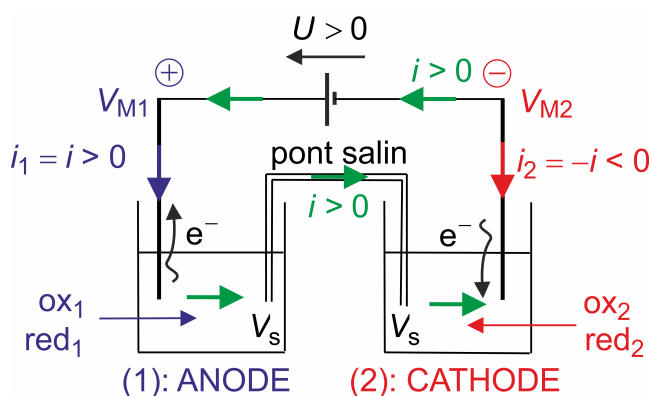


# 2 ÉLECTROLYSE

## 2.1 Condition de l'électrolyse

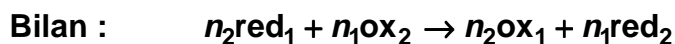
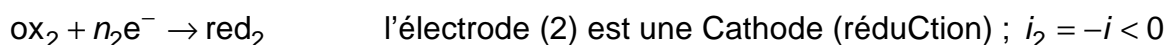
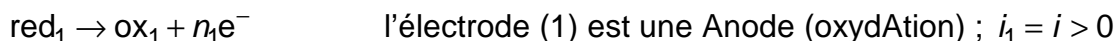
On considère deux électrodes. À l'électrode (1) se trouvent en présence l'oxydant et le réducteur conjugués du couple  $ox_1/red_1$  et à l'électrode (2) ceux du couple  $ox_2/red_2$ .

Les potentiels d'électrode (à l'équilibre thermodynamique) vérifient  $E_1 > E_2$ , c'est à dire que la réaction se fait spontanément dans le sens  $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$



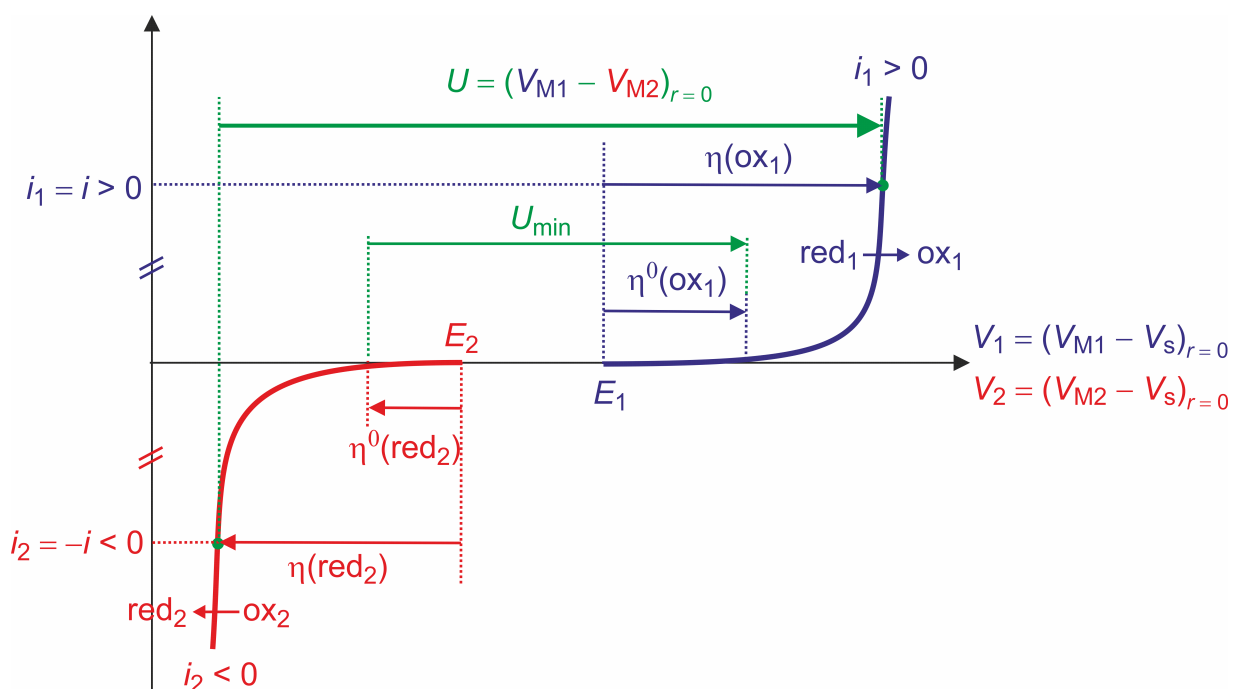
On **impose** à l'aide d'un générateur la tension  $U = V_{M1} - V_{M2} > 0$ . Le but est d'obtenir la réaction **inverse de la réaction spontanée**  $red_1 + ox_2 \rightarrow ox_1 + red_2$ , soit  $i > 0$  :

Si  $i > 0$ , on a les réactions suivantes :



À quelle condition sur  $U$  a-t-on  $i > 0$  ?

Les courbes intensité-potential permettent de trouver cette condition.



On constate l'existence d'une tension minimale à appliquer pour que l'électrolyse « démarre » :

$$U > U_{\min} = [E_1 + \eta^0(\text{ox}_1)] - [E_2 + \eta^0(\text{red}_2)]$$

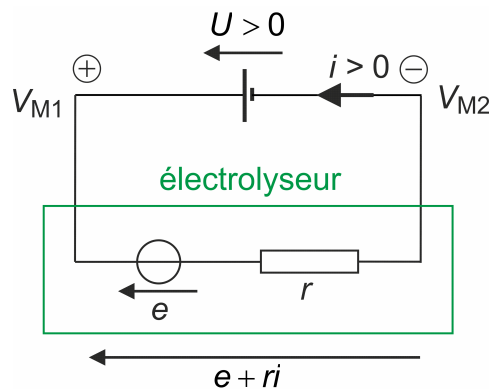
Et si  $i > 0$ , il faut rajouter à la tension  $U_{r=0}$  lue sur le graphe, la chute de tension due à la résistance de la solution (elle était négligeable dans le montage à trois électrodes qui a permis de tracer les courbes  $i(V)$  car la contre-électrode et l'électrode de mesure étaient très proches) :

$$U_{r \neq 0} = U_{r=0} + ri \text{ soit finalement :}$$

$$U = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{thermo}} + \underbrace{\eta(\text{ox}_1) - \eta(\text{red}_2)}_{>0, \text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{>0, \text{loi d'Ohm}} = e + ri$$

La force **contre-électromotrice e est positive** et augmente avec  $i$ , mais elle peut souvent être considérée constante dans le domaine de travail.

On a donc le circuit électrique équivalent :



## 2.2 Applications

L'hydrométallurgie est la technique globale permettant d'obtenir les métaux. Elle comporte plusieurs phases :

- la lixiviation ou mise en solution des oxydes métalliques, souvent par action d'un acide. On obtient alors des solutions aqueuses contenant les ions métalliques.
- la purification qui permet de séparer les divers cations métalliques par précipitation, cémentation ou autres techniques.
- l'électrolyse. Comme on l'a vu, l'électrolyse permet d'obtenir les corps instables. L'obtention des métaux en est une bonne illustration.

Prenons l'exemple de l'élaboration électrochimique du zinc sous forme d'un exercice :

Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique.

L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb  $\text{PbO}_2(\text{s})$  et rendue ainsi inattaquable. L'ion sulfate n'intervient pas dans les conditions de l'électrolyse. On travaille à  $\text{pH} = 0$  et à  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**a)** Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre lors de cette électrolyse, à chaque électrode ?

Sachant que sur l'aluminium la surtension de réduction à vide de l'ion  $\text{H}^+$  est  $\eta^0[\text{H}_2(\text{g})] = -1 \text{ V}$  et que la surtension à vide de réduction de l'ion zinc (II) est très faible, justifier l'emploi du métal aluminium pour former la cathode.

Conclure sur les réactions mises en jeu aux deux électrodes et le bilan de l'électrolyse.

**b)** Le courant anodique présente-t-il un palier de diffusion ? Même question pour le courant cathodique.

Donner l'allure des courbes intensité-potential correspondant aux différentes réactions envisagées.

Quelle caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction peut être étudiée par les courbes intensité-potential ? Pourquoi indique t-on l'intensité et pas la densité de courant sur l'axe des ordonnées ?

Justifier que la tension appliquée ne doit pas être trop importante. Que se passerait-il si on appliquait une tension de l'ordre de  $5 \text{ V}$  ? La réaction est-elle sous contrôle thermodynamique ou cinétique ?

**c)** Dans les conditions industrielles, la surface totale d'une cathode d'aluminium est  $S = 3,2 \text{ m}^2$ . Un courant d'intensité  $I = 115 \text{ kA}$  parcourt le bain pendant  $\Delta t = 24 \text{ h}$ .

Déterminer la masse de zinc déposé et l'épaisseur de la couche de zinc obtenue, sachant que le rendement faradique est de 92% (on expliquera pourquoi il n'est pas de 100%).

On donne les surtensions et la chute ohmique correspondant à ce courant :

$\eta[\text{O}_2(\text{g})] = +0,60 \text{ V}$  ;  $\eta[\text{Zn}(\text{s})] = -0,15 \text{ V}$  et  $rI = 0,80 \text{ V}$ . Calculer la tension à appliquer entre l'anode et la cathode, ainsi que l'énergie à fournir en MWh par tonne de zinc produit.

Données :  $E^0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})] = -0,76 \text{ V}$  ;  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\rho(\text{Zn}) = 7,14 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .



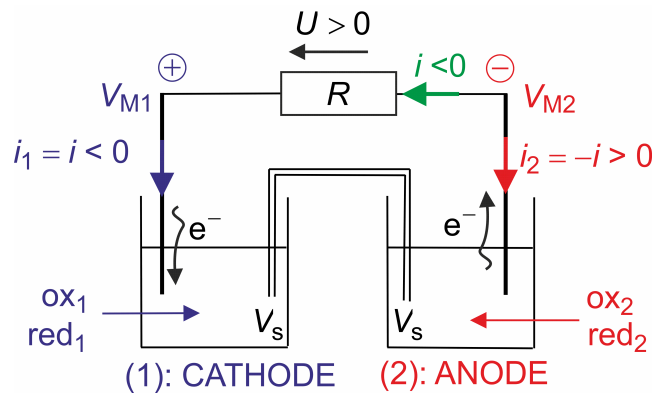
cuve et électrodes pour la préparation industrielle du zinc

# 3 PILE

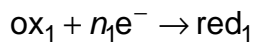
## 3.1 Tension de fonctionnement

On considère les deux mêmes électrodes que pour l'électrolyse (mêmes couples, mêmes activités).

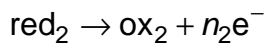
Les potentiels d'électrode (à l'équilibre thermodynamique) vérifient donc toujours  $E_1 > E_2$  : la réaction se fait spontanément dans le sens  $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$



Si  $i < 0$ , on a les réactions suivantes :



l'électrode (1) est une Cathode (réduction) ;  $i_1 = i < 0$

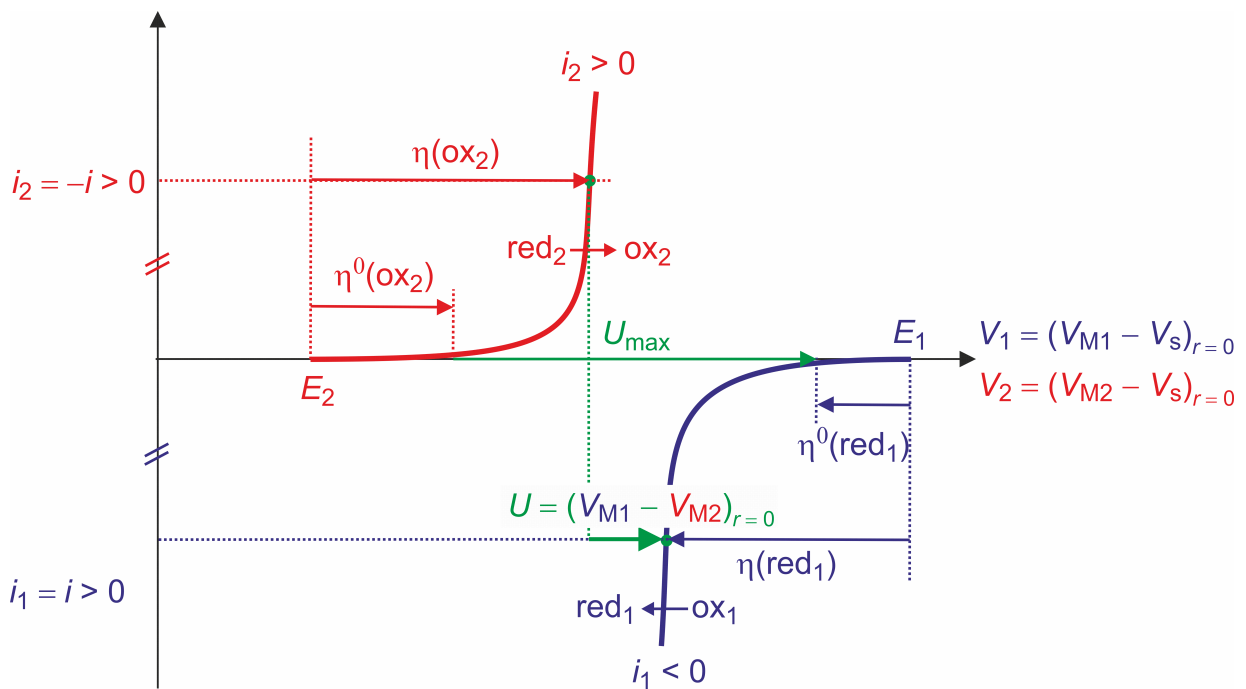


l'électrode (2) est une Anode (oxydation) ;  $i_2 = -i > 0$



Quelle est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle débite ?

Les courbes intensité-potential permettent de trouver cette condition.



On constate l'existence d'une tension maximale que peut délivrer la pile lorsqu'elle débite :

$$U < U_{\max} = [E_1 + \eta^0(red_1)] - [E_2 + \eta^0(ox_2)]$$

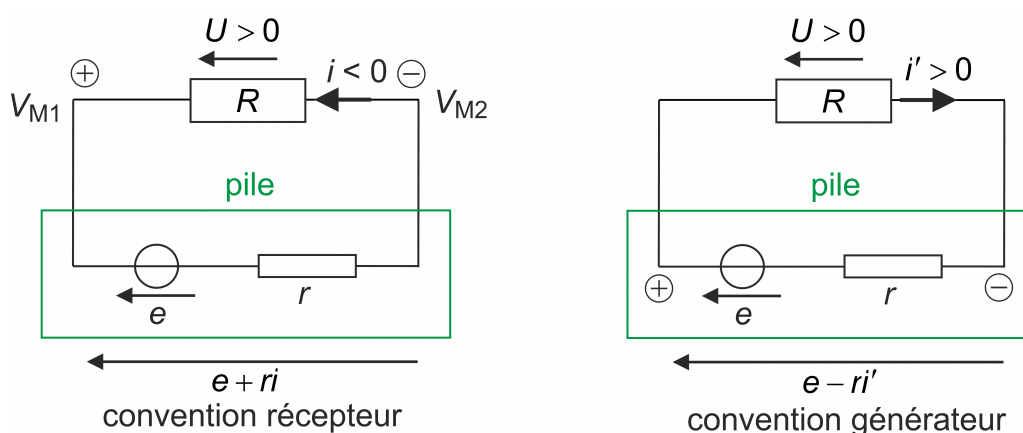
Et si  $i < 0$ , il faut rajouter à la tension  $U_{r=0}$  lue sur le graphe, la chute de tension due à la résistance de la solution :

$$U_{r \neq 0} = U_{r=0} + ri \text{ soit finalement :}$$

$$U = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{thermo}} + \underbrace{\eta(\text{red}_1) - \eta(\text{ox}_2)}_{<0, \text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{<0, \text{loi d'Ohm}} = e + ri$$

La **force électromotrice e est positive** et diminue avec  $|i|$ , mais elle peut souvent être considérée constante dans le domaine de travail.

On a donc les circuits électriques équivalents, selon que l'on utilise la convention récepteur ou la convention générateur, plus adaptée ici :



### 3.2 Applications

Les piles permettent bien sûr de stocker de l'énergie sous forme chimique et de la restituer sous forme électrique.

Dans le cas des systèmes rapides, elles permettent de faire à l'équilibre thermodynamique des mesures de concentrations, de constantes d'équilibre, d'indice de complexation, etc...