

CINETIQUE DE L'OXYDOREDUCTION :

COURBES $i = f(E)$.

1. Mise en évidence : électrolyse de l'eau :

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

- A l'anode, on aura oxydation de H_2O en O_2 selon avec $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$.

$E_a =$

On est dans le domaine de prédominance de O_2 si :

- A la cathode, on aura réduction de H_2O en H_2 selon avec $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$.

$E_c =$

On est dans le domaine de prédominance de H_2 si :

L'électrolyse devrait donc se produire ici pour $E_a - E_c \geq E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V}$.

Or expérimentalement on constate que l'électrolyse débute pour $U \geq \quad \text{V}$ environ.

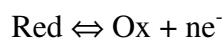
Le « retard » est dû à l'aspect cinétique des réactions aux électrodes ; la vitesse v dépend de U .

2. La réaction électrochimique :

On considère la réaction électrochimique d'oxydation $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\text{e}^-$ à la surface d'une électrode.

2.1. Vitesse d'une réaction électrochimique :

Définition : La réaction d'échange électronique se produisant à la surface d'une électrode est appelée **réaction électrochimique**.



Si l'avancement de cette réaction électrochimique est ξ , la vitesse est définie par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

La charge échangée pendant dt est $dq = n F \cdot d\xi$.

Par convention : l'intensité algébrique du courant est comptée positivement dans le sens électrode → solution, c'est-à-dire si l'électrode fonctionne en anode (oxydation).

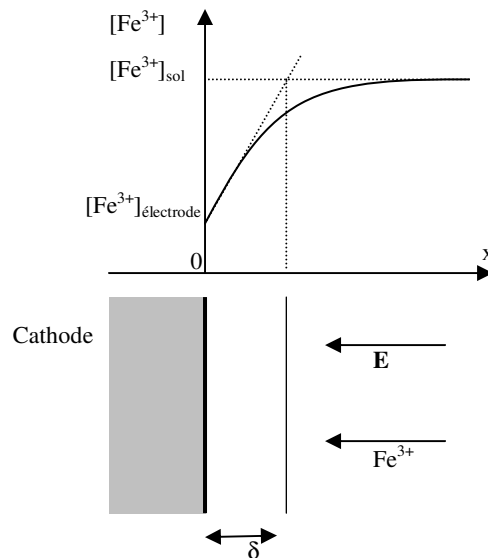
On a donc pour une oxydation $i > 0$ avec $d\xi > 0$; on a alors : $i_{\text{ox}} = \frac{dq}{dt} = nFv_{\text{ox}}$ et $i_{\text{red}} = -nFv_{\text{red}}$.

Les espèces réagissant sont réparties en solution ; le processus comporte donc plusieurs étapes qui auront chacune une influence sur la cinétique.

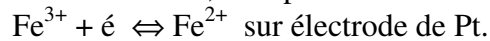
2.2. Transport de matière :

Ce transport peut se faire :

- par migration : les ions sont les porteurs de charge en solution ; ils migrent sous l'effet du champ électrique présent entre les deux électrodes ;
- par convection : un mouvement global du solvant (par agitation) entraîne les ions ;
- par diffusion : au voisinage des électrodes (couche d'épaisseur $\delta = 1$ à $100 \mu\text{m}$) les gradients de concentration sont toujours élevés, les ions diffusent alors en suivant la loi de Fick , exemple : réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} .



Exemple : électrolyse d'une solution d'ions Fe^{3+} , il se produit à la cathode :



Les ions Fe^{3+} migrent dans la solution vers la cathode (les anions migrent de la cathode vers l'anode).
Les ions Fe^{3+} réagissant sur la cathode, le gradient de concentration est pour ces ions dirigé de la cathode vers la solution, ainsi le vecteur densité de courant de diffusion est dirigé vers la cathode.

2.3. Transfert de charge :

C'est l'étape au cours de laquelle se produit l'échange d'électron(s) au contact de l'électrode ; la cinétique de cette étape dépend :

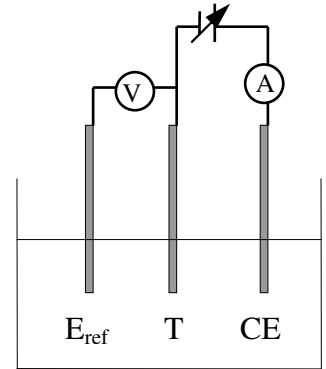
- de la nature de l'électrode ;
- de son état de surface ;
- de l'aire de sa surface.

3. Tracé des courbes intensité-potentiel $i = f(E)$.

3.1. Montage à trois électrodes :

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

- T est l'électrode étudiée ; on l'appelle **électrode de travail** ;
- CE est la **contre-électrode** : constituée d'un métal inerte (platine en général), on ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y produisent ;
- $E_{\text{réf}}$ est une **électrode de référence**, par exemple au calomel saturé de potentiel constant et connu ; 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 mesure, en faisant varier la tension délivrée par le générateur, les valeurs de l'intensité i et de la tension $E - E_{\text{réf}}$; on trace ensuite $i = f(E)$ ou plutôt $j = f(E)$ car la densité de courant ne dépend pas de la surface de l'électrode.

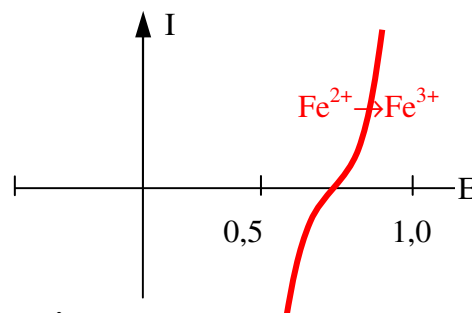
3.2. Cas où l'échange électronique est l'étape cinétiquement déterminante :

On distingue principalement deux cas :

3.2.1. Système rapide :

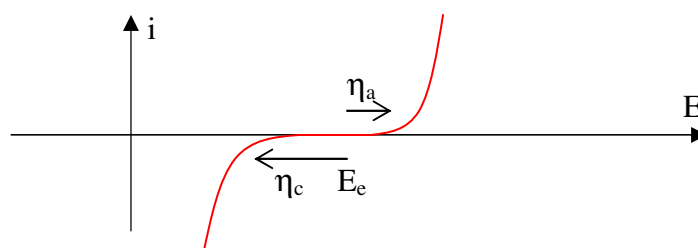
L'intensité croît rapidement avec E , exemple : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ en concentration C_0 sur Pt en milieu sulfurique (figure a), couples M^{n+}/M en général ; ces systèmes sont utilisés pour les électrodes de référence.

On lit pour $I = 0$ la valeur du potentiel de Nernst.



3.2.2. Système lent : surtensions ;

L'intensité est nulle pour une valeur de E mal définie, car di/dE est nulle sur une grande plage de E , exemple : H^+ / H_2 sur la plupart des métaux.



Soit E_e la valeur du potentiel pour $i = 0$ et E sa valeur pour i non nul donné.

Définition : la différence $\eta = E - E_{equ}$ est appelée **surtension**.

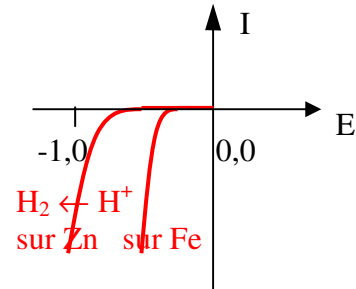
Si l'électrode fonctionne en anode, η_A est la surtension **anodique**. Elle est positive.

Si l'électrode fonctionne en cathode, η_C est la surtension **cathodique**. Elle est négative.

Les surtensions dépendent :

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

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. Intervention du processus de diffusion :

Lorsque i croît, le processus limitant la cinétique est toujours la diffusion ; i atteint une valeur limite appelée **courant de diffusion limite**. On observe un **palier de diffusion**.

Ce courant est piloté par la loi de Fick :

$$\vec{j}_n = -D \vec{\text{grad}} C$$

où j_n est le nombre de moles d'ions traversant une surface unité perpendiculaire à l'électrode par unité de temps et C est la densité volumique molaire des ions diffusant.

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

La densité de courant cathodique sur l'électrode est : $j_c = -n.F.j_n$ où n est le nombre d'électrons échangés sur l'électrode (ici $n = 1$).

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

Or pour un processus limité par la diffusion $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{électrode}} \approx 0$.

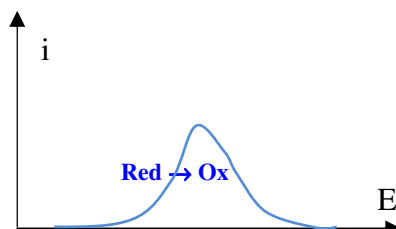
Le courant limite est proportionnel à la concentration en réactif et au nombre d'électrons échangés.

Ce phénomène est général ; on ne le rencontre toutefois pas lorsque le réactif est le solvant, sa concentration étant très grande, ou quand il constitue l'électrode.

3.4. Passivation :

Définition : un métal est dit passivé lorsqu'il se recouvre d'une couche d'oxyde adhérente et isolante, exemple : Al est passivé par l'alumine Al_2O_3 , l'acier inoxydable, alliage de fer, carbone, chrome et nickel.

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



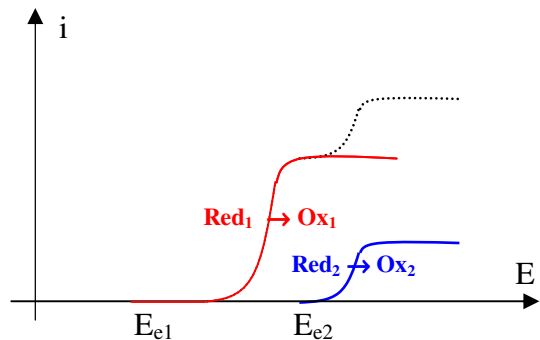
Remarque : l'oxydation peut reprendre à un potentiel plus élevé.

3.5. Cas de plusieurs corps électrolyrables :

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

On étudie la courbe anodique ci-contre.

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) ; on peut alors observer plusieurs vagues.

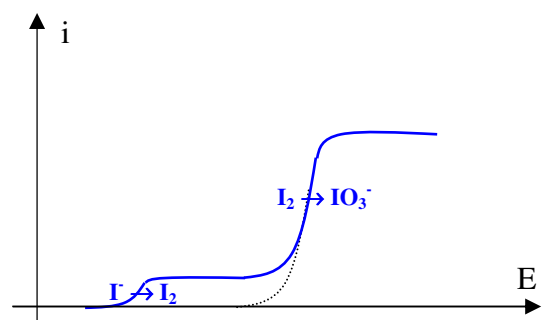


Exemple : oxydation des ions iodure en diiode et iodate en milieu acide.

Les demi-équations d'oxydation sont :

Les courbes anodiques correspondantes sont données ci-contre.

Le courant limite de diffusion est dans les deux cas proportionnel à $[I^-]$ et au nombre d'échangés ; le second palier est donc 5 fois plus haut que le premier.



3.6. Cas particulier de l'eau : domaine d'électroactivité du solvant :

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

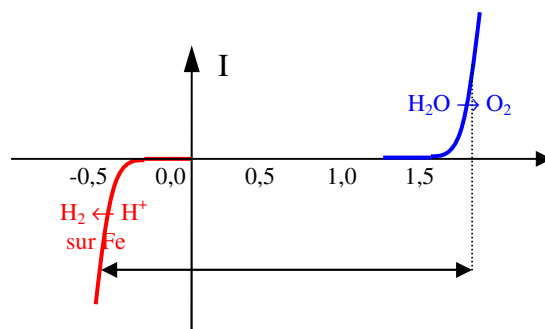
- anode : l'eau est oxydée en O_2 ;
- cathode : l'eau est réduite en H_2 ;

Les surtensions dépendent beaucoup de la nature 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 .

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

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



Les ions dont les courbes $i=f(E)$ sont comprises dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroactifs dans l'eau.

Les ions dont les courbes $i=f(E)$ 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.

4. Utilisation des courbes intensité-potentiel :

La réaction spontanée d'un oxydant Ox_1 sur un réducteur Red_2 n'est thermodynamiquement possible que si $E_{e1} > E_{e2}$.

Cette réaction n'est cinétiquement possible que si $I \neq 0$.

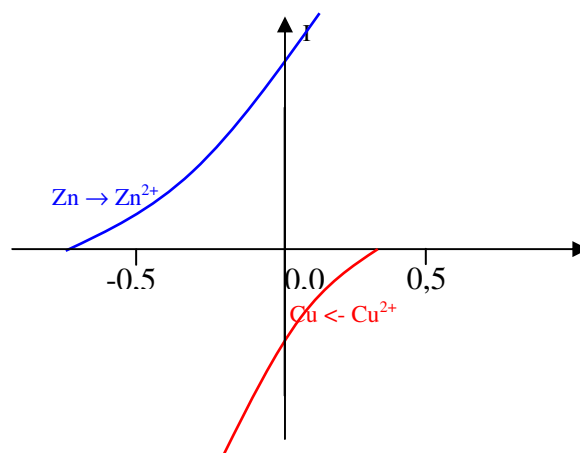
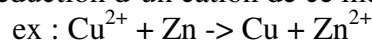
4.1. Echange « direct » :

Les deux réactifs sont en contact ; on a donc ici un potentiel unique $E_1 = E_2$ appelé **potentiel mixte**.

On doit également avoir $I_{anodique} = -I_{cathodique}$; on détermine ainsi I sur le graphique .

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

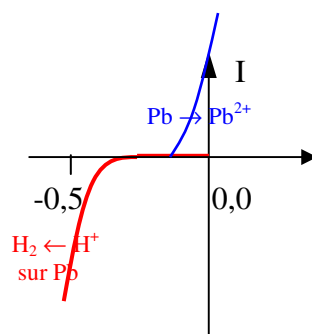


Exemple 2 : action de l'acide chlorhydrique sur le plomb.

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

La thermodynamique prévoit l'attaque de H^+ sur le plomb ; or la réaction n'est pas observée.

La surtension cathodique de l'hydrogène sur Pb vaut environ $-0,5 \text{ V}$.



4.2. Echange indirect : pile .

Pour une intensité I , on mesure une fém égale à :

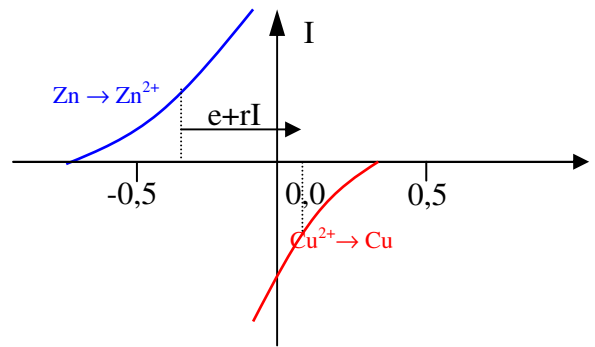
$$\begin{aligned} e &= V^+_{\text{électrode}} - V^-_{\text{électrode}} \\ &= (V^+_{\text{électrode}} - V^+_{\text{solution}}) - (V^-_{\text{électrode}} - V^-_{\text{solution}}) + (V^+_{\text{solution}} - V^-_{\text{solution}}) \\ &= (E^+_{\text{équilibre}} + \eta_c) - (E^-_{\text{équilibre}} + \eta_a) - rI \end{aligned}$$

$$e = E_{c\acute{e}qu} + \eta_c - (E_{a\acute{e}qu} + \eta_a) - rI$$

Le terme rI traduit la chute de potentiel ohmique de la pile.

L'intensité est déterminée par le dipole branché aux bornes de la pile.

Exemple : pile Daniell .



4.3. Electrolyse :

L'**électrolyse** est une réaction d'oxydo-réduction provoquée par le courant électrique.

L'**électrolyte** est le composé (fondu ou dissous dans un solvant) conduisant le courant électrique.

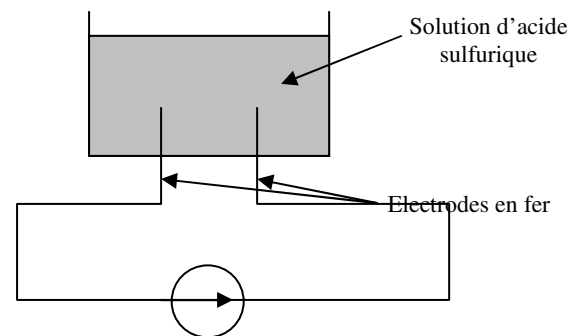
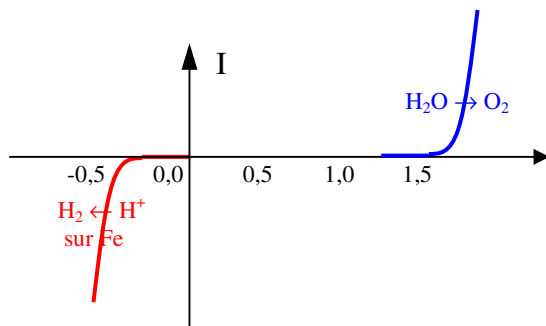
L'**électrolyseur** est un système de deux électrodes plongeant dans l'électrolyte et reliées à un générateur imposant le sens du courant.

Exemple : électrolyse de l'eau :

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

Les seules espèces électroactives sont donc H_2O et H^+ .

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



A l'anode :

A la cathode :

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la tension appliquée U soit supérieure à une tension de seuil :

$$U_{\min} = (E_{a\acute{e}qu} + \eta_{A\min}) - (E_{c\acute{e}qu} + \eta_{C\min})$$

$$\text{Ici } U_{\min} \approx (1,23 + 0,6) - (0 - 0,4) = 2,2 V$$

Tant que $U < U_{\min}$, $I = 0$.

Lorsque $U > U_{\min}$, $I \neq 0$;

$$U = (E_{a\acute{e}qu} + \eta_A) - (E_{c\acute{e}qu} - \eta_C) + rI, \text{ r étant la résistance interne de la cellule.}$$

On a toujours : $I_{\text{anodique}} = - I_{\text{cathodique}}$.

Loi de Faraday : la charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mises en jeu aux électrodes.

5 .Application à l'électrolyse du zinc :

On a vu (diagrammes E-pH) qu'après cémentation, on a une solution de sulfate de zinc en milieu sulfurique (pH \approx 5).

$[Zn^{2+}] \approx 2$ à 3 mol.L^{-1} .

La première acidité de H_2SO_4 est forte, et $pK_a(HSO_4^-, SO_4^{2-}) = 2,0$.

Les espèces présentes en solution sont :

5.1.Prévision de réactions aux électrodes :

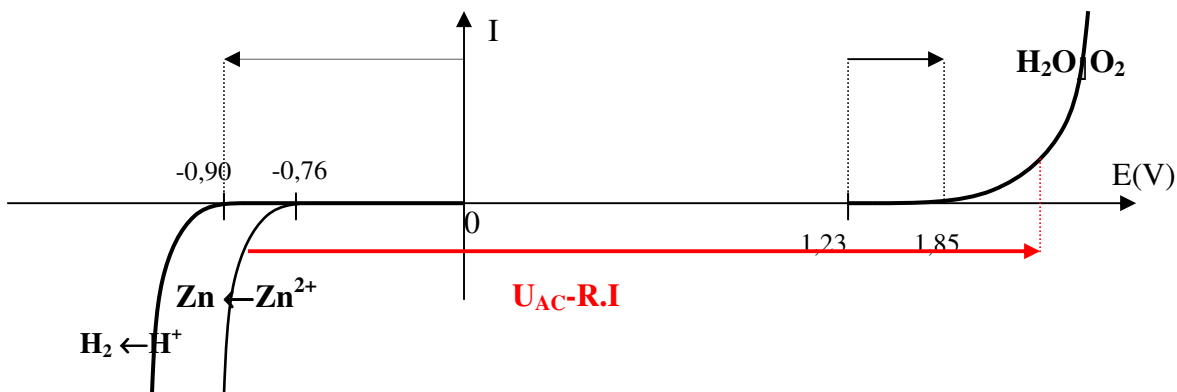
Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

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

A l'anode, on peut donc observer les réactions :

A la cathode, on peut observer :

Les courbes intensité potentiel sur cathode de zinc sont données ci-dessous pour pH = 0 et $[Zn^{2+}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.



5.2. Réalisation industrielle :

L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment revêtues de polychlorure de vinyle, vers 30 à 40°C.

L'**anode** est - pour des raisons économiques - **en plomb argentifère (1% Ag)**.

$\eta_A(O_2) = 0,62 \text{ V}$ sur Pb.

Pour avoir $\eta_C(H_2) < -0,76 \text{ V}$, on choisit une **cathode en aluminium**.

Remarque : la cathode se recouvre de zinc, sur lequel on a à peu près la même surtension.

On doit avoir $U_{AC}-RI$ inférieur à 2,75 V pour éviter le dégagement de H_2 .

Les électrodes sont planes, distantes de 20 mm.

La tension U_{AC} est comprise entre 3,2 et 3,7 V, la densité de courant entre 400 et 700 $A.m^{-2}$.

Une cellule d'électrolyse contient de jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m^2 .

La production par cellule est de l'ordre de 3 tonnes/jour.

Le bilan de l'électrolyse s'écrit : $Zn^{2+} + H_2O \Leftrightarrow O_2 + 2H^+ + Zn$.

Le dépôt de zinc est enlevé par pelage (stripping).

On obtient un taux de pureté de 99,99 %.