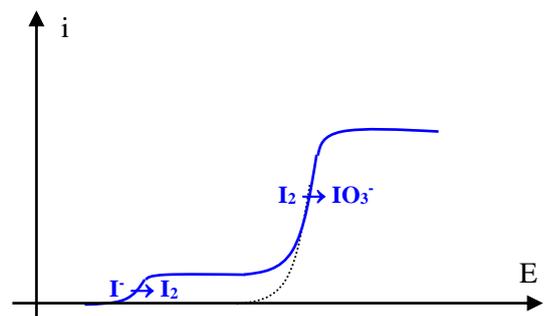
L'exemple cité traite de la courbe anodique, mais les remarques restent valables pour la courbe cathodique.

Supposons que dans l'électrolyte existe deux réducteurs susceptibles d'être oxydés à l'anode.

Les courants d'oxydation s'ajoutent ; la courbe $i=f(E)$ résultante est donc la somme des courbes $i=f(E)$ relative à chaque couple (pointillés sur courbe ci-dessous) ; on peut alors observer plusieurs vagues. La vague suivante est visible lorsque la seconde oxydation débute alors que la première a atteint son palier de diffusion (cf. ci-dessous).

Exemple : oxydation des ions iodure en diiode et iodate en milieu acide.

- ❖ Ecrire les réactions d'oxydation indiquées sur la courbe
- ❖ Expliquer pourquoi le second palier de diffusion est 5 fois plus haut que le premier



4. Electrochimie en solution aqueuse : influence du solvant

En solution aqueuse, l'eau étant le solvant (espèce très majoritaire), il est essentiel de connaître ses deux courbes intensité-potentiel : « sa carte d'identité cinétique ». En effet, lorsqu'on l'on souhaite électrolyser une solution, en général *on ne veut pas électrolyser l'eau*, mais d'autres constituants présents dans la solution.

4.1. Courbes intensité-potentiel de l'eau

L'eau pouvant être oxydant ou réducteur, on peut faire fonctionner l'électrode de travail de deux manières :

- anode : l'eau est oxydée en O_2
- cathode : l'eau est réduite en H_2

Pour la plupart des électrodes, ces deux réactions sont cinétiquement lentes, mais *les surtensions de seuil dépendent beaucoup de la nature chimique de l'électrode* :

- sur Pt $\eta_A \approx 0,5$ V ; sur graphite $\eta_A \approx 1,6$ V ;
- sur Pt $\eta_C \approx -0,05$ V ; sur Fe $\eta_C \approx -0,4$ V .

4.2. Murs du solvant – Délimitation du domaine d'électroactivité en solution aqueuse

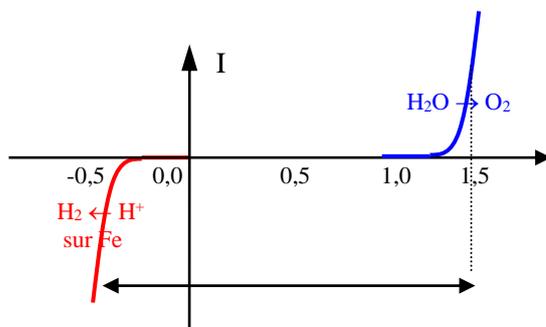
Le **domaine d'électroactivité** de l'eau est le domaine dans lequel l'eau ne réagit pas, soit :

$$\eta_C(H_2) < E < 1,23 + \eta_A(O_2)$$

Il dépend de la nature des électrodes. Par ex, la réduction de l'eau est rapide sur le platine, mais lente sur le fer.

Lorsque l'on souhaite réaliser une électrolyse en solution aqueuse, on se place dans ce domaine.

On dit des deux courbes de l'eau qu'elles représentent le « mur du solvant ».



Ions électroactifs dans l'eau

Les ions dont les courbes sont dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroactifs dans l'eau.

Les ions dont les courbes sont à l'extérieur du domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroinactifs.

(exemple : $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,1$ V)

5. Exploitation des courbes intensité-potentiel

La réaction spontanée d'un ox Ox_1 sur un red Red_2 n'est thermodynamiquement possible que si $E_{equ1} > E_{equ2}$ (règle gamma). Même si elle est thermodynamiquement possible, elle peut être bloquée cinétiquement : $i = 0$.

5.1. Réactions redox spontanées directes (i.e. sans circuit extérieur)

Les couples redox sont en contact direct, et la réaction est spontanée, il n'y a pas d'électrode reliée à un circuit extérieur. *Le rôle d'électrode est joué par une des deux espèces qui doit donc être solide* (Ex : réduction Cu^{2+} sur $Zn_{(s)}$). Dans cette configuration, on ne peut pas suivre le déroulement de la réaction, mais on peut visualiser indirectement sa cinétique sur les courbes intensité-potentiel des deux couples. Sur ces courbes intensité-potentiel, on repère la valeur du « courant » (débit d'échange direct d'électrons entre espèces) grâce au critère $I_{anodique} = -I_{cathodique}$ (car pas d'électrons libres en solution); on détermine ainsi I sur le graphique .

Durant la réaction, le potentiel est unique $E_1 = E_2$ car le même solide joue le rôle d'anode et de cathode.
Ce potentiel s'appelle **potentiel mixte**.

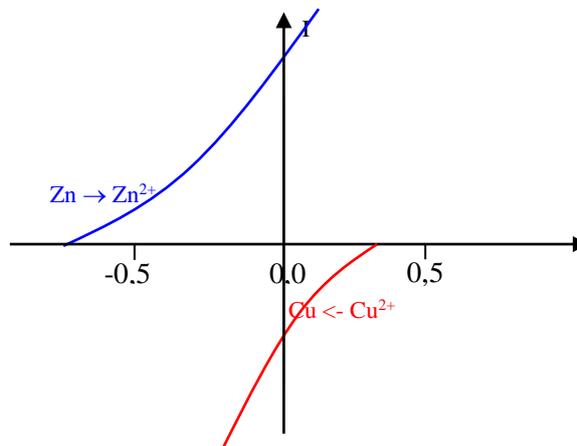
Exemple 1 : cémentation :

La cémentation d'un métal M_1 est la réduction d'un cation de ce métal M^{n+} par un métal M_2

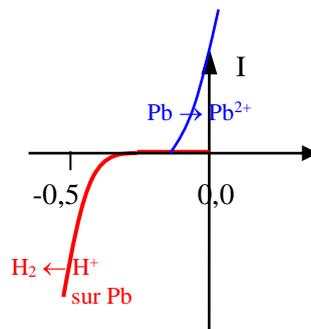
Ici une solution d'ions cuivre en contact avec du zinc solide.

Il n'y a pas de circuit extérieur, branché sur la cellule électrochimique. Dans le schéma général d'une cellule électrochimique, c'est comme si on avait relié les deux électrodes par un fil sans résistance. Ici les échanges d'électrons s'effectuent à la surface du zinc solide, et contrairement aux réactions indirectes (avec transit des électrons par un circuit extérieur), la cinétique ne peut être choisie par l'expérimentateur, elle est fixée par les couples en présence et par l'aire du contact électrode/solution.

- ❖ Déterminer graphiquement le potentiel mixte, ainsi que les courants anodique et cathodique
ex : $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$



Exemple 2 : action d'une solution acide sur le plomb (2^e expérience introductive du cours) ; $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 V$
La thermodynamique prévoit l'attaque de H^+ sur le plomb ; or la réaction n'est pas observée. Il y a blocage cinétique. La surtension cathodique de l'eau sur Pb vaut environ $-0,5 V$.



- ❖ Sur la courbe ci-dessus, comment repère-t-on qu'il y a blocage cinétique ?
- ❖ Si l'on met une électrode de platine en contact avec le plomb, on voit apparaître des bulles au niveau du platine. Tentez d'expliquer cette observation.

5.2. Modélisation électrique de la cellule lors de réactions indirectes (avec circuit extérieur)

On admettra le résultat suivant, valable que la cellule électrochimique soit utilisée comme pile (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) ou qu'elle subisse une électrolyse (conversion élec / chimique)

Modélisation électrique d'une cellule électrochimique

Entre l'anode et la cathode, la cellule est équivalente à une f.é.m. et une résistance en série :

$$U_{AC} = e_{AC}(i) + Ri$$

La f.é.m. peut être déterminée par lecture de la courbe $i = f(E)$: $e_{AC} \stackrel{\text{def}}{=} E_A - E_C$.

Dans cette formule i est orienté entrant dans la cellule par l'anode.

Ce modèle est valable dans les deux cas (pile et électrolyse), les grandeurs étant algébriques.

La résistance R est la résistance totale de la cellule électrochimique. Elle dépend :

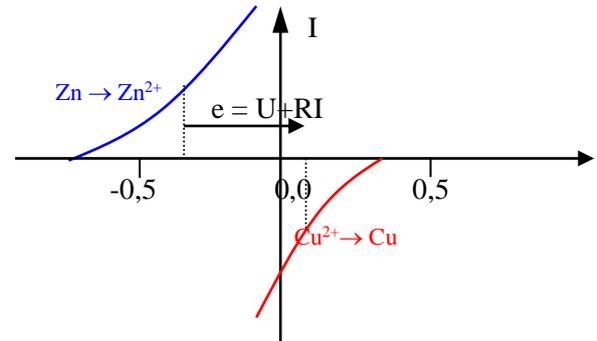
- de la conductivité de la solution (ou des solutions si deux demi-piles)
- de la conductivité du pont salin ou de la paroi poreuse (si deux demi-piles)

La f.é.m. dépend du courant, ce n'est donc pas une source idéale de tension. C'est pourquoi l'ensemble n'est pas un générateur de Thévenin.

5.3. Réactions spontanées indirectes : fonctionnement pile

Contrairement aux réactions spontanées directes, la cinétique ne dépend pas que de la cellule, mais dépend du dipôle que l'on branche aux bornes de la pile. C'est évident si l'on réfléchit « en électricien ».

Sur le schéma, les grandeurs e , U et I sont définies positives. On suppose que la pile est branchée sur une résistance R_u .



- ❖ Dessiner un schéma électrique du montage {pile ; R_u } et représenter sur ce schéma les grandeurs U , e et I (toutes > 0)
- ❖ Identifier sur ce schéma l'anode et la cathode
- ❖ Vérifier que ce qui est indiqué sur les courbes ci-contre est exact : $e = U + RI$ avec $e = E_C - E_A$

Remarque : On observe sur les courbes intensité-potentiel qu'il existe deux origines chimiques à la f.é.m. d'une pile en fonctionnement. La f.é.m. est la somme des deux termes suivants :

- une partie thermodynamique $E_{C_{nernst}} - E_{A_{nernst}} > 0$
- une partie cinétique, dépendante du courant, et qui diminue la f.é.m. : $\eta_C(I) - \eta_A(I) < 0$

5.4. Réactions forcées : fonctionnement électrolyse (nécessairement indirectes)

L'**électrolyse** est une réaction d'oxydo-réduction **FORCÉE**. Le sens du courant est imposé par un générateur extérieur et les réactions redox **ne respectent pas la règle du gamma**.

L'**électrolyte** est la solution conduisant le courant électrique.

L'**électrolyseur** est un système de deux électrodes plongeant dans l'électrolyte et reliées à un générateur imposant le sens du courant.

Souvent, l'électrolyseur n'est constitué que d'une seule cuve (un seul électrolyte). En effet, les couples redox en présence ne réagissent pas spontanément entre eux, il est donc inutile de les séparer en deux demi-piles (ce qui était nécessaire dans le cas de la pile). Cela permet de s'affranchir d'un pont salin ou d'une paroi poreuse, et ainsi de réduire la résistance interne de la cellule électrochimique.

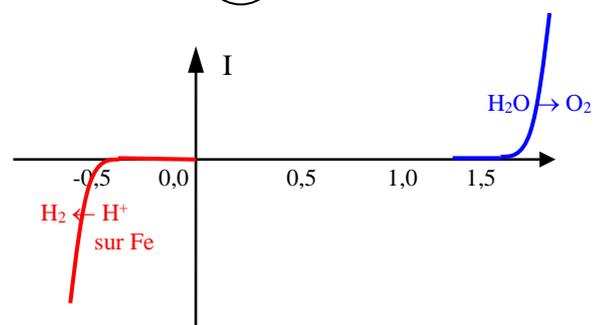
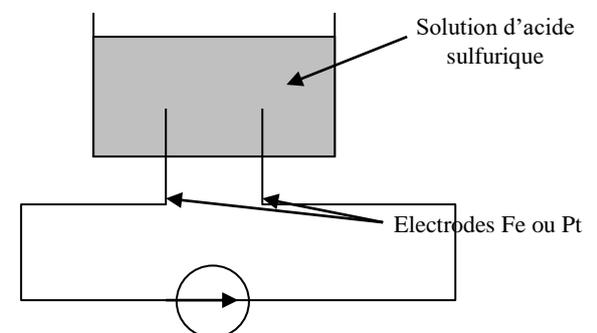
Exemple : retour à l'expérience 1 introductive, l'électrolyse de l'eau

Les seules espèces électroactives sont H_2O et H^+ .

Sur Fe $\eta_A \approx 0,6 V$; $\eta_C \approx -0,4 V$

Sur Pt $\eta_A \approx 0,5 V$; $\eta_C \approx -0,01 V$

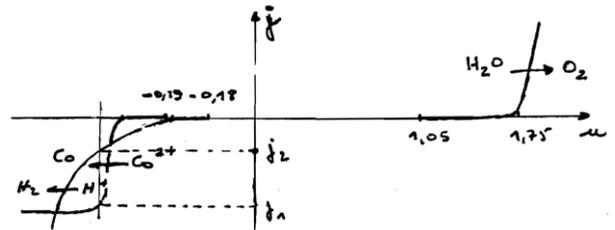
- ❖ Faire un schéma électrique équivalent au dispositif. On note $U > 0$ la tension délivrée par le générateur
- ❖ Lors de l'électrolyse, le générateur impose le sens du courant. Identifier l'anode et la cathode de la cellule électrochimique
- ❖ A partir de la courbe $I = f(E)$ ci-contre, déterminer la valeur numérique de la tension seuil U_{seuil} que le générateur doit dépasser pour que l'électrolyse débute
- ❖ Le courant I d'électrolyse étant fixé, que peut-on déduire de la lecture des courbes intensité-potentiel ci-contre ?
- ❖ Synthétiser en qq mots l'explication du blocage cinétique de l'électrolyse de l'eau dans l'expérience introductive



6. Exercices d'application

6.1. Rendement faradique (suite exo E3A PSI 2008)

On reprend ici l'exercice traitant de l'électrolyse du cobalt en solution aqueuse sur cathode d'aluminium. L'anode est en graphite. La solution est de pH = 3.



La figure ci-contre présente les courbes intensité-potential schématisant les réactions se déroulant aux électrodes.

Données :

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

Couple	Co ²⁺ /Co	H ₃ O ⁺ /H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O
E°(V)	- 0,29	0,00	1,23

Surtensions aux électrodes :

$$\eta_c(\text{H}_2), \text{ sur Al} : - 0,1 \text{ V}$$

$$\eta_c(\text{Co}), \text{ sur Al} : - 0,1 \text{ V}$$

$$\eta_a(\text{O}_2), \text{ sur graphite} : 0,7 \text{ V}$$

La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à 1,1 V.

B5. Dans ces conditions, déterminer la tension de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité de 10 kA, et une densité de courant j de 400 A.m⁻². En supposant que seul le cobalt s'était formé, on avait déterminé que la masse de cobalt théoriquement produite en un jour devait être de 264 kg.

La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg.

B7. Définir puis calculer le rendement faradique.

Expliquer, en vous appuyant sur les courbes intensité-potential précédemment tracées, pourquoi ce rendement ne peut atteindre 100%.

Exprimer notamment le rendement faradique en fonction de j_1 et j_2 (indiqués sur la figure).

Définition du rendement faradique

C'est le rapport entre deux charges électriques débitées :

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{charge débitée pour former l'espèce souhaitée}}{\text{charge totale débitée}}$$

B8. Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en kJ.kg⁻¹ (énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de cobalt).

6.2. Etude d'un accumulateur