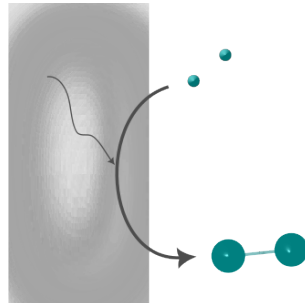




ELECTROCHIMIE



PILES ET ELECTROLYSEURS



Mots-clés : pile, courbes intensité-potentiel, surtension, électrolyseur.

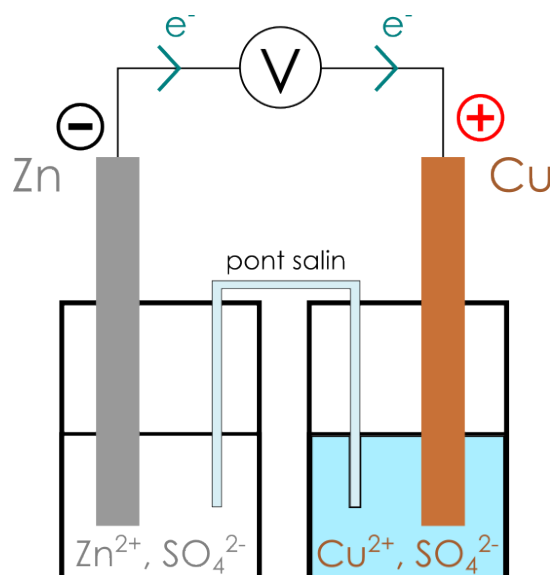
Bibliographie :

- Miomandre, Sadki, Audebert, Méallet-Renault. *Electrochimie – Des concepts aux applications*. Ed. Dunod
- Verchier, Lemaître. *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*. Ed. ellipses
- Millet, *Techniques de l'ingénieur* (2008) J4804 v1
- Page du dichlore sur le site l'Elémentarium

I - Pile

A/ Aspects thermodynamiques

On considère la pile Daniell (1836) : $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) || \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) | \text{Cu}_{(s)}$.



Les potentiels standard nous indiquent que les ions cuivre(II) réagissent spontanément avec le zinc métallique. Il se produit donc les demi-équations suivantes aux électrodes :

- sur le cuivre : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ ($E_1^\circ = 0,34 \text{ V/ESH}$). Il s'agit d'une **réduction** et l'électrode de cuivre est la **cathode** ;
- sur le zinc : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E_2^\circ = -0,76 \text{ V/ESH}$). Il s'agit d'une **oxydation** et l'électrode de zinc est l'**anode**.

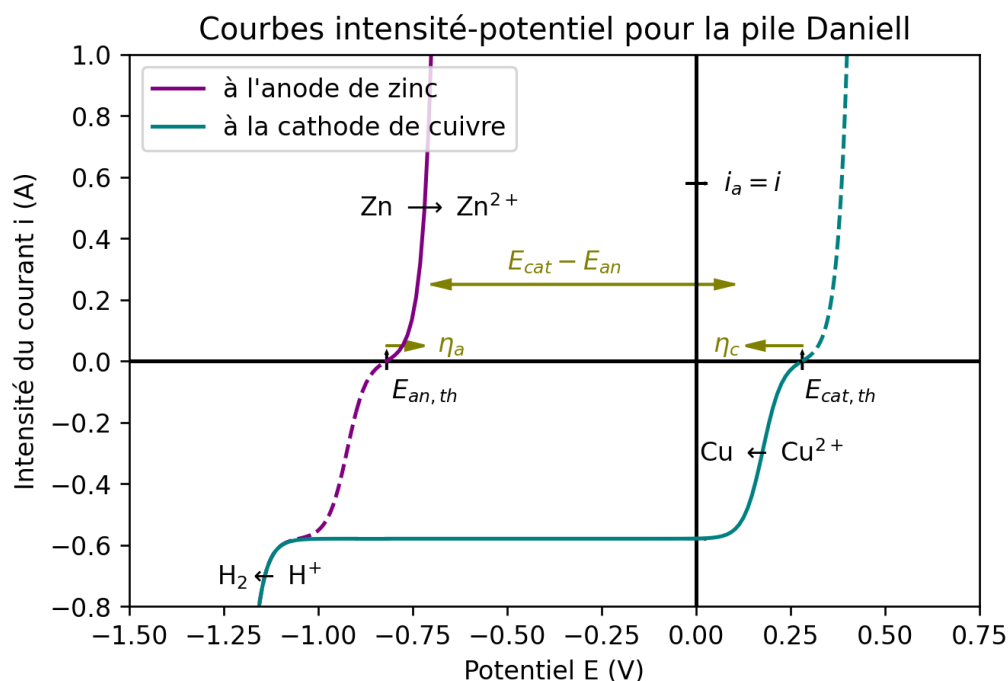
Les réactions aux électrodes permettent de déterminer le sens de circulation des électrons dans le circuit électrique : ils sont produits à l'anode et récupérés par la cathode. On en déduit la polarité des électrodes de la pile.

A courant nul, la **tension à vide** (la **force électromotrice**) ne dépend que des paramètres thermodynamiques :

$$e = U(i = 0) = E_{\text{cat},th} - E_{\text{an},th} = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) - E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \right) \quad (1)$$

B/ Aspects cinétiques

On trace les courbes intensité-potential des systèmes cuivre et zinc :



Le courant délivré par la pile est défini par le potentiel mixte. Il vaut $i_a = -i_c$.

La tension délivrée par la pile vaut :

$$U(i) = e + \eta_c(i) - \eta_a(i) - r \times i \quad (2)$$

$$= \underbrace{E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}}_{\text{cf. courbes } i-E} - r \times i \quad (3)$$

$$(4)$$

avec :

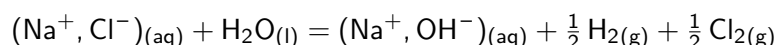
- e : tension à vide ;
- η_c : surtension cathodique ($\eta_c < 0$) ;
- η_a : surtension anodique ($\eta_a > 0$) ;

- $E_{cat} = E_{cat,th} + \eta_c$: potentiel cathodique ;
- $E_{an} = E_{an,th} + \eta_a$: potentiel anodique ;
- $r \times i$: **chute ohmique**, due à la résistivité du circuit (distance entre les électrodes, pont salin, concentration de l'électrolyte support, ...). Une partie de l'énergie fournie par la pile est ainsi dissipée par effet Joule.

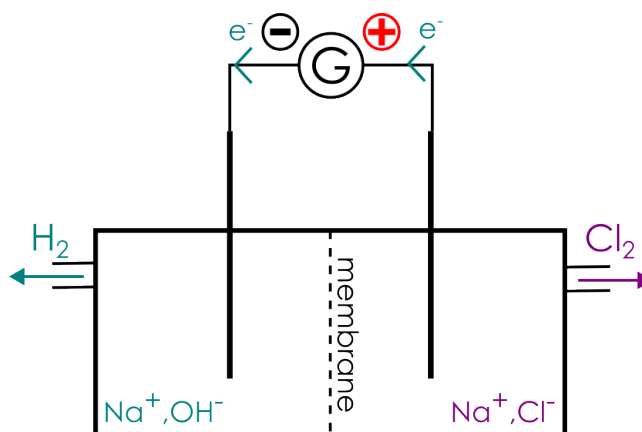
II - Electrolyseur

A/ Le procédé chlore-soude, un exemple d'électrosynthèse

On s'intéresse maintenant à l'exemple du procédé chlore-soude (1892) dont l'équation-bilan est :



Il s'agit d'une réaction non favorable thermodynamiquement. Pour la rendre possible, il faut appliquer une tension ou faire circuler un courant dans l'électrolyseur : on convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.



Il se produit les demi-équations suivantes aux électrodes :

- à gauche : $\text{H}_2\text{O}_{\text{(l)}} + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_{2\text{(g)}} + \text{OH}^-_{\text{(aq)}} \quad (E_3^\circ = -0,83 \text{ V/ESH})$. Il s'agit d'une **réduction** et l'électrode est la **cathode** ;
- à droite : $\text{Cl}^-_{\text{(aq)}} = \frac{1}{2} \text{Cl}_{2\text{(g)}} + \text{e}^- \quad (E_4^\circ = 1,36 \text{ V/ESH})$. Il s'agit d'une **oxydation** et l'électrode est l'**anode**.

La cellule est en fonctionnement **récepteur**. Il faut faire attention aux branchements sur le générateur pour que les pôles de ce dernier permettent la circulation des électrons dans le bon sens.

Les compartiments anodique et cathodique sont **séparés** pour éviter la réaction spontanée des produits entre eux.

On observe sur les courbes intensité-potentiel que le courant dans le circuit dépend de la tension U imposée. Si elle est inférieure à la différence de potentiel thermodynamique entre les deux compartiments, le courant est nul et l'électrolyse n'a pas lieu.

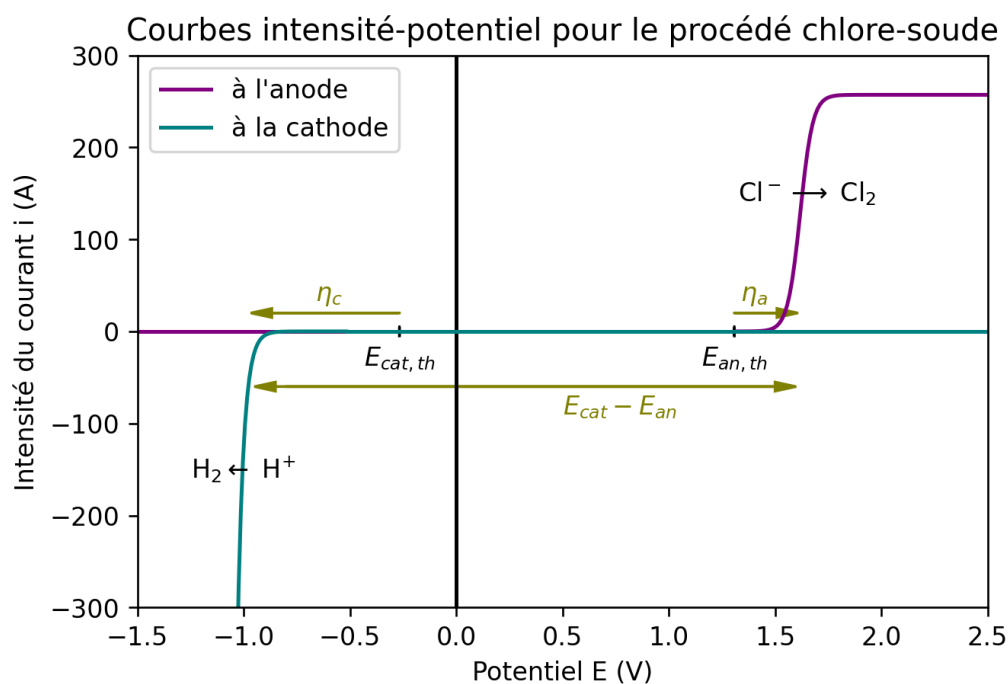
En réalité, il faut imposer plus que la différence de potentiel thermodynamique :

$$U(i) = e - \eta_c(i) + \eta_a(i) + r \times i \quad (5)$$

$$= \underbrace{E_{cat} - E_{an}}_{\text{cf. courbes } i-E} - r \times i \quad (6)$$

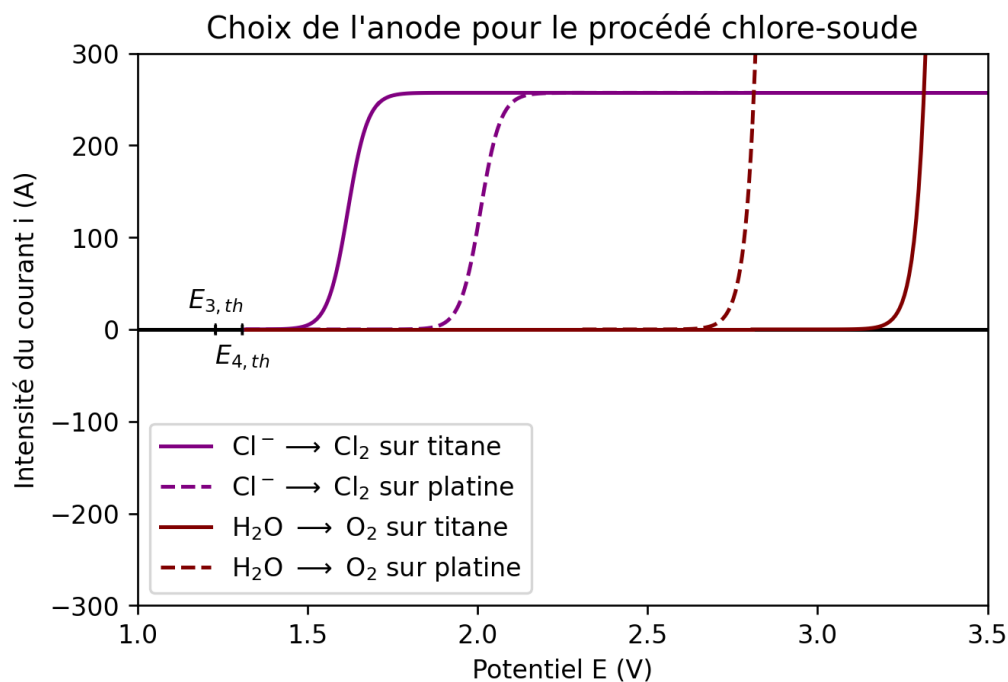
$$(7)$$

Cette fois, le terme correspondant à la chute ohmique s'ajoute car une partie de l'énergie fournie par le générateur est dissipée dans le circuit par effet Joule.



B/ Optimisation de l'électrosynthèse

Les surtensions dépendent du système électrochimique considéré, notamment du matériau d'électrode.



On choisit une anode en titane plutôt qu'en platine pour :

- abaisser la tension U à imposer ;
- limiter l'oxydation parasite de l'eau.