

Electrochimie

Chapitre 7 : étude de l'aspect cinétique des réactions d'oxydo-réduction – courbes intensité-potentiel

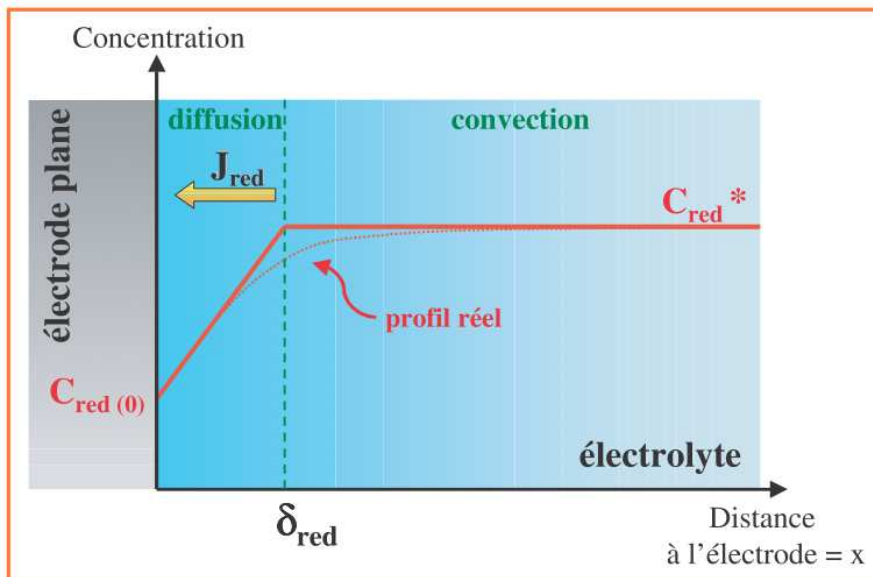


Illustration de la couche de Nernst / *L'actualité chimique* – janvier 2003

Cours de chimie de seconde année PSI



I ASPECT CINETIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES	4
1. LA REACTION ELECTROCHIMIQUE	4
2. LA VITESSE DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE ET LA RELATION AVEC L'INTENSITE I	5
A. LA REACTION ETUDIEE	5
B. RELATION ENTRE LA VITESSE V ET L'INTENSITE	6
C. CONVENTION POUR L'INTENSITE I	6
II ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL	8
1. MONTAGE EXPERIMENTAL A 3 ELECTRODES.....	8
2. SYSTEMES RAPIDES ET SYSTEMES LENTS.....	10
A. SYSTEME ELECTROCHIMIQUE	10
B. SYSTEME RAPIDE	11
C. SYSTEME LENT	12
D. NOTION DE SURTENSION ELECTROCHIMIQUE	13
E. COMPORTEMENT DIFFERENT SUIVANT LA NATURE DE L'ELECTRODE	17
F. PALIER DE DIFFUSION	18
G. MUR DU SOLVANT	20
3. UTILISATIONS ET « LECTURES » DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL.....	21
A. ADDITIVITE DES INTENSITES	21
B. PREVISIONS DES REACTIONS	22
III ETUDE DE L'ELECTROLYSE.....	25
1. CONDITION D'ELECTROLYSE.....	25
2. QUELLES ESPECES SONT ELECTROLYSEES ?	28
IV CONCLUSION.....	30

Situation du chapitre dans le programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
Surtension. Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) : – systèmes rapides et systèmes lents ; – nature de l'électrode ; – courant limite de diffusion ; – vagues successives ; – mur du solvant.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension. Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Identifier des paliers de diffusion sur des relevés expérimentaux. Avec la loi de Fick, relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, de concentrations et de surtensions « de seuil ». Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à la **possibilité thermodynamique** qu'il y ait un échange d'électron. Il reste à étudier **l'aspect cinétique de cet échange d'électron**. Si la vitesse est trop faible, nos prévisions thermodynamiques devront être revues.

La perturbation des conclusions thermodynamiques **s** est telle que les réactions observées sont à l'inverse de celles attendues !

La vitesse d'une réaction électrochimique s'étudie grâce aux courbes intensité-potentiel, ou densité de courant-potentiel

Dans la première partie, nous étudions l'allure générale des courbes i - E en distinguant les systèmes dits rapides et les systèmes dits lents. Dans une seconde partie, les résultats généraux énoncés lors de l'étude des courbes i - E seront appliqués à l'électrolyse.

I Aspect cinétique des réactions électrochimiques

La **demi-équation de réduction électronique** caractéristique d'un **couple rédox** correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution ; elle décrit, en revanche, un processus réel appelé **réaction électrochimique** lorsque cet échange d'électrons se déroule à **la surface d'un solide conducteur** qui peut accepter ou céder des électrons (qui circulent dans un circuit électrique).

1. La réaction électrochimique

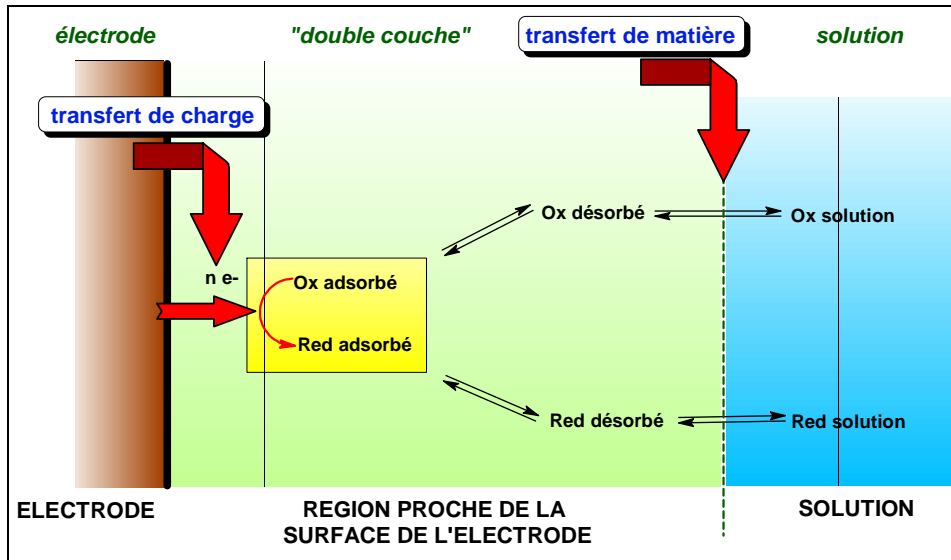
Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons qui se déroule à la surface d'une électrode.

Ex : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ sur une électrode de platine

La vitesse de la réaction électrochimique dépend de deux facteurs :

- la **vitesse d'échange des électrons** au niveau de la surface de l'électrode
- la **vitesse à laquelle sont renouvelées les espèces** de la solution vers l'électrode

On peut schématiser ainsi le voisinage d'une électrode à laquelle a lieu ici une **réduction** électrochimique :



La région entourant l'électrode est appelée « double couche de Helmholtz ». Il y existe un gradient de potentiel.

Il faut distinguer :

- Le **transfert de matière** au sein de la solution : passage de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode ; il est assuré par :
 - la **migration** des ions sous l'influence du champ électrique
 - la **diffusion** des ions due au gradient de concentration que provoque la réaction à l'électrode : **voir exercice du TD**
 - la **convection** due à toute forme d'agitation (mécanique,...)

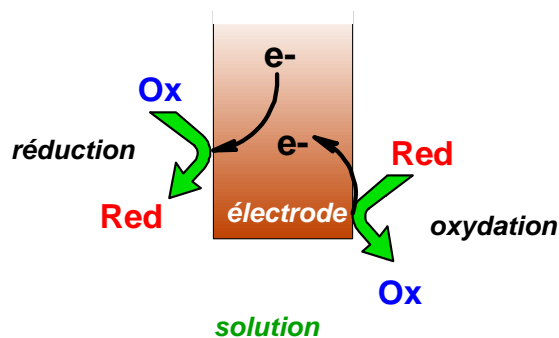
- Le **transfert de charge** au voisinage de l'électrode dans la zone de contact électrode - solution

L'un ou l'autre de ces transferts peut être le processus cinétiquement limitant.

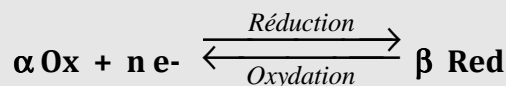
2. La vitesse de la réaction électrochimique et la relation avec l'intensité i .

a. La réaction étudiée

La réaction électrochimique à laquelle on s'intéresse est la suivante :



Réaction électrochimique :



b. Relation entre la vitesse v et l'intensité

Soit la réaction électrochimique précédente : un avancement infinitésimal $d\xi$ de l'équation de réaction correspond au transport de la quantité d'électricité $dQ = -n.F.d\xi$ (cette quantité est transférée de l'électrode étudiée vers l'autre électrode du circuit).

L'intensité circulant dans le circuit est donnée par la relation : $i = dQ/dt$

Soit :

$$i = -n.F.d\xi/dt = -n.F.v$$

Or, la vitesse globale v du processus est égale à la dérivée temporelle de l'avancement.

D'où la conclusion suivante :

L'intensité circulant dans l'électrode, et donc dans le circuit, est proportionnelle à la vitesse du processus électrochimique : $i = -n.F.v$.

Cette vitesse v dépend de T , de c et de E , potentiel de l'électrode : $v=v(E)$ soit $i = i(E)$.

On étudie ces courbes dans la suite.

c. Convention pour l'intensité i

Les courbes $i = f(E)$ sont donc parfaitement adaptées à l'étude cinétique des phénomènes d'oxydoréduction en fonction de la tension E appliquée aux électrodes.

Ces courbes sont appelées « courbes intensité-potentiel » ou « courbes de polarisation électrochimique ».

■ Les électrochimistes utilisent des conventions de signe particulières :

- ✚ **l'intensité est comptée positivement** lorsque l'électrode reçoit des électrons de la solution. Il y a alors oxydation et l'électrode est appelée **anode**,
- ✚ **l'intensité est comptée négativement** lorsque l'électrode fournit des électrons à la solution. Il y a alors réduction et l'électrode est appelée **cathode**.

■ Le point de fonctionnement, caractérisé par une intensité uniforme dans le circuit électrique fermé, est alors défini par la relation :

$$i_a \text{ (courant à l'anode)} = - i_c \text{ (courant à la cathode)}$$

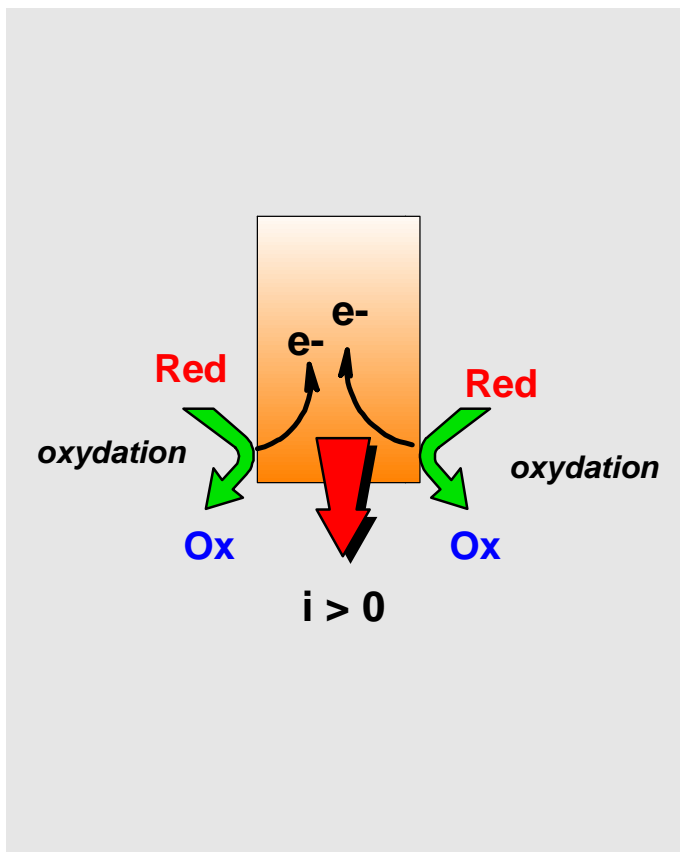
à une électrode à l'autre électrode

REMARQUE : parfois sont utilisées des courbes « densité de courant-potentiel », quand on veut s'affranchir de l'aire S de l'électrode : on utilise la densité de courant $j = i/S$.

Par convention :

Le courant est toujours compté **positivement** dans le sens :

ELECTRODE → **SOLUTION**



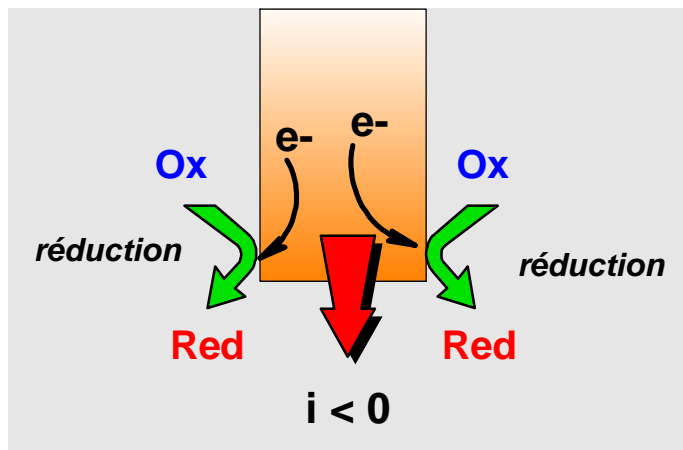
Si l'électrode est siège d'une OXYDATION :

l'électrode fonctionne en **anode**, c'est-à-dire si elle est le siège d'une **oxydation**, les électrons libérés par l'espèce Red sont captés par l'électrode ; une charge dq négative traverse l'interface dans le sens *solution* → *électrode* et **l'intensité correspondant à ce transfert est positive**.

Ainsi pour une **oxydation à l'anode** :
 $i_a > 0$

Si l'électrode est siège d'une REDUCTION :

l'électrode fonctionne en **cathode**, c'est-à-dire si elle est le siège d'une **réduction**, des électrons passent de l'électrode vers l'espèce en solution Ox_1 ; la charge dq traversant l'interface



dans le sens *électrode* \longrightarrow *solution* est négative et **l'intensité correspondant à ce transfert est négative : $i_c < 0$.**

$$\text{REM : } i = -n.F.\frac{d\xi}{dt} = -n.F.[(\frac{d\xi}{dt})_{\text{Red}} - (\frac{d\xi}{dt})_{\text{Ox}}] = -n.F.[v_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}}] = -n.F.v_{\text{Red}} + n.F.v_{\text{Ox}}$$

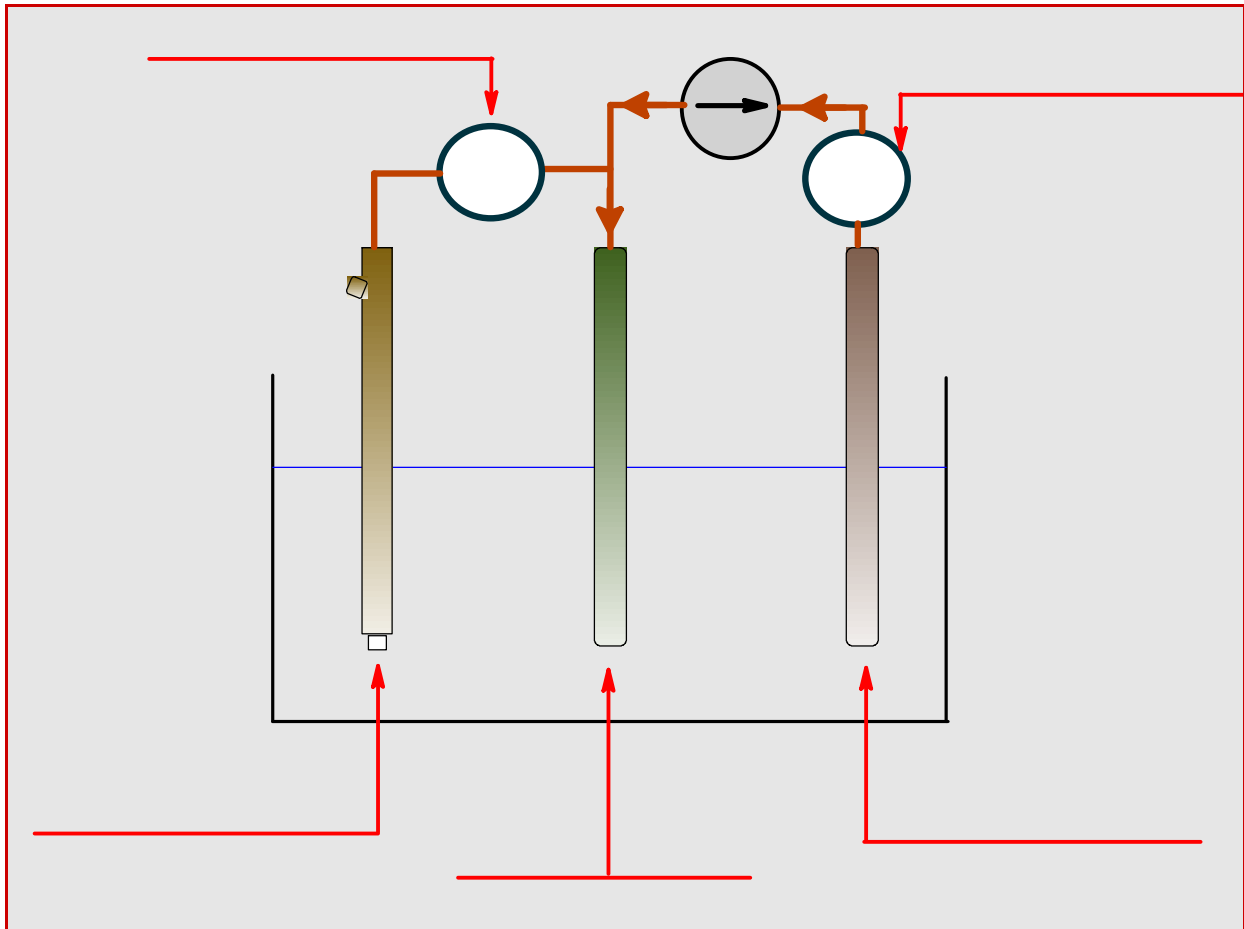
$$i = -n.F.v_{\text{Red}} + n.F.v_{\text{Ox}} = i_c + i_a \quad \text{avec : } \boxed{i_c = -n.F.v_{\text{Red}} < 0} \quad \text{et} \quad \boxed{i_a = +n.F.v_{\text{Ox}} > 0}$$

II Etude des courbes intensité-potentiel

1. Montage expérimental à 3 électrodes

Le dispositif mis en œuvre pour tracer des courbes intensité-potentiel est un montage qui comporte **trois électrodes**, qui sont :

- **l'électrode de travail** sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat
- **l'électrode de référence**, par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré
- **la contre-électrode** permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat.



Entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la tension U est appliquée par un *potentiostat*, appareillage qui permet de maintenir la valeur de la tension entre les électrodes indépendamment des phénomènes d'électrolyse. Cette tension est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre de forte impédance et il n'y a donc pratiquement pas de courant qui circule entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

L'intensité est mesurée dans le circuit comprenant l'électrode de travail et la contre-électrode à l'aide d'un microampèremètre.

REMARQUE : nous avons au laboratoire deux appareils automatiques qui rassemblent le potentiostat, le pilote de potentiostat. Ces appareils permettent un meilleur tracé des courbes de polarisation électrochimique.

Appareil Potentiostat VASD 40 / HEITO



2. Système rapides et systèmes lents

a. Système électrochimique

On appelle **système électrochimique**, l'ensemble constitué **par un couple rédox et l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique**. Suivant l'allure des courbes, on distingue 2 types de systèmes :

- **Systèmes rapides**
- **Systèmes lents**

Dans ce paragraphe, nous décrivons l'allure des courbes de polarisation électrochimique couramment rencontrées.

Allure des courbes obtenues

Le couple oxydoréducteur étudié est caractérisé par la demi-équation $Ox + ne^- = Red$.

Selon la valeur du potentiel appliqué à l'électrode, il peut y avoir globalement oxydation de Red ou réduction de Ox.

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail (électrode abandonnée à elle-même), le voltmètre indique une certaine valeur E_{eq} qui représente le *potentiel d'équilibre de l'électrode* dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence. Notons que ce potentiel est rarement égal au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, donné par l'application de la formule de NERNST, par suite des contraintes cinétiques et des phénomènes complexes pouvant avoir lieu sur l'électrode.

- Si à l'aide du potentiostat, nous imposons le potentiel E à l'électrode de travail (mesuré par rapport à l'électrode de référence), trois cas se présentent :

- **Si le potentiel appliqué est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} , l'intensité dans le circuit est nulle et aucun phénomène *macroscopique* n'est visible.**

- **Si le potentiel appliqué est suffisamment inférieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une *réduction* électrochimique de Ox et l'intensité est comptée négativement par convention : l'électrode se comporte en *cathode*.**

- **Si le potentiel appliqué est suffisamment supérieur au potentiel**

d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une oxydation électrochimique de Red et l'intensité est comptée positivement : l'électrode se comporte en anode.

- Selon les électrodes et les couples oxydoréducteurs mis en jeu, l'oxydation ou la réduction électrochimique peuvent commencer :
 - ✗ soit dès que le potentiel appliqué s'écarte légèrement du potentiel d'équilibre : il s'agit alors d'un **système rapide**,
 - ✗ soit lorsque la différence entre potentiel appliqué et potentiel d'équilibre est suffisamment importante : il s'agit alors d'un **système lent**.

Par ailleurs, si nous augmentons suffisamment l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre, nous finissons par observer, en plus de la réaction électrochimique étudiée, la réduction ou l'oxydation du solvant. Bien que l'intensité du courant dans le circuit augmente (en valeur absolue), le potentiel appliqué à l'électrode ne varie pratiquement plus (la courbe $i = f(E)$ présente une branche asymptotique).

Les **deux types de systèmes** (ou couple rédox-électrode) ont le comportement suivant :

b. Système rapide

Ex : couple Fe^{3+} / Fe^{2+} sur une électrode de platine : c'est un système rapide _ modification de structure minimal lorsque l'on passe d'une forme à l'autre.

■ Système rapide :

Allure de la courbe intensité-potentiel :



c. Système lent

■ Système lent :

Ex : système AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} sur Pt : il y a une forte modification de structure entre les deux ions concernés.

Allure de la courbe intensité-potentiel :



CONSTATS :

- ✚ Trois zones apparaissent sur chacune des courbes précédentes :
- Une zone où l'intensité est **positive**, pour laquelle il y a globalement **oxydation de Red**,
- Une où l'intensité est **négative**, pour laquelle il y a globalement **réduction de Ox**,

■ Une zone (éventuellement limitée à une seule valeur du potentiel dans le cas d'un système rapide) pour laquelle l'intensité dans le circuit est **nulle** et **aucun phénomène macroscopique n'est observé**.

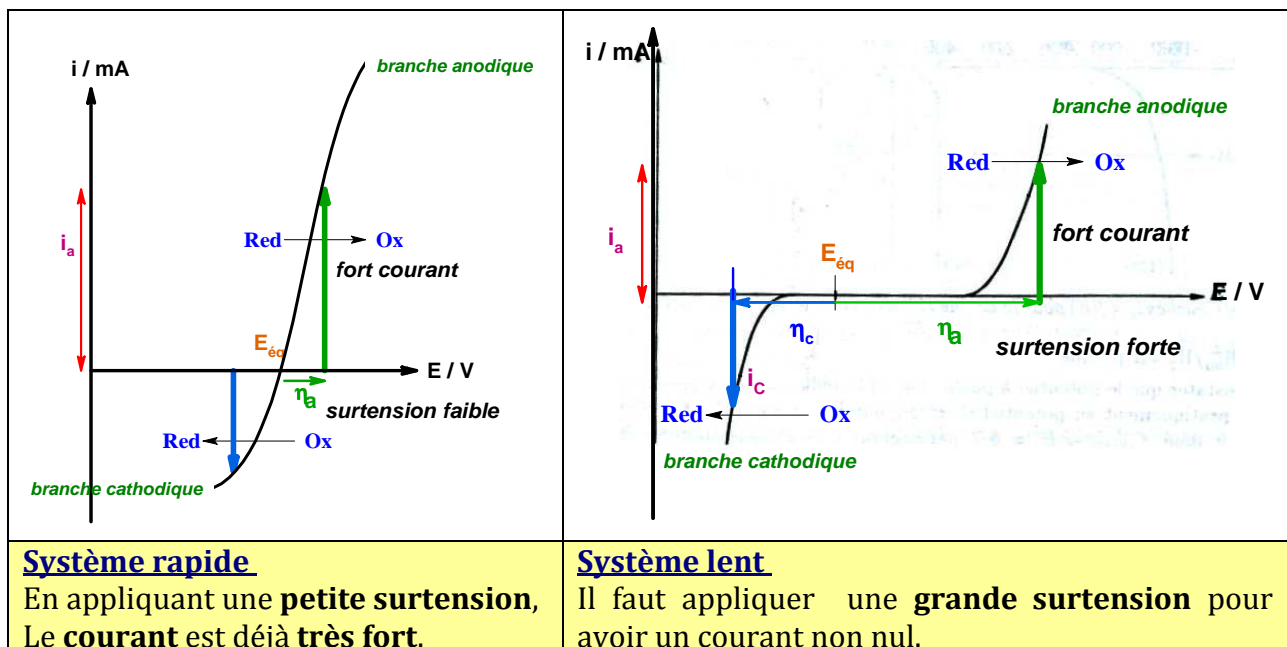
✚ Dans les zones où se produit un phénomène électrochimique, nous constatons que, si les espèces Ox et Red sont solubles, l'intensité ne peut dépasser, en valeur absolue, une valeur maximale correspondant à ce que les spécialistes nomment un « **palier de diffusion** ».

d. Notion de surtension électrochimique

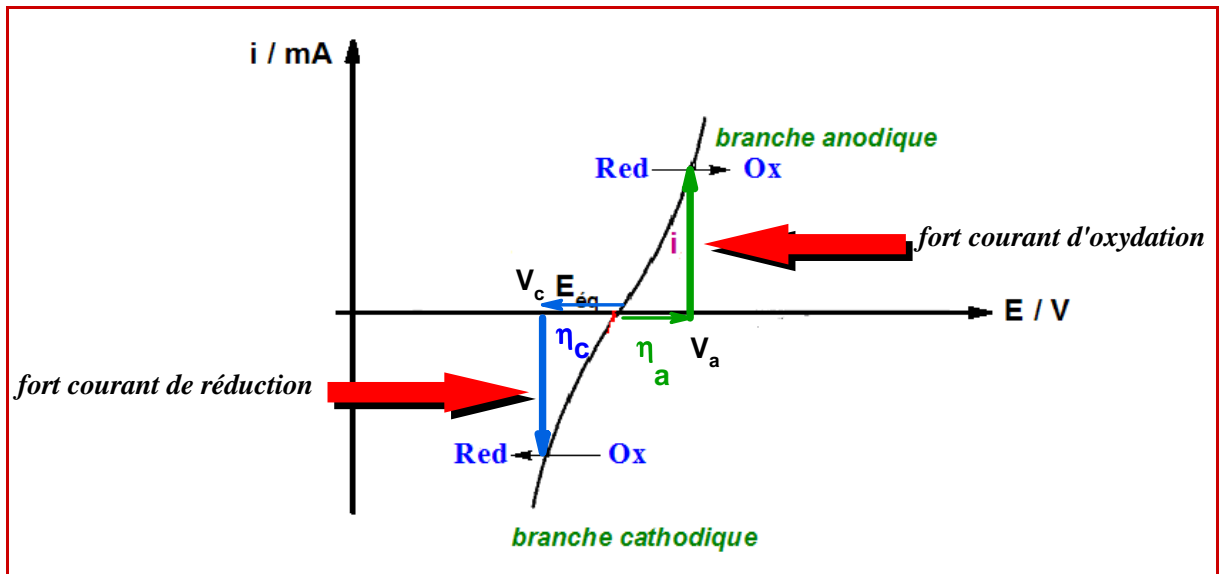
Par définition, la **surtension électrochimique**, notée η (« éta ») à intensité donnée, est la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité (donc une réaction électrochimique) mesurable et celle du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel donné par la relation de Nernst).

Ainsi, pour **un système rapide**, la **surtension est très faible**, d'après ce que nous avons vu. En revanche pour un **système lent**, elle possède souvent une **valeur notable** (il faut s'éloigner de $E_{\text{éq}}$ pour observer un courant d'oxydation ou de réduction).

✚ La distinction entre les types de système :



Signification :

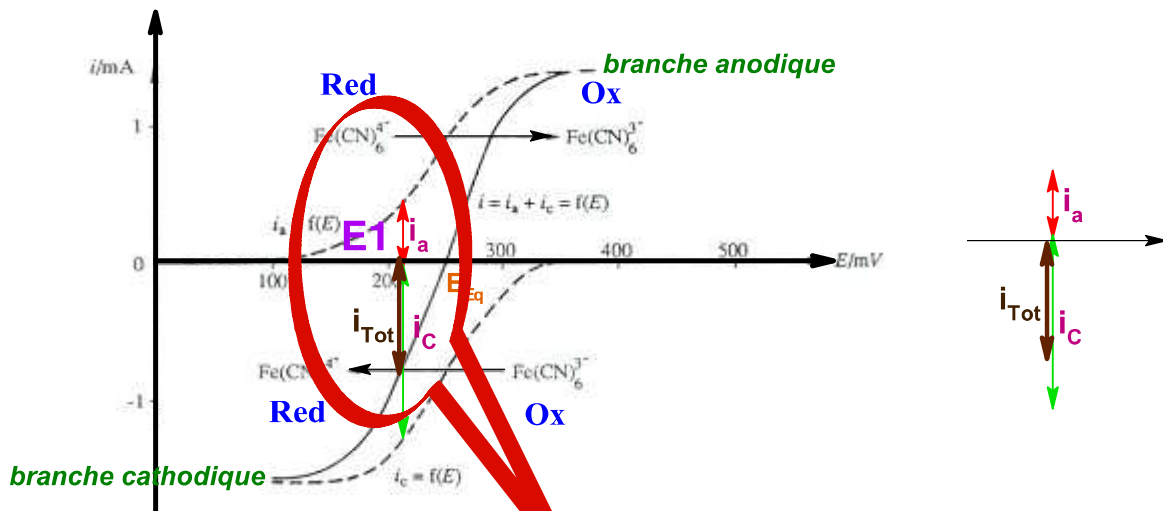


« η » se lit « éta » (« h » grec) : c'est la **surtension** : $\eta = V_{\text{appliquée}} - E_{\text{éq}}$

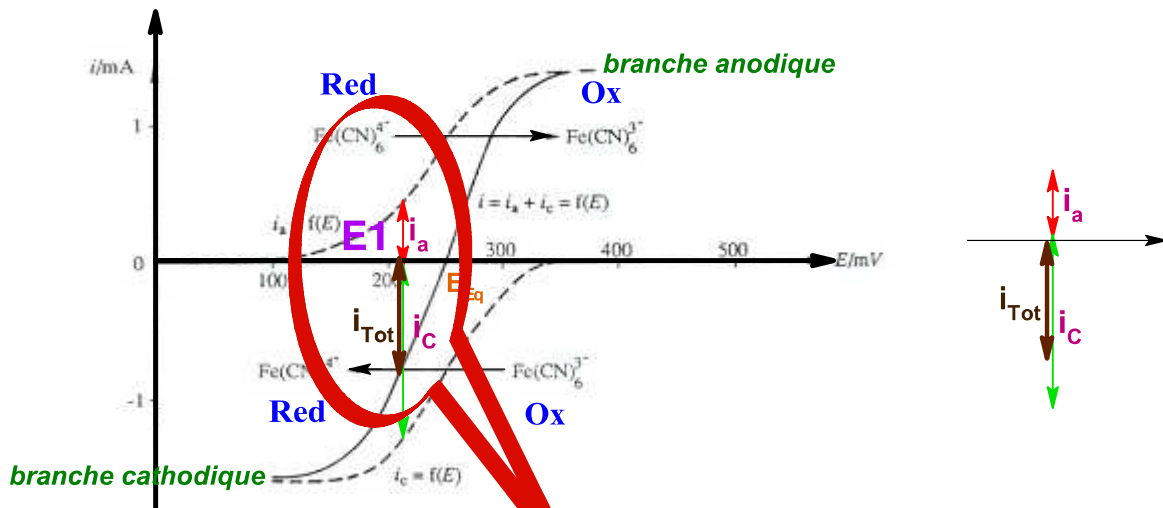
η_a est la **surtension anodique** : elle est **POSITIVE**

η_c est la **surtension cathodique** : elle est **NEGATIVE**

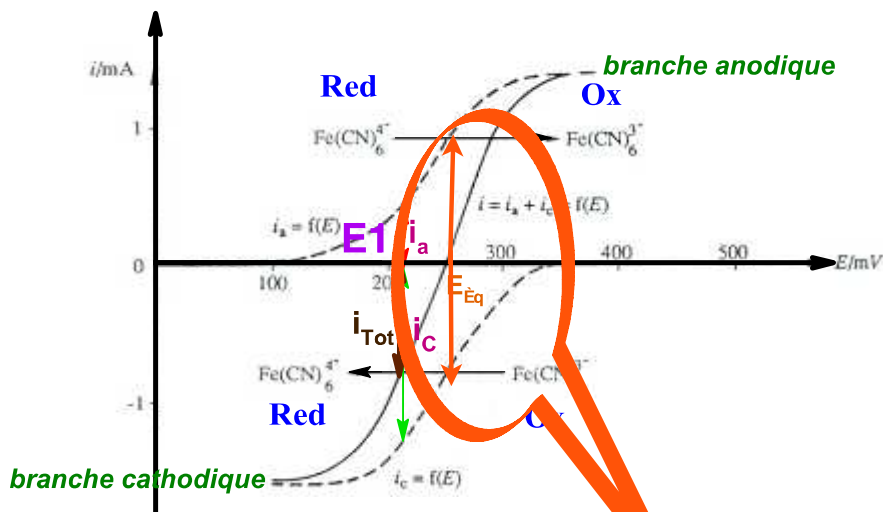
Dans le cas d'un système rapide :



En E1, la réduction et l'oxydation ont lieu simultanément à l'électrode



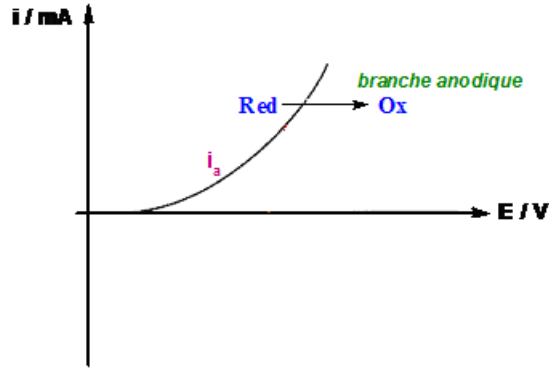
En E1, la réduction et l'oxydation ont lieu simultanément à l'électrode



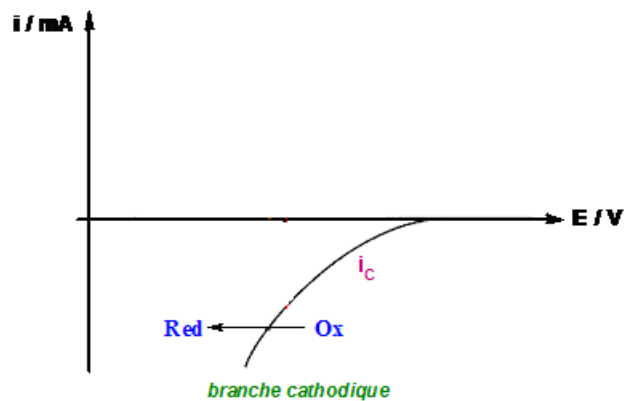
En Eeq, l'intensité globale $i = 0$ mais $i_a = -i_c$ différents de 0

La courbe intensité-potential totale est obtenue en faisant la somme point par point de celles obtenues :

- à partir du tracé de la courbe contenant le réducteur seul ➔ **branche anodique** :



■ à partir du tracé de la courbe contenant l'oxydant seul ➔ **branche cathodique** :



■ Pour un **système rapide**, nous observons que **l'intensité dans le circuit n'est nulle que pour une seule valeur du potentiel**.

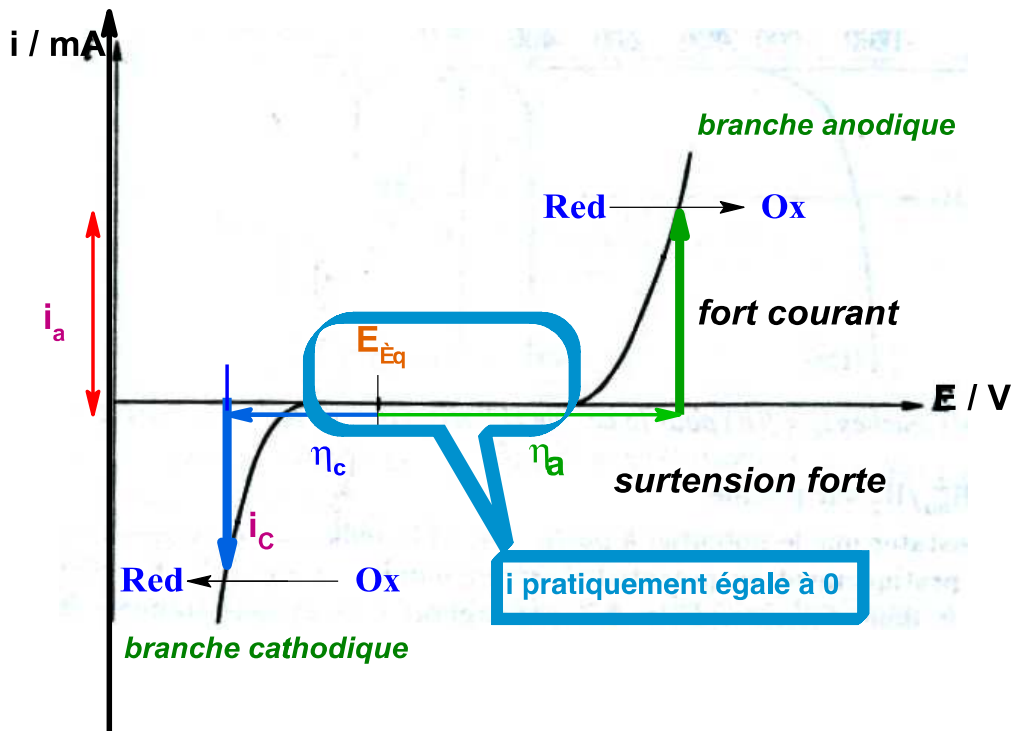
En ce point, ni l'intensité anodique d'oxydation de Red en Ox, ni l'intensité cathodique de réduction de Ox en Red ne sont nulles. Les deux réactions partielles d'oxydation et de réduction ont donc lieu avec des vitesses opposées, dans des proportions telles que la composition de la solution est inchangée.

L'équilibre électrochimique est donc établi et nous sommes dans les conditions où le potentiel de l'électrode, égal au potentiel de la solution, est identifiable au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, calculé par la formule de Nernst.

Dès que le potentiel appliqué s'écarte du potentiel d'équilibre aussi bien par valeur supérieure ou inférieure, l'intensité globale est importante. Il est donc possible, au voisinage du potentiel d'équilibre, donc dans des conditions proches de la réversibilité, réaliser aussi bien une oxydation qu'une réduction. Cette observation justifie l'expression «système rapide» : **les deux réactions d'oxydation et de réduction ont une vitesse notable au voisinage du potentiel d'équilibre**.

■ Pour un **système lent**, il n'existe donc aucune valeur de potentiel pour laquelle les réactions d'oxydation et de réduction puissent avoir lieu simultanément à des vitesses mesurables. La branche anodique correspond *exclusivement* à l'oxydation de Red et la branche cathodique, *exclusivement* à la réduction de Ox.

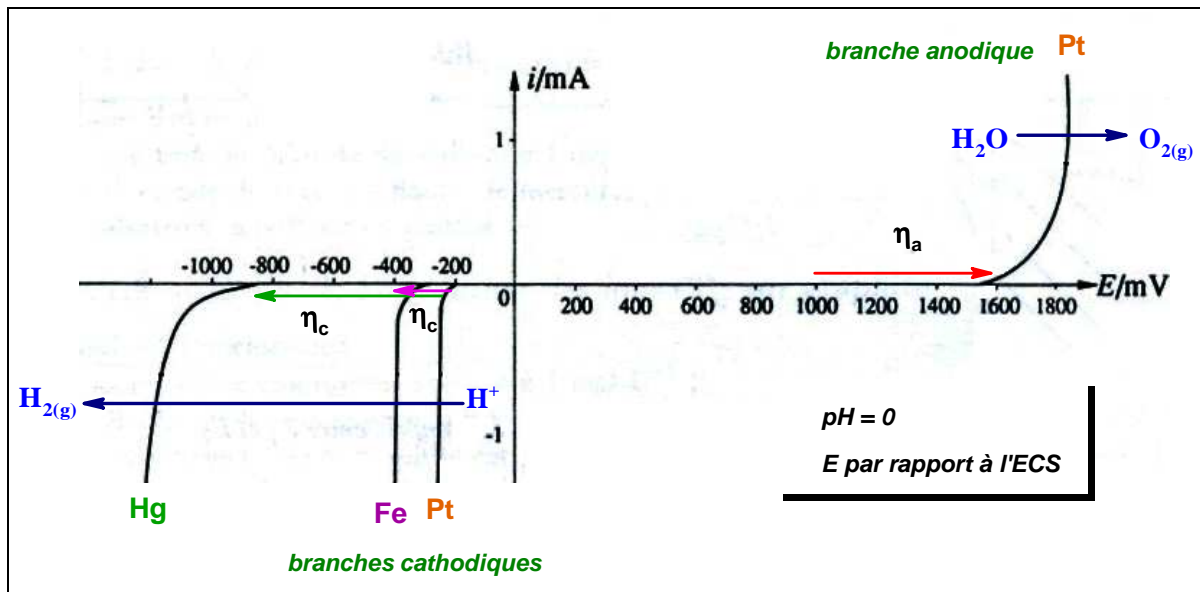
Dans la zone où $i = 0$, il ne se déroule *rigoureusement aucun phénomène* et, par conséquent, il est impossible de déterminer à l'aide de la courbe la valeur du potentiel d'équilibre d'une solution contenant les deux espèces. Il est seulement possible de montrer que la valeur du potentiel d'équilibre appartient à ce segment sur lequel i est nulle.



e. Comportement différent suivant la nature de l'électrode

✚ DIFFERENTS COMPORTEMENTS SUIVANT LA NATURE DE L'ELECTRODE

Ci-dessous, on remarque que le comportement du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ dépend de la nature de l'électrode : le couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ est beaucoup plus lent sur le mercure qu'il ne l'est sur le platine.

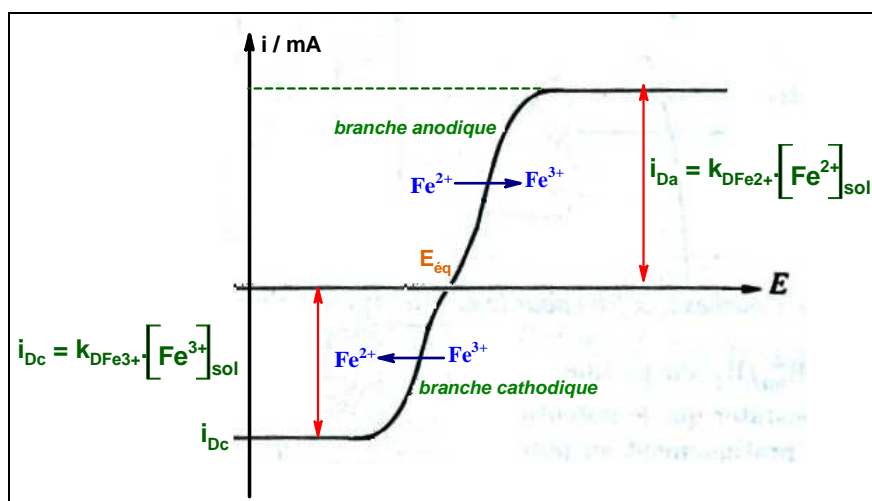


f. Palier de diffusion

Jusqu' à présent, nous avons supposé que la vitesse de transport de matière était très grande, donc que le processus limitant étant le transfert de charge à l'électrode.

Intéressons-nous par exemple à l'oxydation de Red : en fait, l'échange d'électrons à la surface de l'électrode appauvrit la concentration en Red au voisinage de celle-ci, et si l'on augmente trop le potentiel de l'électrode, le courant i_a augmente et atteint une valeur limite.

Par exemple :



Dans le cas de l'oxydation d'une espèce soluble (par exemple Fe^{2+} ci-dessus, mais la discussion est valable avec Fe^{3+} aussi), si le potentiel appliqué augmente, l'intensité ne

peut dépasser une certaine valeur et devient constante. En effet, la réaction électrochimique proprement dite devenant de plus en plus rapide, **la concentration de l'espèce devient pratiquement nulle au voisinage de l'électrode et la vitesse globale du processus est limitée par le renouvellement de l'espèce électroactive au voisinage de l'électrode**, qui est assuré par diffusion. La vitesse globale du processus est donc limitée par la diffusion, ce qui justifie le nom de « **palier de diffusion** » pour cette partie de la courbe.

REMARQUE : nous démontrerons en exercice que **la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en solution loin de l'électrode**.

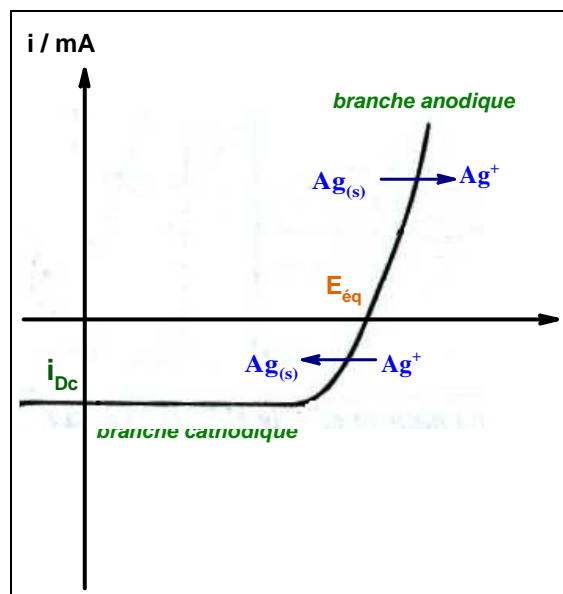
Ainsi :

■ **Tant que la l'intensité reste faible, la diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode n'est pas cinétiquement limitante.**

■ **Si l'intensité devient trop grande, la diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode devient cinétiquement limitante, et le courant atteint une valeur limite appelé courant limite de diffusion.**

Attention : il arrive que l'on observe pas de courant limite de diffusion dans certains cas :

✚ ILLUSTRATION : ABSENCE DES PALIERS DE DIFFUSION DANS DEUX CAS

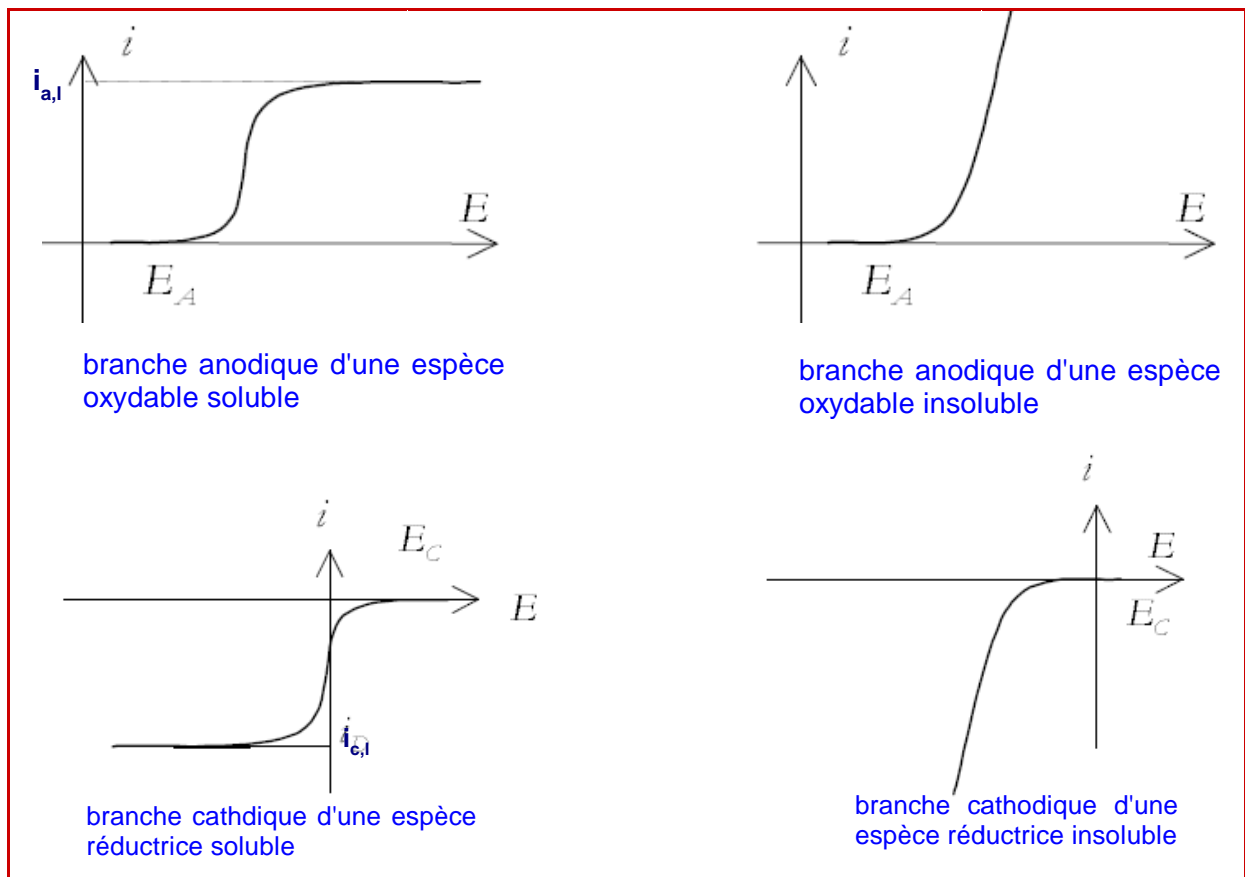


■ Nous n'observons pas de courant limite de diffusion anodique : pourquoi ?

Dans le cas d'une espèce insoluble, le problème de renouvellement au voisinage de l'électrode ne se pose pas et il n'est pas observé de palier.

Tel est le cas notamment lorsque le matériau de l'électrode est électro-actif (en général il s'agit d'un métal réducteur).

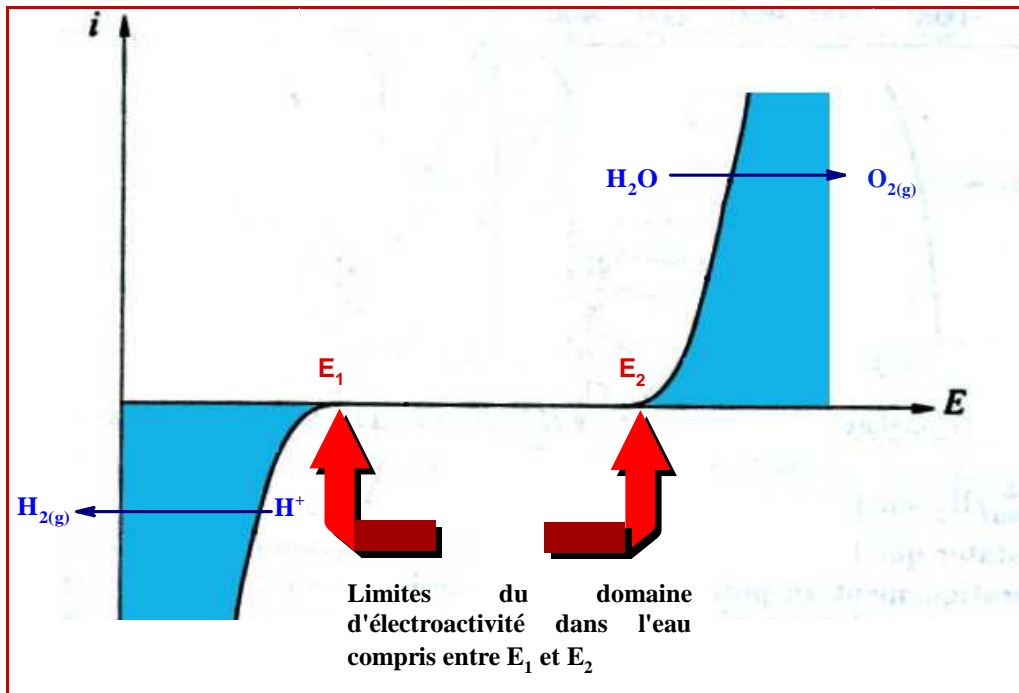
En résumé :



■ Le second cas correspond au solvant qui subit sous une oxydation, soit une réduction, et pour lequel la question de son renouvellement au voisinage de l'électrode qu'il entoure ne se pose pas non plus.

g. Mûr du solvant

✚ ESPECES ELECTROACTIVES DANS L'EAU ; "MÛR" DU SOLVANT

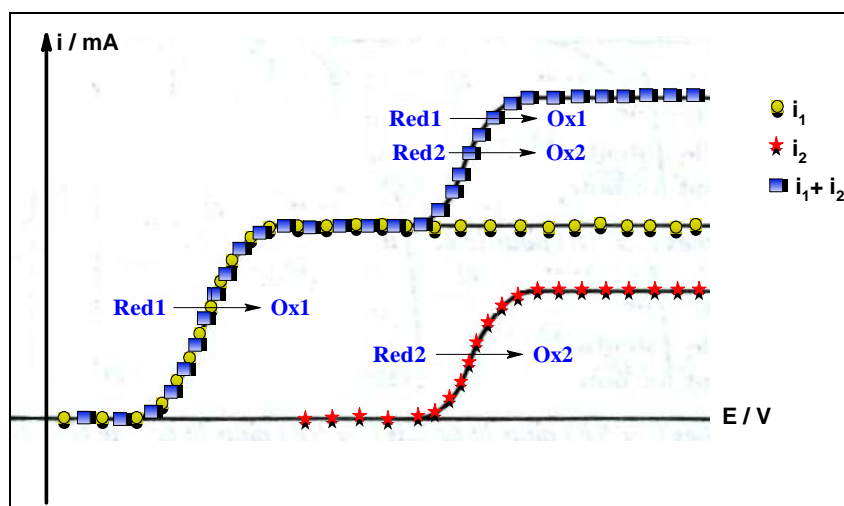


On appelle « **mûr du solvant** » les deux branches correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant. Entre ces deux branches, il n'y a pas de réduction et d'oxydation du solvant. C'est le domaine d'electroactivite du solvant. Celui de l'eau s'étend sur 2 V environ.

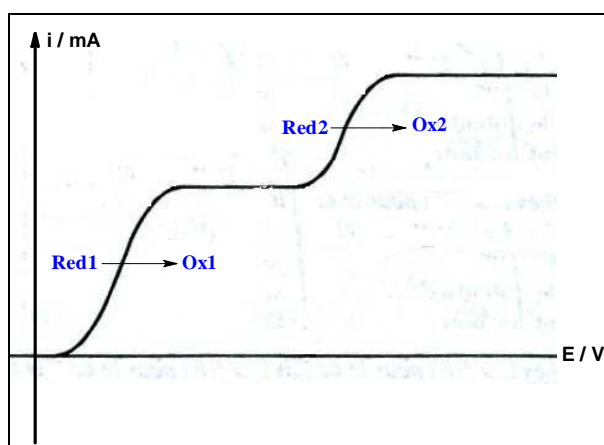
3. Utilisations et « lectures » des courbes intensité-potentiel

a. Additivité des intensités

PRESENCE DE PLUSIEURS ESPECES ELECTROACTIVES A UNE ELECTRODE



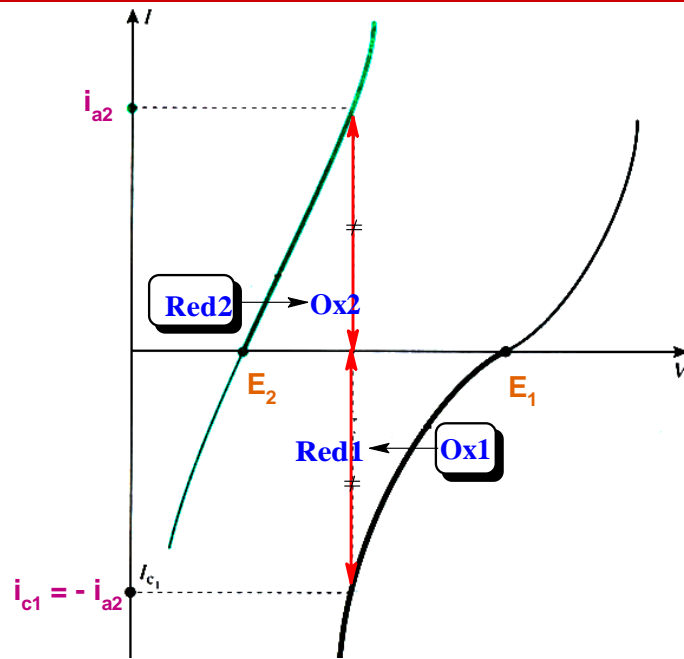
Ce qui se traduit par l'allure suivante :



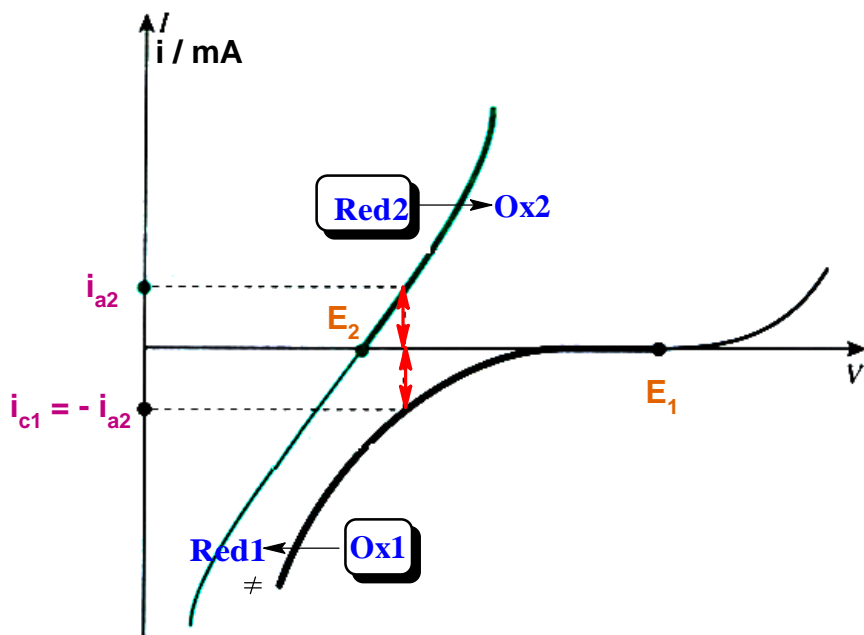
Lorsque plusieurs espèces sont oxydées ou réduites, l'intensité globale du courant à l'électrode est la somme des intensités de chacune des réactions électrochimiques.

b. Prévisions des réactions

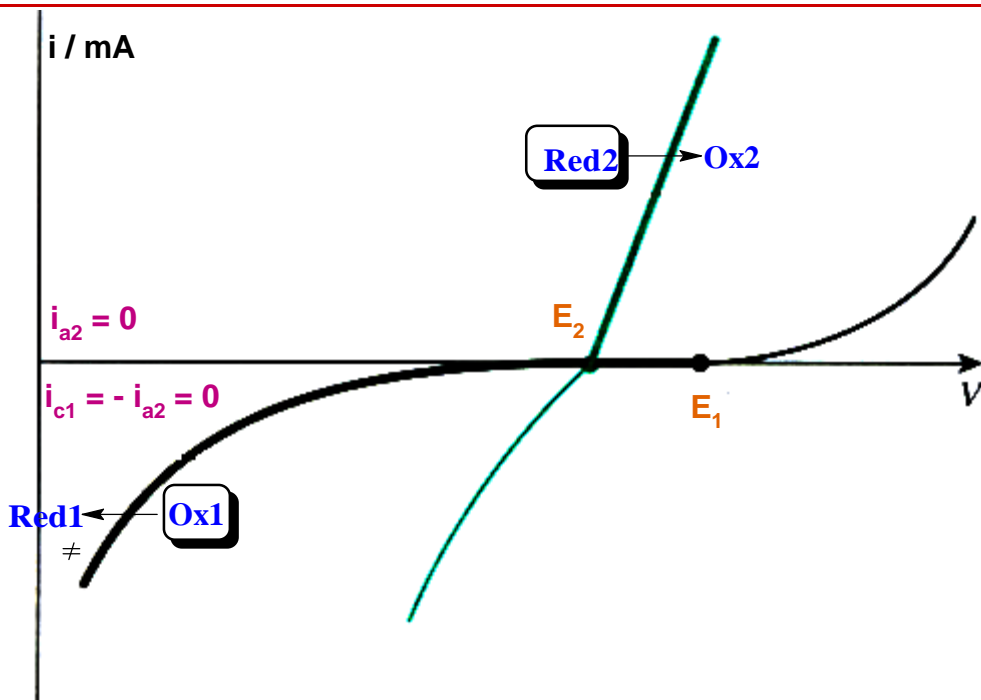
✚ LES DIFFÉRENTES CONCLUSIONS SUIVANT LES POSITIONS RESPECTIVES DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL DE DEUX COUPLES REDOX



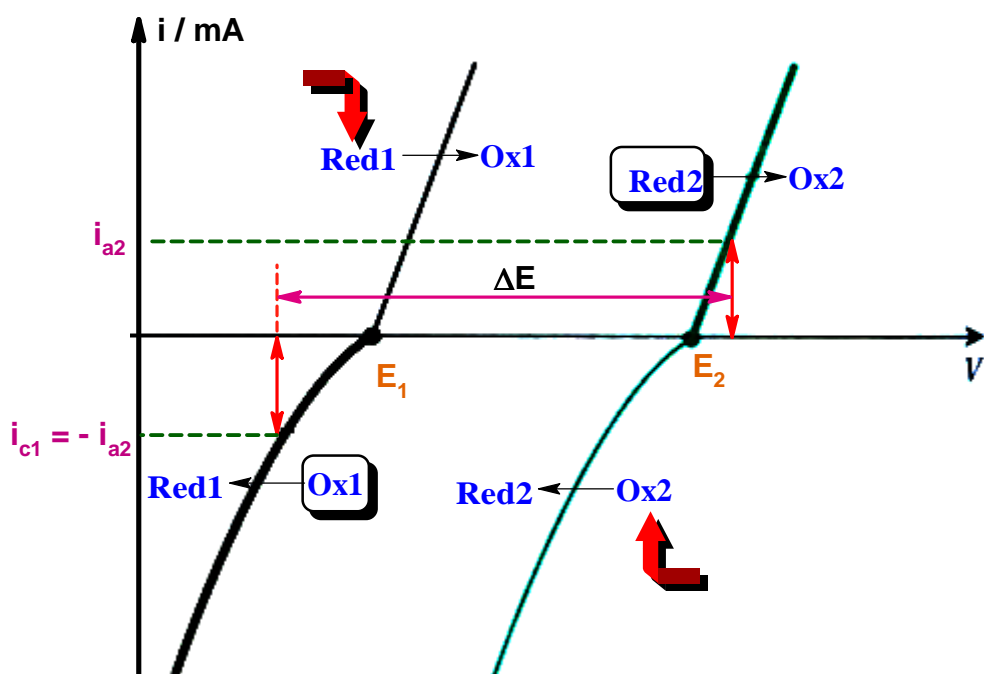
Réaction naturelle : $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$ Rapide



Réaction naturelle : toujours $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$
Mais elle est lente



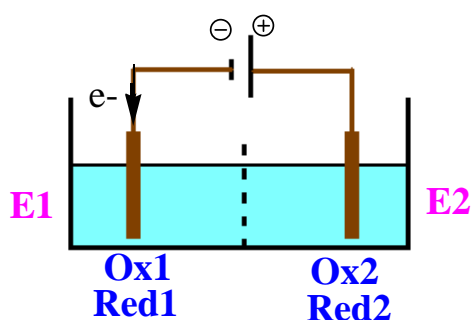
Réaction naturelle : toujours $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$
 Mais elle est infiniment lente



Réaction naturelle : ce n'est plus la même : c'est, cette fois :
 $c \text{ Ox2} + d \text{ Red1} \longrightarrow a \text{ Red2} + b \text{ Ox1}$

Si l'on veut qu'ait lieu la réaction $a \text{Red}_2 + b \text{Ox}_1 \longrightarrow c \text{Ox}_2 + d \text{Red}_1$, il faut effectuer une électrolyse, par exemple avec en appliquant une différence de potentiel ΔE , qui correspond au courant i_{a2} .

III Etude de l'électrolyse



Soit deux électrodes reliées à un générateur de courant électrique. Les électrons circulent donc du pôle négatif vers le pôle positif. Il y a autant d'électrons fournis à une électrode que d'électrons consommés à l'autre.

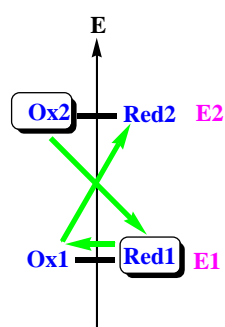
Il y a :

- **oxydation** à l'**anode** (pôle +) : $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + n e^-$
- **réduction** à la **cathode** (pôle -) : $\text{Ox}_1 + n e^- \rightarrow \text{Red}_1$

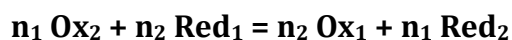
avec la même quantité d'électrons échangés sur chacune des électrodes.

1. Condition d'électrolyse

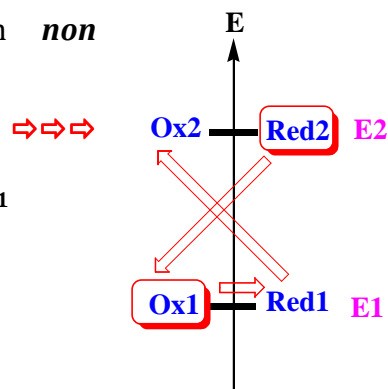
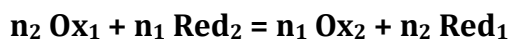
Envisageons la situation suivante où deux couples d'oxydo-réduction sont en présence :



La réaction *naturelle* est la réaction :



On veut effectuer la réaction **non naturelle** :



A température et pression constantes, le critère d'évolution traduisant le second principe est :

$$dG_{T,P} \leq \delta W' \quad [1]$$

$\delta W'$ représentant le travail autre que celui des forces de pression, reçu par le système.

Or $dG_{T,P} = -A.d\xi = \Delta_r G.d\xi$

Avec $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i = n_1 \mu_{\text{Ox}_2} + n_2 \mu_{\text{Red}_1} - n_2 \mu_{\text{Ox}_1} - n_1 \mu_{\text{Red}_2}$

$$\Delta_r G = n_2 [\mu_{\text{Red}_1} - \mu_{\text{Ox}_1}] - n_1 [\mu_{\text{Red}_2} - \mu_{\text{Ox}_2}]$$

$$\Delta_r G = n_2 [-n_1 \cdot F \cdot E_1] - n_1 [-n_2 \cdot F \cdot E_2]$$

$$\Delta_r G = n_2 \cdot n_1 \cdot F \cdot (E_2 - E_1) \quad [2]$$

D'autre part, $dG \leq U_{AC}.dq \quad [3]$

avec $dq = n_1.n_2.F.d\xi$

et parce que $\delta W' = U_{AC}.dq > 0$ donc est bien reçu par le système.

Ainsi de [1], [2] et [3], alors :

$$n_2 \cdot n_1 \cdot F \cdot (E_2 - E_1) \cdot d\xi \leq U_{AC} \cdot dq \Rightarrow n_2 \cdot n_1 \cdot F \cdot (E_2 - E_1) \cdot d\xi \leq U_{AC} \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot d\xi$$

Il vient : $U_{AC} \geq E_2 - E_1$

Soit : $V_A - V_C \geq E_2 - E_1$

Précisons bien nos notations :

E_1 : potentiel rédox du couple 1 donné par la relation de Nernst

E_2 : potentiel rédox du couple 2 donné par la relation de Nernst

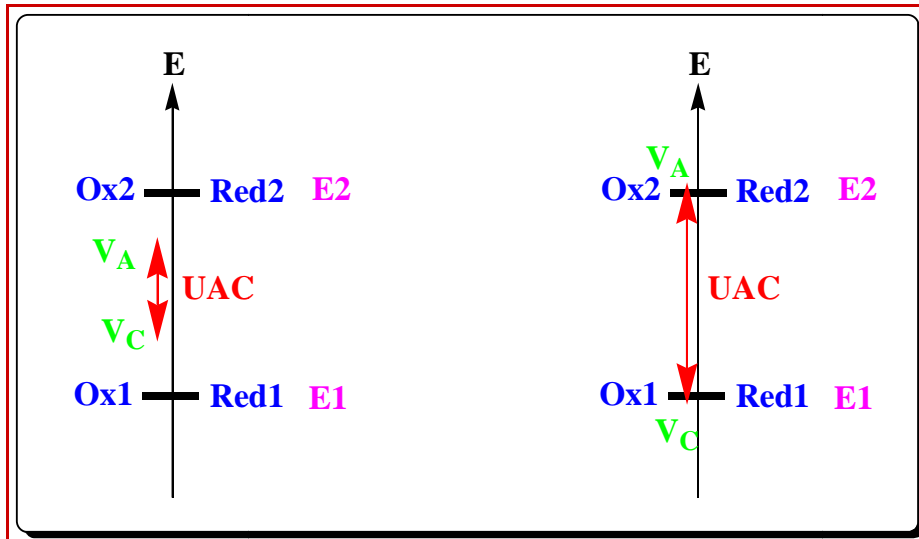
V_A : potentiel imposé à l'anode (Ox_2/Red_2) par le générateur

V_C : potentiel imposé à la cathode (Ox_1/Red_1) par le générateur

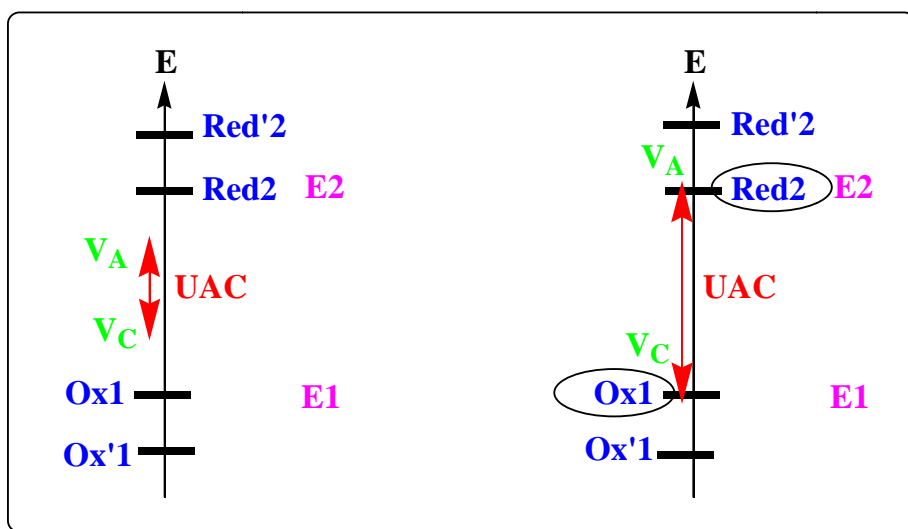
A partir d'une valeur à la limite nulle, augmentons la tension appliquée aux bornes du générateur électrique :

■ Dès que le potentiel de l'anode V_A devient supérieur à E_2 , il y a OXYDATION de Red_2

■ Dès que le potentiel de la cathode V_C devient inférieur à E_1 , il y a REDUCTION de Ox_1



Qu'advient-il si l'on est en présence de plusieurs couples rédox, autrement dit lorsqu'il y a plusieurs oxydants susceptibles d'être réduits et plusieurs réducteurs susceptibles d'être oxydés ?



2. Quelles espèces sont électrolysées ?

Sur des bases uniquement thermodynamiques :

✚ La réduction que l'on observe en premier est celle de l'oxydant du couple qui a le plus grand potentiel d'électrode et

✚ L'oxydation que l'on observe en premier est celle du réducteur du couple qui a le plus petit potentiel d'électrode.

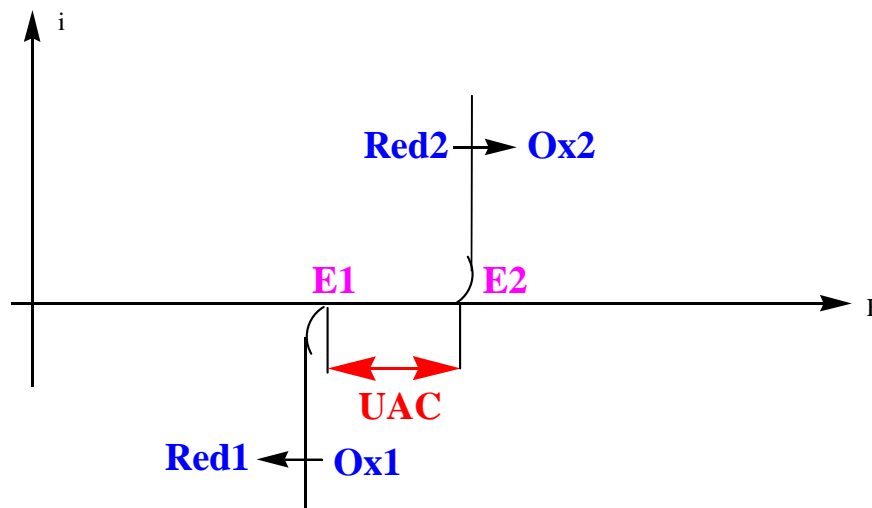
Donc pour qu'il y ait électrolyse, il faut (mais il ne suffit pas !) que :

$$V_A - V_C = U_{AC} > E_{\text{équilibre (Red le plus fort)}} - E_{\text{équilibre (Ox le plus fort)}}$$

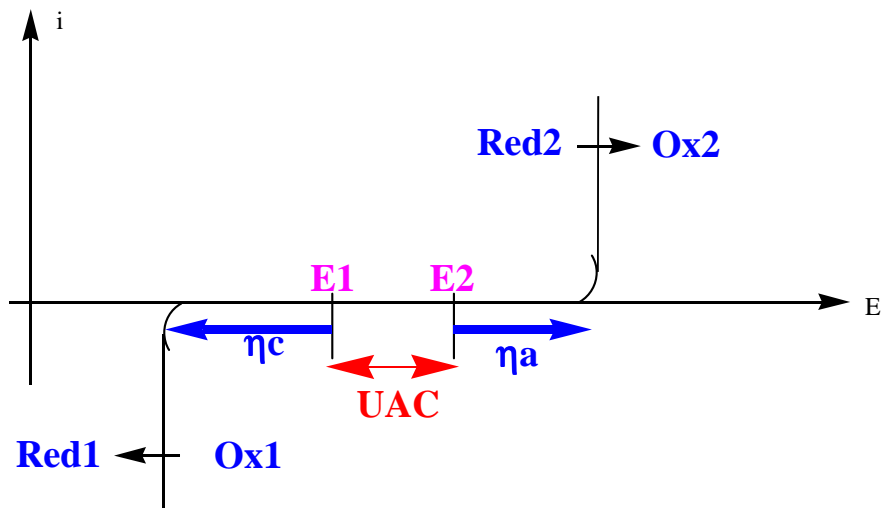
Cela ne suffit pas en effet car nos prévisions ne sont que thermodynamiques jusqu'à présent. Or, il y a également un facteur cinétique, lequel se traduit par l'existence de surtensions (nulles pour un système rapide, ou grande pour un système lent).

■ PRISE EN COMPTE DES SURTENSIONS : PRISE EN COMPTE DE L'ASPECT CINÉTIQUE POUR L'ÉLECTROLYSE.

Le système est rapide



Le système est lent :



Dans ce cas, la ddp minimale à appliquer n'est plus $U_{AC} = E_2 - E_1$ mais :

$$U_{AC} = (E_2 - E_1) + (\eta_a - \eta_c)$$

Mais cela s'avère encore insuffisant parce qu'il faut prendre en compte la chute ohmique dans la solution, de résistance R, et qu'il faut donc compenser.

Enfin : pour effectuer l'électrolyse, il faut appliquer une ddp minimale U_{AC} telle que :

$$U_{AC} = (E_2 - E_1) + (\eta_a - \eta_c) + R.I$$

Thermo cinétique chute ohmique

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la ddp U_{AC} appliquée entre les électrodes soit supérieure ou égale à une tension de seuil évaluée avec les trois contributions précédentes pour qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes.

On retiendra aussi que :

Même dans une solution aqueuse ne contenant qu'un seul type de cation et un seul type d'anion, plusieurs réactions électrochimiques sont envisageables sur chaque électrode :

- **A l'anode**, trois réactions d'oxydation peuvent avoir lieu : oxydation des anions contenus dans la solution, oxydation des molécules d'eau et oxydation du matériau constituant l'électrode. Ainsi toute espèce susceptible d'être oxydée peut réagir à l'anode.
- **A la cathode**, deux réactions de réduction peuvent se dérouler : réduction des cations contenus dans la solution, réduction des molécules d'eau. Ainsi toute espèce susceptible d'être réduite peut réagir à la cathode.

On ne peut prévoir la réduction la plus « facile » qu'en prenant en compte l'aspect thermodynamique ET l'aspect cinétique.

On ne peut prévoir l'oxydation la plus « facile » qu'en prenant en compte l'aspect thermodynamique ET l'aspect cinétique.

IV Conclusion

L'étude des courbes intensité-potentiel est indispensable pour la compréhension de procédés industriels faisant appel à l'électrolyse : métallurgie du zinc, préparation de métaux purs par hydrométallurgie,...

Dans la suite, nous utiliserons et appliquerons les résultats de ce chapitre à la préparation de métaux, du dichlore, de la soude par exemple, mais aussi à l'étude des phénomènes de corrosion par voie humide, ou encore à l'étude des piles accumulateurs.