LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

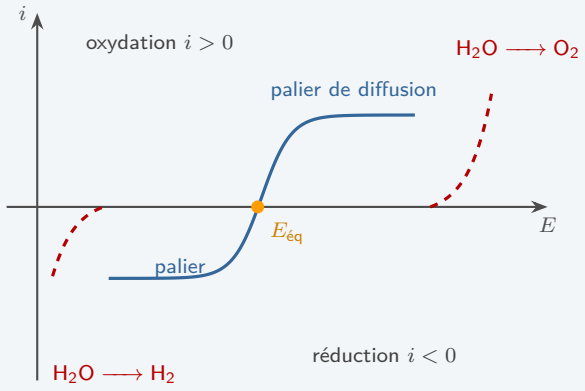
Classes préparatoires aux grandes écoles
**MP — Physique-chimie**
Année 2026-2027

# EC1

## ÉLECTROCHIMIE

# Courbes courant-potentiel

$\Delta_r G = -nFe$ — Montage à trois électrodes — Surpotentiel — Systèmes rapides et lents — Courant limite de diffusion — Potentiel mixte — Piles, électrolyseurs, accumulateurs — Loi de Faraday




*« Oui ! l'appareil dont je vous parle, et qui vous étonnera sans doute, n'est qu'un assemblage de bons conducteurs de différente espèce, arrangés d'une certaine manière.*

— Alessandro Volta, lettre à Joseph Banks annonçant la pile, *Philosophical Transactions* (1800)

physionova
physionova.academy

**Pr. CHARIFI**
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Courbes courant-potentiel »

# EC1 — Courbes courant-potentiel

## Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Relier $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ à la force électromotrice et aux potentiels standard ; calculer un potentiel standard à partir de données thermodynamiques.
- Relier intensité et vitesse de réaction ; décrire le montage à trois électrodes.
- Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel : surpotentiel, systèmes rapides et lents, nature de l'électrode, courant limite, vagues successives, murs du solvant ; positionner un potentiel mixte.
- Expliquer le fonctionnement d'une pile (tension, résistance interne, capacité) et d'un électrolyseur (tension de seuil, loi de Faraday, rendement faradique) ; analyser la recharge d'un accumulateur.

### Comment lire ce cours

Étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La thermodynamique (§ I) dit quelles réactions *peuvent* se produire ; les courbes courant-potentiel (§ II, III) disent à quelle vitesse elles se produisent *réellement* ; les deux réunies expliquent piles, électrolyseurs et accumulateurs (§ IV à VI), puis la corrosion (chapitre EC2). La simulation PhysioNova « Courbes courant-potentiel » permet de régler la rapidité des couples, les concentrations et l'agitation. Les **exercices d'application corrigés** suivent les notions ; exercices d'approfondissement et classiques des concours, corrigés, terminent le chapitre.

## Table des matières

I Aspect thermodynamique de l'oxydoréduction . . . 3
I.1 Rappels : couples, formule de Nernst, piles . . . 3
I.2 Enthalpie libre de réaction et force électromotrice . . . 3
I.3 Potentiel standard à partir de données thermodynamiques . . . 4
II Courbes courant-potentiel . . . 5
II.1 Vitesse d'une réaction électrochimique et intensité . . . 5
II.2 Montage à trois électrodes . . . 5
II.3 Surpotentiel ; systèmes rapides et lents . . . 6
II.4 Limitation par la diffusion : courant limite . . . 7
II.5 Vagues successives . . . 7
II.6 Domaine d'inertie électrochimique du solvant . . . 7
III Transformations spontanées : potentiel mixte . . . 8
IV Piles : conversion d'énergie chimique en énergie électrique . . . 9
IV.1 Approche thermodynamique . . . 9
IV.2 Approche cinétique . . . 9
V Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique . . . 10
V.1 Électrolyseur et tension de seuil . . . 10
V.2 Loi de Faraday et rendement faradique . . . 11
V.3 Exemple : électrolyse du zinc . . . 11
VI Accumulateurs : recharge et stockage de l'énergie . . . 12
VI.1 Principe ; l'accumulateur au plomb . . . 12
VI.2 Comparaison des technologies . . . 12
VII Synthèse . . . 13
VIII Exercices d'approfondissement . . . 13
IX Classiques des concours . . . 14

# I Aspect thermodynamique de l'oxydoréduction

## I.1 Rappels : couples, formule de Nernst, piles

**Définition — Couple, potentiel d'électrode** R

Un couple oxydant/réducteur est défini par sa demi-équation $\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- + \cdots = \beta\,\mathrm{Red} + \ldots$ Une **électrode** (ou demi-pile) est un conducteur électronique en contact avec un électrolyte contenant les deux formes du couple. Son potentiel, mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH, $E = 0$ par convention), est donné à l'équilibre par la **formule de Nernst** :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}\cdots}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}\cdots} \underset{298\,\mathrm{K}}{\approx} E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\alpha}\cdots}{a_{\mathrm{Red}}^{\beta}\cdots}$$

$F = N_A e = 96\,485\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$ est la charge d'une mole d'électrons ; $\frac{RT\ln 10}{F} = 0{,}059\,\mathrm{V}$ à $298\,\mathrm{K}$, arrondi à $0{,}06\,\mathrm{V}$.

**Définition — Pile, anode, cathode** R

Une **pile** associe deux demi-piles reliées par une jonction ionique (pont salin, membrane, paroi poreuse) qui ferme le circuit et assure l'électroneutralité des solutions. L'**anode** est le siège de l'**oxydation**, la **cathode** celui de la **réduction**. En fonctionnement générateur, la cathode est le pôle + (potentiel le plus élevé). La force électromotrice (tension à vide) vaut $e = E_+ - E_-$.

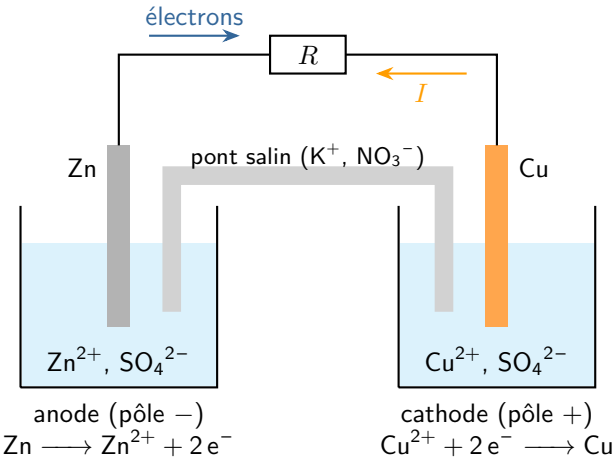



**Fig. 1 :** Pile Daniell $(-)\,\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{Zn^{2+}}\,||\,\mathrm{Cu^{2+}}\,|\,\mathrm{Cu}\,(^+)$ : les électrons circulent du zinc vers le cuivre dans le circuit extérieur ; les ions du pont salin assurent le passage du courant dans la pile.

## I.2 Enthalpie libre de réaction et force électromotrice

Considérons la réaction de fonctionnement d'une pile $\mathrm{Ox_2} + \mathrm{Red_1} \to \mathrm{Red_2} + \mathrm{Ox_1}$ échangeant $n$ électrons (couple 2 à la cathode, couple 1 à l'anode). Quand l'avancement varie de $\mathrm{d}\xi$, la charge $\mathrm{d}q = nF\,\mathrm{d}\xi$ traverse le circuit extérieur.

**Relation fondamentale** R D

$$\Delta_r G = -nF\,(E_2 - E_1) = -nF\,e \qquad \Delta_r G^\circ = -nF\,(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

*Démonstration.* La pile, à $T$ et $P$ fixées, fournit au circuit le travail électrique $nFU\,\mathrm{d}\xi$ ; elle reçoit donc $\delta W' = -nFU\,\mathrm{d}\xi$. Pour une transformation élémentaire, $\mathrm{d}G = \delta W' - T\delta S_c$ (chapitre TC2) avec $\mathrm{d}G = \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi$. Si le fonctionnement est réversible (courant infiniment faible, $U \to e$, $\delta S_c = 0$) : $\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi = -nFe\,\mathrm{d}\xi$. En écrivant $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$ et en identifiant avec $e = E_2 - E_1$ donnés par les formules de Nernst, on obtient la seconde relation.

**Conséquences** R

- La pile débite tant que $e > 0$, c'est-à-dire $\Delta_r G < 0$ ; elle est usée quand $e = 0$ : l'équilibre chimique est atteint ($Q = K^\circ$).
- $K^\circ = \exp\dfrac{nF(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT} = 10^{\,n(E_2^\circ - E_1^\circ)/0{,}06}$ à $298\,\mathrm{K}$.
- La formule de Nernst n'est qu'une autre écriture de $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$.

**Remarque**

**Grandeurs de réaction et potentiels.** Comme $\Delta_r G = -nFe$, on a $\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P = nF\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}T}$ et $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -nF\left(e - T\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}T}\right)$ : la mesure de $e(T)$ d'une pile donne accès aux grandeurs thermodynamiques de sa réaction (exercice d'approfondissement).

## I.3 Potentiel standard à partir de données thermodynamiques

**☞ Méthode — Calculer un potentiel standard** M

On associe à la demi-équation $\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}$, écrite dans le sens de la réduction, l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{1/2} = -nFE^\circ$, avec la convention $\Delta G^\circ_{1/2} = 0$ pour $\mathrm{H^+/H_2}$ (ESH) et $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H^+, aq}) = \Delta_f G^\circ(\mathrm{e^-}) = 0$.

1. **À partir des tables** : $\Delta G^\circ_{1/2} = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_i$ calculé sur la demi-équation, d'où $E^\circ = -\Delta G^\circ_{1/2}/(nF)$.
2. **Combinaison de couples** : si une demi-équation est la somme de deux autres, ce sont les *enthalpies libres* qui s'ajoutent, pas les potentiels : $n_3 E_3^\circ = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ$.

Exemple : $\mathrm{Cu^+ + e^- = Cu}$ ($E_1^\circ = 0{,}52\,\mathrm{V}$) et $\mathrm{Cu^{2+} + e^- = Cu^+}$ ($E_2^\circ = 0{,}16\,\mathrm{V}$) s'ajoutent en $\mathrm{Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu}$ : $2E_3^\circ = 0{,}52 + 0{,}16$, d'où $E_3^\circ = 0{,}34\,\mathrm{V}$.

**Ordres de grandeur**

- Potentiels standard à $298\,\mathrm{K}$ (V) : $\mathrm{Li^+/Li}$ $-3{,}04$ ; $\mathrm{Mg^{2+}/Mg}$ $-2{,}37$ ; $\mathrm{Al^{3+}/Al}$ $-1{,}66$ ; $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$ $-0{,}76$ ; $\mathrm{Fe^{2+}/Fe}$ $-0{,}44$ ; $\mathrm{Pb^{2+}/Pb}$ $-0{,}13$ ; $\mathrm{H^+/H_2}$ $0$ ; $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$ $0{,}34$ ; $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ $0{,}77$ ; $\mathrm{Ag^+/Ag}$ $0{,}80$ ; $\mathrm{O_2/H_2O}$ $1{,}23$ ; $\mathrm{Cl_2/Cl^-}$ $1{,}36$.
- Une différence de potentiels standard de $0{,}1\,\mathrm{V}$ correspond, pour $n = 1$, à $9{,}6\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et à un facteur $\approx 50$ sur $K^\circ$.

**☞ Exercices d'application**

### EXERCICE 1 Pile Daniell

**Q-1)** Calculer la force électromotrice standard de la pile Daniell, $\Delta_r G^\circ$ et $K^\circ$ de sa réaction de fonctionnement.

**Q-2)** Calculer sa force électromotrice pour $[\mathrm{Zn^{2+}}] = 0{,}050\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

### EXERCICE 2 Potentiels standard calculés

**Q-1)** Sachant que $\Delta_f G^\circ(\mathrm{Zn^{2+}, aq}) = -147{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_f G^\circ(\mathrm{Ag^{+}, aq}) = 77{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, calculer $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ et $E^\circ(\mathrm{Ag^{+}/Ag})$.

**Q-2)** Calculer $E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe})$ à partir de $E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0{,}77\,\mathrm{V}$ et $E^\circ(\mathrm{Fe^{2+}/Fe}) = -0{,}44\,\mathrm{V}$. En milieu acide, le fer est-il oxydé en $\mathrm{Fe^{2+}}$ ou en $\mathrm{Fe^{3+}}$ ?

# II Courbes courant-potentiel

## II.1 Vitesse d'une réaction électrochimique et intensité

Une réaction électrochimique est une réaction **hétérogène**, localisée à l'interface électrode-solution. Pour $\mathrm{Ox} + n\mathrm{e^-} = \mathrm{Red}$ :

**Intensité et vitesse** R

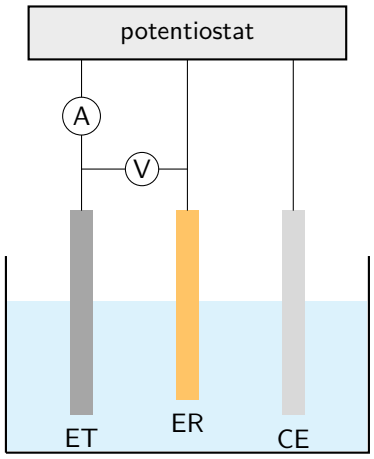
$$i = nF\,\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

Convention : $i > 0$ pour une oxydation (courant **anodique**, des électrons sont cédés à l'électrode), $i < 0$ pour une réduction (courant **cathodique**). La densité de courant $j = i/S$ permet de comparer des électrodes de surfaces différentes.

La vitesse dépend du **transfert de charge** à l'interface (nature et état de surface de l'électrode, potentiel imposé, température) et du **transport** des espèces jusqu'à l'électrode (diffusion, migration, convection : agitation).

## II.2 Montage à trois électrodes

Pour tracer $i = f(E)$, on impose le potentiel de l'**électrode de travail** (ET) par rapport à une **électrode de référence** (ER, au calomel saturé ou au chlorure d'argent) grâce à un potentiostat, et l'on mesure le courant.




- L'ER, de potentiel connu et constant, n'est traversée par **aucun courant** (voltmètre de grande impédance) : sa composition ne change pas.
- Le courant traverse l'ET et la **contre-électrode** (CE, en platine), dont on n'a pas besoin de connaître le potentiel.
- Avec seulement deux électrodes, le courant traverserait la référence, dont le potentiel dériverait, et la chute ohmique fausserait la mesure.

## II.3 Surpotentiel ; systèmes rapides et lents

Lorsque les deux formes d'un couple sont présentes, le courant est nul au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ donné par la formule de Nernst.

**Définition — Surpotentiel** R

Le **surpotentiel** est l'écart $\eta = E - E_{\text{éq}}$ à imposer pour obtenir un courant donné ; $\eta_a > 0$ en oxydation, $\eta_c < 0$ en réduction. (Le programme préfère « surpotentiel » au terme « surtension », en cohérence avec l'anglais *overpotential*.)

**Définition — Systèmes rapides et lents** R

- Un système est **rapide** si un courant notable apparaît dès que $E$ s'écarte de $E_{\text{éq}}$ : la courbe coupe l'axe avec une pente forte. Exemples : $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, $Ag^+/Ag$, $Cu^{2+}/Cu$, $H^+/H_2$ sur platine platiné ; les électrodes de référence sont des systèmes rapides.
- Un système est **lent** si le courant reste quasi nul sur un intervalle $[E_{\text{éq}} + \eta_{c,0}\,;\, E_{\text{éq}} + \eta_{a,0}]$ : il faut des surpotentiels « seuils » pour qu'une réaction notable se produise. Exemples : $O_2/H_2O$ sur la plupart des électrodes, $H^+/H_2$ sur zinc, plomb ou mercure ; les couples dont la demi-équation implique de nombreux électrons et des ruptures de liaisons ($MnO_4^-/Mn^{2+}$).

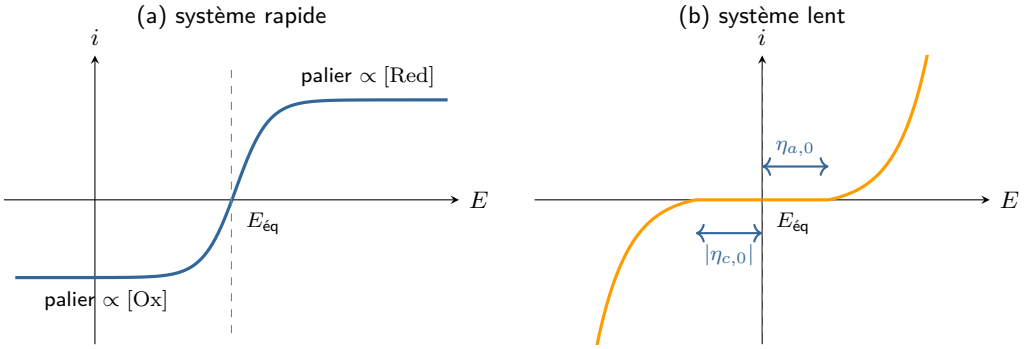



**Fig. 2 :** Allure des courbes courant-potentiel d'un couple dont les deux formes sont présentes : (a) système rapide, limité aux forts surpotentiels par la diffusion ; (b) système lent, à surpotentiels seuils.

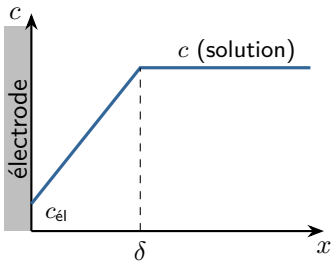
**Influence de la nature de l'électrode** R

La rapidité dépend du couple **et** du matériau d'électrode. Surpotentiels cathodiques seuils typiques du couple $H^+/H_2$ :

| Électrode | Pt platiné | Pt lisse | Fe | Zn | Pb, Hg |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_{c,0}$ (V) | $\approx 0$ | $-0{,}1$ | $-0{,}3$ à $-0{,}4$ | $-0{,}7$ à $-0{,}8$ | $-0{,}9$ à $-1{,}0$ |

## II.4 Limitation par la diffusion : courant limite

Aux forts surpotentiels, le transfert de charge devient très rapide : la vitesse est limitée par l'arrivée de l'espèce électroactive à l'électrode. En solution agitée, on modélise le transport par une diffusion à travers une couche de Nernst d'épaisseur $\delta$ (10 à $100\,\mu\mathrm{m}$) au-delà de laquelle la solution est homogène.




**Courant limite de diffusion** R D

$$|i_{\lim}| = nFS\,\frac{D\,c}{\delta}$$

proportionnel à la concentration $c$ de l'espèce qui réagit ($D \sim 10^{-9}\,\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$).

*Démonstration.* Loi de Fick : le flux molaire surfacique vers l'électrode vaut $D\frac{c-c_{él}}{\delta}$ ; en régime stationnaire, il est égal à la vitesse surfacique de réaction $\frac{|i|}{nFS}$. Le courant est maximal quand la réaction consomme l'espèce dès son arrivée ($c_{él} \to 0$).

**Remarque**

- Il n'y a pas de palier pour l'oxydation du métal de l'électrode ni pour celle ou la réduction du solvant, dont la « concentration » à l'interface ne s'épuise pas.
- Une agitation plus vive diminue $\delta$ et augmente $|i_{\lim}|$ ; la mesure de $i_{\lim}$ permet de doser une espèce (ampérométrie).

## II.5 Vagues successives

En présence de plusieurs espèces électroactives, les courants s'ajoutent. Sur la courbe, on observe des **vagues successives** ; la hauteur de chaque palier est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante.

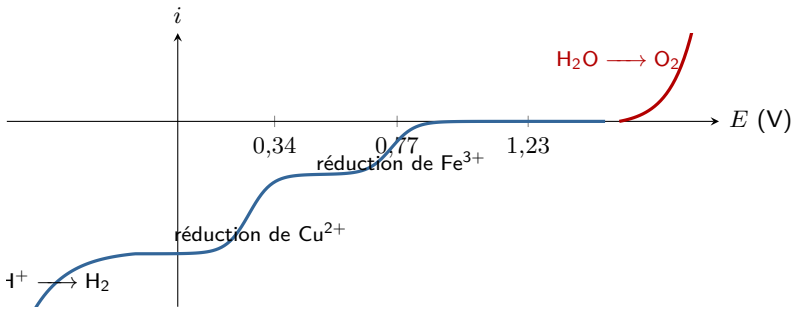



**Fig. 3 :** Courbe de réduction, sur platine, d'une solution acide contenant $Fe^{3+}$ et $Cu^{2+}$ : deux vagues successives, puis le mur de réduction du solvant ; à droite, le mur d'oxydation du solvant.

## II.6 Domaine d'inertie électrochimique du solvant

**Murs du solvant** R

L'eau peut être oxydée ($2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$) ou réduite ($2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$, ou $2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,HO^-$). Sur une électrode donnée, ces deux réactions, sans palier, délimitent le **domaine d'inertie électrochimique** (ou fenêtre) du solvant. Sa largeur thermodynamique est $1{,}23\,\mathrm{V}$ ; elle est augmentée des surpotentiels : environ $2\,\mathrm{V}$ sur platine, davantage sur plomb ou mercure côté réduction.

Conséquences : on ne peut ni oxyder ni réduire en solution aqueuse une espèce dont la courbe se situe au-delà des murs du solvant (réduction de $Na^+$, de $Al^{3+}$) ; on utilise des sels fondus ou des solvants organiques. Réciproquement, la lenteur des couples de l'eau permet à des espèces thermodynamiquement instables dans l'eau d'y exister ($MnO_4^-$, zinc métallique).

**✗ Attention, erreurs fréquentes**

- Ne pas confondre $E_{éq}$ (thermodynamique, Nernst) et le potentiel où le courant devient notable (cinétique, $E_{éq} + \eta$).
- Une courbe courant-potentiel dépend de l'électrode, des concentrations, de l'agitation : elle n'est pas une propriété du couple seul.
- Pour un couple dont une seule forme est présente, il n'y a pas de potentiel d'équilibre : la courbe n'a qu'une branche.

## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 3 Courant limite et dosage ampérométrique

On réduit, sur une électrode tournante de $2{,}0\,\mathrm{cm}^2$, une solution d'ions $Cu^{2+}$ à $5{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ ($D = 7{,}1\times10^{-10}\,\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$, $\delta = 30\,\mu\mathrm{m}$).

**Q-1)** Calculer le courant limite de diffusion.

**Q-2)** Dans les mêmes conditions, une solution de concentration inconnue donne un palier de $2{,}7\,\mathrm{mA}$ : en déduire cette concentration. On double la vitesse de rotation $\omega$ de l'électrode ; sachant que $\delta$ varie comme $\omega^{-1/2}$, comment varie le palier ?

### EXERCICE 4 Lecture de courbes et choix d'électrode

Une solution à $\mathrm{pH} = 0$ contient $H^+$, $I^-$, $I_2$ et $Sn^{4+}$ en concentrations comparables. Sur platine, $H^+/H_2$ et $I_2/I^-$ sont rapides ; $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ($E^\circ = 0{,}15\,\mathrm{V}$) et $O_2/H_2O$ sont lents (surpotentiels seuils de l'ordre de $0{,}1\,\mathrm{V}$ et $0{,}5\,\mathrm{V}$) ; $E^\circ(I_2/I^-) = 0{,}62\,\mathrm{V}$.

**Q-1)** Tracer l'allure de la courbe courant-potentiel sur platine.

**Q-2)** Quelle est la première réduction observée quand $E$ diminue à partir de $0{,}62\,\mathrm{V}$ ? la première oxydation quand $E$ augmente ?

**Q-3)** Qu'est-ce qui changerait sur une électrode de plomb ?

# III Transformations spontanées : potentiel mixte

Plongeons, sans circuit extérieur, un métal dans une solution contenant un oxydant. Une oxydation (du métal) et une réduction (de l'oxydant) se produisent *sur la même surface* ; aucun électron ne quitte le métal.

**Potentiel mixte** R M

Le courant global étant nul, l'électrode prend le **potentiel mixte** $E_m$ tel que

$$i_a(E_m) = -i_c(E_m)$$

On le lit à l'abscisse où la courbe anodique d'un couple et la courbe cathodique de l'autre ont des intensités opposées. La valeur commune $i_a = |i_c|$ mesure la vitesse de la réaction : si elle est nulle (les courbes ne se « recouvrent » pas), la réaction, bien que thermodynamiquement favorable, est **bloquée cinétiquement**.

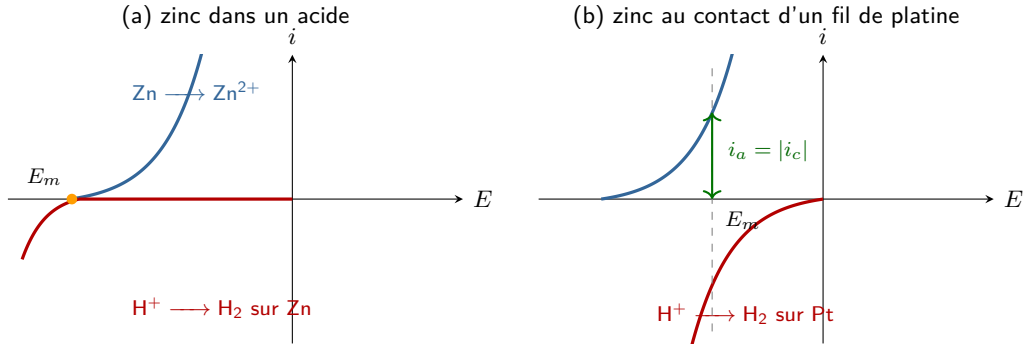



**Fig. 4 :** (a) Le couple $H^+/H_2$ est très lent sur zinc : au potentiel mixte, les courants sont quasi nuls, le zinc pur ne réagit presque pas avec l'acide. (b) Au contact d'un fil de platine, le dihydrogène se dégage sur le platine et le zinc s'oxyde rapidement.

### ☞ Exercices d'application

**EXERCICE 5** — **Le plomb et le magnésium dans un acide** ✦✦✧✧✧

**Q-1)** Calculer la constante de la réaction du plomb avec les ions $H^+$ ($E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0{,}13\,V$). Une lame de plomb plongée dans l'acide chlorhydrique molaire ne réagit pratiquement pas : expliquer à l'aide de courbes courant-potentiel.

**Q-2)** On touche la lame avec un fil de platine : des bulles apparaissent sur le platine. Interpréter.

**Q-3)** Le magnésium ($E^\circ = -2{,}37\,V$) réagit vivement avec le même acide. Pourquoi, alors que le surpotentiel de $H^+/H_2$ sur magnésium est élevé ?

## IV Piles : conversion d'énergie chimique en énergie électrique

### IV.1 Approche thermodynamique

**Tension d'une pile et capacité** R D

- La tension $U$ aux bornes d'une pile qui débite vérifie

$$U \leq e = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

  l'égalité correspondant au fonctionnement réversible (courant nul).
- La **capacité** d'une pile est la charge qu'elle peut débiter, fixée par le réactif limitant : $Q_{max} = nF\,\xi_{max}$, exprimée en ampère-heures ($1\,A\cdot h = 3600\,C$). L'énergie disponible vaut $W \approx \overline{U}\,Q_{max}$.

*Démonstration.* À $T$ et $P$ fixées, $dG = \delta W' - T\delta S_c \leq \delta W'$ avec $\delta W' = -nFU\,d\xi$ (travail électrique reçu) et $dG = \Delta_r G\,d\xi$ : $\Delta_r G\,d\xi \leq -nFU\,d\xi$. En débit, $d\xi > 0$, d'où $nFU \leq -\Delta_r G$.

### IV.2 Approche cinétique

Quand la pile débite $I > 0$, l'anode est traversée par $i_a = I$ et la cathode par $i_c = -I$. On lit les potentiels $E_a(I)$ et $E_c(I)$ sur les courbes courant-potentiel :

**Tension en fonctionnement** R

$$U = E_c(-I) - E_a(I) - rI = e - \eta_a(I) - |\eta_c(I)| - rI$$

La tension diminue quand $I$ augmente, à cause des surpotentiels (limités par l'emploi de catalyseurs et d'électrodes de grande surface) et de la **résistance interne** $r$, qui dépend de la conductivité de l'électrolyte (concentration, mobilité des ions, température), de la distance entre les électrodes, de leur surface et du séparateur. La tension à vide mesurée coïncide avec $e$ si les deux couples sont rapides ; avec des couples lents, elle n'est pas définie précisément (potentiel mixte sur chaque électrode).

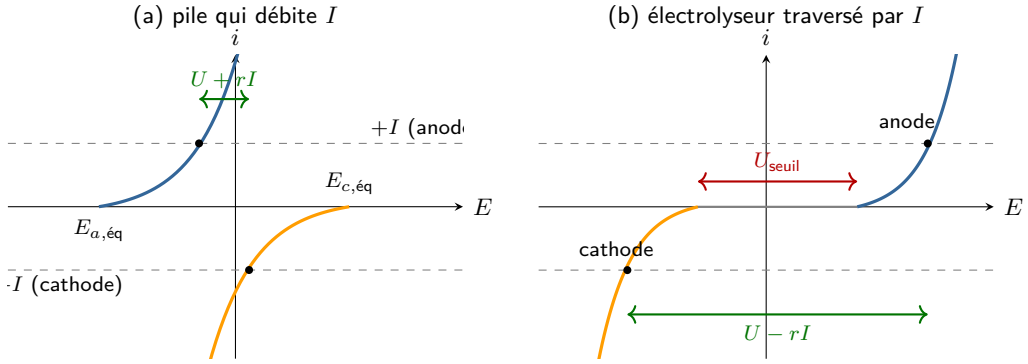



**Fig. 5 :** Lecture des courbes courant-potentiel. (a) Pile : la tension disponible est diminuée des surpotentiels et de la chute ohmique. (b) Électrolyseur : il faut fournir en plus des surpotentiels et de la chute ohmique.

**Remarque**

**Pile à combustible.** Dans la pile $H_2/O_2$, les réactifs sont apportés en continu : $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$, $e^\circ = 1{,}23\,\text{V}$. Le couple $O_2/H_2O$ est lent : il faut des catalyseurs (platine) et la tension pratique n'est que de 0,6 à $0{,}8\,\text{V}$ par cellule.

### ☞ Exercices d'application

**EXERCICE 6** **Capacité et énergie d'une pile** ✦✧✧✧✧

**Q-1)** Une pile alcaline LR6 a une capacité de $2{,}8\,\text{A}\cdot\text{h}$. Quelle masse minimale de zinc ($Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$) contient-elle ? Sous une tension moyenne de $1{,}25\,\text{V}$, quelle énergie fournit-elle ?

**Q-2)** Une pile Daniell de laboratoire contient $20\,\text{mL}$ de solution de $Cu^{2+}$ à $0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le zinc étant en excès. Calculer sa capacité.

## V Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique

### V.1 Électrolyseur et tension de seuil

**Définition — Électrolyse** R

Une **électrolyse** est une transformation forcée ($\Delta_r G > 0$) réalisée grâce à un générateur. L'**anode**, siège de l'oxydation, est reliée au pôle $+$ ; la **cathode**, siège de la réduction, au pôle $-$. Thermodynamiquement, il faut imposer $U > E_{a,\text{éq}} - E_{c,\text{éq}} = -\frac{\Delta_r G}{nF}$.

**Tension d'électrolyse** R

$$U = E_a(I) - E_c(-I) + rI \qquad U_{\text{seuil}} = E_{a,\text{éq}} - E_{c,\text{éq}} + \eta_{a,0} + |\eta_{c,0}|$$

La tension de seuil, minimale pour obtenir un courant notable, dépasse la valeur thermodynamique de la somme des surpotentiels seuils.

**☞ Méthode — Prévoir les réactions aux électrodes** M

1. Recenser toutes les espèces susceptibles d'être oxydées (y compris le solvant et le **métal de l'anode**) et réduites (y compris le solvant).
2. Tracer les courbes courant-potentiel en tenant compte des surpotentiels sur les matériaux utilisés.
3. À l'anode, la réaction observée est la première oxydation rencontrée quand $E$ augmente ; à la cathode, la première réduction quand $E$ diminue. Si le courant imposé dépasse un palier de diffusion, une seconde réaction se superpose (rendement faradique inférieur à 1).

## V.2 Loi de Faraday et rendement faradique

**Loi de Faraday** R

La charge $Q = I\Delta t$ correspond à $Q/F$ moles d'électrons. Pour un dépôt $M^{k+} + k\,e^- \longrightarrow M$ sur une surface $S$ :

$$m = \frac{M\,I\,\Delta t}{kF} \qquad \text{épaisseur } d = \frac{M\,I\,\Delta t}{kF\rho S} = \frac{M\,j\,\Delta t}{kF\rho}$$

Le **rendement faradique** est le rapport entre la quantité effectivement obtenue et celle que prévoit la loi de Faraday ; il est inférieur à 1 si une réaction parasite (souvent le dégagement de $H_2$) consomme une partie des électrons.

**Ordres de grandeur**

- Électrolyse de l'eau : $U \approx 1{,}8$ à $2{,}2\,\text{V}$ pour une tension thermodynamique de $1{,}23\,\text{V}$ ; environ $50\,\text{kWh}$ par kilogramme de $H_2$.
- Production du zinc : $3{,}3\,\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; de l'aluminium (sels fondus, procédé Hall-Héroult, $4\,\text{V}$, $300\,\text{kA}$) : $13\,\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; du dichlore : $2{,}3\,\text{MWh}\cdot\text{t}^{-1}$.
- Argenture : $j = 100\,\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dépose $1\,\mu\text{m}$ d'argent en $\Delta t = \frac{kF\rho d}{Mj} \approx 9\,\text{s}$.

## V.3 Exemple : électrolyse du zinc

Le zinc est obtenu par électrolyse d'une solution acide de $Zn^{2+}$ ($\text{pH} \approx 0$, $[Zn^{2+}] \approx 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) entre une cathode d'aluminium recouverte de zinc et une anode de plomb. Thermodynamiquement, $H^+$ ($E_{\text{éq}} = 0\,\text{V}$) est plus facile à réduire que $Zn^{2+}$ ($E_{\text{éq}} = -0{,}76\,\text{V}$). Mais sur zinc, $H^+/H_2$ ne démarre que vers $-0{,}75\,\text{V}$ et croît lentement, alors que $Zn^{2+}/Zn$ est rapide : vers $-0{,}85\,\text{V}$, le courant de dépôt du zinc l'emporte largement, et le rendement faradique dépasse 90 %. Il faut **purifier** l'électrolyte : des traces de métaux plus nobles (Cu, Co, Ni) se déposeraient et catalyseraient le dégagement de $H_2$ sur la cathode. À l'anode, l'eau est oxydée en $O_2$.

### ☞ Exercices d'application

**EXERCICE 7** — **Électrolyse de l'eau** ★★☆☆☆

On électrolyse une solution d'acide sulfurique entre deux électrodes de platine. Sous $I = 3{,}0\,\text{A}$ : $\eta_a = 0{,}45\,\text{V}$, $\eta_c = -0{,}15\,\text{V}$, $r = 0{,}15\,\Omega$.

**Q-1)** Écrire les réactions aux électrodes et calculer la tension à appliquer.

**Q-2)** Quelle énergie électrique faut-il pour produire $1\,\text{kg}$ de dihydrogène ? Comparer à son pouvoir calorifique supérieur ($39{,}4\,\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$).

**EXERCICE 8** — **Rendement d'un nickelage** ★★☆☆☆

Une pièce d'acier de $25{,}000\,\text{g}$ est nickelée par électrolyse d'une solution de $NiSO_4$ pendant $50\,\text{min}$ sous $2{,}0\,\text{A}$ ; sa masse devient $25{,}950\,\text{g}$ ($M_{Ni} = 58{,}7\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

**Q-1)** La pièce est-elle l'anode ou la cathode ? À quelle borne du générateur est-elle reliée ?

**Q-2)** Calculer le rendement faradique et proposer une réaction parasite.

## VI Accumulateurs : recharge et stockage de l'énergie

### VI.1 Principe ; l'accumulateur au plomb

Un **accumulateur** fonctionne en pile pendant la décharge et en électrolyseur pendant la recharge, qui doit régénérer les réactifs *sans* électrolyser le solvant. L'accumulateur au plomb associe les couples $PbO_2/PbSO_4$ ($E^\circ = 1{,}69\,\text{V}$) et $PbSO_4/Pb$ ($E^\circ = -0{,}36\,\text{V}$) en milieu sulfurique :

$$\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2\text{(s)} + 2\,\text{H}_2\text{SO}_4 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\,\text{PbSO}_4\text{(s)} + 2\,\text{H}_2\text{O} \qquad e^\circ \approx 2{,}05\,\text{V}.$$

- En décharge, l'électrode de plomb est l'anode (pôle $-$) et celle de $PbO_2$ la cathode (pôle $+$) ; en charge, les rôles s'inversent : $PbSO_4$ est réduit en Pb au pôle $-$ (devenu cathode) et oxydé en $PbO_2$ au pôle $+$ (devenu anode).
- La tension de charge (environ $2{,}3\,\text{V}$) dépasse largement $1{,}23\,\text{V}$ : l'eau devrait être électrolysée. Elle ne l'est pas notablement car la réduction de l'eau est très lente sur plomb et son oxydation très lente sur $PbO_2$ (forts surpotentiels). Les impuretés métalliques, qui abaisseraient ces surpotentiels, doivent être éliminées ; en fin de charge, le dégagement gazeux signale que l'électrolyse de l'eau commence.

### VI.2 Comparaison des technologies

| Accumulateur | Électrodes / électrolyte | Tension | Énergie massique | Usages, atouts, limites |
|---|---|---|---|---|
| Plomb | Pb / $PbO_2$, $H_2SO_4$ | $2{,}0\,\text{V}$ | 30–$40\,\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ | démarrage automobile, secours ; robuste, bon marché, recyclable ; lourd |
| Ni-MH | alliage hydrure MH / NiOOH, KOH | $1{,}2\,\text{V}$ | 60–$100\,\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ | véhicules hybrides, piles rechargeables ; autodécharge |
| Lithium-ion | graphite lithié $LiC_6$ / oxyde $Li_{1-x}CoO_2$, sel de lithium dans un solvant organique | 3,6–$3{,}7\,\text{V}$ | 150–$250\,\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ | téléphones, véhicules électriques ; tension supérieure à la fenêtre de l'eau, d'où l'électrolyte organique ; coût, sécurité |

Les critères de choix sont l'énergie massique (autonomie), la puissance massique (courant maximal, liée à la résistance interne), le nombre de cycles, le coût, la sécurité et l'impact environnemental (extraction du lithium et du cobalt, recyclage). Le stockage stationnaire de l'énergie solaire ou éolienne fait aussi appel aux batteries à circulation (classique des concours).

### ☞ Exercices d'application

#### EXERCICE 9 Batterie de démarrage ★★☆☆☆

Une batterie au plomb de $12\,\mathrm{V}$ et $60\,\mathrm{A\cdot h}$ est formée de six éléments en série.

**Q-1)** Quelle quantité d'électrons circule lors d'une décharge complète ? En déduire les masses de Pb, de $PbO_2$ et d'acide sulfurique consommées *dans chaque élément* ($M$ : Pb 207,2 ; $PbO_2$ 239,2 ; $H_2SO_4$ $98{,}1\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

**Q-2)** Calculer l'énergie stockée et l'énergie massique maximale théorique des matières actives d'un élément. Comparer à la valeur pratique ($35\,\mathrm{Wh\cdot kg^{-1}}$).

## VII Synthèse

**★ À retenir**

- $\Delta_r G = -nFe$ ; $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ ; $K^\circ = 10^{n\Delta E^\circ/0{,}06}$ ; on additionne les $-nFE^\circ$, pas les $E^\circ$.
- $i = nF\,\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$, $i>0$ en oxydation ; montage à trois électrodes (ET, ER sans courant, CE).
- Surpotentiel $\eta = E - E_{\text{éq}}$ ; systèmes rapides ou lents selon le couple et l'électrode ; palier $|i_{\lim}| = nFSDc/\delta$ ; vagues successives ; murs du solvant.
- Potentiel mixte : $i_a = -i_c$ ; blocage cinétique si les courants sont nuls.
- Pile : $U = e - \eta_a - |\eta_c| - rI \le e$ ; capacité $nF\xi_{\max}$ ($\mathrm{A\cdot h}$).
- Électrolyse : $U = E_a - E_c + rI$ ; $U_{\text{seuil}} = \Delta E_{\text{éq}} + \eta_{a,0} + |\eta_{c,0}|$ ; Faraday $m = MIt/(kF)$ ; rendement faradique.
- Accumulateur : pile en décharge, électrolyseur en charge ; les surpotentiels du solvant rendent la recharge possible.

## VIII Exercices d'approfondissement

#### EXERCICE 10 Thermodynamique d'une pile à partir de $e(T)$ ★★★☆☆

Une pile dont la réaction met en jeu $n=2$ électrons a une force électromotrice standard $e^\circ = 1{,}015\,\mathrm{V}$ à $298\,\mathrm{K}$, qui varie avec la température selon $\frac{\mathrm{d}e^\circ}{\mathrm{d}T} = -4{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{V\cdot K^{-1}}$.

**Q-1)** Calculer $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de fonctionnement à $298\,\mathrm{K}$.

**Q-2)** La pile débite réversiblement (courant très faible) à $298\,\mathrm{K}$ pour un avancement de $1\,\mathrm{mol}$. Calculer le travail électrique fourni et le transfert thermique reçu. Comparer à $\Delta_r H^\circ$.

### EXERCICE 11 Électrolyse de la saumure (procédé à membrane)

★★★☆☆

On électrolyse une saumure ($[Cl^-] = 5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH $\approx 3$) ; l'anode est en titane recouvert d'oxydes ($RuO_2$), la cathode en nickel plongeant dans la soude (pH $\approx 14$), les compartiments étant séparés par une membrane échangeuse de cations. Données : $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36\,\text{V}$ ; sur l'anode, $Cl_2/Cl^-$ est rapide et $O_2/H_2O$ présente un surpotentiel seuil de $0{,}5\,\text{V}$ ; sur la cathode, $\eta_{c,0}(H_2O/H_2) = -0{,}10\,\text{V}$ ; $p(Cl_2) = p(H_2) = 1\,\text{bar}$.

**Q-1)** Calculer les potentiels d'équilibre des couples $Cl_2/Cl^-$ et $O_2/H_2O$ côté anode. Quelle oxydation se produit ? Justifier à l'aide des courbes courant-potentiel.

**Q-2)** Quelle réduction se produit à la cathode ? Écrire le bilan de l'électrolyse et estimer la tension de seuil.

**Q-3)** L'usine fonctionne sous $3{,}0\,\text{V}$. Calculer l'énergie consommée par tonne de dichlore ($M = 70{,}9\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

### EXERCICE 12 Dépôt électrolytique de zinc : bilan énergétique

★★☆☆☆

Une cellule d'électrolyse du zinc fonctionne sous $3{,}5\,\text{V}$ avec un rendement faradique de 90 %.

**Q-1)** Quelle masse de zinc est produite en $24\,\text{h}$ par une cathode de $3{,}2\,\text{m}^2$ sous une densité de courant de $500\,\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ?

**Q-2)** Calculer l'énergie électrique consommée par kilogramme de zinc. Quelle part de la tension est d'origine thermodynamique, sachant que $E_{\text{éq}}(O_2/H_2O) - E_{\text{éq}}(Zn^{2+}/Zn) \approx 2{,}0\,\text{V}$ ?

## IX Classiques des concours

### EXERCICE 13 Batterie à circulation au vanadium

★★★★☆

Une batterie à circulation stocke l'énergie dans deux réservoirs de même volume $V_R$, contenant respectivement les couples $VO_2^+/VO^{2+}$ ($E_1^\circ = 1{,}00\,\text{V}$) et $V^{3+}/V^{2+}$ ($E_2^\circ = -0{,}26\,\text{V}$) en milieu sulfurique ; les solutions sont pompées à travers une cellule à deux électrodes de graphite séparées par une membrane.

**Q-1)** Écrire les demi-équations aux électrodes et le bilan en décharge. Identifier le pôle $+$.

**Q-2)** Exprimer la force électromotrice en fonction des concentrations et de $[H^+]$.

**Q-3)** La batterie débite une intensité constante $I$. Exprimer la concentration en $V^{2+}$ dans son réservoir en fonction du temps (les réservoirs sont homogènes).

**Q-4)** Pour $V_R = 1{,}0\,\text{m}^3$ et une concentration totale en vanadium de $1{,}6\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans chaque réservoir, calculer la capacité (en $\text{A}\cdot\text{h}$) et l'énergie stockée pour une tension moyenne de $1{,}30\,\text{V}$.

**Q-5)** Citer deux avantages et deux inconvénients de cette technologie.

### EXERCICE 14 Étamage d'une tôle d'acier

★★★☆☆

On étame électrolytiquement une plaque d'acier de surface totale $200\,\text{cm}^2$ dans une solution d'ions $Sn^{2+}$ à $1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH $\approx 0$) ; l'autre électrode est en étain. On impose $I = 0{,}80\,\text{A}$ sous $U = 2{,}5\,\text{V}$. Le couple $Sn^{2+}/Sn$ ($E^\circ = -0{,}14\,\text{V}$) est rapide sur fer et sur étain ; $\eta_{c,0}(H^+/H_2) = -0{,}40\,\text{V}$ sur ces deux métaux.

**Q-1)** Identifier l'anode et la cathode et la polarité du générateur.

**Q-2)** Tracer qualitativement les courbes courant-potentiel utiles et en déduire les réactions aux électrodes. Un léger dégagement gazeux apparaît sur l'acier si l'on augmente $I$ : l'expliquer.

**Q-3)** Calculer la masse maximale d'étain déposée en $10\,\text{min}$, l'épaisseur du dépôt ($\rho = 7{,}29\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et l'énergie consommée.

**Q-4)** Pourquoi la concentration en $Sn^{2+}$ reste-t-elle constante ?

## EXERCICE 15 Complexation et potentiel standard : la ferroïne

Le fer(II) et le fer(III) forment avec la 1,10-phénanthroline (notée phen) les complexes $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ($\log\beta_3 = 21{,}3$) et $[Fe(phen)_3]^{3+}$ ($\log\beta_3' = 14{,}3$). $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,V$.

**Q-1)** Écrire la demi-équation du couple $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ et sa formule de Nernst.

**Q-2)** Calculer son potentiel standard par deux méthodes : unicité du potentiel en solution ; combinaison d'enthalpies libres standard.

**Q-3)** La complexation rend-elle le fer(II) plus ou moins réducteur ? Pourquoi la ferroïne est-elle utilisée comme indicateur de fin de titrage par le cérium(IV) ($E^\circ = 1{,}44\,V$) ?