LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

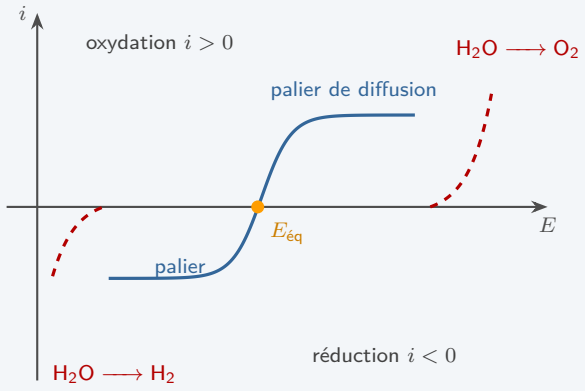
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

La thermodynamique relie la force électromotrice d'une pile à l'enthalpie libre de sa réaction, $\Delta_r G = -nFe$, et les potentiels standard aux $\Delta_r G^\circ$. La cinétique d'une réaction électrochimique se lit sur les courbes courant-potentiel $i = nF\,\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$: surpotentiels, systèmes rapides ou lents, paliers de diffusion, murs du solvant, potentiel mixte. En superposant les courbes, on prévoit les réactions spontanées, la tension d'une pile qui débite, la tension d'un électrolyseur et la recharge d'un accumulateur.

I Thermodynamique de l'oxydoréduction

Pile et enthalpie libre R D

$$\Delta_r G = -nF\,e \qquad \Delta_r G^\circ = -nF\,(E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}) \qquad K^\circ = 10^{\,n\Delta E^\circ/0{,}06}$$

Nernst : $E = E^\circ + \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}}$; anode = oxydation (pôle − d'une pile) ; cathode = réduction. $\Delta_r S = nF\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}T}$.

☞ Méthode — Potentiel standard M

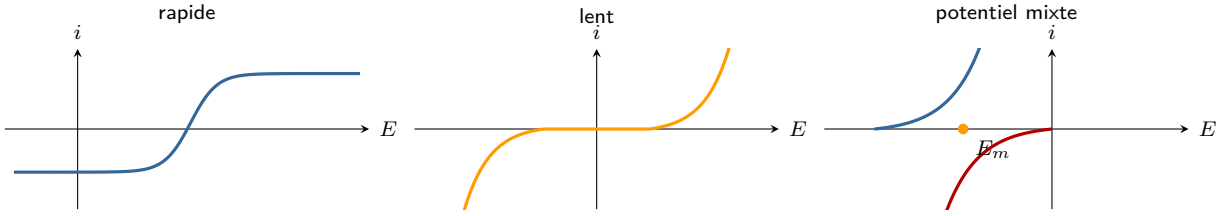
À $\text{Ox} + n\,\text{e}^- = \text{Red}$ on associe $\Delta G^\circ_{1/2} = -nFE^\circ$ (convention : ESH, $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) = 0$). Ce sont les nE° qui s'additionnent : $n_3E^\circ_3 = n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2$ (ex. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{0{,}77-0{,}88}{3} = -0{,}037\,\text{V}$).

II Courbes courant-potentiel

Intensité, surpotentiel, diffusion R

$$i = nF\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}\ (i>0:\ \text{oxydation}) \qquad \eta = E - E_{\text{éq}} \qquad |i_{\lim}| = nFS\frac{D\,c}{\delta}$$

- Montage à trois électrodes : électrode de travail, référence (sans courant), contre-électrode ; potentiostat.
- Système rapide : courant dès que $E \neq E_{\text{éq}}$; lent : surpotentiels seuils $\eta_{a,0}$, $\eta_{c,0}$, qui dépendent du couple *et* de l'électrode (H^+/H_2 : ≈ 0 sur Pt, $-0{,}8$ V sur Zn, -1 V sur Pb, Hg).
- Paliers de diffusion proportionnels aux concentrations (pas de palier pour le solvant ni le métal de l'électrode) ; vagues successives.
- Domaine d'inertie du solvant : $1{,}23\,\mathrm{V}$ thermodynamiques, élargi par les surpotentiels.



Système rapide (paliers de diffusion), système lent (surpotentiels seuils), potentiel mixte où $i_a = -i_c$.

Potentiel mixte R M

Métal + oxydant sans circuit extérieur : $i_a(E_m) = -i_c(E_m)$. Si ces courants sont nuls, la réaction est **bloquée cinétiquement** (zinc pur ou plomb dans un acide) ; un contact avec un métal sur lequel la réduction est rapide (platine) la débloque.

III Piles, électrolyseurs, accumulateurs

Pile R D

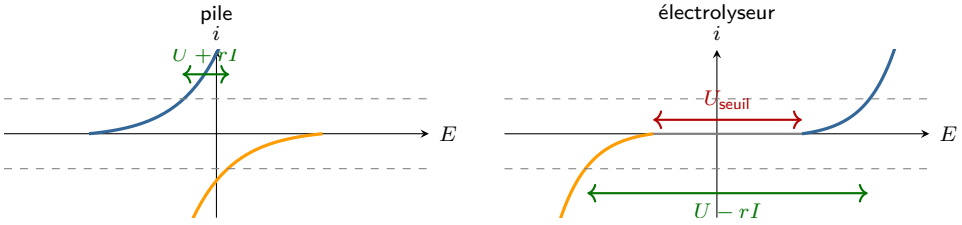
$$U \leq e = -\frac{\Delta_r G}{nF} \qquad U = e - \eta_a - |\eta_c| - rI \qquad Q_{\max} = nF\,\xi_{\max}\ (1\,\mathrm{A\cdot h} = 3600\,\mathrm{C})$$

r dépend de la conductivité de l'électrolyte, de la distance et de la surface des électrodes, du séparateur.

Électrolyseur R

$$U = E_a - E_c + rI \qquad U_{\text{seuil}} = E_{a,\text{éq}} - E_{c,\text{éq}} + \eta_{a,0} + |\eta_{c,0}| \qquad m = \frac{M\,I\,\Delta t}{kF}$$

Anode reliée au pôle + (oxydation), cathode au pôle − (réduction). Rendement faradique : quantité obtenue / quantité prévue par Faraday.



Accumulateur	Couples / électrolyte	Tension	Énergie massique
Plomb	$PbO_2/PbSO_4$ (1,69 V), $PbSO_4/Pb$ ($-0{,}36$ V), H_2SO_4	2,0 V	30–40 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$
Ni-MH	NiOOH/hydrure métallique, KOH	1,2 V	60–100 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$
Li-ion	$Li_{1-x}CoO_2/LiC_6$, solvant organique	3,7 V	150–250 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$

Recharge au plomb possible sous $\approx 2{,}3\,\text{V} > 1{,}23\,\text{V}$ grâce aux forts surpotentiels de l'eau sur Pb et PbO_2 ; électrolyte purifié (les impuretés abaisseraient ces surpotentiels).

Ordres de grandeur

- $F = 96\,485\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\frac{RT\ln 10}{F} = 0{,}059\,\text{V}$; $D \sim 10^{-9}\,\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $\delta \sim 10$–$100\,\mu\text{m}$.
- Électrolyse de l'eau : 1,8 à 2,2 V, $\approx 50\,\text{kWh}$ par kg de H_2 ; zinc : $3{,}3\,\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$; aluminium : $13\,\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Pile alcaline LR6 : $\approx 2{,}8\,\text{A}\cdot\text{h}$; pile à combustible H_2/O_2 : 0,6–0,8 V pour $e^\circ = 1{,}23\,\text{V}$.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Prévoir les réactions d'une électrolyse M

Recenser les oxydations possibles (espèces, solvant, *métal de l'anode*) et les réductions (espèces, solvant) ; tracer les courbes avec les surpotentiels sur les matériaux utilisés ; à l'anode, première oxydation quand E croît ; à la cathode, première réduction quand E décroît ; au-delà d'un palier, une seconde réaction s'ajoute.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Additionner des potentiels standard au lieu des nE°.
- Confondre $E_{\text{éq}}$ (Nernst) et potentiel de démarrage ($E_{\text{éq}} + \eta$).
- En électrolyse, l'anode est le pôle $+$; dans une pile, le pôle $-$.
- Oublier M dans la loi de Faraday ($m = MIt/kF$) ou la surface dans i_{lim}.
- Un accumulateur chargé à courant trop fort ou avec un électrolyte impur électrolyse l'eau.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais démontrer $\Delta_r G = -nFe$ et calculer K° et un E° composé.
- ☐ Je sais décrire le montage à trois électrodes.
- ☐ Je sais tracer l'allure des courbes i-E (rapide, lent, paliers, vagues, murs du solvant).
- ☐ Je sais positionner un potentiel mixte et expliquer un blocage cinétique.
- ☐ Je sais lire la tension d'une pile qui débite et la tension d'un électrolyseur.

- ☐ Je sais appliquer la loi de Faraday (masse, épaisseur, rendement, capacité en $\mathrm{A \cdot h}$).
- ☐ Je sais expliquer la recharge d'un accumulateur et comparer les technologies.