

Électrochimie

Ce thème est à relier aux processus d'oxydo-réduction étudié en classe de Sup. Les deux aspects principaux de l'électrochimie sont l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique. De nombreux dispositifs de conversion et de stockage de l'énergie utilisent des processus d'oxydo-réduction comme les piles, les accumulateurs ou batteries. . . pour ne citer que celles qui sont les plus courantes. L'électrolyse de l'eau peut devenir une réaction de très grande importance dans les années qui viennent pour assurer l'approvisionnement en dihydrogène $H_{2\text{gaz}}$ des piles à combustibles qui devraient équiper notre électronique portable quotidienne (téléphones, tablettes, ordinateurs. . .) ou nos moyens de locomotion comme les voitures électriques.

1 Aspect thermodynamique

1.1 Rappel

Nous avons vu dans un chapitre précédent que la variation d'enthalpie libre d'un système lors d'une évolution monobare, monotherme était inférieure ou égale au travail fourni au système, travail autre que celui des forces de pression. En effet, nous avons établi pour une transformation finie comme pour une transformation infinitésimale que :

$$\Delta G = -T_{ext} \Delta S_{cr} + W_{autres} \quad \text{ou bien} \quad dG = -T_{ext} \delta S_{cr} + \delta W_{autres}$$

Dans le cas d'un travail d'origine électrique, on considère un système possédant deux bornes lui permettant d'être connecté avec l'extérieur. Lorsque l'extérieur impose entre ces deux bornes une tension E_{ext} et que cela a pour conséquence la circulation d'une charge dq en convention récepteur¹ (voir la figure 1), le travail électrique élémentaire transféré de l'extérieur vers le système est :

$$\delta W_{elec} = E_{ext} dq$$

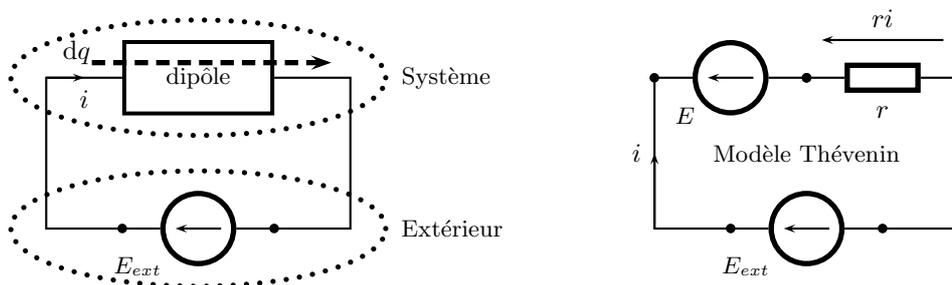


FIGURE 1 – Travail électrique et convention récepteur

Sur le schéma de la figure 1, la charge est notée dq , il faut la considérer comme positive lorsque son déplacement est dans le sens de l'orientation du courant, si elle était négative - ce qui est fréquemment le cas puisque, souvent, les porteurs de charge sont des électrons - cela signifie que cette charge se déplacerait en sens contraire de l'orientation choisie pour le courant i comme cela a été convenu en électricité. Si on adopte le modèle THÉVENIN pour le système de tension à vide E et de résistance interne r , on peut écrire par la loi des mailles la relation suivante en tenant compte bien sûr des conventions habituelles² de l'électricité :

$$E_{ext} = E + ri$$

On constate donc bien que la variation d'enthalpie libre du système est inférieure ou égale au travail électrique fourni au système puisque le terme de création d'entropie est positif ($\delta S_{cr} \geq 0$) :

$$dG = -T_{ext} \delta S_{cr} + E_{ext} dq$$

Si l'on envisage une transformation réversible, il est alors indispensable qu'à tout instant la température du système T soit égale à la température extérieure T_{ext} , que la pression du système p soit égale à la pression

1. Ceci est une conséquence de la convention d'algèbrisation des transferts énergétiques qui compte positivement l'énergie reçue par le système.

2. Dans le cas présenté ici, on fera attention au fait que le modèle de THÉVENIN n'est pas présenté en convention générateur comme c'est très souvent le cas mais en convention récepteur.

extérieure p_{ext} et que la tension E qui existe aux bornes du dipôle soit la même que celle qui est imposée par l'extérieur E_{ext} . On a donc à la fois :

$$T = T_{ext}, \quad p = p_{ext}, \quad E = E_{ext} \quad \text{et} \quad \delta S_{cr} = 0$$

Pour une transformation réversible³, nous pouvons en conclure que l'on a :

$$dG = E dq \quad \text{si réversible}$$

1.2 Loi de Nernst

1.2.1 Énoncé

En Sup, la loi de NERNST a été présentée et utilisée. Nous allons montrer sur un exemple le bien fondé de la forme mathématique qu'elle possède. Cette loi exprime le potentiel rédox - ou encore potentiel d'oxydoréduction - correspondant à un couple Ox/Red donné en fonction des activités des espèces présentes dans la demi-équation électronique du couple. Nous allons prendre un exemple pour montrer le lien qui existe entre la loi de NERNST et la variation d'enthalpie libre dG que nous avons évaluée dans le paragraphe précédent. On considère le couple rédox des ions du fer en solution aqueuse $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel rédox standard $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ à 25°C . À ce couple est associé la demi-équation électronique et la loi de NERNST suivante :

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad \text{avec} \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

avec R la constante molaire des gaz parfaits, n_1 le nombre d'électrons transférés dans la demi-équation électronique, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ le faraday⁴, $a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c^\circ}$ et $a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}$ où $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration de référence. Cette loi de NERNST est souvent exprimée à l'aide de la fonction logarithme à base 10. À $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, on obtient $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln = \frac{RT \ln 10}{n\mathcal{F}} \log \simeq \frac{0,06}{n_1} \log$. La loi de NERNST de ce couple rédox s'écrit alors :

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

1.2.2 Enthalpie libre standard d'une réaction rédox

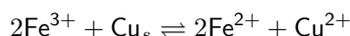
Nous considérons maintenant un second couple rédox, ce qui va permettre d'envisager une réaction rédox entre les oxydants et les réducteurs de ces deux couples. Le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$ possède un potentiel standard $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$. Sa demi-équation électronique et la loi de NERNST associée est :

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_s \quad \text{avec} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}_s}}$$

En tenant compte du fait que $n_2 = 2$ et $a_{\text{Cu}_s} = 1$, cette loi prend aussi la forme simplifiée suivante :

$$E_2 = 0,34 + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}$$

On envisage maintenant la réaction rédox dans le sens de l'action des ions Fe^{3+} sur le cuivre Cu_s . Pour écrire cette réaction, il faut équilibrer le transfert électronique entre les deux réactions et donc envisager une réaction faisant intervenir $n_1 n_2$ électrons dans chaque demi-équation électronique. Ici, la situation est simple puisque $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$, on a $n_{\text{bilan}} = n_1 n_2 = 2$. L'équation évidente est donc :



En séparant sur le plan chimique mais évidemment pas sur le plan électrique les couples rédox, on constitue une pile dont la tension à vide sera :

$$E = E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{RT}{n_1 \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \frac{RT}{n_2 \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}_s}}$$

3. Nous avons écrit par la loi des mailles la relation $E_{ext} = E + ri$, la condition de réversibilité $E_{ext} = E$ impose $i = 0$. On retrouve en Électrochimie comme dans les autres situations la réversibilité comme une situation limite où, finalement, il ne circule pas de charges puisqu'il y a la même tension pour le système et pour l'extérieur.

4. Le faraday correspond à la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons. On a $\mathcal{F} \simeq 96\,500 \text{ C}$.

Cette expression peut évoluer en posant $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ la tension à vide standard de la pile. En utilisant le produit $n_1 n_2$ dans le facteur multiplicatif des logarithmes, on fait apparaître le quotient réaction Q , quotient de réaction écrit pour le sens direct envisagé ci-dessus dans l'équation-bilan. La factorisation par n_1 dans une loi de NERNST et par n_2 dans l'autre équation pour faire apparaître le préfacteur $n_1 n_2$ permet d'obtenir les puissances adéquates pour arriver à l'expression de Q . On a donc :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_{\text{bilan}} \mathcal{F}} \ln Q \quad \text{avec} \quad Q = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Cu}_s}}$$

Nous savons que l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre est $dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$ où $d\xi$ est l'avancement élémentaire de la réaction. Comme nous travaillons a priori en situation isotherme et isobare, on en déduit que $dG = \Delta_r G d\xi$. En regroupant les deux expressions déterminées pour la différentielle de l'enthalpie libre, on peut écrire que :

$$dG = E dq = \Delta_r G d\xi$$

Comme on peut le voir dans l'expression précédente, on peut donc relier l'enthalpie libre de réaction et la tension à vide de la pile. En précisant l'expression de la charge dq qui a circulé, on peut être encore plus précis. En effet un avancement $d\xi$ en mol du processus réactionnel va correspondre à un nombre de moles d'électrons $n_{\text{bilan}} d\xi$. Un électron porte la charge $-e$, une mole d'électron la charge $-e \mathcal{N}_A = -\mathcal{F}$, on a donc :

$$dq = -n_{\text{bilan}} e \mathcal{N}_A d\xi = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} d\xi$$

À partir de cette expression, on peut constater que l'enthalpie libre est reliée à la tension à vide par la relation :

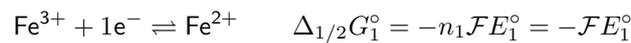
$$\Delta_r G = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} E = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} E^\circ + RT \ln Q$$

Nous avons établi dans un chapitre précédent que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$, on peut donc en déduire une relation très importante entre les grandeurs thermodynamiques tabulées qui permettent d'effectuer le calcul de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ et la tension à vide de la pile. On a :

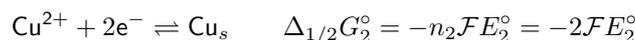
$$\Delta_r G^\circ = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} E^\circ$$

1.2.3 Enthalpie libre standard d'une demi-équation rédox

Le processus de transfert d'électrons qui correspond à la demi-équation électronique écrite entre deux entités d'un même couple rédox ne correspond pas à un processus réactionnel, on peut dire de façon un peu triviale qu'il s'agit d'une demi-équation rédox même si le terme *demi* n'est pas très heureux car il ne correspond pas souvent à une stoechiométrie réelle du fait de la nécessité de travailler avec un transfert global nul d'électrons et donc avec la présence du facteur $n_{\text{bilan}} = n_1 n_2$ dans l'équilibrage de la réaction rédox. En principe, une demi-équation ne peut pas faire l'objet de la définition d'une grandeur de réaction classique comme pour l'enthalpie libre qu'elle soit standard ou non. Toutefois, pour des raisons pratiques, on attache à un couple rédox et donc à une demi-équation de transfert électronique, une pseudo enthalpie libre standard. On procède de la manière suivante. Considérons pour commencer le couple rédox $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard E_1° . On définit alors l'enthalpie⁵ libre standard selon :



Pour le couple des ions cuivriques et du cuivre métallique, on aura donc :



On retrouve facilement le bilan réactionnel en effectuant la combinaison linéaire $n_2 \times (1) - n_1 \times (2)$ qui traduit la prise en compte de n_2 fois la première demi-équation électronique moins n_1 fois la seconde demi-équation électronique. L'enthalpie standard du processus rédox est donc :

$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}_s \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \quad \Delta_r G^\circ = n_2 \Delta_{1/2} G_1^\circ - n_1 \Delta_{1/2} G_2^\circ = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1^\circ - E_2^\circ) = -n_1 n_2 \mathcal{F} E^\circ$$

5. Plutôt la pseudo enthalpie libre standard...

1.2.4 Calcul d'une constante d'équilibre

Nous continuons à étudier le processus rédox précédent. On sait que la condition d'équilibre est $dG = \Delta_r G d\xi = 0$, c'est-à-dire $\Delta_r G = 0$. Or, nous savons que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$. Au moment de l'équilibre, le quotient de réaction s'identifie à la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. On retrouve, comme cela a été établi précédemment la loi d'action des masses ou loi de GULDBERG et WAAGE :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T) = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F}(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

On peut encore écrire cette relation en isolant la constante d'équilibre :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{n_{\text{bilan}} \mathcal{F}}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

Il est très courant de passer comme cela a été fait avant au logarithme à base 10 en multipliant chaque membre de l'équation par $\ln 10$. On obtient alors, toujours pour une température de 25°C :

$$\log K^\circ(T) = \frac{n_{\text{bilan}} \mathcal{F}}{RT \ln 10} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{n_{\text{bilan}}}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

Dans le cas de l'exemple étudié $n_{\text{bilan}} = n_1 n_2 = 2$ et $E_1^\circ - E_2^\circ = 0,43\text{ V}$, on trouve donc $\log K^\circ(T) = 14,3$. La constante d'équilibre est $K^\circ(298\text{ K}) = 2 \times 10^{14}$. On constate que la constante d'équilibre est très grande devant 1 : $K^\circ(298\text{ K}) \gg 1$. Cela signifie qu'une fois l'équilibre atteint, l'avancement sera très proche de sa valeur maximale. L'équilibre est très déplacé du côté des produits. Sur le plan strictement thermodynamique, on prévoit donc une grande réactivité des ions ferriques Fe^{3+} sur le cuivre métallique Cu_s .

En conclusion, on pourra grâce à la loi $\Delta_r G^\circ = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F}(E_1^\circ - E_2^\circ)$ comprendre pourquoi la donnée des potentiels standard des couples rédox E_i° est très importante. En général, elle permet très vite de déterminer le sens quantitatif d'une réaction rédox qui confronte deux couples. La relation d'ordre entre les potentiels standard - et l'échelle des potentiels standard qui va avec - est donc importante pour la prévision thermodynamique de la réactivité. Toutefois, il faut rester mesuré car les conditions de composition du système influence le potentiel d'oxydo-réduction. Il ne faudra pas oublier non plus que la Thermodynamique n'est pas la seule à opérer pour comprendre les observations expérimentales. Nous traiterons des questions de Cinétique un peu plus loin.

1.3 Diagrammes $E - pH$

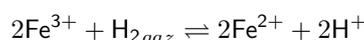
Les diagrammes $E - pH$ permettent de prévoir de façon un peu plus précise la réactivité des oxydants et des réducteurs. En effet, on place dans le plan $E - pH$ les droites représentant le potentiel des espèces d'un même élément. La comparaison de la position relative des droites permet de prévoir avec un peu plus d'assurance la réactivité qu'en se contentant de comparer les potentiels rédox standard. L'évolution est dictée par la condition $dG = \Delta_r G d\xi < 0$ et comme $\Delta_r G = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F}(E_1 - E_2)$. La réaction va se dérouler dans le sens direct de réaction de l'oxydant du couple (1) sur le réducteur du couple (2) lorsque $E_1 > E_2$. Prenons un exemple avec les couples $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ et $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{gaz}}$. Les lois de NERNST de ces deux couples sont :

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{et} \quad E_2 = 0,00 + 0,03 \log \frac{c^\circ p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 p^\circ}$$

Le tracé des diagrammes $E - pH$ impose des conventions pour que l'on puisse faire aisément des comparaisons. Parmi celles-ci, nous utiliserons une pression égale à la pression de référence pour l'ensemble des espèces à l'état gaz ($p_{\text{H}_2} = p^\circ$) et une concentration identique pour toutes les espèces en solution de l'élément fer ($[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$). Dans le domaine⁶ d'existence exclusive des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , on peut donc écrire que :

$$E_1 = 0,77\text{ V} \quad \text{et} \quad E_2 = 0,00 - 0,06pH$$

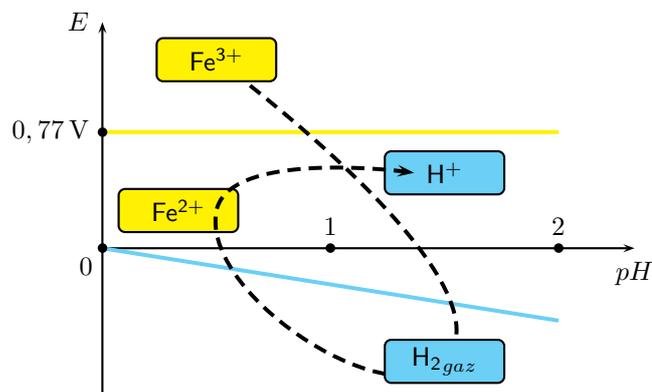
Il a été montré en classe de Sup que l'oxydant d'un couple trouvait son domaine d'existence au-dessus de la droite donnant le potentiel E_i , le réducteur, lui, se situant en-dessous. On constate sur le diagramme de la figure 2 que le potentiel E_1 du couple des ions du fer est toujours supérieur à E_2 , potentiel du couple⁷ de l'eau mettant en jeu l'élément hydrogène. La réactivité quantitative attendue est donc la réduction des ions fer III Fe^{3+} par le dihydrogène $\text{H}_{2\text{gaz}}$ selon l'équation-bilan :



Les diagrammes $E - pH$ ont été étudiés en Sup de façon plus complète, en particulier le diagramme du fer. Celui-ci est repris dans un document annexe.

6. Domaine relativement limité en fonction du pH à cause de la formation des hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$. Ce domaine va de $pH = 0$ à $pH \simeq 2$ pour une concentration classique de tracé comme $c_{\text{tracé}} = 0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

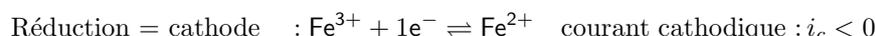
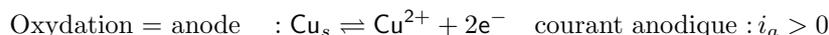
7. Le second couple de l'eau est $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$. Il concerne l'élément oxygène.

FIGURE 2 – Partie d'un diagramme $E - pH$ et réactivité

2 Aspect cinétique

2.1 Générateurs et récepteurs

L'objet de cette étude est celle des deux catégories de systèmes que l'on peut rencontrer. Un système est générateur s'il est capable de faire circuler un courant dans un circuit sans qu'il soit nécessaire de lui apporter de l'énergie : l'énergie nécessaire est présente dans le système lui-même, il va en puiser pour faire circuler un courant. Au contraire, il circulera un courant dans un récepteur si une source extérieure de tension l'impose. Les accumulateurs peuvent fonctionner en générateur ou en récepteur lorsqu'on les recharge. Lors de ses deux phases, on assiste à un renversement du sens du transfert électronique entre les deux formes oxydée et réduite du couple rédox caractéristique du système. Le couple rédox constitue une électrode⁸. Par convention pour faciliter les études de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction, on attribue un nom et un signe à l'intensité du courant de la façon suivante en considérant toujours les choses du point de vue de l'extérieur :

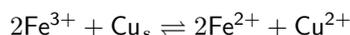


Lorsque dans un circuit constitué par un système rédox et l'extérieur, il circule un courant cela signifie obligatoirement que pour l'un des couples rédox il se produit une oxydation alors que pour l'autre c'est une réduction. Le courant étant nécessairement le même dans l'ensemble de l'association système-extérieur, on a donc obligatoirement une même valeur absolue pour le courant anodique et le courant cathodique :

$$i_a = -i_c$$

2.2 Intensité et vitesse

L'intensité qui circule dans un système rédox est une mesure de la cinétique du processus d'oxydoréduction. En effet, pour un bilan réactionnel comme celui que nous avons envisagé dans la partie précédente :



on peut définir la vitesse de la réaction en fonction de l'avancement (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt}$$

Nous avons écrit dans la partie précédente que $dq = -n_{\text{bilan}}e\mathcal{N}_A d\xi = -n_{\text{bilan}}\mathcal{F}d\xi$. La relation existant entre la vitesse de réaction $v > 0$ et les intensités anodiques et cathodiques est donc :

$$i_a = -i_c = \left| \frac{dq}{dt} \right| = n_{\text{bilan}}\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = n_{\text{bilan}}\mathcal{F}v$$

Comme nous pouvons le constater, l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse de la réaction. Étudier l'intensité revient donc à étudier la cinétique de la réaction. Cette étude de l'intensité n'est malheureusement pas spécifique d'un couple rédox. En effet, l'électrode conductrice qui est indispensable pour établir un

8. Lorsque les deux espèces sont solubles dans l'eau, on utilise un solide inerte, souvent le platine, pour former l'électrode qui sera en contact avec l'extérieur. Dans d'autres cas, le contact s'effectue directement avec un des constituants du couple rédox lorsqu'il est solide. C'est ce qu'il se passe avec le cuivre solide.

lien avec l'extérieur va jouer un rôle non négligeable car les transferts d'électrons vont s'effectuer sur sa surface. La vitesse du processus va donc être fortement dépendante de la valeur et de l'état de cette surface. On peut trouver des études de cinétique d'oxydo-réduction qui présente comme sujet d'étude l'intensité du courant i et d'autre la densité volumique de courant j formé par le rapport de l'intensité sur la surface de l'électrode. La densité de courant est une grandeur intensive qui ne dépend pas de la taille de l'électrode alors que l'intensité est une grandeur extensive qui va en dépendre. On pourrait donc penser que la densité de courant est plus intéressante que l'intensité. Ce n'est pas tout à fait le cas car on va pouvoir profiter de la propriété $i_a = -i_c$ dans les études graphiques que nous effectuerons alors que $j_a \neq -j_c$:

$$i_a = -i_c \quad \text{et} \quad j_a = \frac{i_a}{S_a} \neq -j_c = -\frac{i_c}{S_c}$$

2.3 Obtention expérimentale des courbes intensité-potentiel

2.3.1 Montage

Le couple rédox est étudié en dehors de l'équilibre. Le potentiel E_2 du couple ne correspond pas au potentiel donné par la loi de NERNST qui est établi dans une situation d'équilibre. Considérons toujours le couple formé par les ions cuivre +II et le cuivre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$. Afin d'obtenir la courbe intensité-potentiel $i = f(E_2)$, on utilise le montage de la figure 3.

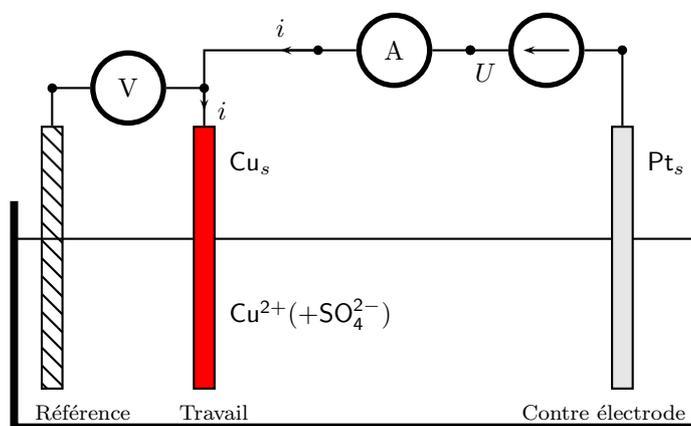


FIGURE 3 – Montage expérimental

En utilisant une électrode de cuivre métallique Cu_s plongeant dans une solution contenant des ions Cu^{2+} , on étudie le couple rédox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$. Grâce à un générateur de tension fournissant la tension à vide U , on va imposer le passage dans le circuit d'un courant d'intensité i que l'on va mesurer grâce à l'ampèremètre. Pour cela, il est indispensable d'utiliser une électrode afin de fermer de circuit, cette électrode est appelée contre électrode. On utilise une électrode qui ne va pas réagir avec les ions présents dans la solution. Il s'agit très souvent d'une électrode possédant un revêtement en platine. Pour mesurer le potentiel rédox E_2 du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$, on utilise un voltmètre et une électrode de référence de potentiel fixe et bien déterminé E_{ref} . La valeur du potentiel d'électrode sera obtenue sachant que $U_v = E_2 - E_{ref}$. En faisant varier la tension U délivrée par le générateur, on modifie le sens du courant qui circule dans le circuit. Cela va nous amener à définir une convention pour le signe de l'intensité.

2.3.2 Conventions

Dans la situation où l'intensité est $i = 0$, il y a équilibre. Le potentiel d'électrode E_{2eq} est donnée par la loi de NERNST. Pour le couple choisi en exemple, on a :

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_s \quad E_{2eq} = E_{2,\text{NERNST}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

avec $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$. Dans le cas où l'intensité sera non nulle alors le potentiel d'électrode sera différent du potentiel de NERNST :

$$i \neq 0 \quad E_2 \neq E_{2eq} = E_{2,\text{NERNST}}$$

On rencontre deux situations différentes au niveau de l'électrode de travail : une oxydation du cuivre en ions cuivre ou bien une réduction des ions cuivre en cuivre métallique.

Courant anodique

Au niveau de l'électrode, des atomes de cuivre de cette dernière perdent 2 électrons. Il se forme des ions cuivre Cu^{2+} qui se solubilisent dans la solution aqueuse. Les électrons sont mis en mouvement dans le circuit électrique comprenant l'ampèremètre, cela constitue le *courant anodique*. En effet, l'électrode qui est le siège d'une oxydation s'appelle l'anode. On convient de représenter positivement le courant anodique $i_a > 0$ dans les courbes intensité-potentiel. Voir la figure 4.

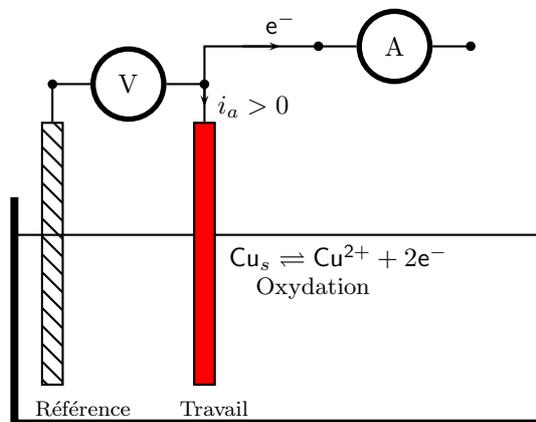


FIGURE 4 – Oxydation - Courant anodique

Courant cathodique

La situation est inversée par rapport à la précédente. Les ions Cu^{2+} de la solution viennent au niveau de la surface de cette dernière se réduire en récupérant deux électrons. Il se forme du cuivre métallique qui peut adhérer à la surface de l'électrode. Le sens du courant est inversé et le sens de déplacement des électrons aussi. L'électrode sur laquelle se produit une réduction est toujours appelée la cathode. On convient de représenter négativement le courant cathodique $i_c < 0$ dans les courbes intensité-potentiel. Voir le schéma de la figure 5.

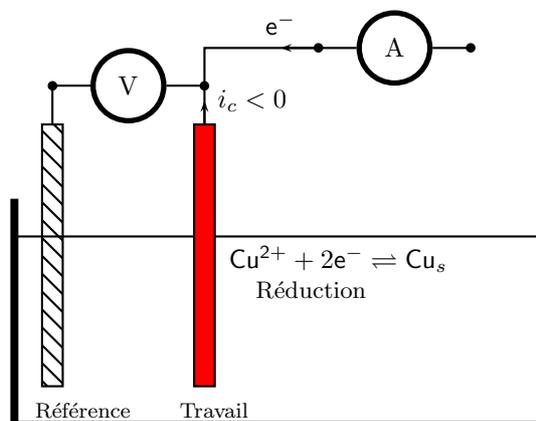


FIGURE 5 – Réduction - Courant cathodique

2.4 Loi de Tafel

La loi théorique permettant de relier l'intensité i au potentiel d'électrode est connue sous le nom de loi de TAFEL. L'étude du modèle théorique correspondant est hors-programme. En effet, le sujet est très difficile. La prise en compte de l'ensemble des facteurs intervenant rend difficile l'étude théorique.

La loi théorique de TAFEL relie le potentiel de l'électrode en situation hors d'équilibre E à l'intensité du courant $i = i_a$ selon une loi de forme exponentielle. Par exemple, toujours sur le processus d'oxydation ($E > E_{eq}$), la forme de la loi sera : $i_a = i_0^a (\exp \frac{E - E_{eq}}{V_0^a} - 1)$. Le courant cathodique de réduction évolue d'une façon similaire pour des potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre ou encore potentiel de NERNST.

On aura une loi de la forme : $i_c = i_0^c(1 - \exp - \frac{E - E_{eq}}{V_0^c})$. À la figure 6, on trouve des exemples de courbes intensité-potentiel.

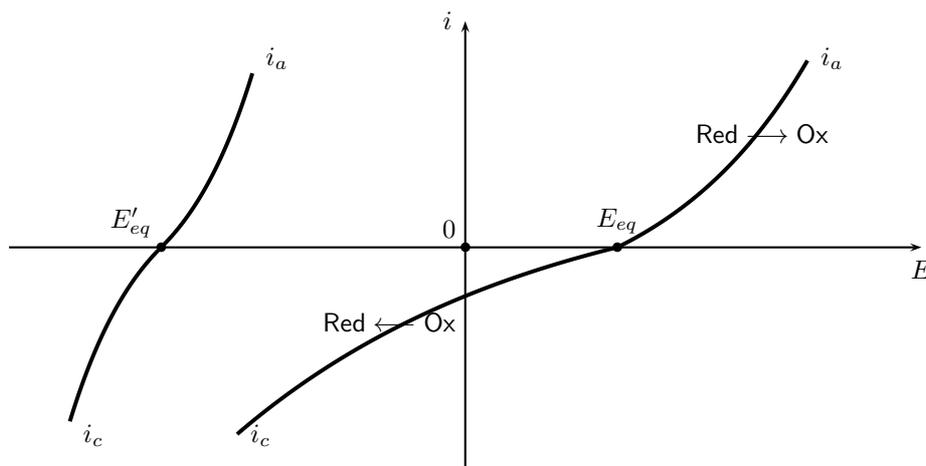


FIGURE 6 – Forme classique du courant d'électrode

En pratique, la loi donnant l'intensité i en fonction du potentiel d'électrode E dépend des phénomènes suivants :

- migration des ions : le courant qui passe dans le circuit électrique nécessite que les ions présents en solution aqueuse soient en mouvement.
- diffusion : les réactions au niveau des électrodes modifient localement les concentrations des ions de la solution. Ces hétérogénéités de concentration (ou gradients de concentration) provoquent un mouvement des ions dans le sens des concentrations décroissantes. Ce mouvement suit une loi de même forme que celle de la diffusion thermique où ce sont les gradients de température qui sont les moteurs. Ici, la densité de courant de transfert des particules obéit à la loi de FICK : $\vec{j}_p = -D \text{grad} c$ où D est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- convection : le déplacement des ions est la conséquence des mouvements de fluide qui peuvent naître naturellement ou artificiellement (agitateur) dans la solution.
- nature de l'électrode : sa nature chimique et son état de surface ont des grands rôles. C'est à ce niveau qu'interviennent les transferts d'électrons entre le circuit électrique et les ions de la solution aqueuse.

2.5 Palier de diffusion

Le phénomène de diffusion va être responsable de la limitation de la croissance de l'intensité qui ne peut pas raisonnablement diverger. Le palier lié à la diffusion sera envisagé avec le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans le sens de l'oxydation : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. Dans ce cas de figure, l'électrode de travail est constituée d'une électrode de platine. L'intensité i va marquer un palier qui sera ou non atteint en fonction des conditions expérimentales et en fonction du rôle que le solvant, à savoir l'eau, pourra jouer. Car l'eau pourra aussi s'oxyder selon $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_{2\text{gaz}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ à l'anode ou encore se réduire à la cathode selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{gaz}}$. On peut voir, à la figure 7, un exemple de courbe donnant le courant anodique où le phénomène de diffusion est mis en évidence ainsi que le rôle du solvant. Lorsque l'oxydation du solvant entre en jeu, le nombre de moles de solvant disponible au niveau de la surface des électrodes étant nettement plus élevé que le nombre de moles de soluté, on retrouve une phase de croissance de l'intensité. Il ne faudra pas pour autant oublier qu'on est passé de l'oxydation $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ à celle du solvant $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_{2\text{gaz}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Dans ce cas, la limitation de l'intensité est liée à la diffusion des ions Fe^{2+} vers l'électrode de platine à la surface de laquelle s'effectue le transfert des électrons. L'intensité anodique de diffusion sera proportionnelle à la concentration en ions fer +II : $i_{a,diff} = k [\text{Fe}^{2+}]$.

2.6 Système rapide et système lent

Un système (ou couple) rédox sera dit rapide quand l'intensité du courant anodique ou du courant cathodique augmentera très vite lorsque $E \neq E_{eq}$. Cette situation correspond à des transformations relativement simples dans la structure de l'oxydant en réducteur ou du réducteur en l'oxydant ce qui facilite le transfert des électrons. Dans le cas contraire, la transformation d'une forme en l'autre est beaucoup plus complexe. Cela se traduit par une cinétique très lente du transfert des électrons, l'intensité sera très faible, voire nulle. On

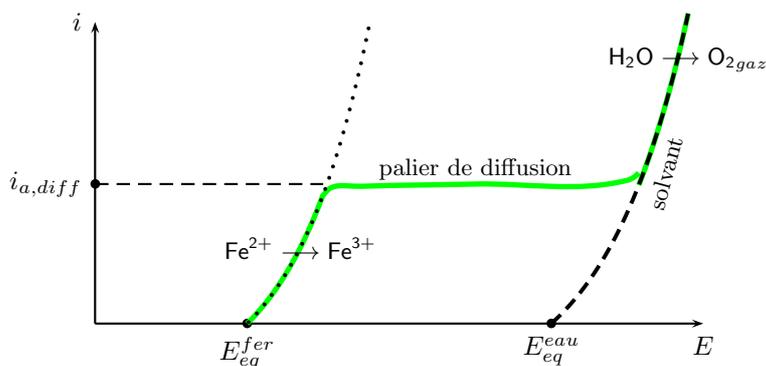


FIGURE 7 – Influence de la diffusion et du solvant

observera un palier d'intensité nulle. Il faudra que le potentiel d'électrode E soit notablement différent de E_{eq} pour que l'intensité devienne significative. L'écart entre E et E_{eq} sera qualifié de *surpotentiel*. Le graphique de la figure 8 illustre les deux situations.

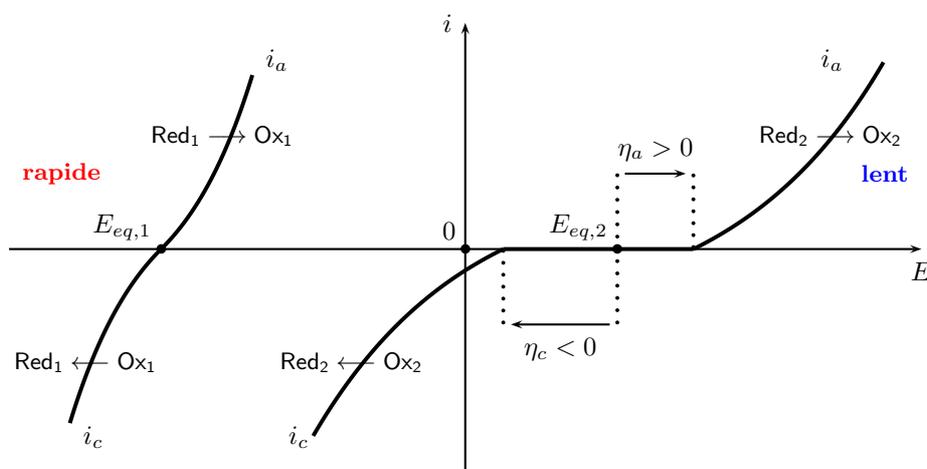


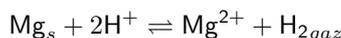
FIGURE 8 – Couple rapide - Couple lent

La rapidité d'un couple n'est pas seulement liée aux transformations qui se produisent entre la forme réduite et la forme oxydée, elle est aussi fortement dépendant de la nature de l'électrode conductrice utilisée pour récupérer le transfert d'électrons. Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine est un couple rapide, le couple Ag^+/Ag_s où l'électrode est l'argent métallique aussi. Le couple de $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ est un couple lent, il est caractérisé par les deux surpotentiels anodique et cathodique. Pour un même couple, l'électrode peut avoir beaucoup d'influence. Le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$ est un couple rapide sur le platine dans le sens de la réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{gaz}}$ mais c'est un couple très lent sur le zinc utilisé comme électrode : le surpotentiel est de $\eta_c = -0,75 \text{ V}$. Cette valeur est importante quand on sait que l'intervalle classique des potentiels d'équilibre est $[-2 \text{ V}, +2 \text{ V}]$.

3 Utilisation des courbes intensité - potentiel

3.1 Réactivité rédox

L'étude des potentiels d'équilibre et même très souvent des potentiels standard des couples rédox permet de prévoir une réaction chimique d'oxydoréduction. Cette prévision est observée dans le cas où la cinétique de la réaction est rapide. Mais dans d'autres cas, la prévision semble mise en défaut. En fait, la réaction rédox n'est pas observée car la cinétique très lente bloque en quelque sorte l'avancement. Prenons un exemple en plongeant du magnésium solide Mg_s dans une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$). Les couples rédox mis en jeu sont $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_s$ de potentiel rédox $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$ et $E_2^\circ = -2,37 \text{ V}$. La réaction que prévoit la Thermodynamique est donc :



Le potentiel de l'électrode pour l'hydrogène est de la forme $E = 0,00 - 0,06\text{pH}$. Un acide possède, en général, une concentration assez élevée et si l'on utilise une solution de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on aura $\text{pH} = 1$ et

donc un potentiel d'équilibre $E_{eq,1} = -0,06 \text{ V}$. Pour le couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_s$, il est difficile de déterminer le potentiel d'équilibre car le couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_s$ a pour loi de NERNST $E_{eq,2} = E_2^\circ + 0,03 \log [\text{Mg}^{2+}]$ avec $E_2^\circ = -2,37 \text{ V}$. Or, il n'est pas possible de déterminer le potentiel d'électrode tant que $[\text{Mg}^{2+}]$ ne sera pas définie. En pratique, il y a toujours un peu d'oxydation qui fait que la concentration en ions Mg^{2+} n'est pas nulle. On peut raisonner avec un potentiel d'équilibre $E_{eq,2} \simeq -2,5 \text{ V}$. Compte tenu de ces valeurs de potentiels, l'allure des courbes intensité-potentiel est de la forme donnée sur la figure 9.

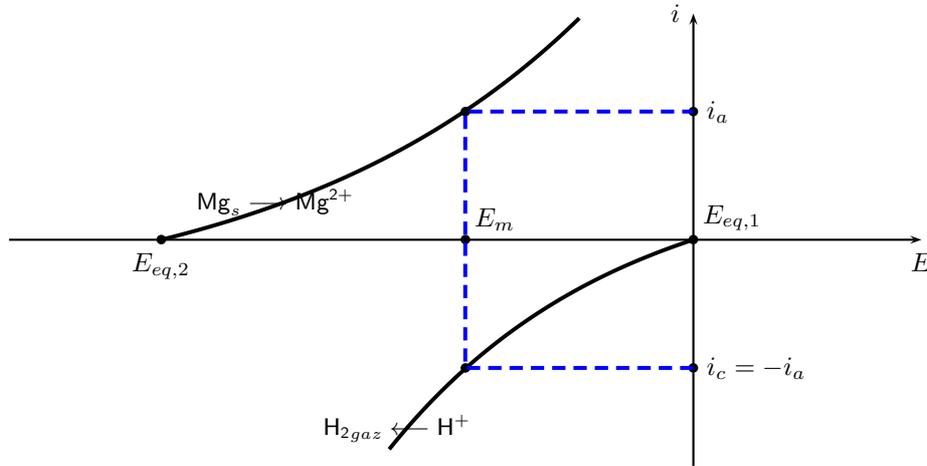
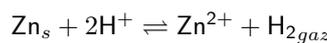


FIGURE 9 – Réactivité rédox

Lorsqu'on plonge du magnésium solide dans la solution d'acide chlorhydrique, il y a réaction. Le transfert électronique sur l'opération d'oxydation $\text{Mg}_s \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ contrebalance celui de l'opération de réduction $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2gaz}$. Le courant cathodique correspond au courant anodique. Du fait de la convention d'al-gébrisation, on aura donc : $i_a = -i_c$. On peut, si l'on possède les courbes intensité-potentiel prévoir que la réaction envisagée par la Thermodynamique va effectivement se dérouler parce qu'il existe un potentiel E_m appelé *potentiel mixte* du système réactionnel tel que l'on peut avoir $i_a = -i_c$. Ce potentiel mixte se détermine graphiquement comme on peut le voir sur la figure 9.

3.2 Blocage cinétique

Lorsque l'on plonge du zinc solide Zn_s dans une solution d'acide chlorhydrique, on peut être surpris par l'absence de réaction. En effet, le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s$ possède un potentiel standard $E_3^\circ = -0,76 \text{ V}$ qui est bien inférieur à celui du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2gaz}$ qui est $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$. On aurait dû observer la réaction :



L'explication s'obtient en observant les courbes intensité-potentiel correspondantes, voir la figure 10.

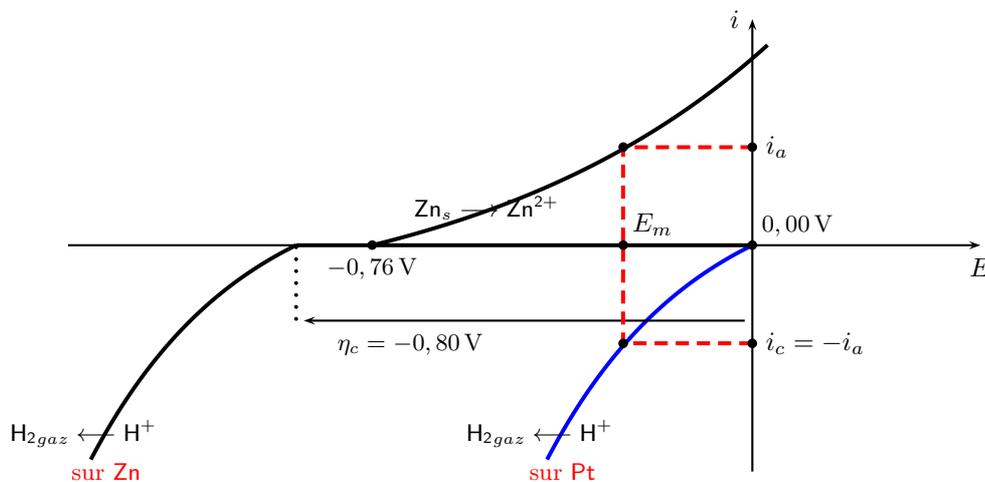


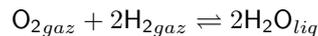
FIGURE 10 – Un exemple de blocage cinétique

On observe qu'il existe un surpotentiel $\eta_c = -0,80 \text{ V}$ important pour la réduction de H^+ lorsque le transfert électronique s'effectue sur le zinc. Ce surpotentiel traduit une cinétique très lente qui est la cause de la non-

observation de réactivité. Par contre, si l'on plonge dans l'acide en même temps que le zinc un fil de platine, on observe immédiatement qu'il y a réaction. La réaction d'oxydation par les ions H^+ ne concerne pas le platine de potentiel standard $E_4^\circ = 2,31 \text{ V}$ puisque la Thermodynamique empêche toute réactivité avec le couple H^+/H_{2gaz} . À nouveau, l'explication est obtenue sur le diagramme des courbes intensité-potentiel. C'est sur l'électrode de platine que va s'effectuer le transfert électronique et celui-ci sera cinétiquement très favorisé, le surpotentiel du couple H^+/H_{2gaz} étant quasiment nul sur le platine. Sur le graphique de la figure 10, on peut observer l'existence d'un potentiel mixte E_m pour lequel on a $i_a = -i_c$. La réaction d'oxydation du zinc métallique par les ions hydroniums de l'acide chlorhydrique s'effectue.

3.3 Tension délivrée par une pile

Nous allons prendre l'exemple de la pile à combustible pour laquelle de nombreuses recherches sont conduites actuellement afin de produire de l'énergie électrique dans des générateurs facilement transportables. Cette pile est basée sur la réaction de synthèse de l'eau :



Cette réaction correspond à l'oxydation du dihydrogène selon $2H_{2gaz} \rightleftharpoons 4H^+ + 4e^-$ à l'anode qui possède le signe \ominus et à la réduction du dioxygène selon $O_{2gaz} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{liq}$ à la cathode de signe \oplus . La tension à vide théorique maximale correspond à la différence des potentiels standard rédox entre $E_5^\circ = 1,23 \text{ V}$ et $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$. On ne pourra pas obtenir une différence de potentiel supérieure (dans les conditions standard). Le graphique des courbes intensité-potentiel est donné à la figure 11.

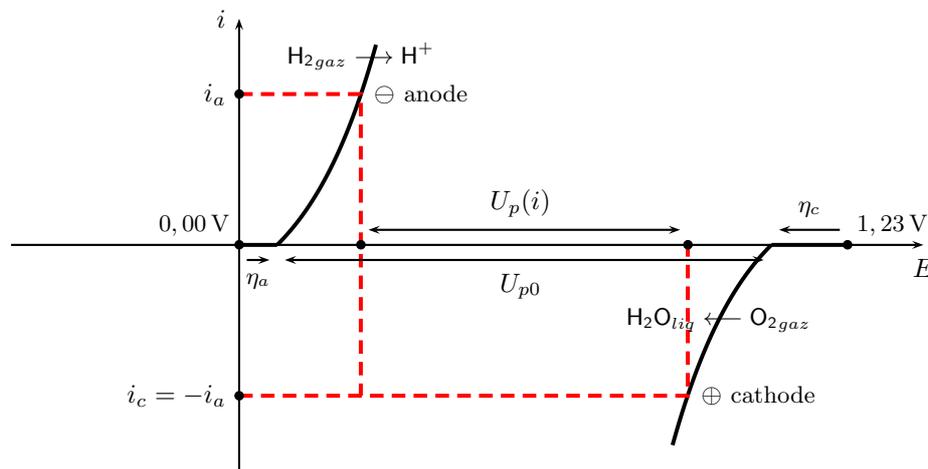


FIGURE 11 – Tension à vide d'une pile

Lorsque la pile ne débite pas sa tension à vide est obtenue sur le graphique pour $i_a = -i_c = 0$. On peut voir sur le graphique que $U_{p0} = E_5^\circ - E_1^\circ - (|\eta_c| + \eta_a)$. Par contre, pour une intensité i débitée, on aura une tension délivrée qui sera inférieure à cette valeur $U_p(i) \leq U_{p0}$ comme on peut le voir sur le graphique de la figure 11. La tension disponible est encore diminuée de la résistance interne de la pile : $U_{disp} = U_p(i) - ri$.

3.4 Tension nécessaire pour une électrolyse

Nous allons étudier l'électrolyse de l'eau, l'eau relativement pure n'est pas très conductrice. On acidifie l'eau au moyen d'un acide comme l'acide sulfurique par exemple. Si on utilisait de l'acide chlorhydrique, on pourrait, dans certaines conditions, favoriser la formation de dichlore. C'est pourquoi, en général, on utilise plutôt de l'acide sulfurique. L'électrolyse de l'eau salée par le chlorure de sodium est très importante sur le plan industriel car, elle permet justement d'obtenir le dichlore mais aussi du sodium à l'état métallique à condition d'utiliser une électrode très particulière, puisqu'elle est constituée de mercure liquide.

La Thermodynamique nous indique que le sens de réaction est celui de la synthèse de l'eau, comme on vient de le voir dans le cas de la pile à combustible. Pour réaliser la réaction inverse et produire du dihydrogène H_{2gaz} et du dioxygène O_{2gaz} , il faut apporter de l'énergie. Ici, ce sera un apport d'énergie électrique provenant du générateur qui va faire passer le courant. Ce courant va provoquer les deux réactions suivantes : $4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_{2gaz}$ qui est une réduction se produisant à la cathode de signe \ominus et $2H_2O_{liq} \rightleftharpoons O_{2gaz} + 4H^+ + 4e^-$ à l'anode de signe \oplus . La tension nécessaire pour réaliser l'électrolyse dont le bilan est : $2H_2O_{liq} \rightleftharpoons O_{2gaz} + 2H_{2gaz}$ se lit sur le graphique de la courbe intensité-potentiel de la figure 12.

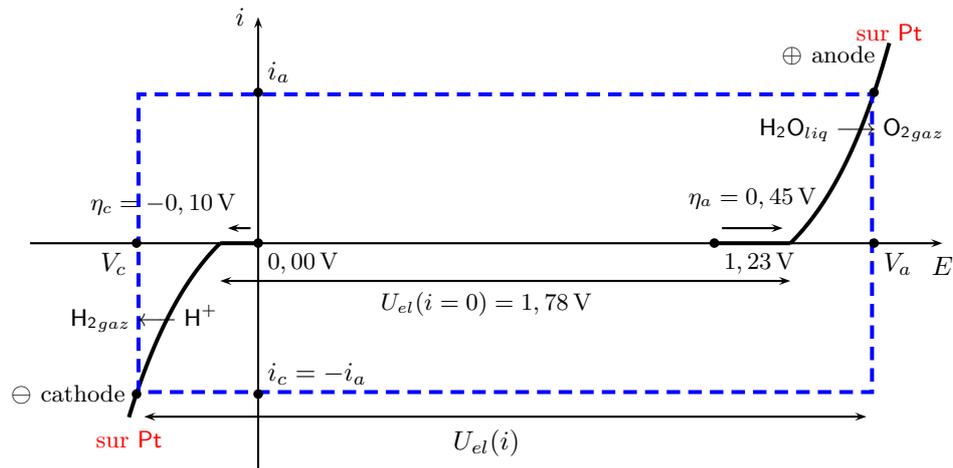


FIGURE 12 – Électrolyse de l'eau

La tension théorique minimale correspond à la différence des potentiels standard $E_5^\circ - E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$ mais si le générateur imposait cette tension, aucune production de $\text{H}_{2\text{gaz}}$ et de $\text{O}_{2\text{gaz}}$ ne serait observée. Il faut compenser les surpotentiels anodique et cathodique. De plus, le passage du courant d'intensité $i = i_a = -i_c$ modifie U_{el} et impose une chute de potentiel correspondant à ri où r est la résistance interne de la solution aqueuse dans laquelle on fait passer le courant d'intensité i . On a donc :

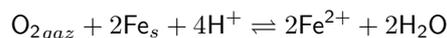
$$U_{el}(i = 0) = V_a - V_c = E_5^\circ - E_1^\circ + \eta_a + |\eta_c|$$

$$U_{el,\text{effective}} = U_{el}(i) + ri \quad \text{avec} \quad U_{el}(i) > U_{el}(i = 0)$$

Lorsque dans une électrolyse, il y a plusieurs oxydants susceptibles de se réduire à la cathode, c'est l'oxydant le plus fort qui sera réduit en général. Dans l'échelle verticale des potentiels standard, c'est donc le plus haut qui sera préférentiellement réduit. Le même raisonnement est valable pour le réducteur le plus fort, c'est-à-dire celui situé le plus bas dans l'échelle des potentiels rédox, qui va s'oxyder à l'anode. Toutes ces conclusions peuvent être remises en cause pour des raisons cinétiques, et seule la donnée des courbes intensité-potential permettra de conclure.

3.5 Corrosion

La corrosion est un phénomène d'oxydation d'un métal. Nous allons étudier la corrosion dite humide pour les conditions habituelles de température et de pression dans une atmosphère contenant une certaine quantité de vapeur d'eau qui va être à l'origine d'un dépôt d'une mince pellicule d'eau sur le métal. La corrosion dépend du taux d'humidité de l'air, de la concentration de gaz oxydants dans l'air comme principalement le dioxygène $\text{O}_{2\text{gaz}}$. La corrosion va être aussi favorisée par la présence d'ions en solution aqueuse comme les ions H^+ issus des acides ou les ions Na^+ et Cl^- fortement présents en milieu marin. Nous allons voir les conditions dans lesquelles une eau aérée de $pH = 7$, c'est-à-dire une eau en contact avec l'atmosphère, va oxyder le fer par l'action du dioxygène. Les couples rédox intervenant sont $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s$ de potentiel standard $E_6^\circ = -0,44 \text{ V}$ et $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ de potentiel standard $E_5^\circ = 1,23 \text{ V}$. Les potentiels standard prévoient la réaction bilan :



Pour le tracé des courbes d'équilibre, on applique la loi de NERNST à chaque couple : $E_{eq,6} = -0,44 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$ et $E_{eq,5} = 1,23 - 0,06pH + 0,015 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$. On peut évaluer ces potentiels avec $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ et $pH = 7$, pour le fer, il faut supposer qu'il y a déjà eu un peu d'oxydation et que $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a alors $E_{eq,6} = -0,59 \text{ V}$ et $E_{eq,5} = 0,41 \text{ V}$. Or, sur une électrode de fer, il existe un surpotentiel cathodique important pour le dioxygène : $\eta_c = -0,60 \text{ V}$. L'allure des courbes intensité-potential est donnée sur la figure 13.

En pratique, le courant de corrosion $i = i_a = -i_c$ est très faible pour l'oxydation du fer par le dioxygène. C'est le début du processus de formation de la rouille qui heureusement est très lent. Il n'en est pas moins néfaste pour beaucoup d'infrastructures. De plus, comme on vient de le voir le potentiel rédox d'équilibre du couple $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$ dépend de la pression en dioxygène. À la surface d'un métal peuvent se développer des micropiles de corrosion dites piles d'EVANS. En effet, une zone peu aérée possèdera un potentiel plus faible qu'une zone aérée. Le métal (le fer en particulier) situé dans la zone peu aérée sera oxydé car il est à un potentiel plus faible que le fer situé dans la zone aérée, ce dernier constitue la cathode où le dioxygène de l'air se réduit.

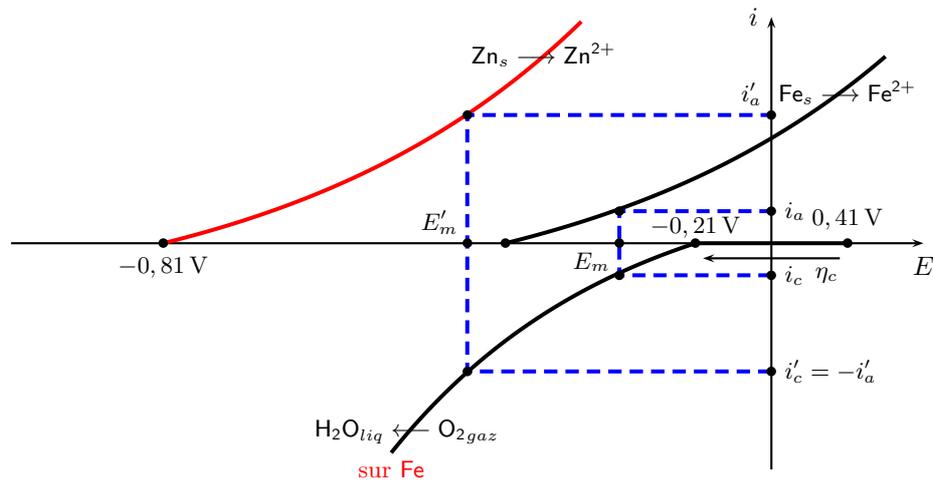


FIGURE 13 – Corrosion et protection du fer

3.6 Protection contre la corrosion

L'idée la plus simple est d'éviter le contact entre les oxydants contenus dans l'eau et le métal. On parle de protection physique, on recouvre le métal avec une couche de peinture ou d'un plastique. La difficulté de cette méthode est l'obligation d'avoir une couverture complète, car si la couche protectrice est rompue la corrosion peut alors se développer et par le phénomène de micropile d'EVANS la corrosion s'effectue sous la couche protectrice. ON peut aussi utiliser une méthode où l'on polarise un métal grâce à un générateur de telle sorte que l'on place le métal dans son domaine d'immunité ou bien dans le domaine de passivation où il se forme une couche d'oxyde imperméable, voir les diagrammes $E - pH$. On peut aussi utiliser des méthodes de protection chimique. On peut utiliser une oxydation pour former une couche d'oxyde imperméable à la surface d'un métal. Le meilleur exemple est l'aluminium Al_s qui, par oxydation en surface, forme de l'alumine Al_2O_{3s} . La formation d'alumine protège de façon très efficace l'aluminium vis à vis de la corrosion en profondeur. Enfin, pour protéger le fer (ou un autre métal), on peut utiliser un métal plus électropositif que lui. Pour le fer, c'est le zinc qui est le plus utilisé. Le zinc, du fait de son potentiel standard plus faible que le fer, va s'oxyder plus facilement. Si l'on met du zinc en contact avec du fer en milieu humide, c'est le zinc qui sera oxydé. Le fer constituera la cathode où le dioxygène sera réduit. On peut comprendre ce phénomène sur le graphique de la figure 13. Le couple Zn^{2+}/Zn_s possède un potentiel d'équilibre donné par $E_{eq,3} = -0,76 + 0,03 \log [Zn^{2+}]$. En prenant, comme pour les ions fer, une concentration $[Zn^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve $E_{eq,3} = -0,81 \text{ V}$. Le tracé de la courbe intensité-potential nous fait comprendre que le nouveau l'oxydation du zinc est favorisée aussi bien sur le plan thermodynamique que cinétique. En effet, on constate que l'intensité de corrosion $i = i'_a = -i'_c$ sera beaucoup plus grande pour le potentiel mixte E'_m , qu'elle ne l'était pour le potentiel mixte E_m avec le fer seul. Tant qu'il y aura du zinc, le fer sera protégé. Il suffit de renouveler le zinc régulièrement pour obtenir une protection efficace. Cette méthode est utilisée, en particulier, pour protéger la coque des bateaux.

3.7 Conclusion

On retiendra que les lois de la Thermodynamique nous indique les évolutions qui seront possibles et celles qui ne le seront pas. Dans le cas d'une réaction thermodynamiquement possible, il ne faudra pas oublier que sa réalisation effective ne sera constatée que si la cinétique le permet !

4 Exercices

4.1 Extraction du cuivre par électrolyse

4.1.1 Énoncé

On utilise une solution acide concentrée de sulfate de cuivre $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ pour laquelle la concentration en ions cuivre est $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $pH = 0$. Elle est contenue dans une cuve où l'anode est constituée de plomb passivé et la cathode de cuivre très pur. La cathode est destinée à recevoir le cuivre formé par le processus d'électrolyse. Sur l'électrode en plomb passivé, on observe un dégagement de dioxygène gazeux. La cuve est à la pression atmosphérique pour laquelle on prendra $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$. Les couples rédox des ions sulfate et du plomb n'interviennent pas dans le processus.

On donne les potentiels standards des couples : $E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$ pour le couple $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$ et $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$ pour le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$. La masse molaire du cuivre est $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Faire une représentation de la cuve et du générateur permettant l'électrolyse. Donner les réactions qui se produisent au niveau de chaque électrode. Quel est le bilan de la réaction ?
2. En faisant abstraction de toute considération cinétique pour ne tenir compte que des aspects thermodynamiques, déterminer la tension minimale U_{th} qui nécessaire pour réaliser l'électrolyse.
3. La réalité est différente du fait de la résistance électrique de la cuve et de son contenu ainsi que des problèmes cinétiques qui sont traduits par l'existence de surpotentiel (ou encore surtension). La chute ohmique est de $0,85 \text{ V}$ pour l'intensité i évoquée par la suite. Sachant que le surpotentiel η_c est négligeable et que la tension minimale est $U_{cin}(i) = 2,10 \text{ V}$, déterminer le surpotentiel de $\text{O}_{2\text{gaz}}$ sur l'électrode de plomb passivé $\eta_a(i)$ pour cette intensité.
4. Représenter les courbes intensité-potentiel de cette électrolyse que le surpotentiel anodique à courant nul est de $0,15 \text{ V}$.
5. Quelle intensité moyenne i doit-on mettre en œuvre sur 24 heures pour produire une tonne de cuivre en supposant les conditions de l'électrolyse maintenues ? Quel est le coût de cette production en prenant comme référence $0,20 \text{ €}$ le kWh ? En 2023, le cours de la tonne de cuivre a fluctué autour de 8000 € la tonne. Commenter.

4.1.2 Solution

4.2 Pile Leclanché

4.2.1 Énoncé

Les piles bâtons du commerce sont basées sur un transfert d'électrons entre deux membres de l'un des couples du manganèse découvert par GEORGES LECLANCHÉ en 1867. L'un des pôles de la pile est constitué de zinc au contact d'un gel de chlorure de zinc $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ et de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, d'où son nom de pile sèche. L'autre pôle est constitué d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse MnO_2 et de carbone en poudre. L'ensemble est imprégné par la solution de chlorure d'ammonium. Pour simplifier, on adopte une approche modèle en solution aqueuse à $pH = 4,0$, avec des potentiels standards adaptés $E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}_s}^\circ = 1,59 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s}^\circ = -0,56 \text{ V}$. Les conditions de fonctionnement sont telles que la concentration en ions zinc II est la concentration standard, le surpotentiel anodique $\eta_{a,\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s} = 0,25 \text{ V}$ et le surpotentiel sur le graphite $\eta_{c,\text{MnO}_2/\text{MnOOH}_s} = -0,15 \text{ V}$. La masse molaire du zinc est $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire les équations électroniques de la pile en fonctionnement. Préciser l'équation-bilan modélisant la transformation électrochimique. Faire une représentation schématique de la pile reliée à une résistance d'utilisation R_u en précisant les électrodes, le sens du courant, celui du déplacement des électrons et les signes.
2. Faire une représentation du circuit électrique en utilisant le modèle de THÉVENIN pour le générateur en notant r la résistance interne de la pile.
3. En s'appuyant sur les données fournies, tracer les courbes intensité-potential pertinentes pour décrire le fonctionnement de la pile.
4. Discuter les tensions de la pile avec et sans débit de charge. Justifier l'écart entre celles-ci. Comment pourrait-on réduire cet écart ?
5. Calculer la masse de zinc consommé en 10 minutes pour une densité de courant de $40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ sur une surface d'électrode de 10 cm^2 .

4.2.2 Solution

5 H₂ au service de la TAN - Nantes

5.1 Un électrolyseur



FIGURE 14 – Un électrolyseur de la société MacPhy

Caractéristiques du gaz : ultra pur.

Autres caractéristiques : multi-usage, sur site.

Pression de sortie :

Min : 500,000 Pa (72.52 psi)

Max : 5,000,000 Pa (725.19 psi)

Description

Hydrogen electrolyte and oxygen electrolyte circulate separately, hydrogen electrolyte pumps into hydrogen cell directly and oxygen electrolyte pumps into oxygen cell directly, and therefore gets higher purity of hydrogen and oxygen gas.

Specifications H₂ capacity 2-500 Nm³/h O₂ capacity 1-250 Nm³/h H₂ purity > 99.9% O₂ purity > 99.5% Power consumption (DC) < 4.5 kw.h/m³H₂ Electrolyte 30% KOH Work pressure 0.5-5.0MPa



FIGURE 15 – Un électrolyseur de la société Areva-H2Gen

5.2 La distribution

La Semitan, à travers sa flotte captive de véhicules de service et de servitude, souhaite porter l'innovation dans une réflexion sur la filière hydrogène zéro émission, en partenariat avec Nantes Métropole et des entreprises industrielles et commerciales. L'association avec certaines d'entre elles a permis la constitution d'un consortium. L'Union européenne a accepté le dossier de projet dans le cadre du FCH-JU (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking)/ programme H2ME2 , déposé par la Semitan avec EDF et EIFER fin août 2015.

Objectifs :

- Mettre en oeuvre un équipement comprenant une production d'hydrogène par électrolyse et une distribution pour les véhicules de type Renault Kangoo ZE/H2 et des camions légers Renault Trucks, Maxity Elect H2. Cette première phase ne comprend pas le bus.
- Démontrer d'une part, la pertinence de cette technologie dans le cadre de la réflexion liée à la transition énergétique et, d'autre part, de meilleures performances, un usage plus confortable et plus serein des véhicules électriques. La réflexion engagée avec les collectivités Nantes Métropole et la Région des Pays de la Loire doit mener à la vision globale de la zone « Estuaire » grâce à la mise en place des champs éoliens marins récemment décidés. La pertinence des ENR (Énergies Nouvelles Renouvelables : exemple de l'électricité verte) offrira un atout certain pour la production de l'hydrogène. La station-service H2 du site TAN de Nantes/Saint-Herblain, avec production d'hydrogène par électrolyse, sera mise en exploitation début 2019.

Cahier des charges techniques :

- Station de production et de distribution d'hydrogène électrolyseur sur site (80kg/jour-24h) et poste compression/distribution 350 bar
- Capacité : 25/30 V.U.L. Renault Kangoo H2/jour 2 camions moyen tonnage
- Perspective d'évolution pour bus gabarit réduit
- Interface pour approvisionnement 350 bar pour véhicule 700 bar
- Compatibilité aux conditions climatiques nantaises
- Suivi de la distribution et de la facturation de l'hydrogène



FIGURE 16 – Le site de distribution à Saint-Herblain

5.3 Les véhicules de la TAN utilisant H₂

La TAN utilise actuellement H₂ pour deux véhicules Renault Kangoo ainsi que pour un Navibus.



FIGURE 17 – Une Kangoo qui roule à l'hydrogène



FIGURE 18 – Le Navibus

6 Lhyfe, une entreprise nantaise

La région nantaise compte avec cette entreprise un acteur majeur de la transition énergétique. Voici deux articles de presse la concernant.

6.1 Communiqué de presse H2Ouest

L'ADEME est l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. Aujourd'hui, c'est plus l'Agence de la transition écologique même si elle conserve son sigle originel. L'ADEME a récompensé Lhyfe comme en témoigne le communiqué de presse qui suit.

Porté par Lhyfe, le SyDEV, Vendée Energie, Vendée Hydrogène, Le Mans Métropole et l'ACO, H2Ouest vise le déploiement d'une filière hydrogène 100% verte dans les Pays de la Loire dès 2021. Lhyfe est fière d'annoncer que le projet commun H2Ouest – présenté avec 5 partenaires ligériens – fait partie des 10 projets nationaux à avoir été retenus en janvier 2020 par l'ADEME dans le cadre de la deuxième promotion de son appel à projets H2 – mobilité / Écosystèmes de mobilité hydrogène. Six acteurs complémentaires créent un écosystème pour déployer l'hydrogène 100% vert dans la région Pays de la Loire dès 2021 H2Ouest est le fruit du partenariat de six acteurs ligériens couvrant l'ensemble de la chaîne de valeurs de l'hydrogène vert (production, distribution et usages locaux) et toutes les typologies de territoires :

- Vendée Hydrogène, filiale de Vendée Energie, créée par le Syndicat d'Énergie de Vendée (SyDEV), coordonnatrice du projet auprès de l'ADEME : Le SyDEV est un énergéticien souhaitant fortement décarboner les transports vendéens. Il accueillera le premier site de production industrielle d'hydrogène vert en France (conçu par Lhyfe) en 2021 et Vendée Hydrogène construira en même temps la 1ère station H2de Vendée à La Roche-sur-Yon.
- Lhyfe : producteur d'hydrogène 100% vert indépendant, le seul en Europe à opérer à l'échelle industrielle, Lhyfe a recours à l'électrolyse de l'eau via les énergies renouvelables. L'entreprise livrera ses premiers kilos d'hydrogène dès le premier trimestre 2021 dans la région, depuis son premier site industriel, basé en Vendée.
- La Métropole du Mans : métropole aux usages urbains de grande taille, qui a déjà commencé à investir dans les équipements hydrogène et accueillera en 2020 une première station H2.
- L'ACO (Automobile Club de l'Ouest) : club automobile, organisateur d'événements sportifs légendaires et internationaux comme les 24 Heures du Mans, qui s'est engagé à promouvoir l'hydrogène en compétition et en mobilité plus classique. Outre la volonté d'introduire l'hydrogène en course, il a lancé la construction d'une station H2, à proximité du circuit, permettant de ravitailler des bus de la ville, des voitures de série et des flottes de véhicules. Inauguration prévue en 2020.

La confirmation qu'un modèle d'écosystème durable, viable et transposable existe désormais pour l'hydrogène en France H2Ouest a pour ambition de déployer massivement l'utilisation d'hydrogène vert dans les Pays de la Loire, et d'y créer un écosystème pour la mobilité hydrogène. S'il a convaincu le Jury de l'ADEME, c'est que cet écosystème repose sur trois fondamentaux :

- De l'hydrogène vert et durable : H2Ouest a fait le choix de produire un hydrogène 100% vert à partir d'énergies renouvelables et par électrolyse de l'eau.
- Un projet économiquement viable : H2Ouest a fait le choix d'une production mutualisée et locale qui sera à terme comprise dans un rayon maximum de 150 à 200 km des points d'avitaillement. L'hydrogène vert rendu ainsi accessible à un plus grand nombre sur la base d'un modèle rentable, donne toutes les chances à ce carburant de se développer massivement sur le marché et à la mobilité de disposer d'une véritable alternative.

Un projet innovant et transposable, H2Ouest intègre plusieurs aspects inédits en France :

- un modèle intégratif et disruptif pour rendre les territoires acteurs de la production de leur propre carburant vert dans une dynamique de circuits courts et pensé pour être répliqué (usages diffus, villes moyennes et métropoles),
- une connexion directe aux éoliennes de Bouin, en Vendée : aucun autre électrolyseur de taille industrielle n'est aujourd'hui connecté directement à une source renouvelable et intermittente, une distribution d'hydrogène optimisée dans un territoire aux usages diffus et variés avec une solution qui permet de répondre à tous types de besoins,
- le premier camion de 44 tonnes hydrogène en France « rétrofité » où le moteur thermique sera remplacé par un moteur électrique mû par une pile à combustible,

- le développement d'une filière exclusivement régionale avec production d'électricité, électrolyse, transport, distribution et modification de véhicules.

Le choix de l'ADEME de soutenir ce projet confirme que toutes les composantes pour déployer l'hydrogène vert en France sont désormais réunies. H2Ouest fait partie des 20 lauréats qui se partageront la subvention de 90 millions d'euros mise à disposition par l'ADEME.



FIGURE 19 – Site de Bouin (85)



FIGURE 20 – Véhicule consommant du dihydrogène H_2

6.2 Article Ouest France

Le journal Ouest France a publié en septembre 2021 l'article ci-dessous.

La start-up nantaise a inauguré ce jeudi 30 septembre son premier site de production d'hydrogène renouvelable alimenté par des éoliennes à Bouin, en Vendée. Une première mondiale.

C'est parti pour Lhyfe! Un an seulement après la pose de la première pierre, la start-up nantaise a produit ses premières centaines de kilos d'hydrogène vert dans son usine de Bouin, en Vendée. Unique au monde, cette installation permet de produire de l'hydrogène renouvelable grâce à un gros électrolyseur alimenté par les huit éoliennes situées à proximité. Après une phase de test, la production industrielle vient de démarrer, au rythme de 300 kg d'hydrogène par jour. L'objectif est d'arriver à une tonne par jour dans les prochains mois.

(Lire aussi : Nantes. Lhyfe veut produire de l'hydrogène vert au large du Croisic dès 2022)

Basée à Nantes, Lhyfe a été créée en 2017 par Matthieu Guesné, un ingénieur en électronique, convaincu que l'hydrogène est l'énergie de l'avenir. La société a développé un process industriel permettant de fabriquer de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables, moins polluant que celui produit à partir d'hydrocarbures. Cap sur l'éolien offshore. L'usine de Bouin a été cofinancée à hauteur de 3 millions d'euros par la communauté de communes de Challans-Gois, la Région et BPI France. Le gaz produit sur place à partir d'eau de mer dessalée ira alimenter une première station à La Roche-sur-Yon, où des bus et des bennes à ordures roulant à l'hydrogène pourront bientôt faire le plein.

Pour Lhyfe, la construction de cette usine n'est qu'une première étape. À terme, l'objectif de la start-up nantaise est de produire de l'hydrogène à partir de parcs éoliens offshore. Avant l'été, elle a noué un partenariat avec Centrale Nantes en vue d'installer un démonstrateur sur la plateforme flottante Wavegem, au large de Saint-Nazaire.

50 millions d'euros pour se développer.

Parallèlement, Lhyfe s'est associé avec deux spécialistes de l'offshore danois pour développer une production d'hydrogène renouvelable en mer du Nord. Ce jeudi, son fondateur Matthieu Guesné a annoncé que l'entreprise avait levé 50 millions d'euros auprès de Swen capital partners, de la Banque des territoires et de ses partenaires historiques. Ce qui va permettre à Lhyfe de renforcer ses équipes en France et à l'international. La société, qui emploie aujourd'hui 60 salariés, va plus que doubler ses effectifs en 2022.

6.3 Article Le Monde

Le Monde (Internet) a publié fin août 2023 l'article ci-dessous.

Un consortium français reprend le site des Fonderies du Poitou

TSE, producteur d'électricité solaire, et Lhyfe, spécialiste de l'hydrogène renouvelable, ambitionnent de créer un parc industriel accueillant jusqu'à 300 emplois.

Un consortium français alliant TSE, producteur d'électricité solaire, et Lhyfe, spécialiste de l'hydrogène renouvelable, va reprendre le site désaffecté des Fonderies du Poitou à Châtelleraut (Vienne), ont annoncé, mercredi 30 août, les deux sociétés, qui ambitionnent de créer un parc industriel accueillant jusqu'à 300 emplois. Un an après la fermeture définitive de la Fonderie du Poitou Aluminum, sous-traitant automobile qui employait 290 salariés, le tribunal de commerce de Paris a validé le rachat des actifs fonciers par le consortium. Cette reconversion, après dépollution, doit permettre aux repreneurs de développer leurs activités conjointement sur le site des fonderies d'Ingrandes (Vienne, 43 hectares, 40 000 m² de bâtiments) tandis que TSE reprendra en propre le centre d'enfouissement technique d'Oyré (35 hectares) pour y produire de l'énergie solaire à hauteur de 45 GWh. La puissance photovoltaïque que TSE planifie d'installer pourrait alimenter en électricité le site des Fonderies d'Ingrandes, et permettre à Lhyfe de produire un hydrogène vert et renouvelable, peut-on lire dans un communiqué conjoint. L'électricité produite représentera l'équivalent de la consommation de la ville de Poitiers, soit 90 000 habitants environ, peut-on lire. D'autres sociétés pourraient se joindre au projet, avec des marques d'intérêt de la part d'une entreprise de logistique industrielle ou d'entreprises productrices de carburant (e-méthanol et rDME). Ce parc industriel pourrait ainsi, avec la contribution de toutes les entreprises concernées, permettre de créer 250 à 300 emplois pour un investissement de plusieurs centaines de millions d'euros, fait valoir le consortium. Le site des Fonderies du Poitou, longtemps sous-traitant de Renault, comptait 2 000 salariés dans les années 1990-2000 avant de devoir réduire progressivement son activité. La fermeture définitive du dernier site avait été prononcée à l'été 2022. C'est un projet emblématique de reconversion d'un site industriel majeur, s'est félicité Alain Rousset, président (PS) de la région Nouvelle-Aquitaine, saluant un second souffle pour le bassin d'emploi de Châtelleraut. Cotée en Bourse, la société Lhyfe (149 salariés) a commencé à exploiter en septembre 2021 un premier site de production d'hydrogène vert, alimenté par des sources d'énergie renouvelables, en Vendée, et plusieurs autres sites de production sont en construction en France, Allemagne et

Suède. TSE, de son côté, compte dix-sept centrales solaires et a inauguré en 2021 la centrale photovoltaïque de Marville (Meuse), la seconde plus grande centrale de France.

7 Un chalutier aussi...

7.1 Extrait du site France-Hydrogène - Mars 2023

Lauréat d'un appel à projets de la région Bretagne, le projet Pilothy va s'appliquer sur un chalutier du nom d'Anita Conti, qui fut la première femme océanographe française. A ce stade, il ne s'agit que d'une étude de faisabilité. Le projet, qui porte sur une durée de 10 mois, comporte deux phases : une étude technique, puis un concept à valider auprès des autorités compétentes. Pilothy est porté par l'entreprise Barillec Marine, pour le compte d'un consortium composé de Piriou ingénierie, le cabinet d'architecture et d'études navales Coprexma, le motoriste Meca Diesel, l'atelier de mécanique Semim et l'électronicien Marinelec Technologies. Il bénéficie d'un soutien de 87 000 euros de la part de la région Bretagne. Le projet vise à intégrer une pile à combustible en alternative à la motorisation Diesel dans un navire de pêche. Le bateau en question est l'Anita Conti, a été construit en 1985 au chantier Vergoz à Concarneau. Il appartient à l'armateur Julien Le Brun, à la tête d'une flotte de 8 bateaux. Ce chalutier, de 17,30 m de long et 5,64 m de large, immatriculé au Guilvinec, va servir de support pour une série de tests en conditions de pêche. Pilothy abordera les diverses contraintes empêchant aujourd'hui l'usage de l'hydrogène à bord des navires de pêche : manque de place à bord, augmentation du volume et des masses nécessaires à la production énergétique, réglementation concernant l'intégration à bord de navires de pêche, acceptation d'utilisation par les professionnels, etc.

7.2 Images



FIGURE 21 – Chalutier Anita Conti - Le Guilvinec