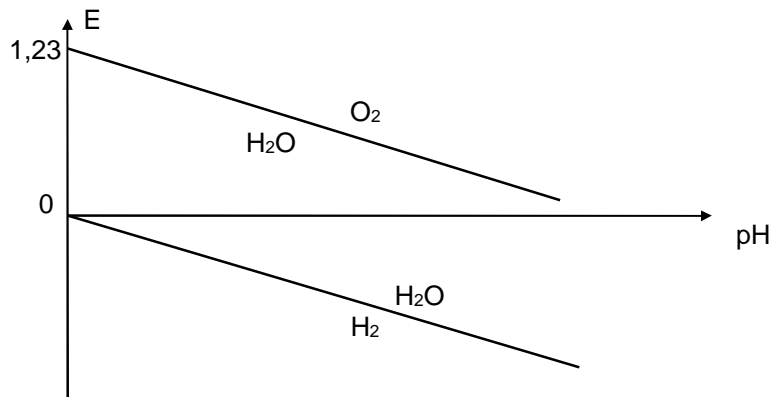


Cinétique des processus redox

DEVELOPPEMENTS ET EXEMPLES COMMENTES

(Cours p 2)

I-1- La prévision thermodynamique : exemples de l'oxydo-réduction de l'eau



Le diagramme E/pH de l'eau montre que l'obtention de O₂ et de H₂ à partir de H₂O ne peut pas se faire spontanément. Imaginons un système électrique capable de maintenir une électrode métallique INERTE, plongeant dans une eau de pH = 4 par exemple, à un potentiel qui soit dans le domaine de O₂ c'est-à-dire de potentiel $> 1,23 - 0,06 \times 4 = 0,99$ V. Dans le circuit électrique ainsi fabriqué, le dégagement de O₂ devrait intervenir dès que le potentiel de l'électrode dépasse 0,99V.

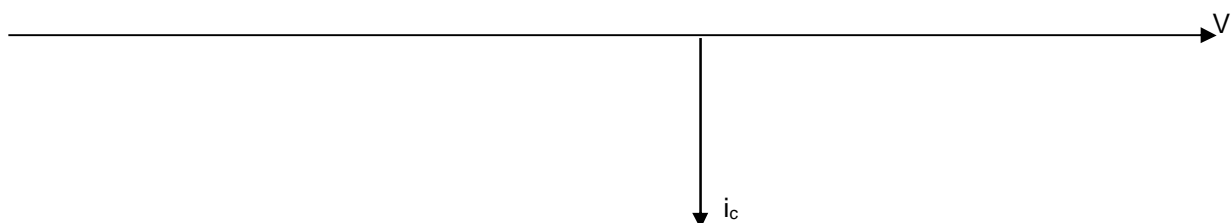
Ce dégagement de O₂ étant provoqué par un échange d'électron, il doit s'accompagner d'un courant électrique dans l'électrode. En plaçant alors un ampèremètre à la sortie de l'électrode, on mesure le courant électrique qui est censé circuler dès que O₂ est produit, que l'on peut tracer en fonction du potentiel de l'électrode à laquelle le phénomène d'oxydation se produit, on pourra ainsi étudier la CINETIQUE du phénomène redox se produisant à l'électrode : en effet un courant est égal à dq/dt c'est à dire une vitesse d'échange électronique c'est-à-dire une vitesse de réaction redox. On devrait obtenir un tracé du type :



Imaginons une autre électrode métallique INERTE, dans le même bain (pH = 4), maintenue à un potentiel dans le domaine de H₂ c'est-à-dire de potentiel $< 0,00 - 0,06 \times 4$. Dans le circuit électrique ainsi fabriqué, le dégagement de H₂ devrait intervenir dès que le potentiel de l'électrode devient inférieur à $-0,24$ V.

Ce dégagement de H₂ étant provoqué par un échange d'électron, il doit s'accompagner d'un courant électrique dans l'électrode. On place alors un ampèremètre à la sortie de l'électrode. Par convention et pour différencier l'oxydation de la réduction on placera volontairement l'ampèremètre à l'envers pour lire un courant négatif...

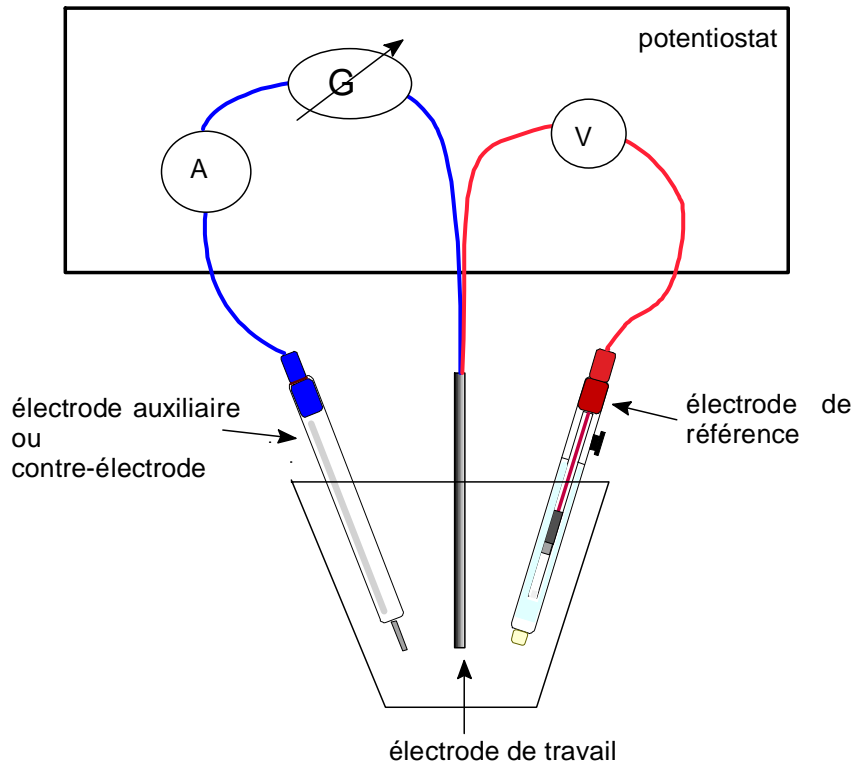
Si l'on trace le courant électrique qui est censé circuler dès que H₂ est produit, en fonction du potentiel de l'électrode à laquelle le phénomène de réduction se produit, on pourra de même étudier la CINETIQUE du phénomène redox se produisant à l'électrode. On devrait obtenir un tracé du type :



(cours p 2)

Des questions se posent pour ces tracés théoriques : en particulier, celui de la pente de la courbe I/E au déclenchement, puis de son allure réelle lorsque I et E augmentent. Il faut donc tracer expérimentalement ces courbes pour juger de la réalité cinétique des processus.

2- La méthode expérimentale de tracé : le montage à 3 électrodes



L'électrode de travail est le siège du processus redox étudié. Elle peut être inerte, si les 2 espèces du couples sont dissoutes ou gazeuse, ou elle peut être électroactive, si l'on veut étudier l'activité redox du métal en question. Selon le potentiel imposé par le générateur, elle pourra jouer alternativement le rôle d'anode ou de cathode.

L'électrode auxiliaire ou contre électrode est là car tout circuit doit être fermé : on ne peut pas étudier une oxydation sans qu'une réduction ne se produise ailleurs, et inversement. Il se produit donc autour de cette électrode un phénomène redox inverse de celui qui est étudié à l'électrode de travail, mais on ne s'y intéresse pas.

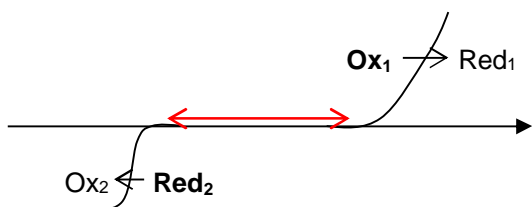
Le générateur fournit une ddp variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Mais ce qui nous intéresse est de connaître le potentiel de l'électrode de travail => nécessité d'une électrode de référence et d'un voltmètre, de résistance quasi infini (courant quasi nul dans le circuit rouge). Le voltmètre fournit donc à une constante près (E_{ref}) le potentiel variable de l'électrode de travail.

L'ampèremètre mesure le courant qui circule dans l'électrode de travail. Ce courant sera compté positivement en cas d'oxydation sur l'électrode de travail (électrons sortant de l'électrode de travail) , et négativement en cas de réduction sur l'électrode de travail (électrons entrant dans l'électrode de travail)

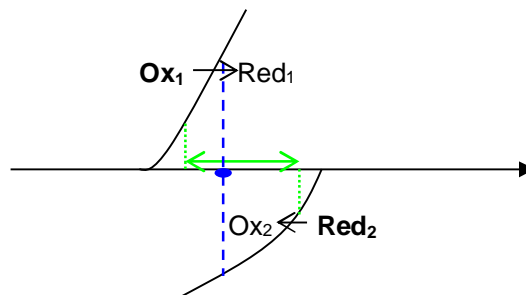
II-1- Distinction des courbes I/E : spontané ou contraint par électrolyse ?

La superposition des courbes I/E relatives à toutes les possibilités redox dans le système choisi, permet de prévoir, comprendre et analyser toutes les situations redox, en tenant compte des limites cinétiques.

Il existe 2 grands types de situation :



Le réducteur 2 et l'oxydant 1 présents ont un domaine de potentiel commun. Il existe une **plage de ddp d'inertie électrochimique**. Pour que la réaction entre les réactifs présents ait lieu il faudra un générateur : cette situation nécessite une **électrolyse**. Cette électrolyse permettra d'obtenir le réducteur 1 et l'oxydant 2 qui n'ont pas de domaine commun



Le réducteur 2 et l'oxydant 1 présents ont des domaines de potentiel disjoints. La réaction entre eux est spontanée. L'introduction d'une **résistance** dans le circuit ralentira le processus redox, introduit une **tension U entre les 2 bornes**, et donc limitera le courant : il s'agit d'un **fonctionnement en pile**.

Si par contre les 2 réactifs sont mis en contact, donc au même potentiel, appelé **potentiel mixte**, la situation hors équilibre se traduit par un **courant relativement important**. Exemple : corrosion

2- Electrolyses (Cours p 6)

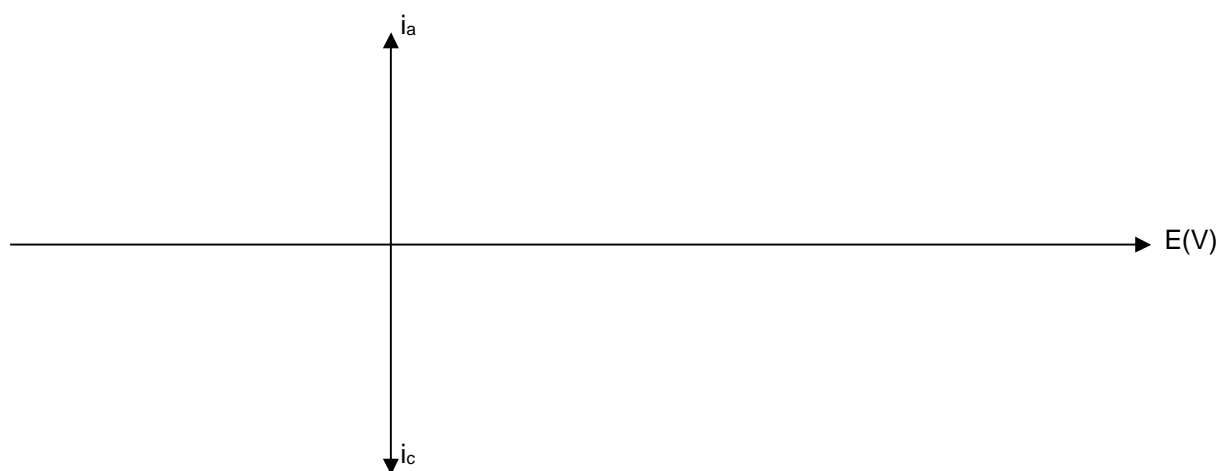
• **Electrolyse de l'eau (production de dioxygène et dihydrogène)**

On souhaite réaliser l'électrolyse de l'eau légèrement acidifiée à $\text{pH} = 4$, à l'aide d'électrodes de platine poli. Les surpotentiels anodiques et cathodiques valent respectivement 0,50 et 0,31 V. On travaille en solution concentrée de nitrate de potassium, les ions nitrate et potassium étant supposés électro-inactifs dans ce milieu.

• Bilan des espèces électroactives :

• Oxydations possibles : Potentiel de Nernst : Surpotentiel ? => Pot. seuil

• Réductions possibles : Potentiel de Nernst. Surpotentiel ? => Pot. seuil



Analyse :

1. On retrouve toute une zone à courant nul, qui correspond au **domaine d'inertie électrochimique** de l'eau. Ce domaine d'inertie électrochimique cinétique est plus large que le domaine d'inertie électrochimique thermodynamique.
2. Si l'on souhaite réaliser l'électrolyse de l'eau, à $\text{pH} = 4$, il faut donc que l'anode ait un potentiel minimal de et la cathode un potentiel maximal de Il faudra donc que le générateur fournisse une ddp minimale de, ddp qui tient compte de la nécessité thermodynamique ET de la réalité cinétique.
3. Le courant d'électrolyse circulant dans le système est unique : le courant anodique et cathodique devront donc avoir la même valeur absolue dans un système réel d'électrolyse.
4. Plus la ddp augmentera au delà de cette valeur minimale de, plus le courant d'électrolyse sera grand et donc la vitesse d'électrolyse importante. Cette vitesse d'électrolyse sera caractérisée par le courant identique en valeur absolu qui circulera dans le système.
5. Il existe un couple unique ($\text{ddp}_{\text{électrolyse}} / \text{courant}_{\text{électrolyse}}$), pour lequel le potentiel de chaque électrode est parfaitement défini.
6. Si la ddp proposée est inférieure à la valeur limite nécessaire, le courant est nul (pas d'électrolyse), le potentiel de chaque électrode reste libre

Le rôle du nitrate de potassium est de diminuer la résistance interne du bain d'électrolyse. En effet, non seulement le générateur devra fournir l'énergie nécessaire à la transformation redox, mais aussi l'énergie nécessaire pour contrecarrer l'effet Joule en solution ($U = Ri$: Plus R est faible, moins la consommation électrique sera élevée).

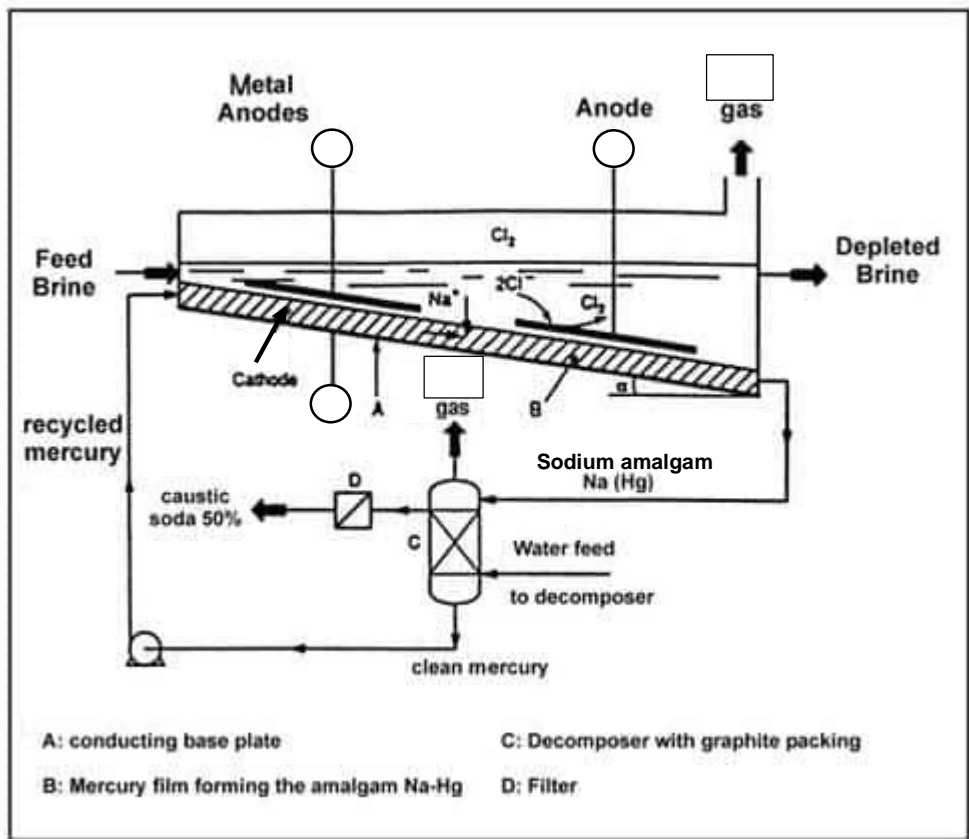
•Electrolyse productive en solution aqueuse : exemples de la production de dichlore

La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Nous étudierons ici l'électrolyse de la saumure, (350 g de NaCl par litre d'eau, soit 6 mol.L⁻¹), à 25°C, sous 1 bar pour toutes les espèces gazeuses.

Compartiment cathodique : cathode en mercure liquide, pH = 14
 Compartiment anodique : anode inerte (Ti recouvert d'oxyde de ruthénium) , pH = 4

Etape complémentaire au procédé:

Dans ce procédé, la cathode est circulante : à la sortie de l'électrolyseur, l'amalgame est envoyé dans un réacteur appelé décomposeur : il entre en contact avec une grille d'acier et du graphite comme catalyseur, sous contre-courant d'eau.



Données :

Couple	Na ⁺ / Na _s	Na ⁺ / Na(Hg)	H ⁺ / H ₂ gaz	O ₂ gaz / H ₂ Oliq	Cl ₂ / Cl ⁻
E° (V)	-2,71	-1,84	0,00	1,23	1,36
η _{anodiques} OU η _A				1,1	0,32
η _{cathodiques} OU η _C			-0,65 sur acier -1,70 sur mercure		

Les surpotentiels sont donnés pour des valeurs de densité de courant j (anodique ou cathodique) égales à 5 kA.m⁻² .

Compléter les polarités dans les cercles sur le schéma du procédé, et le sens de déplacement des électrons dans les câbles mentionnés.

Après les études à compléter pages suivantes, compléter par la nature des gaz formés dans les rectangles sur le schéma du procédé.

Etude du procédé :

•Bilan des espèces électroactives :

•Oxydations possibles :

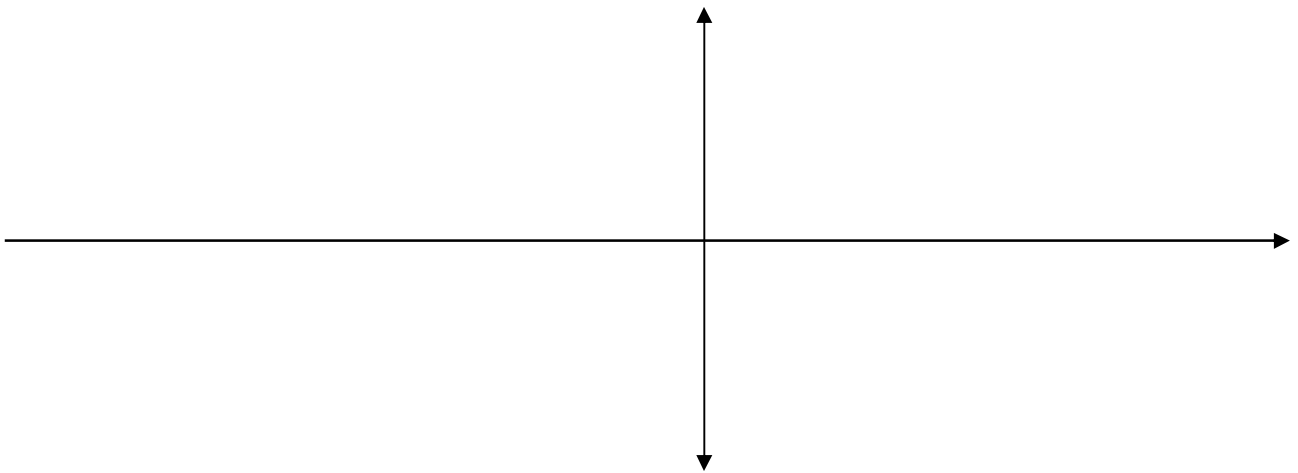
Potentiel de Nernst :

Surpotentiel ? => Pot. seuil

•Réductions possibles :

Potentiel de Nernst.

Surpotentiel ? => Pot. seuil



•Oxydation réalisée :

•Réduction réalisée :

•Bilan d'électrolyse :

•ddp nécessaire pour une densité de courant de 5 kA.m^{-2} :

Intérêt de l'électrode en mercure / électrode en acier ?

Etude de l'étape complémentaire du procédé :

•Bilan des espèces électroactives :

•Oxydations possibles :

Potentiel de Nernst :

Surpotentiel ? => Pot. seuil

•Réductions possibles :

Potentiel de Nernst.

Surpotentiel ? => Pot. seuil



•Oxydation réalisée :

•Réduction réalisée :

•Intérêt du procédé :

•Inconvénient du procédé :

Etude du coût énergétique :

Aux bornes de la cellule à cathode en mercure, la tension appliquée est de 4,40V.

- Calcul de la charge Q qui circule pour la production d'une masse m de dichlore :

- Application numérique : $m = 1$ tonne ($M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$)

- Energie dépensée pour faire circuler une charge Q sous une tension U :

- Application numérique : On donnera les résultats en joule et kilowattheure

Coût énergétique par tonne:

•**Electrolyse pour purifier un métal : procédé à anode soluble** (cours p 6)

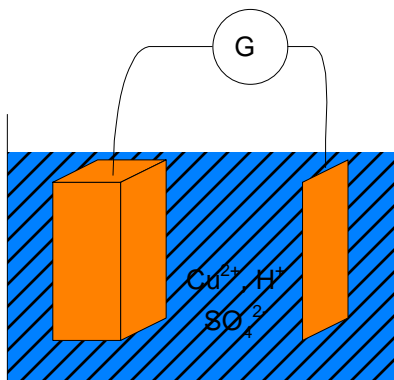
Données

Couple	Cu ²⁺ /Cu	Ag ⁺ /Ag	Fe ²⁺ /Fe
E°(V)	0.34	0.80	-0.44

[Cu²⁺]=3 mol.l⁻¹ [Ag⁺] = [Fe²⁺] = 10⁻⁶ mol.l⁻¹ dans le bain au début du procédé.
 Les couples sont supposés rapides.

Soit le système électrolytique suivant :
 Anode de 1 tonne de cuivre brut contenant comme impuretés entre autres, du fer et de l'argent.
 Cathode plaque très fine en cuivre ultra pur.
 Bain salin à pH très acide, très concentré en sulfate de cuivre.

➤ Schématisation



➤ Schéma intensité potentiel

•Bilan des espèces électroactives :

•Oxydations possibles :

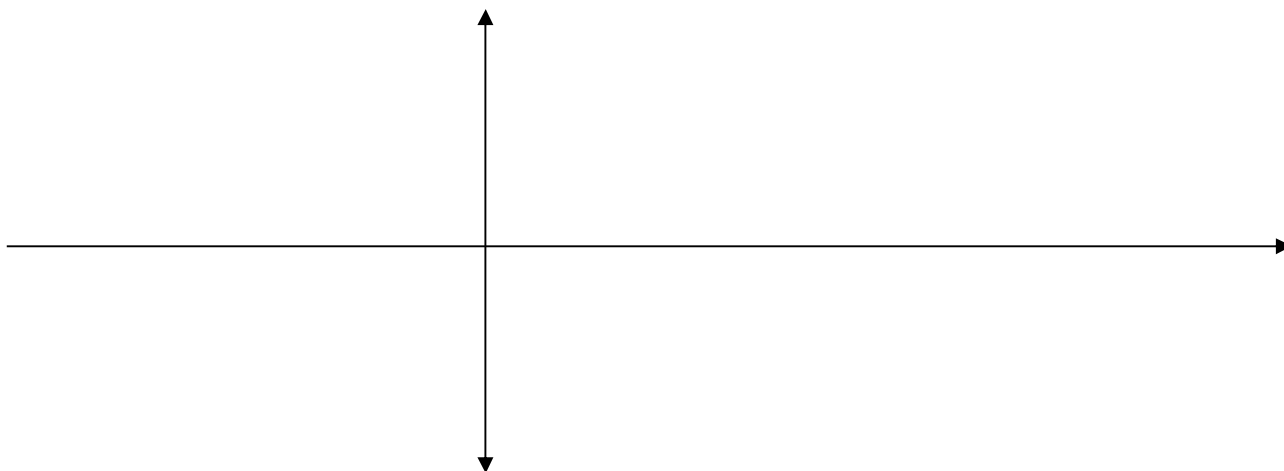
Potentiel de Nernst :

Surtension ? => Pot. seuil

•Réductions possibles :

Potentiel de Nernst.

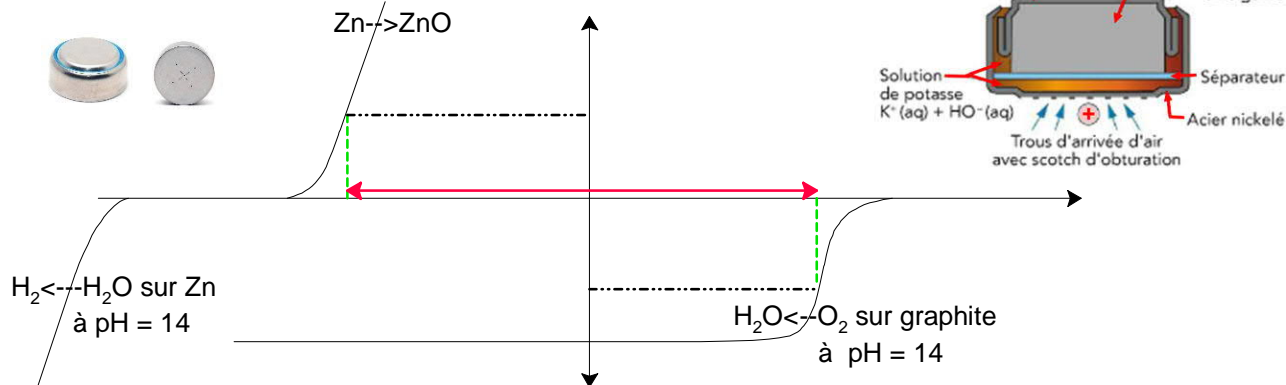
Surtension ? => Pot. seuil



- On souhaite dissoudre par oxydation le bloc de cuivre impur et obtenir à la cathode du cuivre pur. Choisir une ddp permettant d'obtenir ce résultat. Qu'advient-il des impuretés ? Quel est l'intérêt du procédé ?
- Pour une densité de courant de 210 A.m^{-2} , les surtensions anodiques et cathodiques sont respectivement de 0.05 V et 0.10 V . La chute ohmique aux bornes de la cellule est de 0.10 V . Sachant que le rendement faradique est de 0.95 , déterminer la consommation massique exprimée en kWh.kg^{-1} . Quel phénomène est susceptible d'être à la source de la baisse du rendement faradique.

Rappel : En français, on distingue les piles qui ne se rechargent pas , des accumulateurs, qui peuvent se recharger.

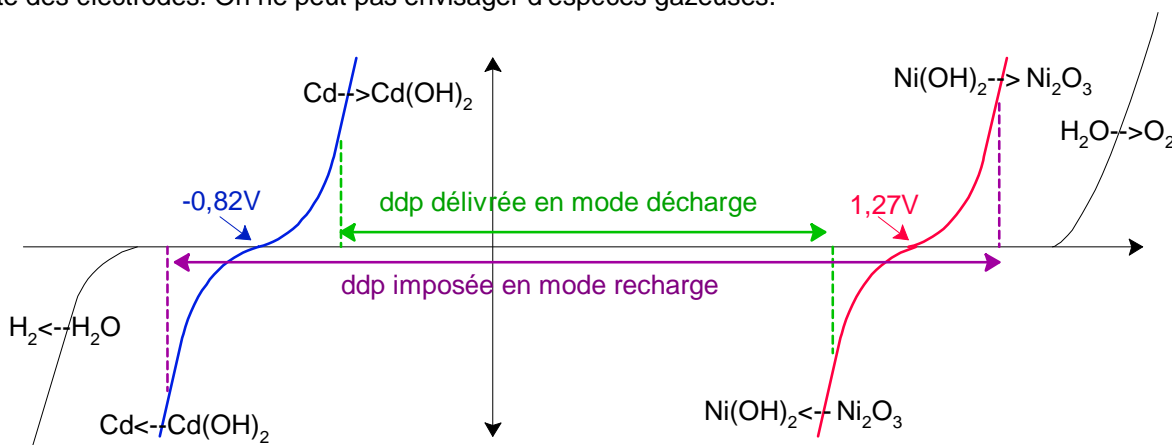
• **Fonctionnement d'une pile Zinc / Oxygène interprétée en I/E :**



• **Description d'un accumulateur** : Accumulateur Nickel / Cadmium

Une des électrodes est en cadmium, l'autre est en métal inerte recouvert de Ni₂O₃ . L'électrolyte est de la potasse concentrée.

Le principe général est le suivant, qui montre que la décharge (fonctionnement en générateur) est un phénomène renversible. La charge de l'accumulateur consiste donc en une électrolyse qui régénère l'oxydant et le réducteur actifs lors de la décharge. Il faut donc que les produits de la réaction de fonctionnement du générateur restent à proximité immédiate des électrodes. On ne peut pas envisager d'espèces gazeuses.



Fonctionnement en décharge (générateur)

Anode en : ½ équation :

Cathode en : ½ équation :

Réaction de fonctionnement :

Tension maximale mesurée à courant nul : ...U =.....

Tension réelle en cours de fonctionnement : U <.....

Fonctionnement en recharge :

Anode en : ½ équation :

Cathode en : ½ équation :

Réaction de recharge :

Tension minimale en cours de recharge :.....

Certains chargeurs, pour plus d'efficacité, fonctionnent à intensité constante, adaptant la ddp de recharge. C'est particulièrement utile pour des accumulateurs dont les couples font intervenir des espèces en solution aqueuse, dont la concentration est modifiée en cours de charge, et donc qui déplacent les courbes I/E (exemple de la batterie au plomb des voitures, dont la concentration en ions sulfate change beaucoup en cours de recharge, de 2 mol.L^{-1} à $5,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Dans ce cas, il faut prévoir une valeur maximale de ddp en mode recharge, surtout si l'accumulateur est étanche : en fin de recharge, on pourrait en effet assister à l'électrolyse du solvant et donc produire des gaz, qui pourraient faire exploser l'accumulateur...