

# Energie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Électrochimique !!!

## Cinétique des réactions électrochimiques

### Vitesse d'une réaction électrochimique

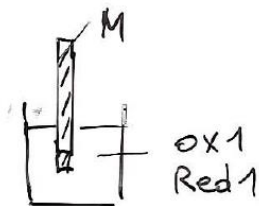
**Electrode** : conducteur métallique en contact avec un conducteur ionique

**Réaction électrochimique** :  
- a lieu à l'interface métal-solution,  
- permet le transfert du courant entre le conducteur métallique et le conducteur ionique.

Les  $e^-$  sont réellement échangés

**Système électrochimique** :  $M_{(s)}$ , Ox, Red

#### Electrode simple

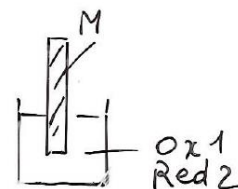


$$E(i=0) = E_{eq}$$

$E(i=0)$  est calculable par la relation de Nernst

$\eta(i) = E(i) - E(i=0)$   
: surtension (ou polarisation)

#### Electrode mixte

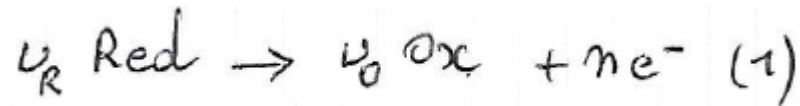
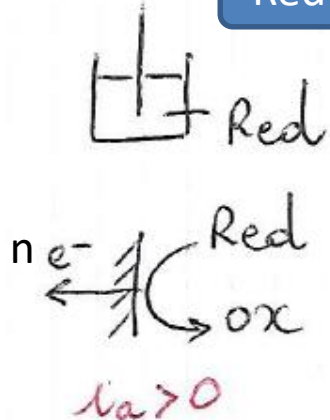


$$E(i=0) = E_{mixte} \text{ (ex : } E_{corr} \text{)}$$

On ne peut pas prévoir la valeur de  $E(i=0)$  par calcul

## Quelle relation entre $v$ , vitesse de la réaction électrochimique et $i$ ou $j$ ?

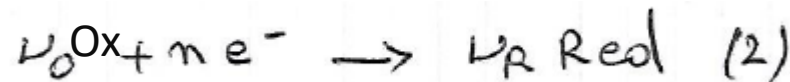
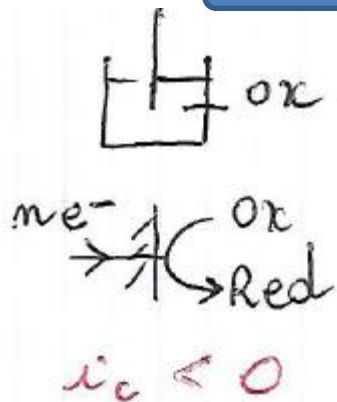
Red seul



$$\left. \begin{aligned} v_{\text{ox}} &= \frac{1}{S} \frac{df}{dt} \\ i_a &= n F \frac{df}{dt} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\begin{aligned} v_{\text{ox}} &= \frac{i_a}{n F S} \\ &= \frac{j_a}{n F} \end{aligned}}$$

$j_a$  est une mesure de  $v_{\text{ox}}$

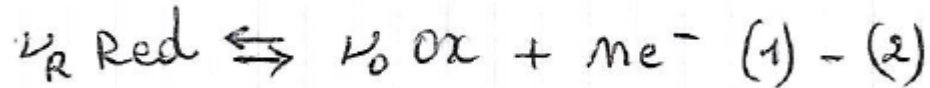
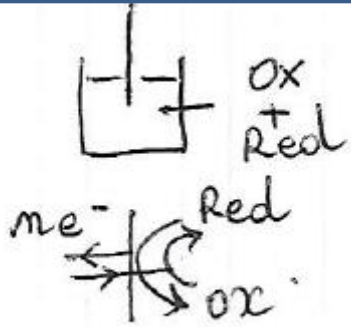
Ox seul



$$\left. \begin{aligned} v_{\text{red}} &= \frac{1}{S} \frac{df}{dt} \\ i_c &= -n F \frac{df}{dt} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\begin{aligned} v_{\text{red}} &= \frac{-i_c}{n F S} \\ &= -\frac{j_c}{n F} \end{aligned}}$$

$j_c$  est une mesure de  $v_{\text{red}}$

## Electrode simple



$$i = i_a + i_c$$

$$v = v_{ox} - v_{red} = \frac{1}{nFS} (i_a + i_c)$$

$$v = \frac{i}{nFS} = \frac{j}{nF}$$

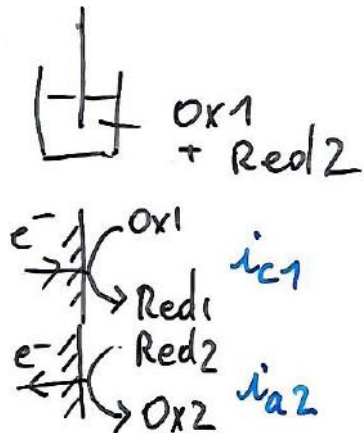
$J$  est une mesure de  $v$

La composition N'évolue PAS

Densité de courant d'échange

$$\left. \begin{matrix} v=0 \\ j_a=0 \\ j_c=0 \end{matrix} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{matrix} v_{ox} = v_{red} \\ j_a = -j_c = j^0 \end{matrix} \right.$$

## Electrode mixte



Même approche avec  $i = i_{a2} + i_{c1}$

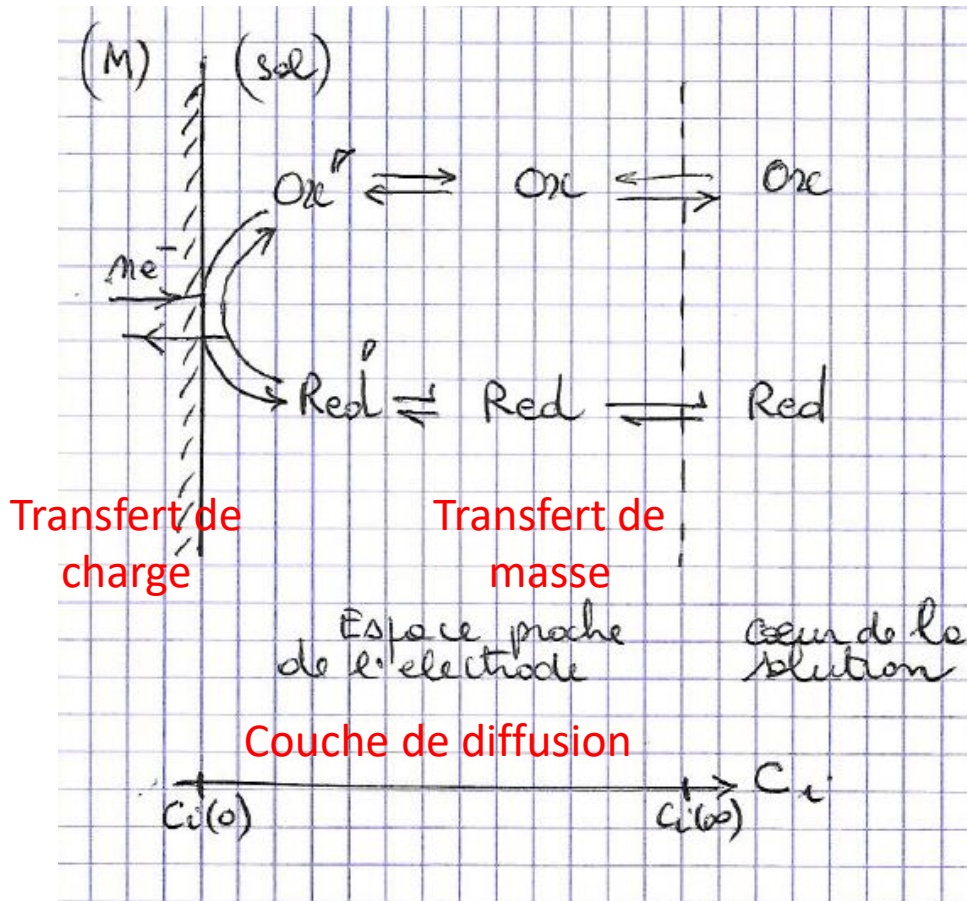
$$\left. \begin{matrix} v=0 \\ j_a=0 \\ j_c=0 \end{matrix} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{matrix} v_{ox2} = v_{red1} \\ j_{a2} = -j_{c1} \end{matrix} \right.$$

La composition EVOLUE

Ex : Densité de courant de corrosion

Ds les 2 cas, même à courant nul, il se produit une oxydation et une réduction

## Que se passe-t-il à l'interface métal-solution ?



### 3 types de transfert de masse

- Electromigration  
(si Ai chargée)
- Diffusion convective  
( $\forall$  Ai si agitation)
- Diffusion naturelle  
(si Ai électroactive)

Transfert de charge rapide / lent

Il faut agiter pour atteindre un régime stationnaire

## Allure des courbes intensité-potentiel sur une électrode

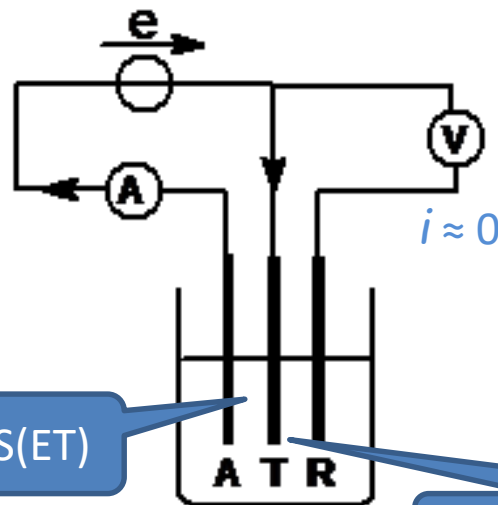
**Facteurs cinétiques**  $T, C_{\text{ox}}$  ou  $C_{\text{red}}, M_{(s)}$  (nature, état de surface et surface),  
 $E$  ou  $\eta$ , vitesse d'agitation

### Définition

C'est la représentation de  $i$  ou  $j = f(E \text{ ou } \eta)$  à  $T, C_{\text{ox}}$  ou  $C_{\text{red}}, M_{(s)}$ , agitation constants

### Tracé : le montage à trois électrodes

*Pourquoi faut-il  
3 électrodes?*



A : électrode auxiliaire  
T : électrode de travail  
R : électrode de référence

*Pratiquement ?*

$S(\text{EA}) \gg S(\text{ET})$

ER la plus proche possible de ET

## Conditions expérimentales de tracé :

T constante	⇒	Durée d'enregistrement courte
Concentration constante	⇒	Condition de microélectrolyse*
Surface et état de surface de M constantes	⇒	Surface immergée contrôlée et nettoyage électrode entre chaque enregistrement
Agitation constante	⇒	Profondeur d'immersion et rotation du barreau aimanté constantes (ou électrode tournante)

### \*Par exemple :

Concentration  $\approx$  qq mmol/L (qq 0,1 ml/L)

$I \approx$  qq  $\mu$ A (qq mA)

$S(T) \approx$  qq mm<sup>2</sup>

$S(A) \approx$  qq 10 mm<sup>2</sup>

Addition d'un « sel de fond » ou « électrolyte support »

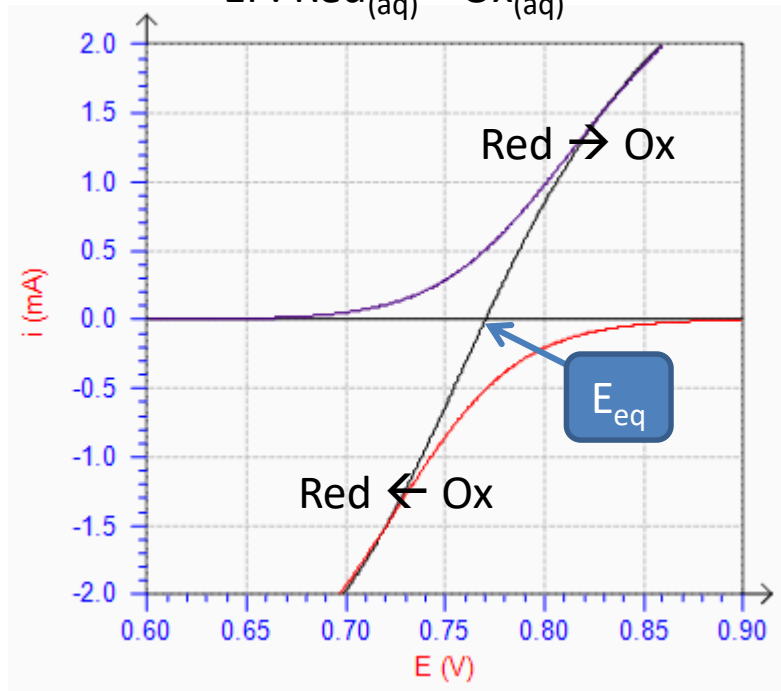
## Allure aux faibles surtensions

### Système rapide (ou réversible)

El : Red<sub>(aq)</sub> seul

El : Ox<sub>(aq)</sub> seul

El : Red<sub>(aq)</sub> + Ox<sub>(aq)</sub>

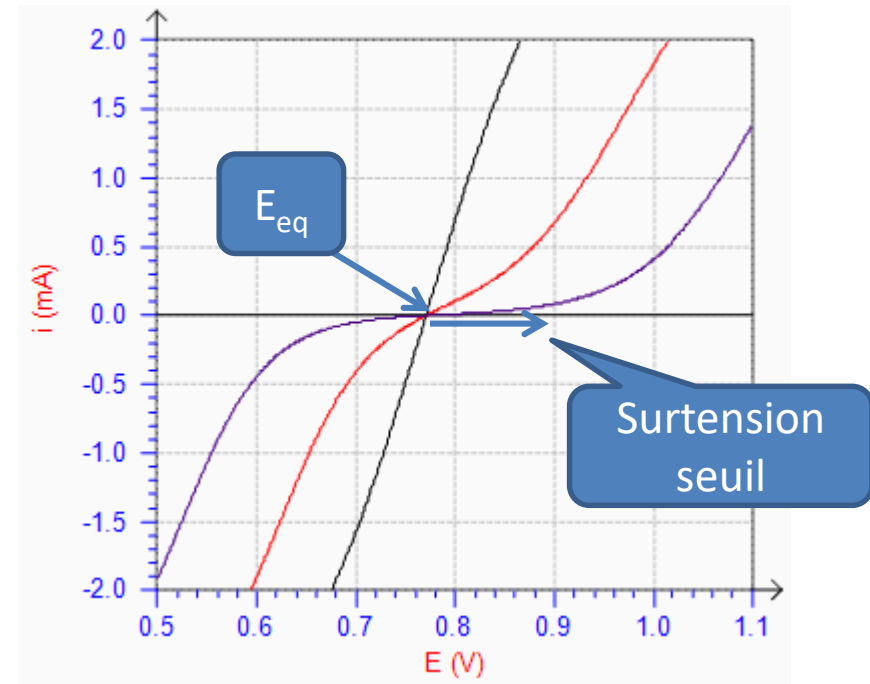


si Ox+Red : Pente à l'origine importante

### Système lent

El : Red<sub>(aq)</sub> + Ox<sub>(aq)</sub>

Rapide, **lent**, très lent

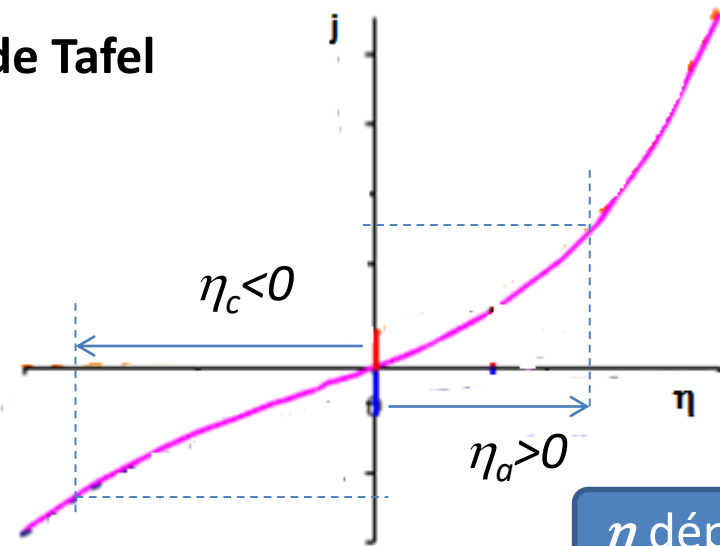
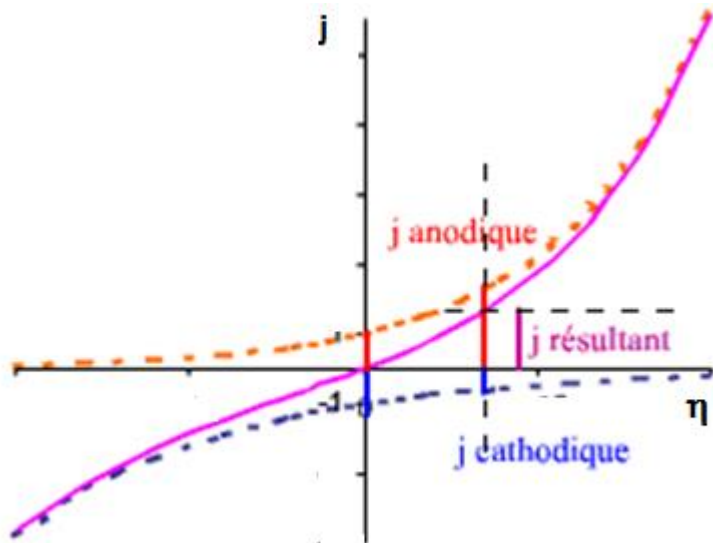


D'autant plus lent que les transformations chimiques sont importantes



## Equation des courbes i-E : relations de Tafel

EI : électrode simple ou mixte

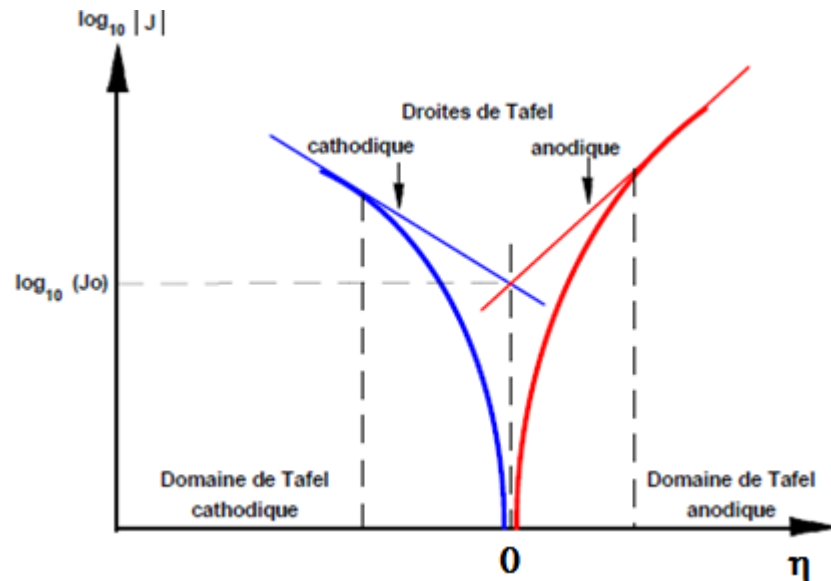


Pour des surtension suffisamment importantes mais pas trop ... !

$$\eta_a = a + b \log j$$

$$\eta_c = c + d \log / j /$$

## Diagramme d'Evans

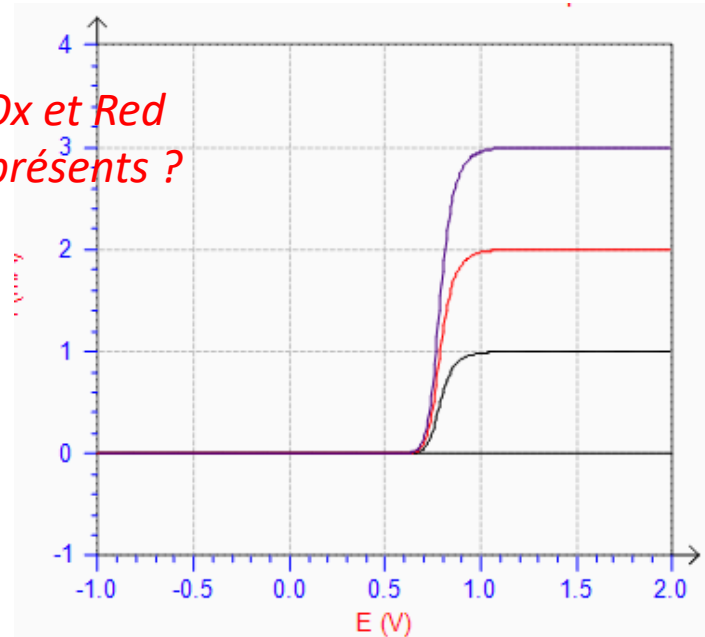


## Allure aux plus fortes surtensions : courant limite de diffusion

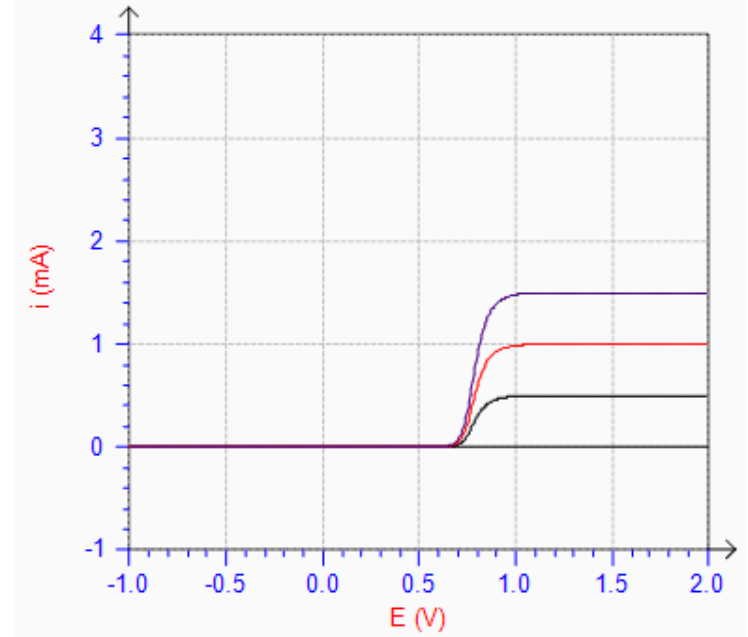
Positionnement ?

El : Red<sub>(aq)</sub> ( C ; 2C ; 3C)

Et si Ox et Red  
sont présents ?



Surface immergée de l'électrode : S



Surface immergée de l'électrode : S/2

$$I_a^{lim} = n F S k_{d,Red} [Red]_{\infty}$$

De même, on montre que :

$$I_c^{lim} = - n F S k_{d,Ox} [Ox]_{\infty}$$

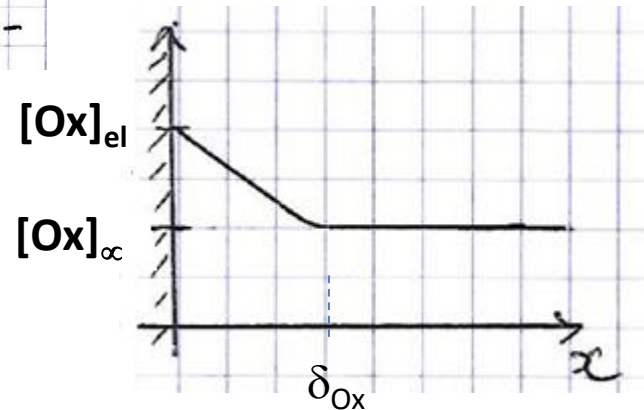
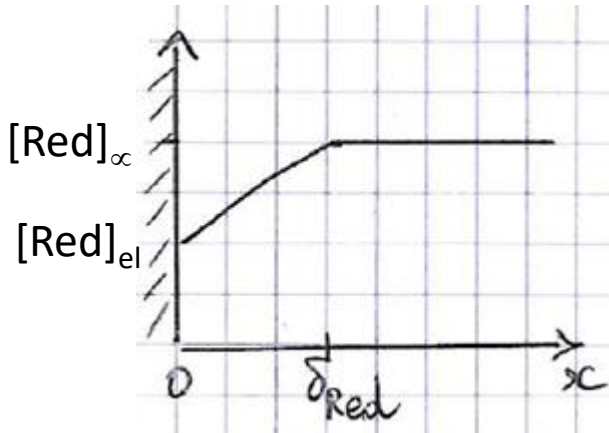
Intérêt en analyse ?

$k_{d,i}$  dépend de la  
vitesse d'agitation

$k_{d,i} \approx \text{cte}$  sauf pour  
 $H^+$  et  $HO^-$

## Origine du courant limite

El : Ox et Red en solution



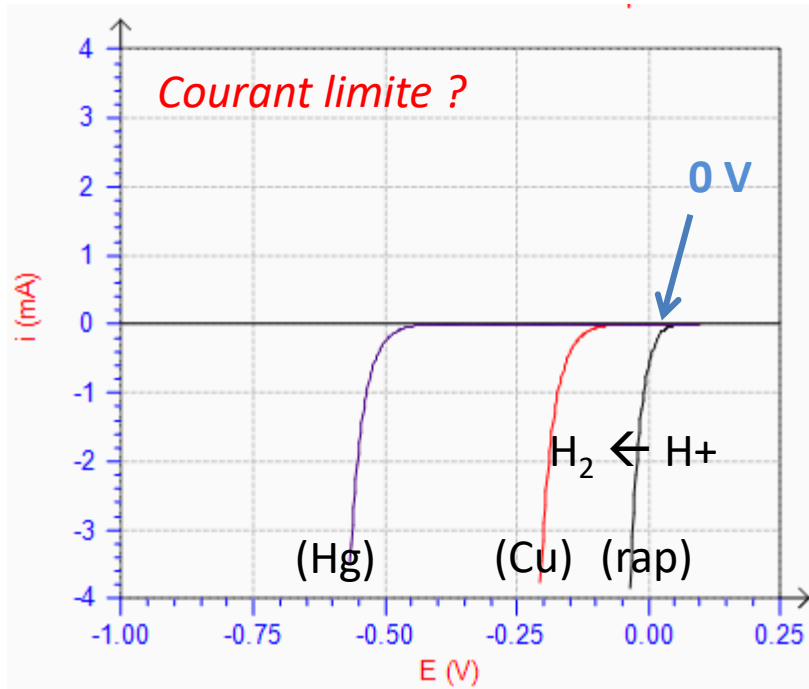
Profil de concentration pour  $E > E(i=0)$  (modèle de Nernst)

Sous agitation régulière, on est en régime stationnaire :  $\delta_i = \text{cste}$ .

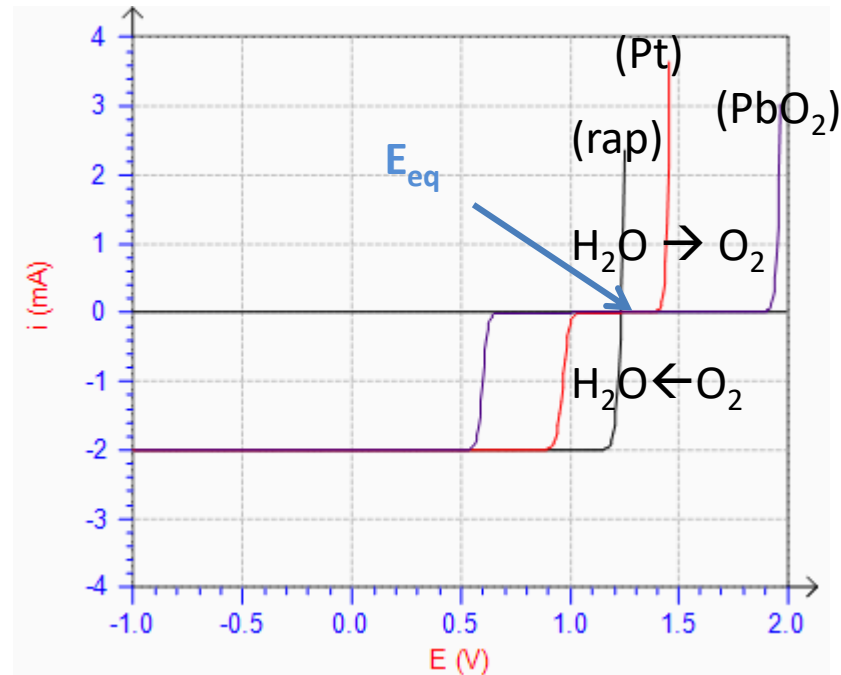
La consommation de Red génère un gradient de concentration qui engendre le flux de Red vers l'électrode. Ce flux est d'autant plus important que  $[\text{Red}]_{\text{el}}$  est faible.

Quand  $E$  augmente,  $[\text{Red}]_{\text{el}}$  diminue jusqu'à être nulle. Le flux de Red vers l'électrode atteint alors sa valeur limite.

## Domaine d'inertie électrochimique de l'eau



El :  $\text{H}^+$  (pH=0),  $\text{H}_2\text{O}$



El :  $\text{O}_{2(\text{g})}$  (1 bar),  $\text{H}_2\text{O}$ , (pH=0)

Le domaine d'inertie électrochimique du solvant dépend

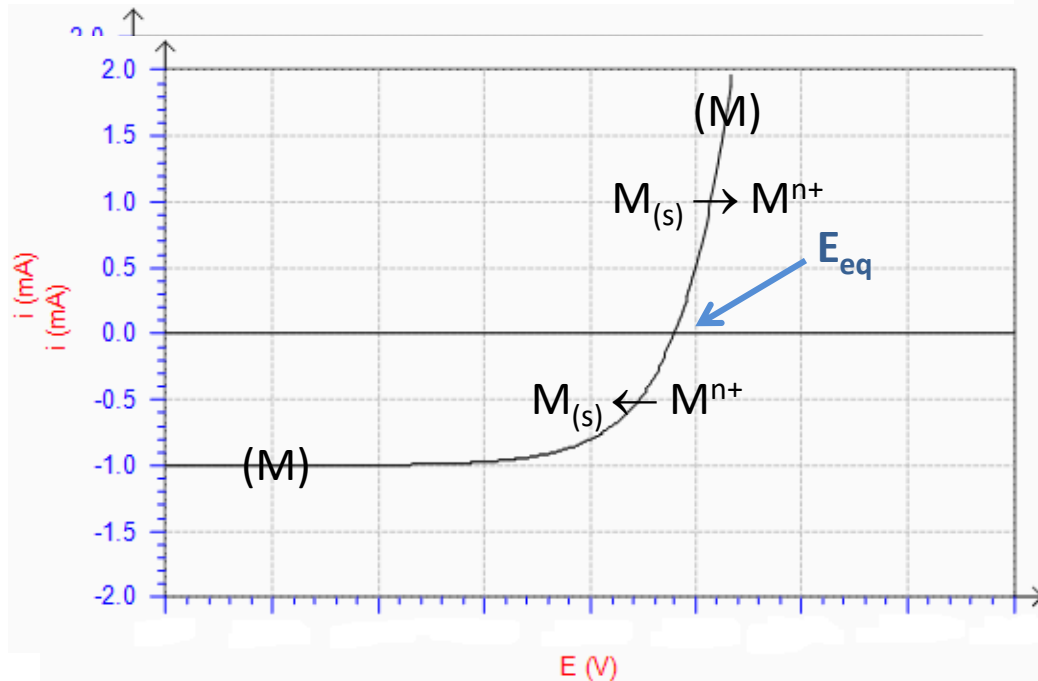
de la nature de l'électrode  
de la présence de  $\text{O}_2$   
du pH

Allure et positionnement sont à connaître

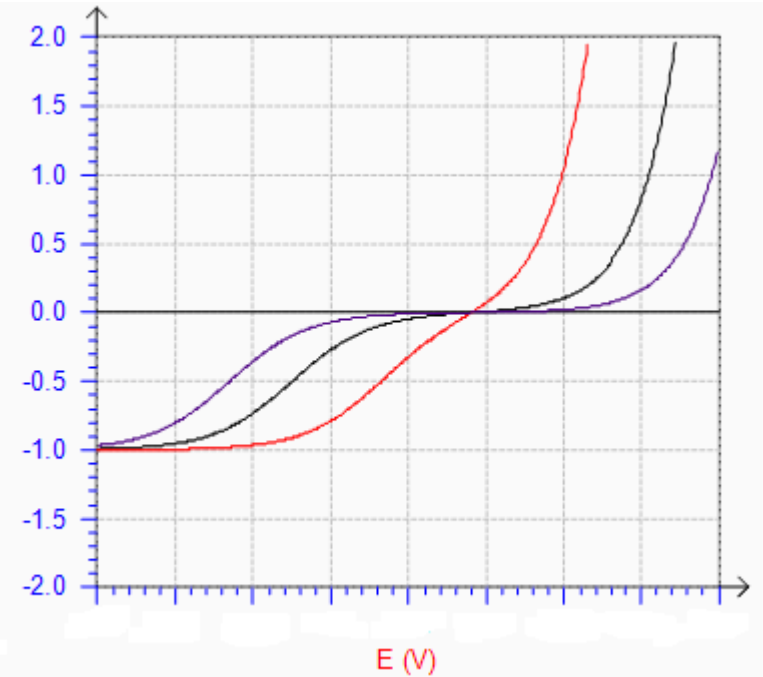


EI :  $M^{n+}$ ,  $M_{(s)}$

Système rapide



Système lent



Expression de  $E(i=0)$  ?

Expression de  $i_c^{lim}$  ?

Allure et positionnement sont à connaître

Représenter l'allure des courbes i-E dans les deux cas suivants :

- a) Electrode de Pt plongeant dans une solution aqueuse désaérée de sulfate de fer(III) C à mol/L et à pH=2
- b) Electrode de Pt plongeant dans une solution aqueuse désaérée de sulfate de fer(III) à C mol/L et de sulfate de fer(II) 2C mol/L et à pH=2.

Donnée à 25°C :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Tous les systèmes sont supposés rapides. Les ions sulfate sont électroinactifs.  
L'électrode de référence est l'ECS ( $E_{\text{ref}} = 0,24 \text{ V}$ ).

2 modes de représentation sont utilisés

## Utilisation des courbe i-E

### **Point de fonctionnement d'une cellule électrochimique**

Dans une cellule électrochimique, il y a deux électrodes

**Point de fonctionnement d'une pile (transformation spontanée)**

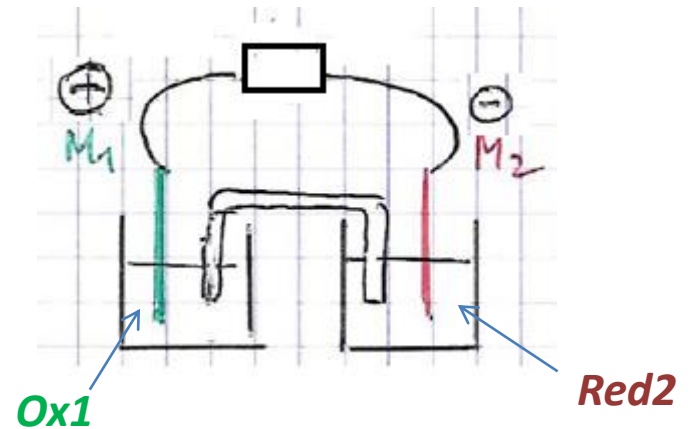
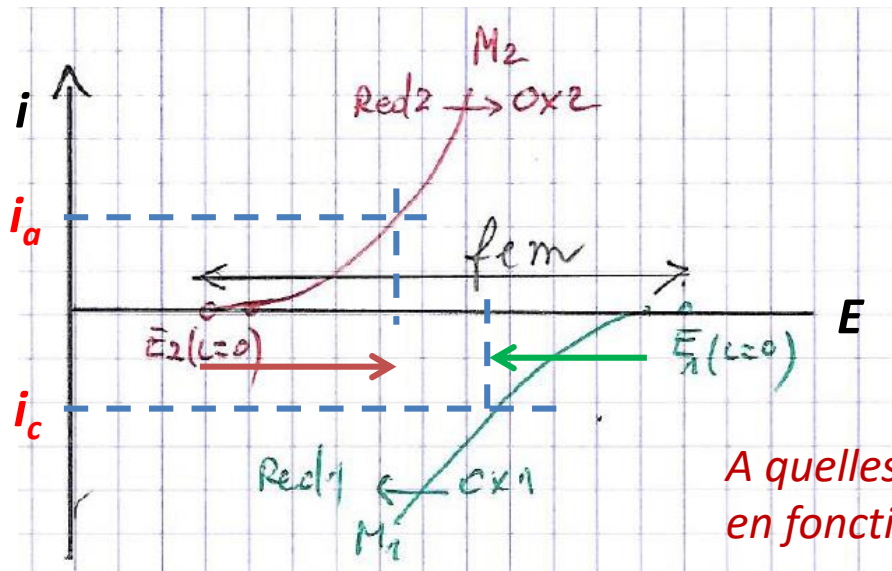
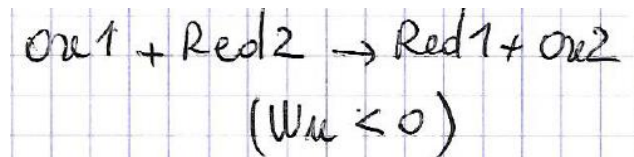
**Point de fonctionnement en électrolyseur (transformation forcée)**

**Corrosion ( uniforme et différentielle)**

**Dosages potentiométriques à  $i=0$  et  $i$  non nul**

## Utilisation des courbe i-E : transformation spontanée

### Point de fonctionnement d'une pile



*A quelles conditions la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est-elle constante ?*

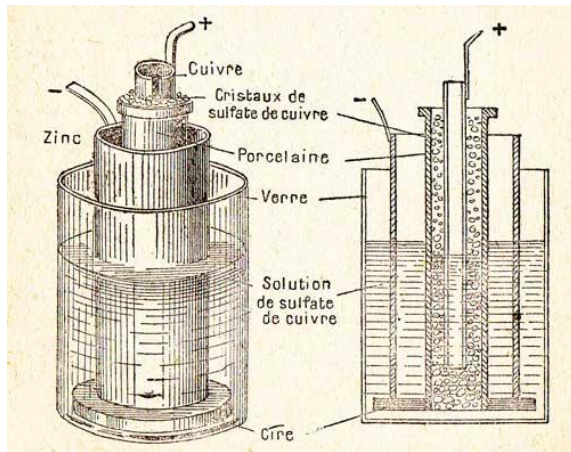
*Comment minimiser la résistance interne de la pile ?*

En fonctionnement :  $i_a = -i_c$

$$V_1 - V_2 = [E_1(i=0) + \eta_1(i)] - [E_2(i=0) + \eta_2(i)] - Ri$$



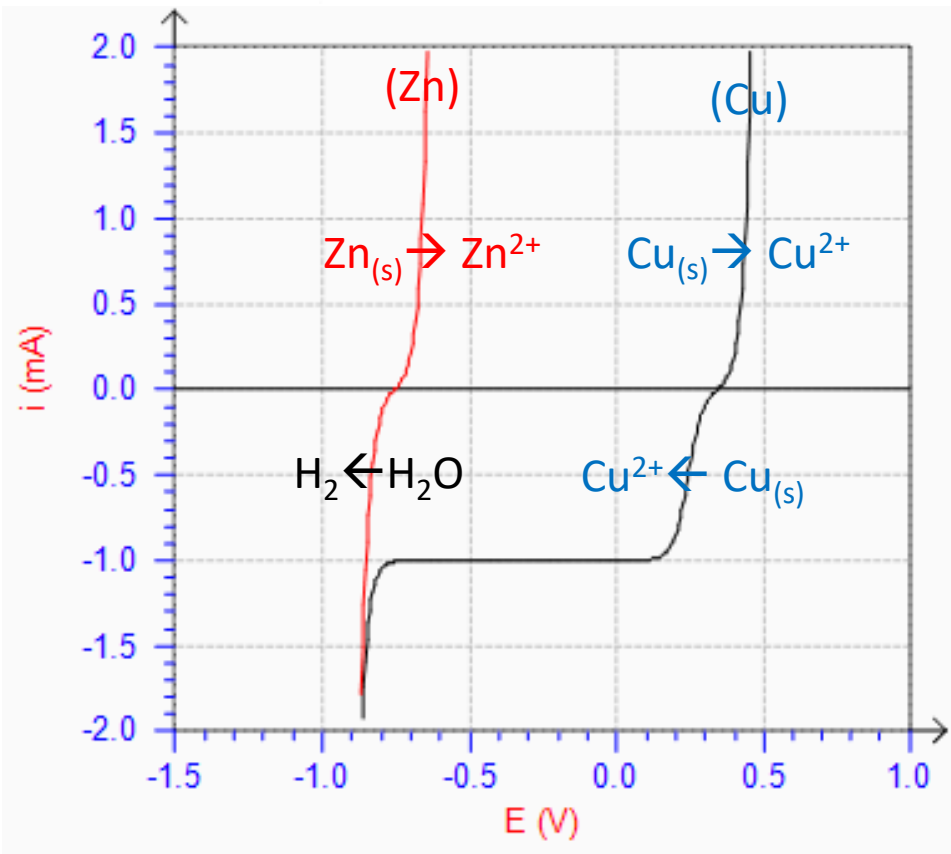
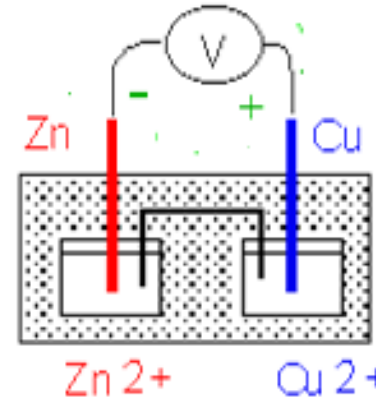
## Pile Daniell



**La pile Daniell est-elle rechargeable ?**

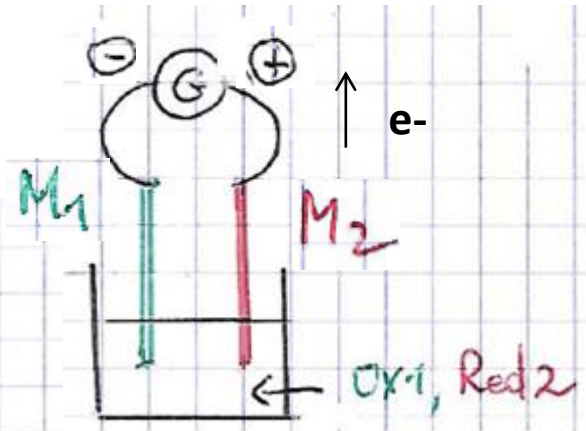
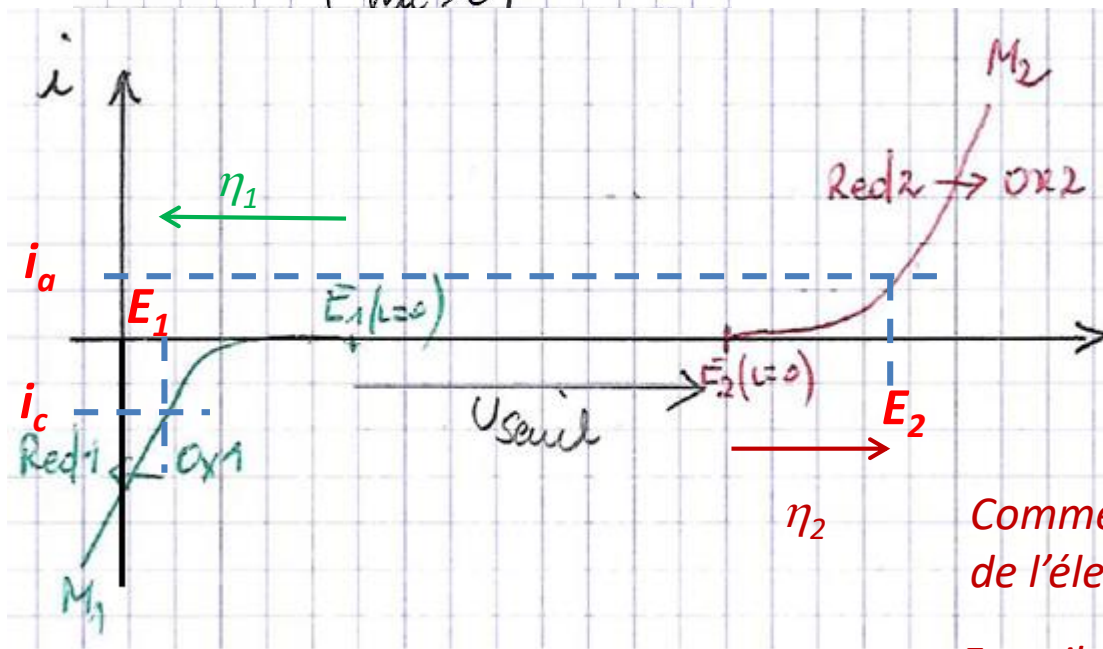
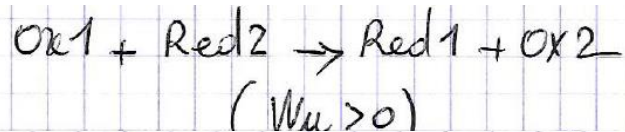
Pour qu'une pile soit rechargeable, il faut que les réactions aux électrodes soient inversables

**Et la pile Volta ?**



## Utilisation des courbe i-E : transformation forcée

### Point de fonctionnement d'un électrolyseur



Comment minimiser  $R$ , résistance interne de l'électrolyseur ?

Faut-il séparer l'anode et la cathode ?

En fonctionnement :  $i_a = -i_c$

$$V_2 - V_1 = [E_2(i=0) + \eta_2(i)] - [E_1(i=0) + \eta_1(i)] + Ri$$

## Electrolyse d'une solution de $\text{CuSO}_4$

Solution de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L à pH = 0

Anode en carbone graphite

Cathode en cuivre

Allure des courbes i-E dans l'hypothèse où tous les couples sont rapides ?

Evolution de ces courbes lors de l'électrolyse ?

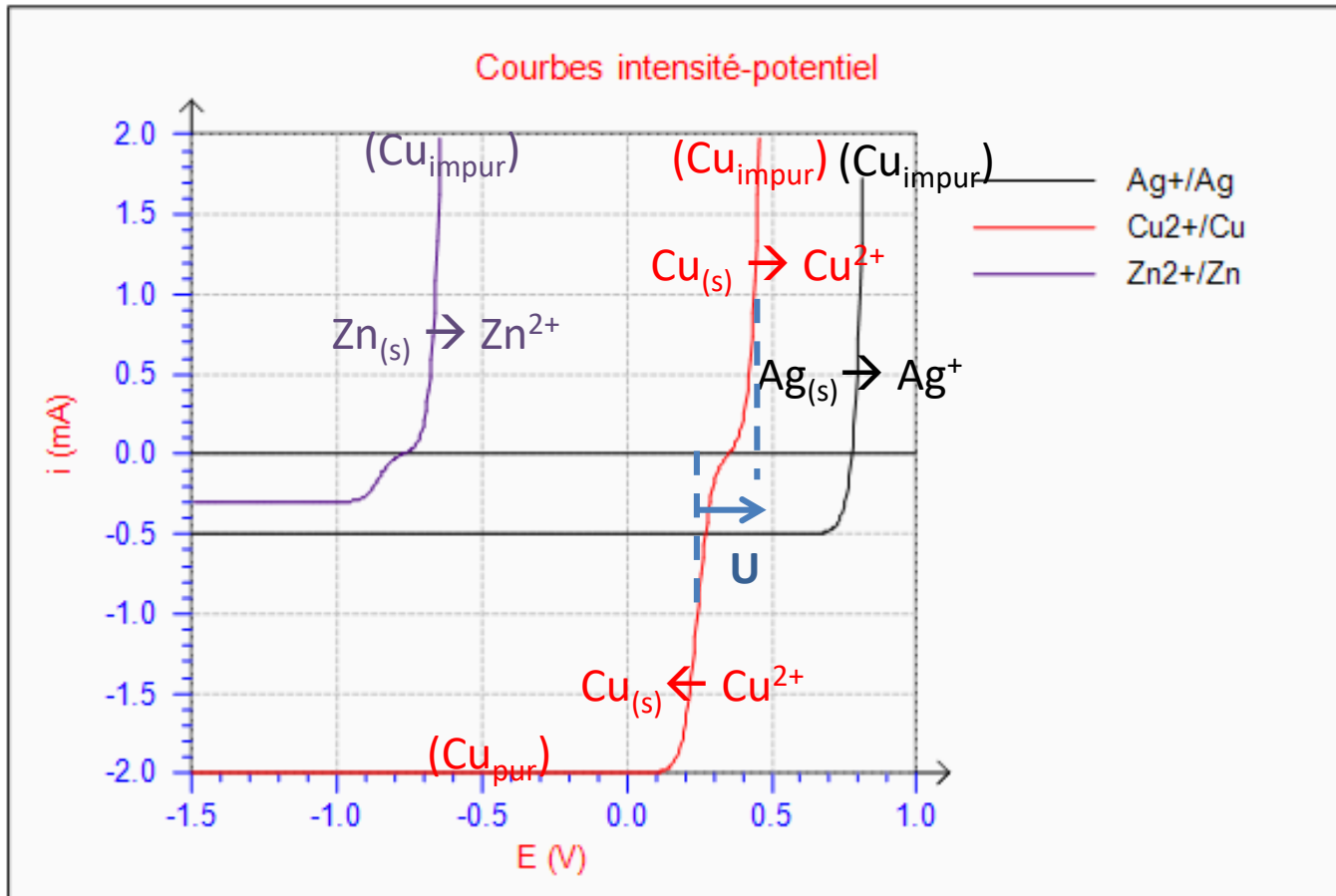
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34\text{V}$$

***Electrolyse à I imposé, à U imposée  
Rendement faradique***

## Purification du cuivre par le procédé à anode soluble

El : électrolyte =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ (impureté),  $\text{Ag}^{+}$ (impureté), anions électroinactifs,  $\text{H}_2\text{O}$  ;  
anode = bloc de  $\text{Cu}_{(s)}$  à purifier; cathode : fil de  $\text{Cu}_{(s)}$  pur

Quelle tension appliquer pour éliminer les impuretés ?



## Utilisation des courbe i-E

### Point de fonctionnement d'une cellule électrochimique

### Corrosion

*Corrosion : altération d'un métal par réaction chimique avec un oxydant.*

*Corrosion sèche / **corrosion humide***

***Corrosion uniforme / Corrosion différentielle***

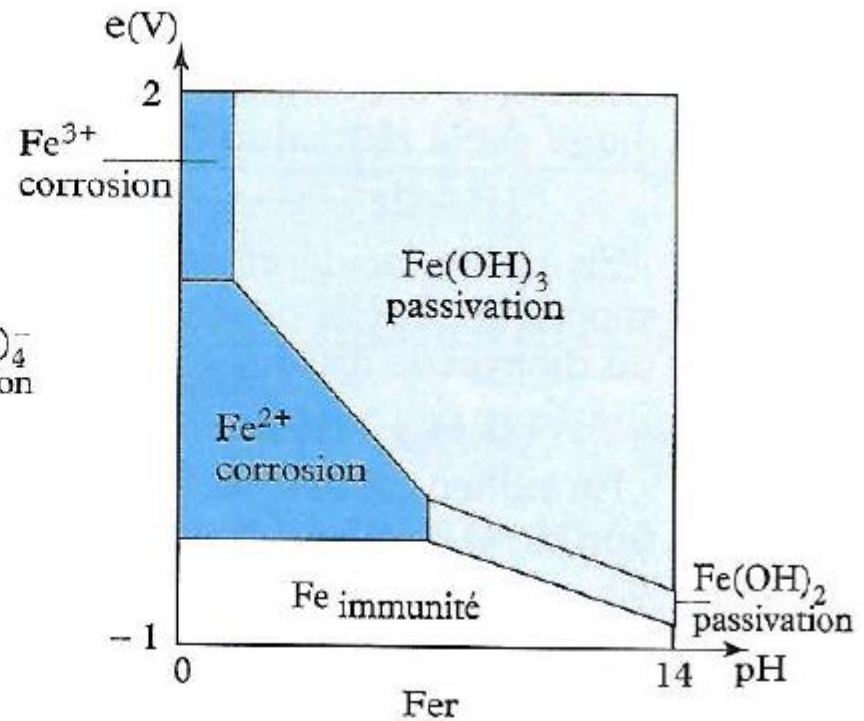
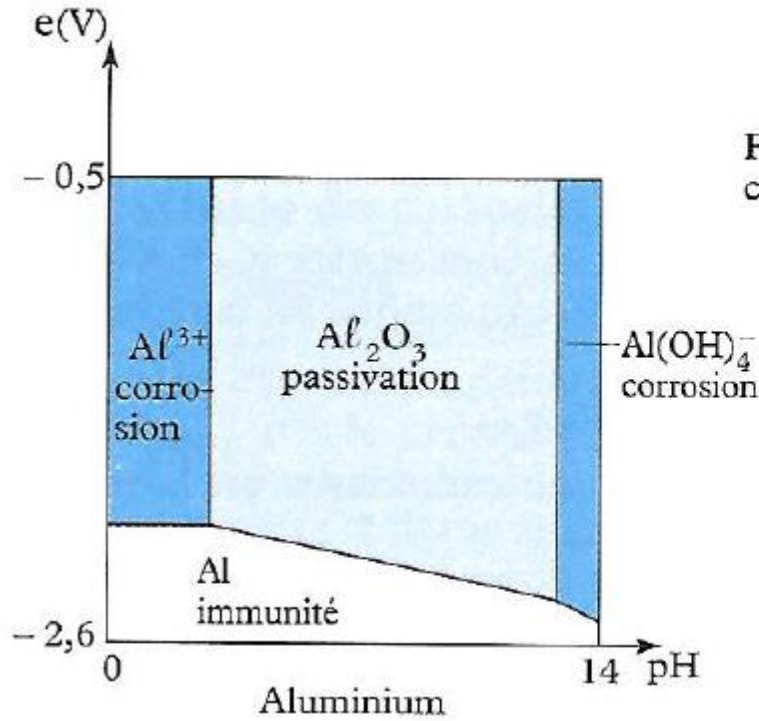
### Dosages potentiométriques à $i=0$ et $i$ non nul

## Utilisation des courbes i-E : corrosion humide

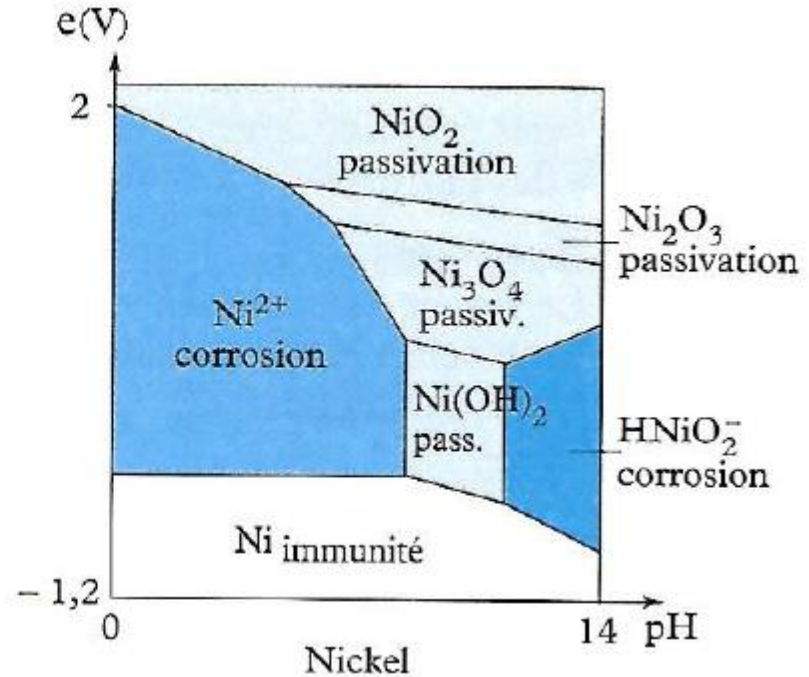
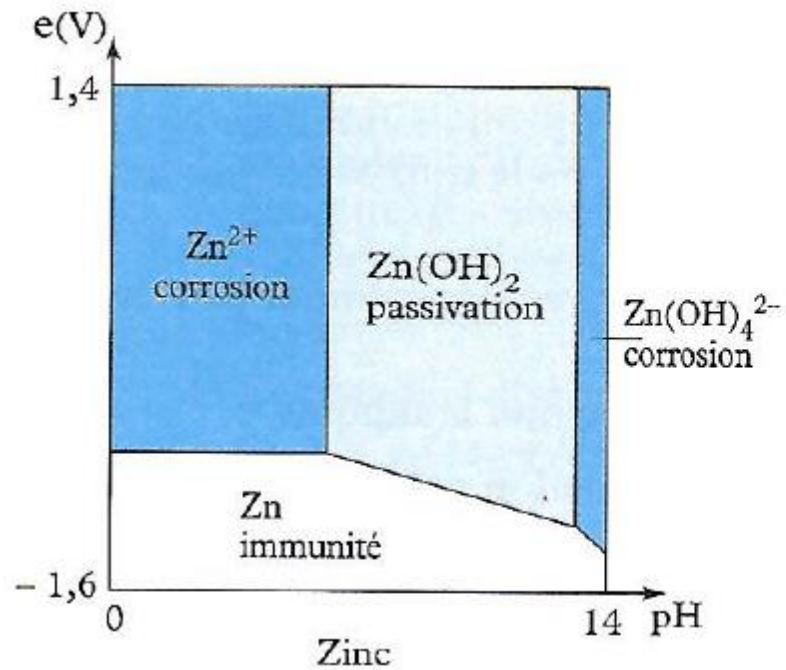
### La corrosion uniforme

#### Aspect thermodynamique

Le métal est corrodé si sa concentration en solution est supérieure à  $10^{-6}$  mol/L



**Cf TP**

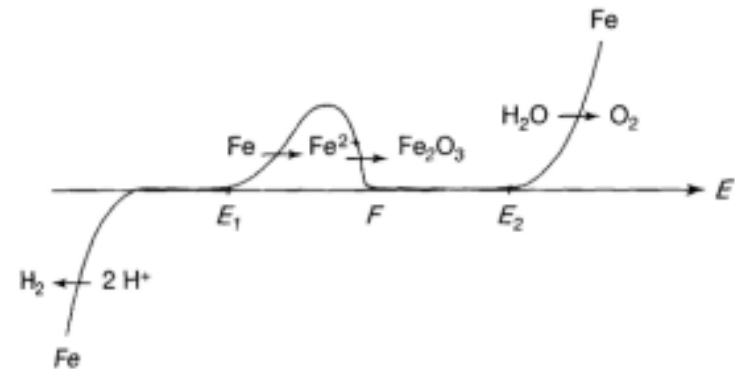


Un métal porté dans sa zone de passivation n'est pas toujours passif

Métaux se passivant spontanément :

Al, Cr, Ti, Pb, acier inoxydable

Mise en évidence expérimentale de la passivation du fer

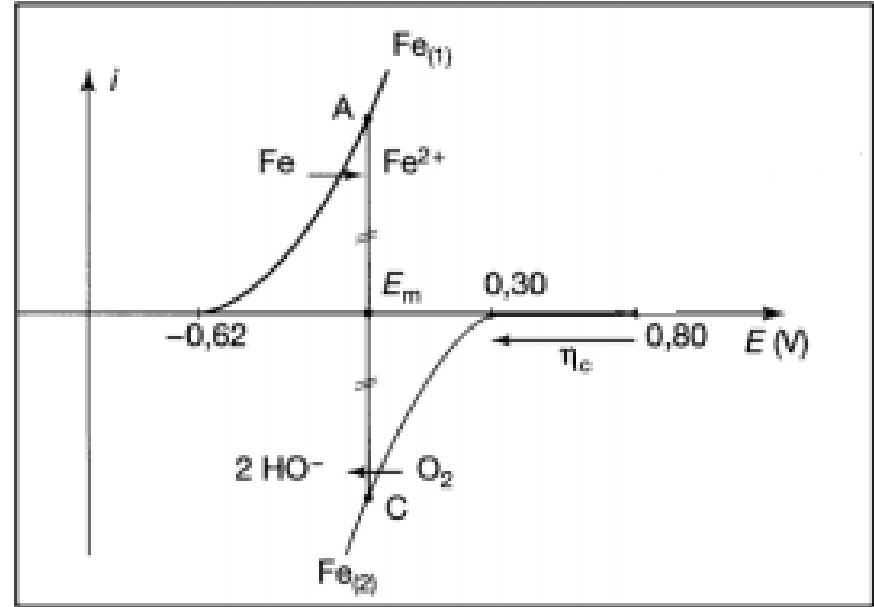


## Aspect cinétique

Potentiel de corrosion :  $E_{\text{corr}} = E_m$

Vitesse de corrosion :  $v_{\text{corr}} = \frac{j_{\text{corr}}}{nF}$

*Courbe tracée expérimentalement ?*



EI : clou en fer dans de l'eau aérée à pH 7

La corrosion d'un métal est d'autant plus rapide que  $j_{\text{corr}}$  est grande

Si le métal est porté à  $E > E_{\text{corr}}$  sa corrosion est accélérée



# Chap 1 : la réaction électrochimique-généralités-le transfert de charge-corrosion humide

Détermination de  $E_{\text{corr}}$  :  $E_{\text{corr}} = E(i=0)$



Clou en fer dans  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

**Détermination de  $j_{\text{corr}}$  ?**

## Protection contre la corrosion uniforme

### Protection par revêtement protecteur

Peinture

Passivation spontanée (Cr, Ni)

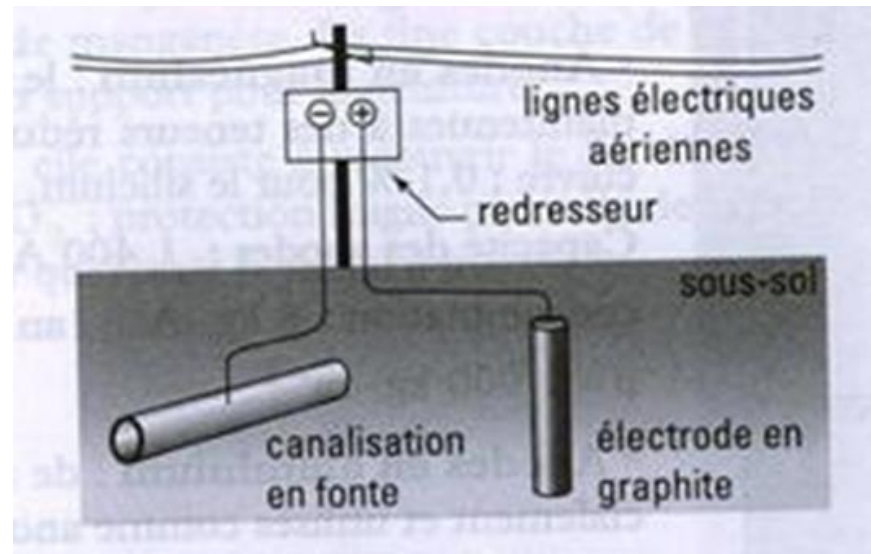
Anodisation (Al)

Zincage (galvanisation ou électrozincage)

Chromage

### Protection cathodique à I imposé

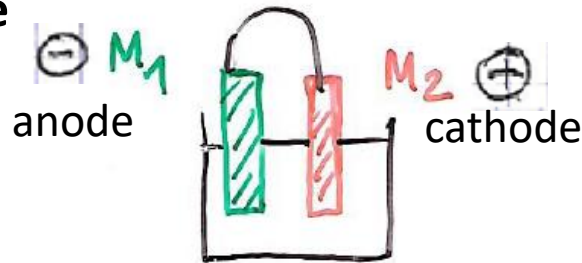
M est amené dans sa zone d'immunité



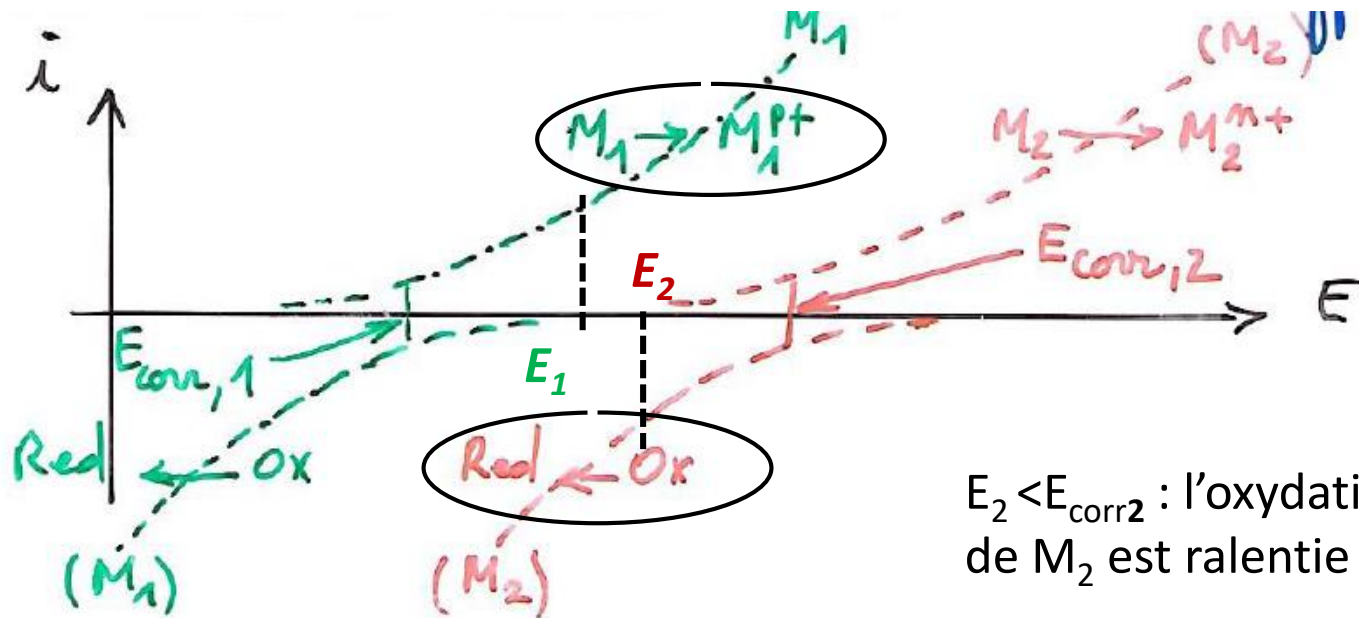
## La corrosion différentielle

### Formation de micropile

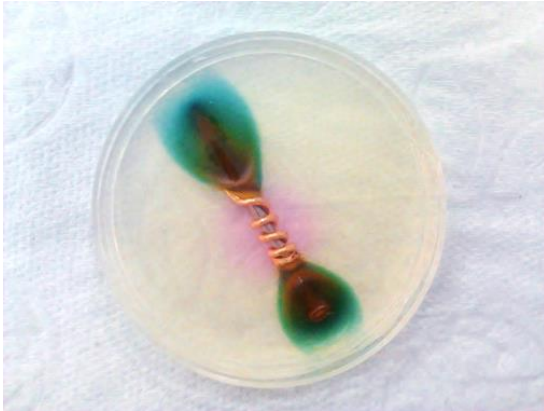
#### Pile de corrosion galvanique



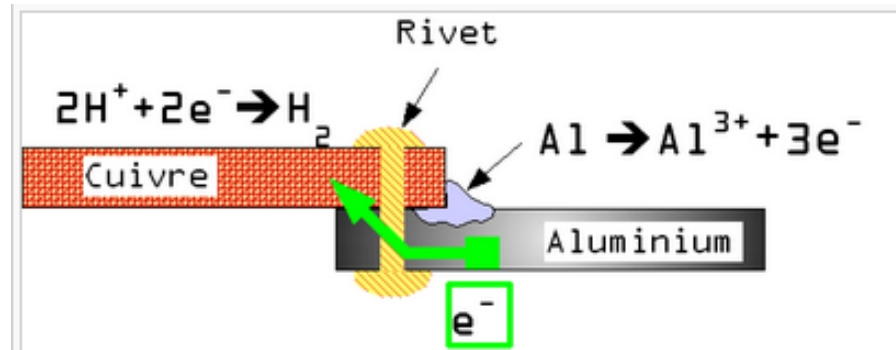
$E_1 > E_{\text{corr}1}$  : l'oxydation de  $M_1$  est accélérée



$E_2 < E_{\text{corr}2}$  : l'oxydation de  $M_2$  est ralentie



Clou entouré d'un fil de Cu

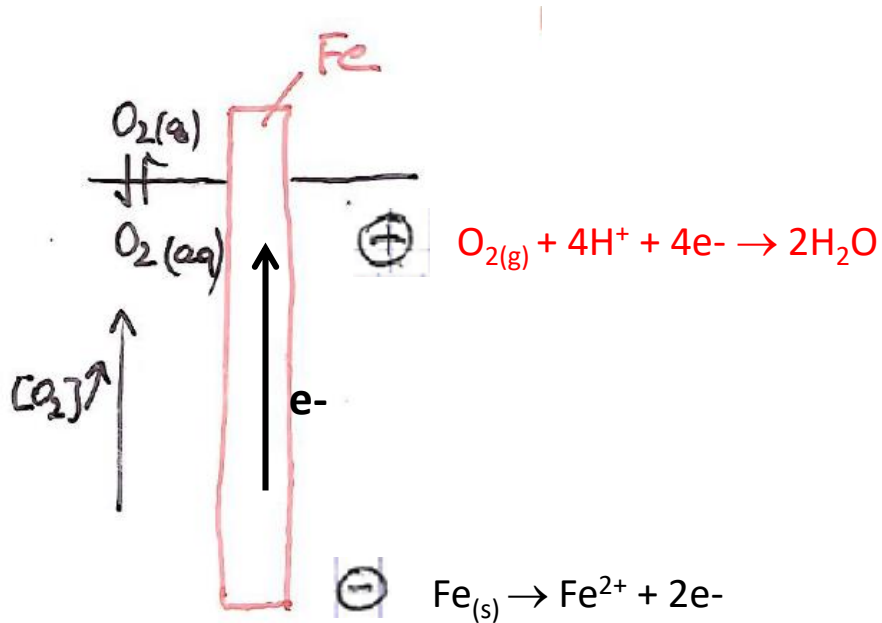


Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion

### Protection par anode sacrificielle



## Pile à aération différentielle



Obs : L'oxydation du fer a lieu en profondeur

Corrosion par piqure  
Corrosion caverneuse

## Utilisation des courbe i-E

**Point de fonctionnement d'une cellule électrochimique**

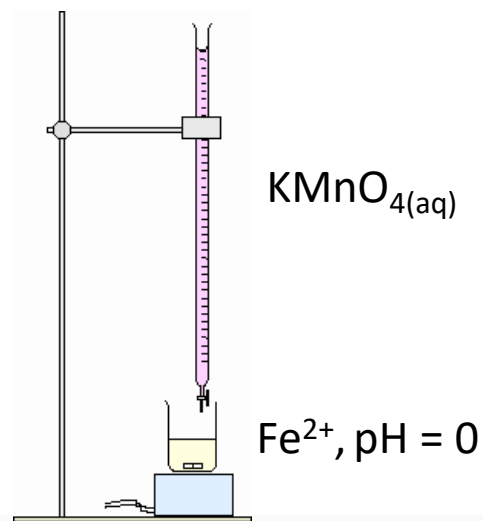
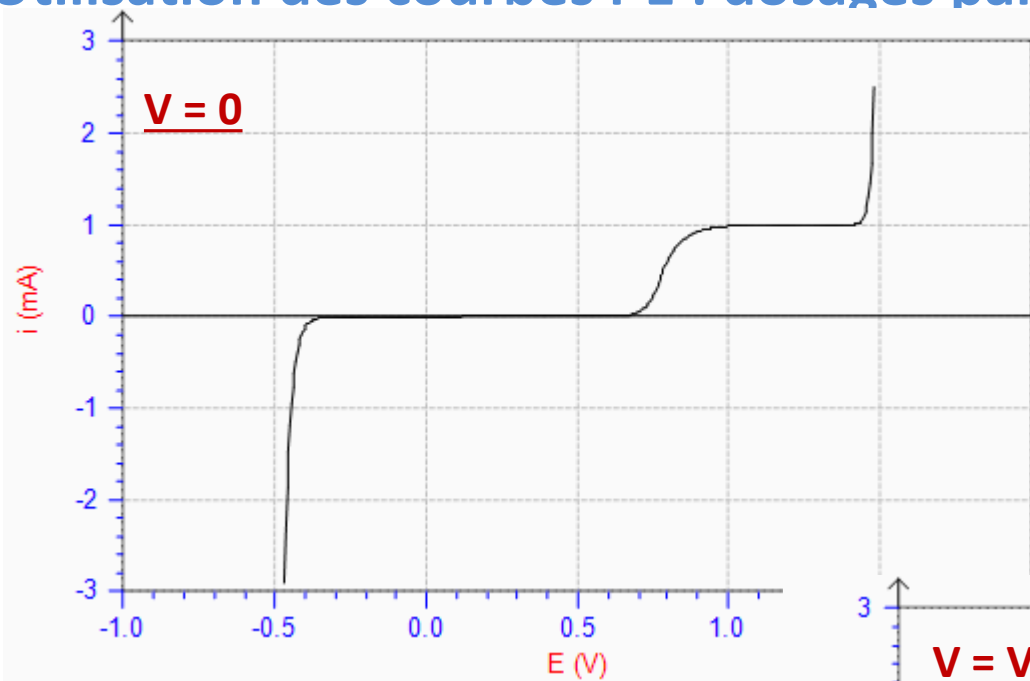
**Corrosion**

**Dosages par méthodes potentiométriques**

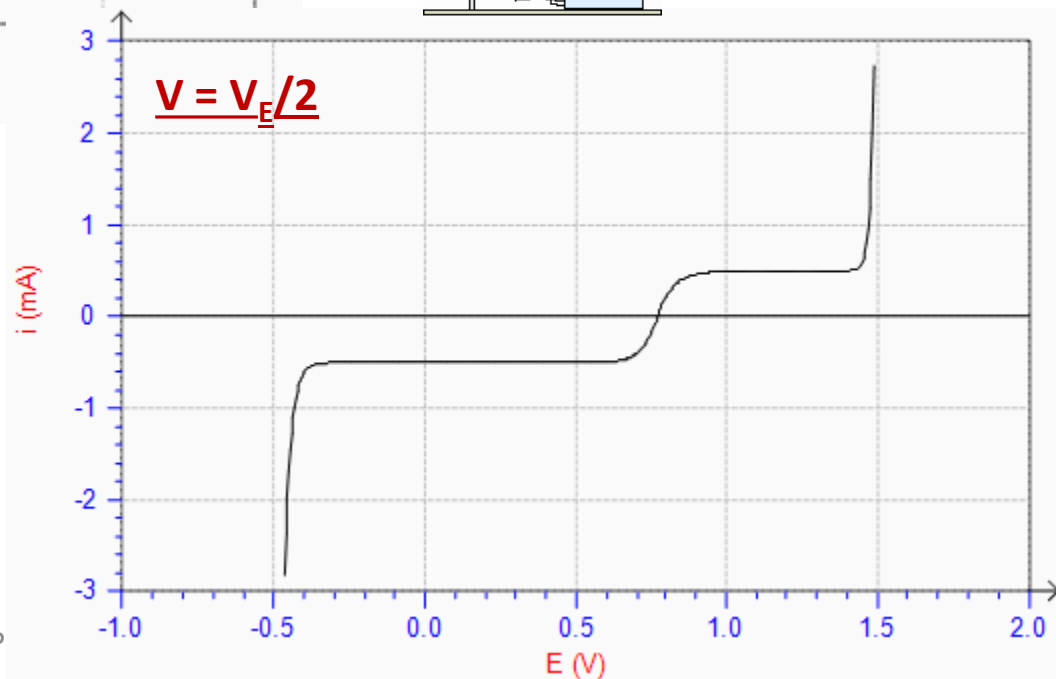
Titrages potentiométriques à courant nul

Titrages potentiométriques à courant imposé

## Utilisation des courbes i-E : dosages par méthodes électrochimiques



$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$
$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,5 \text{ V}$$



## Thème 4 Energie chimique et électrique : conversion et stockage

