

JR Seigne  
MP\*,  
Clemenceau  
Nantes

Aspect ther-  
modynamique

Rappel  
Loi de Nernst  
Diagramme E-pH

Aspect  
cinétique

L'intensité  
Les courbes  $i$  —  $E$

Applications

Réaction spontanée  
Blocage cinétique  
Tension délivrée par  
une pile  
Tension nécessaire  
pour une électrolyse  
Corrosion

Exercices

Extraction du cuivre  
par électrolyse  
Pile Leclanché

# Électrochimie

JR Seigne MP\*, Clemenceau  
Nantes

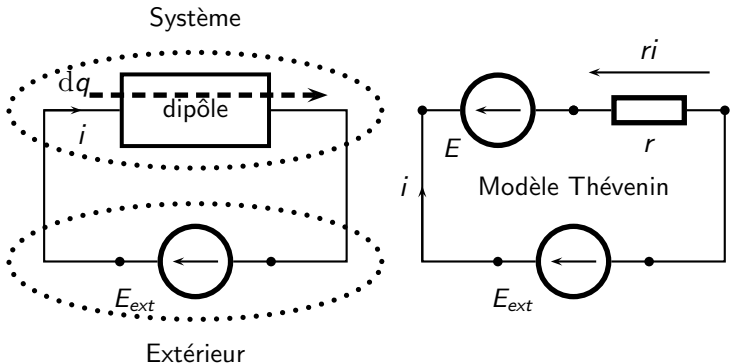
January 15, 2025

- ① Aspect thermodynamique  
Rappel  
Loi de Nernst  
Diagramme E-pH
- ② Aspect cinétique  
L'intensité  
Les courbes  $i - E$
- ③ Applications  
Réaction spontanée  
Blocage cinétique  
Tension délivrée par une pile  
Tension nécessaire pour une électrolyse  
Corrosion
- ④ Exercices  
Extraction du cuivre par électrolyse  
Pile Leclanché

Nous avons établi pour une transformation finie comme pour une transformation infinitésimale que :

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

Pour un dipôle électrique :  $\delta W_{autres} = \delta W_{elec} = E_{ext} dq$



La loi des mailles donne :

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

La variation d'enthalpie libre du système est inférieure ou égale au travail électrique puisque  $\delta S_{cr} \geq 0$  :

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

La réversibilité est assurée si :

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

$$dG = E dq \text{ si réversible}$$

En première année, la loi de Nernst a été présentée. Pour le couple rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

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

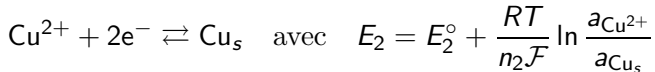
avec  $R$  la constante molaire des gaz parfaits,  $n_1$  le nombre d'électrons transférés dans la demi-équation électronique,  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$  le faraday,  $a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c^\circ}$  et  $a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}$  où  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est la concentration référence.

À  $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$  en utilisant  $\log_{10}$ , on obtient :

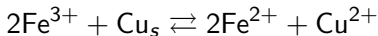
$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

## Formation d'une pile

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$  de potentiel standard  $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$  et  $n_2 = 2$ .



On envisage la réaction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur le cuivre  $\text{Cu}_s$ . Pour équilibrer le transfert électronique, on prend  $n_1 n_2$  électrons dans chaque demi-équation électronique :



En séparant les couples sur le plan chimique mais pas sur le plan électrique, on réalise une pile de tension à vide :

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

# Enthalpie libre standard d'une réaction

## Aspect thermodynamique

Rappel

Loi de Nernst

Diagramme E-pH

## Aspect cinétique

L'intensité

Les courbes  $i - E$ 

## Applications

Réaction spontanée

Blocage cinétique

Tension délivrée par une pile

Tension nécessaire pour une électrolyse

Corrosion

## Exercices

Extraction du cuivre par électrolyse

Pile Leclanché

Avec  $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$  et  $n_{\text{bilan}} = n_1 n_2$ , on a :

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

L'enthalpie libre est à  $T$  et  $p$  fixées :

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi = \Delta_r G d\xi = E dq$$

La charge  $dq$  ayant circulé est  $dq = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F}$ , on a :

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

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

Enthalpie libre standard d'une  
demi-équationAspect ther-  
modynamique

Rappel

Loi de Nernst

Diagramme E-pH

Aspect  
cinétique

L'intensité

Les courbes  $i - E$ 

## Applications

Réaction spontanée

Blocage cinétique

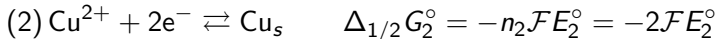
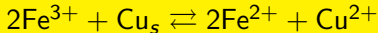
Tension délivrée par  
une pileTension nécessaire  
pour une électrolyse

Corrosion

## Exercices

Extraction du cuivre  
par électrolyse

Pile Leclanché

Pour  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$  on aura :Le bilan est la combinaison linéaire  $n_2 \times (1) - n_1 \times (2)$  :

$$\Delta_r G^\circ = n_2 \Delta_{1/2} G_1^\circ - n_1 \Delta_{1/2} G_2^\circ = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1^\circ - E_2^\circ) = -n_1 n_2 \mathcal{F} E^\circ$$



## Calcul d'une constante d'équilibre

À l'équilibre  $\Delta_r G = 0$ . Avec  $Q = K^\circ$  à ce moment-là,  
 $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$ . On peut écrire :

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

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

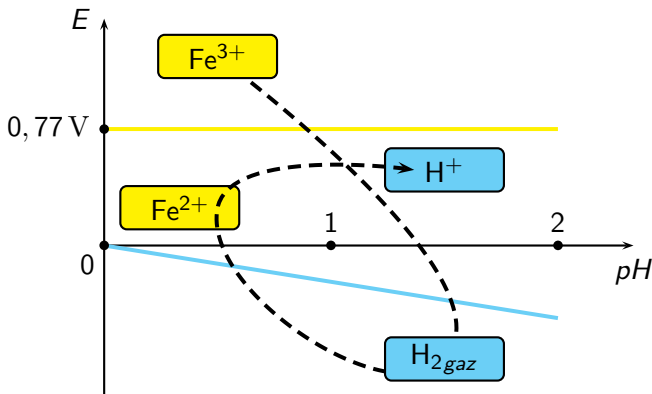
$$\log K^\circ(T) = \frac{n_{\text{bilan}} \mathcal{F}}{RT \ln 10} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{n_{\text{bilan}}}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

Dans le cas étudié,  $K^\circ(298 \text{ K}) = 2 \times 10^{14} \gg 1$ . La réaction est quasi-totale mais... sa réalisation dépend encore de sa cinétique.

Les diagrammes  $E - pH$  permettent de prévoir la réactivité des oxydants et des réducteurs.

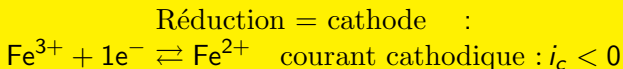
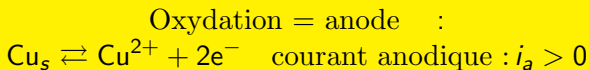
$$dG = \Delta_r G d\xi < 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F}(E_1 - E_2)$$

La réaction va se dérouler dans le sens direct de réaction de l'oxydant du couple (1)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur le réducteur du couple (2)  $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$  lorsque  $E_1 > E_2$ .



Convention de signe pour  
l'intensité

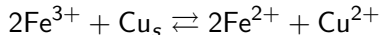
Chaque couple rédox est susceptible de fonctionner du réducteur vers l'oxydant ou dans le sens contraire. Dans les accumulateurs, la réaction chimique rédox support se déroule dans un sens lors de la décharge au profit d'un dispositif électrique et dans le sens contraire lors de la charge, soumis alors qu'ils sont à un générateur qui impose la charge.



avec  $i_a = -i_c$ .

## Intensité et vitesse

Pour le bilan réactionnel :



On peut définir la vitesse de la réaction en fonction de l'avancement ( $\xi$  en mol) :

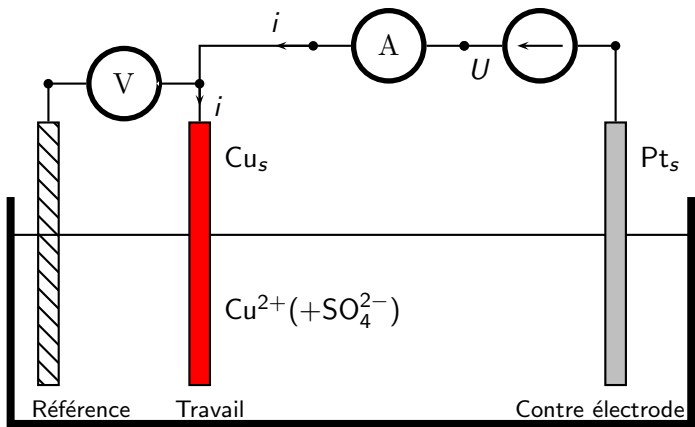
$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{Fe}^{3+}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = \frac{dn_{\text{Cu}^{2+}}}{dt}$$

Or,  $dq = -n_{\text{bilan}} e \mathcal{N}_A d\xi = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} d\xi$ . La relation existant entre la vitesse de réaction  $v > 0$  et les intensités est donc :

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

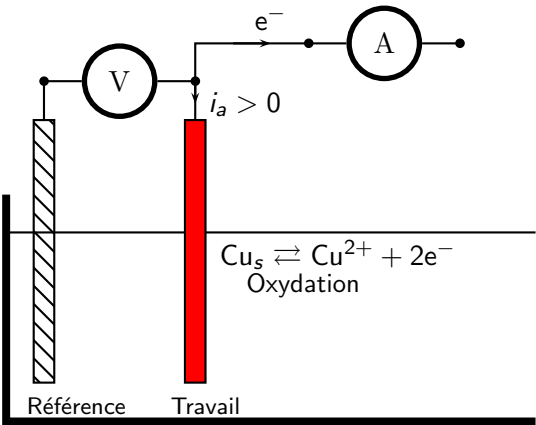
Attention aux densités de courant :  $j_a = \frac{i_a}{S_a} \neq -j_c = -\frac{i_c}{S_c}$

# Montage à 3 électrodes



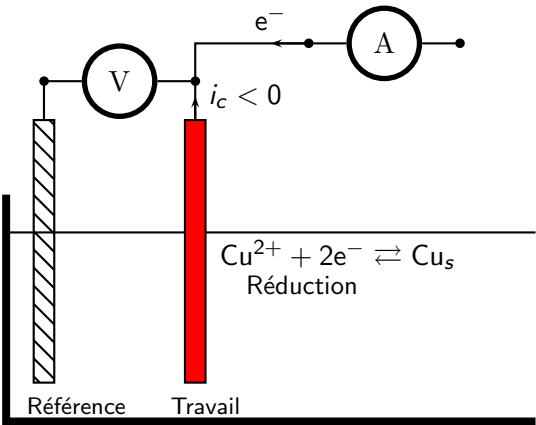
# Courant anodique

Le potentiel de Nernst est le potentiel à l'équilibre, l'intensité est nulle. Hors équilibre,  $i \neq 0$       $E \neq E_{eq} = E_{Nernst}$ .



# Courant cathodique

Le potentiel de Nernst est le potentiel à l'équilibre, l'intensité est nulle. Hors équilibre,  $i \neq 0$   $E \neq E_{eq} = E_{Nernst}$ .

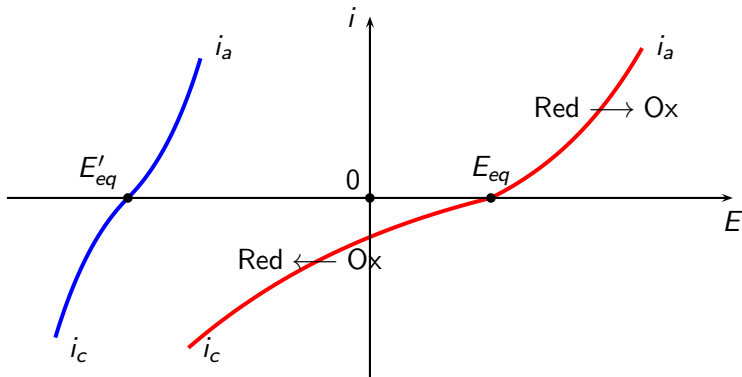


## Loi de Tafel

La loi de Tafel relie le potentiel  $E$  à l'intensité anodique  $i_a$  :

$$i_a = i_0^a \left( \exp \frac{E - E_{eq}}{V_0^a} - 1 \right)$$

Pour l'intensité  $i_c$ , la forme est équivalente.



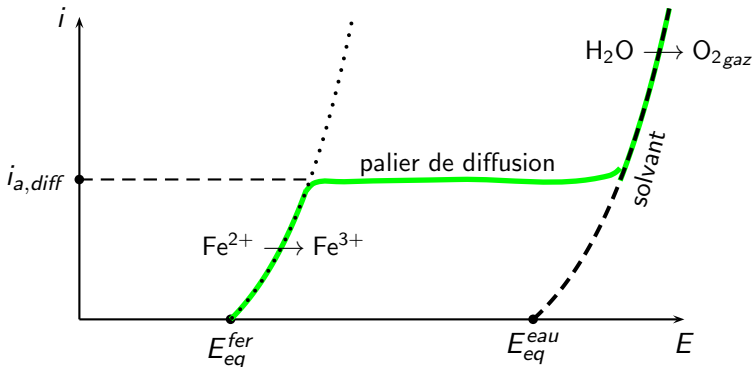


# Phénomènes influents

- Migration des ions : le courant nécessite que les ions 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 la loi de Fick :  $\vec{j}_p = -D \overrightarrow{\text{grad}} c$  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.

# Palier de diffusion

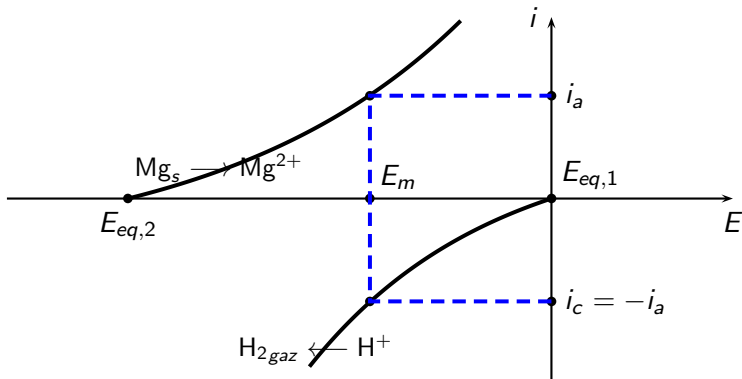
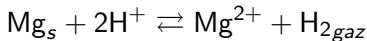
La diffusion limite la croissance de l'intensité.



Le palier de diffusion se termine au mur du solvant. L'eau étant présente en très grande nombre, elle n'est pas affectée par la diffusion.

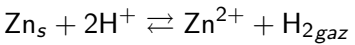


On plonge du magnésium solide  $\text{Mg}_s$  dans l'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ). Les couples rédox mis en jeu sont  $\text{H}^+/\text{H}_{2\text{gaz}}$  et  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_s$ . On estime  $E_{1,\text{eq}} \simeq 0,0 \text{ V}$  et  $E_{2,\text{eq}} \simeq -2,5 \text{ V}$ . La Thermodynamique prévoit une réaction totale :

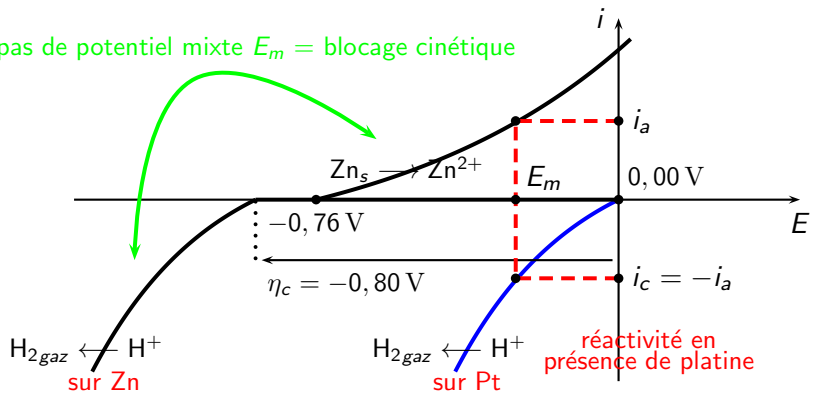


La Cinétique indique la rapidité de la réaction totale prévue par la Thermodynamique.

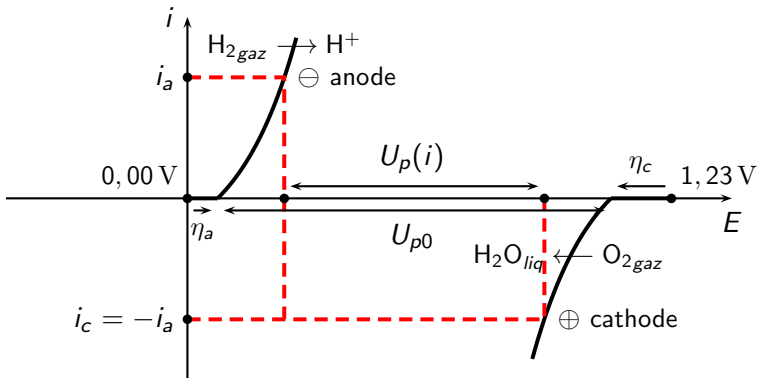
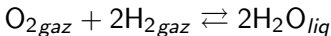
Lorsqu'on plonge du zinc solide  $Zn_s$  dans une solution d'acide d'acide chlorhydrique, on peut être surpris par l'absence de réaction. En effet, le couple  $Zn^{2+}/Zn_s$  possède un potentiel  $E_{3,eq} \simeq -0.8\text{ V}$  alors  $H^+/H_{2gaz}$  qui est  $E_{1,eq} \simeq 0,0\text{ V}$ . On aurait dû observer la réaction totale :



pas de potentiel mixte  $E_m =$  blocage cinétique

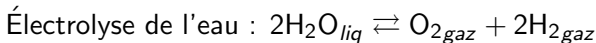


La pile à combustible est basée sur la synthèse de l'eau :



Tension de la pile à vide :  $U_{p0} = E_5^\circ - E_1^\circ - (|\eta_c| + \eta_a)$

Tension disponible :  $U_{\text{disp}} = U_p(i) - ri$



JR Seigne  
MP\*,  
Clemenceau  
Nantes

Aspect ther-  
modynamique

Rappel  
Loi de Nernst  
Diagramme E-pH

Aspect  
cinétique

L'intensité  
Les courbes  $i - E$

Applications

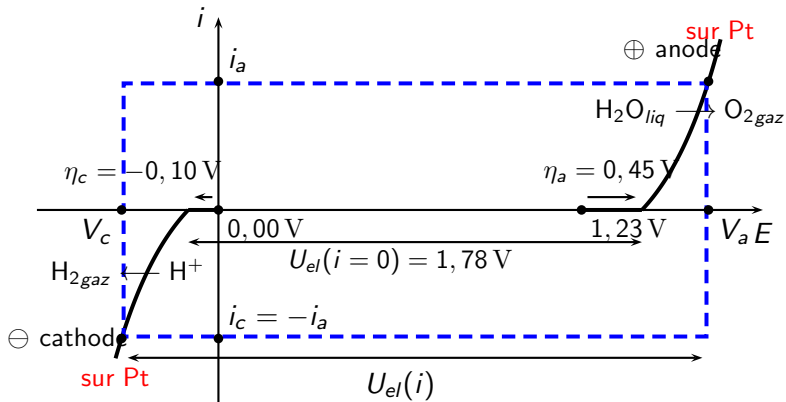
Réaction spontanée  
Blocage cinétique  
Tension délivrée par  
une pile

Tension nécessaire  
pour une électrolyse

Corrosion

Exercices

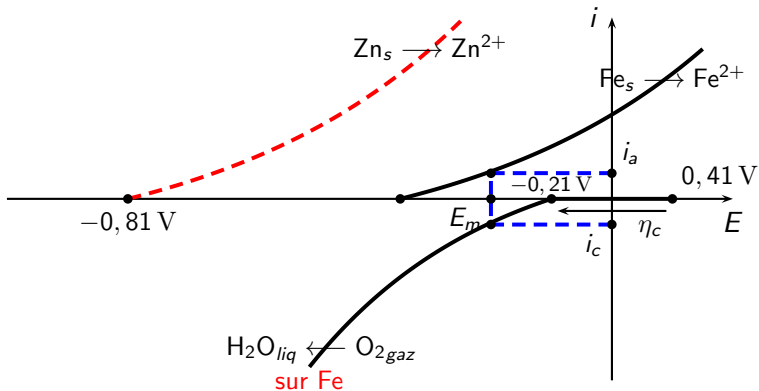
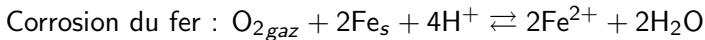
Extraction du cuivre  
par électrolyse  
Pile Leclanché



$$U_{el}(i=0) = V_a - V_c = E_5^\circ - E_1^\circ + \eta_a + |\eta_c| = 1,78 \text{ V}$$

Tension réelle nécessaire :

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



L'existence du potentiel mixte  $E_m$  montre la corrosion du fer.



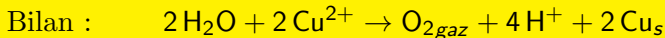
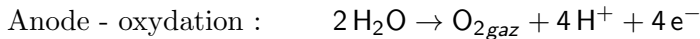
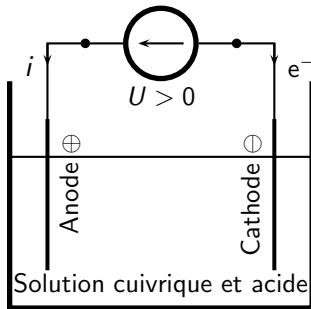
Diagram illustrating the electrochemical system and corrosion potential ( $E$ ) versus current ( $i$ ).

The diagram shows the potential ( $E$ ) on the x-axis and current ( $i$ ) on the y-axis. The potential of the Zn/Zn<sup>2+</sup> couple is  $-0,81\text{ V}$ . The potential of the Fe/Fe<sup>2+</sup> couple is  $-0,21\text{ V}$ . The potential of the H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> couple is  $0,41\text{ V}$ .

The corrosion potential ( $E_m$ ) is indicated by a vertical dashed line. The corrosion current ( $i_c$ ) is indicated by a horizontal dashed line.

The diagram also shows the reaction  $\text{Zn}_s \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

La présence de zinc amène le nouveau potentiel mixte  $E'_m$  qui empêche la corrosion du fer.



## Aspects thermodynamiques

Le potentiel de l'anode et celui de la cathode sont donnés par la loi de Nernst :

$$E_A = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{p_{O_2} [H^+]^4}{p^\circ c^\circ{}^4} \right) = 1,22 \text{ V}$$

$$E_C = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ} \right) = 0,31 \text{ V}$$

Ces potentiels sont ceux à l'équilibre thermodynamique donc :

$$U_{th} = E_A - E_C = 0,91 \text{ V}$$

Ceci est la tension minimale à appliquer en ne tenant compte que des aspects thermodynamiques.

## Aspect thermodynamique

Rappel

Loi de Nernst

Diagramme E-pH

## Aspect cinétique

L'intensité

Les courbes  $i - E$ 

## Applications

Réaction spontanée

Blocage cinétique

Tension délivrée par une pile

Tension nécessaire pour une électrolyse

Corrosion

## Exercices

Extraction du cuivre par électrolyse

Pile Leclanché

# Aspects cinétiques

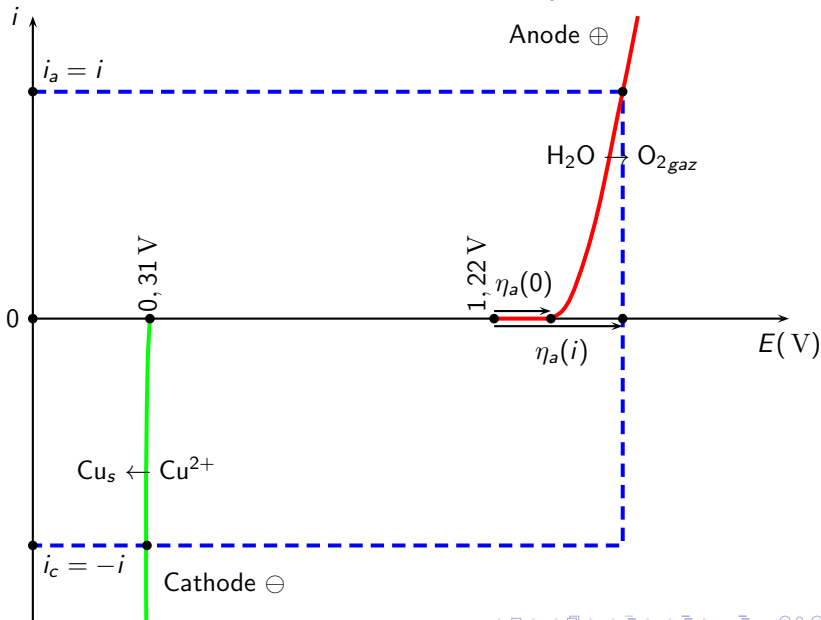
Les aspects cinétiques sont traduits par les surpotentiels, des tensions à ajouter à la tension minimale.

$$U_{cin} = U_{th} + \eta_a(i) + |\eta_c(i)| + ri \simeq E_A - E_C + \eta_a(i) + ri$$

où  $ri$  est la chute ohmique provoquée par la résistance interne de la cellule, en particulier celle de l'électrolyte.

$$\eta_a = U_{cin} - E_A + E_C - ri = 0,34 \text{ V}$$

# Courbes intensité-potentiel



Pour obtenir une mole de cuivre  $\text{Cu}_s$ , il faut faire circuler deux moles d'électrons, l'intensité est donc :

$$i = \frac{2\mathcal{F} m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}} \Delta t} \simeq 34\,200 \text{ A}$$

L'ordre de grandeur de l'intensité des électrolyseurs industriels est 100 000 A, c'est conforme.

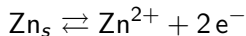
L'énergie à fournir est :

$$\mathcal{E} = QU = \frac{2\mathcal{F} m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} U \simeq 6 \times 10^9 \text{ J} \simeq 1\,700 \text{ kWh}$$

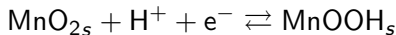
Cela représente environ 340 €, l'étape d'électrolyse est très rentable comparativement aux 8 000 € la tonne de cuivre sur le marché.

# Equation-bilan de la réaction

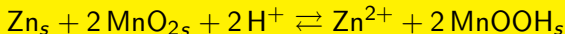
À l'anode se produit l'oxydation du zinc :



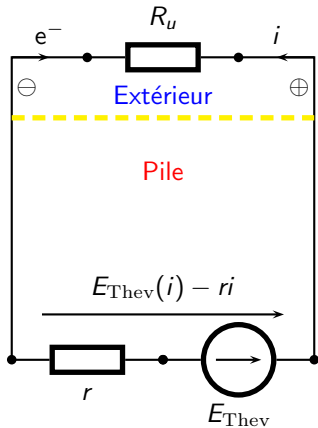
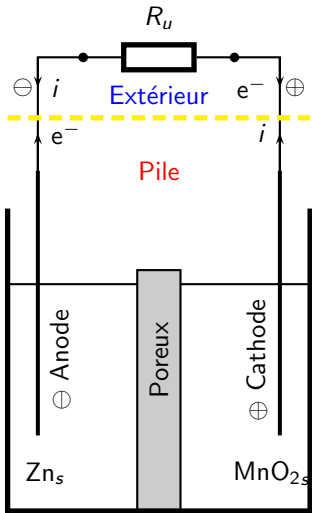
À la cathode se produit la réduction de l'oxyde de manganèse :



Le modèle proposé est une solution aqueuse à  $pH = 4$ , le bilan s'écrit :



# Représentations de la pile





## Calcul des potentiels d'équilibre

On utilise la formule de Nernst pour chaque couple rédox. À l'anode :

$$E_{eq, anode} = E_{Zn^{2+}/Zn_s}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[Zn^{2+}]}{c^{\circ}} \right) = -0,56 \text{ V}$$

À la cathode, on a :

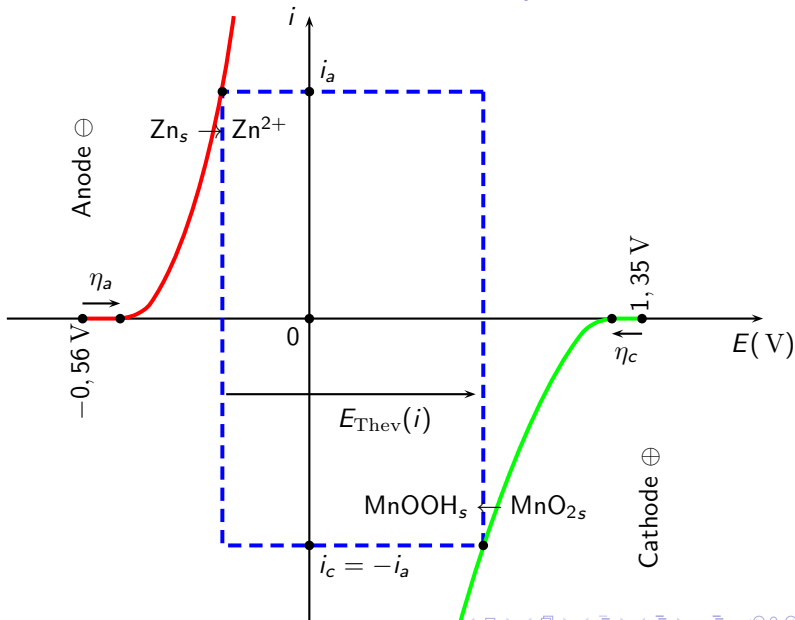
$$E_{eq, cathode} = E_{MnO_{2s}/MnOOH_s}^{\circ} + 0,06 \log \left( \frac{[H^+]}{c^{\circ}} \right)$$

d'où

$$E_{eq, cathode} = 1,59 - 0,06 pH = 1,35 \text{ V}$$

Les surpotentiels donnés,  $\eta_{a, Zn^{2+}/Zn_s} = 0,25 \text{ V}$  et  $\eta_{c, MnO_{2s}/MnOOH_s} = -0,15 \text{ V}$ , sont nécessairement les surpotentiels à courant nul.

# Courbes intensité-potentiel



# Tension de la pile

La tension de la pile  $E_{\text{Thev}}$  est une fonction de l'intensité :

$$E_{\text{Thev}}(0) = E_{eq, cathode} - |\eta_c| - (E_{eq, anode} + \eta_a) = 1,51 \text{ V}$$

$$E_{\text{Thev}}(i) = E_{eq, cathode} - |\eta_c(i)| - (E_{eq, anode} + \eta_a(i))$$

$$\text{On a } E_{\text{Thev}}(i) < E_{\text{Thev}}(0)$$

La tension disponible pour une intensité  $i$  est inférieure du fait de la résistance interne de la pile :

$$U_{\text{pile}} = E_{\text{Thev}}(i) - ri < 1,51 \text{ V}$$

L'intensité du courant est  $i = jS = 0,04 \text{ A} = 40 \text{ mA}$ .

La charge qui a circulé est  $Q = jS \Delta t = 24 \text{ C}$ .

Cela représente  $n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol d'électrons}$ .

Il faut deux moles d'électrons pour une mole de zinc :  
 $n_{\text{Zn}_s} = n_{e^-} / 2$ .

$$m = \frac{jS \Delta t M_{\text{Zn}}}{2\mathcal{F}} = 8,1 \text{ mg}$$

Une pile contient environ 20 g de zinc. Avec une intensité de 40 mA - déjà conséquente en électronique - elle peut fonctionner une vingtaine de jours. Avec 1 mA, la pile peut fonctionner pendant environ une année.