

## **Chapitre III : Electrolyse**

1. Modes de transport
2. Prévision des réactions qui se produisent aux électrodes
3. Tension de décomposition
4. Surtension

## Chapitre III : Electrolyse

### 1. Modes de transport des espèces en solution

#### Comment se déplacent les espèces en solution?

La cinétique d'une transformation électrochimique qui se produit à la surface d'une électrode peut, dans certains cas, être limitée par la vitesse < d'arrivée > des espèces à l'électrode. D'autre part, le passage du courant au sein d'une solution ne peut être assuré que par le déplacement d'espèces chargées (tandis que dans un circuit électrique, les électrons assurent le transfert de charge).

Ces deux constatations nous incitent à étudier les différents modes de transport que peuvent utiliser les espèces chimiques pour se déplacer en solution.

**1.1. La diffusion** : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode, Le phénomène de diffusion s'arrête lorsque le système est à l'équilibre. Ce premier mode de transport est un phénomène naturel car il ne nécessite pas d'intervention extérieure.

L'expression du flux de diffusion pour l'espèce A est donnée par:

$$\vec{J}_{A,d} = -C_A u_A \vec{\nabla} \mu_A \quad (1)$$

ou  $u_A$  est la mobilité molaire de l'espèce A, qui est liée à la mobilité électrique par la relation:  $U_A = Z_A F u_A$ ;  $Z_A$  est le nombre de charge et F est la constante de Faraday.

Le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln C_A \quad (2)$$

Où  $\mu_A$  est le potentiel chimique et  $C_A$  la concentration de A d'où:

$$\vec{J}_{A,d} = -u_A RT \vec{\nabla} C_A = -D_A \vec{\nabla} C_A \quad (3)$$

$D_A = u_A RT$  est le coefficient de diffusion d'espèce A, qui dépend de la température.

### 1.2. La migration : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique ;

Lorsqu'une différence de potentiel existe entre deux électrodes, il se forme un champ électrique qui engendre l'apparition de forces électriques qui s'appliquent aux espèces chimiques chargées. Ainsi, en solution, lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, un champ électrique apparaît, imposant aux espèces chargées un sens de déplacement.

Le flux des particules A est le champ vectoriel donné par le produit de la concentration  $C_A$ , de la mobilité électrique  $U_A$  et du champ électrique E existant dans la solution:

$$\vec{J}_{A,m} = -C_A U_A \vec{E} \quad (4)$$

Avec le champ électrique est le gradient du potentiel électrique:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (5)$$

D'où 
$$\vec{J}_{A,m} = -C_A U_A \vec{\nabla}\Phi \quad (6)$$

Les espèces neutres ne sont pas influencées par le champ électrique, donc le flux de migration de celles-ci est nul.

- Les anions migrent vers l'anode.
- Les cations vers la cathode.

**1.3. La convection :** C'est un processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes ou les ions sont entraînés par le mouvement d'ensemble du fluide. Elle est principalement provoquée une par agitation mécanique de la solution (convection forcée).

Le flux de convection pour une espèce A s'exprime par le produit de la concentration  $C_A$  et de la vitesse de déplacement du fluide  $V_f$ .

D'où 
$$\vec{J}_{A,c} = C_A V_f \quad (7)$$

Pour trouver le flux total de transport d'une espèce A il faut faire la somme des flux de migration, diffusion et convection:

$$\vec{J}_A = \vec{J}_{A,m} + \vec{J}_{A,d} + \vec{J}_{A,c} \quad (8)$$

$$\vec{J}_A = C_A V_f - D_A \vec{\nabla} C_A - z_A F u_A C_A \vec{\nabla} \Phi \quad (9)$$

En remplaçant les flux par les expressions présentées ci-dessus, on obtient le flux total ou relation de Nernst-Planck:

$$\vec{J}_A = C_A V_f - D_A \vec{\nabla} C_A - z_A F u_A C_A \vec{\nabla} \Phi \quad (10)$$

## 2. 2. Prédiction des réactions qui se produisent aux électrodes

### 2.1. Principe de l'électrolyse

Soit la réaction:  $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 \rightleftharpoons n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1$ .

Avec  $E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} > E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}$

$$\Delta G_r = -n_1 \cdot n_2 \cdot F (E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} - E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)})$$

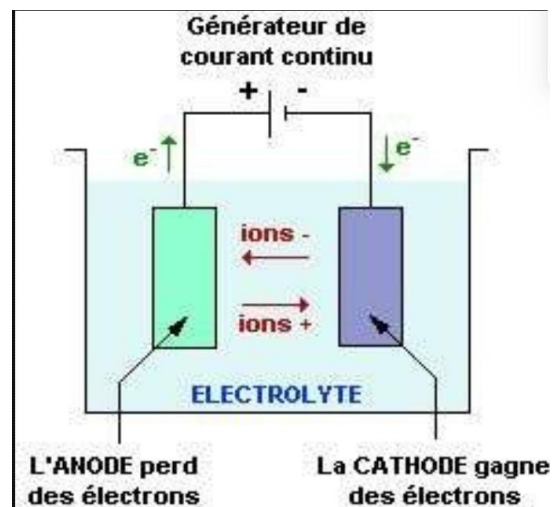
La réaction chimique caractérisant la pile est thermodynamiquement favorable ( $\Delta G_r < 0$ ).

La réaction peut être forcée en installant un générateur extérieur qui permet ainsi de recharger la pile.

Grace au générateur de tension extérieur, on impose le sens de déplacement des  $e^-$  pour permettre la réduction du moins bon oxydant (Ox1) et l'oxydation du moins bon réducteur (Red2) ; autrement dit réaliser les réactions chimiques dans le sens non spontané ( $\Delta G > 0$ ). L'énergie électrique est donc transformée en énergie chimique

Il s'agit d'une cellule d'électrolyse. C'est l'opération inverse de l'étude précédente (cellule galvanique).

Un électrolyseur est constitué de deux électrodes plongeant dans une solution conductrice (ou deux solutions séparées par un pont salin), reliées à un générateur électrique extérieur permettant d'imposer le sens du passage du courant.

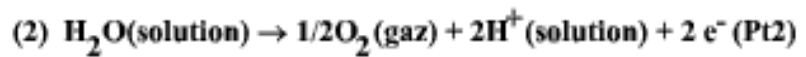
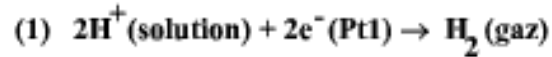
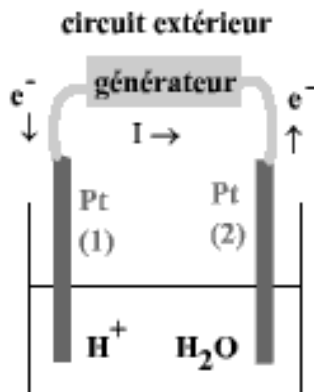


Dans une électrolyse, il y a transformation d'énergie électrique en énergie chimique.

Elle n'est possible que grâce à l'énergie fournie par le générateur. Le générateur extérieur joue le rôle de « pompe à électrons » et permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes, non naturelles, autrement dit réaliser les réactions chimiques dans le sens non spontané ( $\Delta G > 0$ ). L'énergie électrique est donc transformée en énergie chimique. On remarque que les deux compartiments jouent des rôles inversés par rapport au cas de la cellule galvanique: anode pour le pôle positif, cathode pour le pôle négatif.

Les définitions de l'anode et de la cathode et les réactions qui s'y déroulent sont les mêmes que précédemment (le courant entre dans l'électrolyseur par l'anode), mais les rôles des électrodes sont inversées lors d'une électrolyse par rapport au fonctionnement en mode générateur. Lors d'une électrolyse, les cations se dirigent vers la cathode tandis que les anions migrent vers l'anode.

La figure présente l'exemple de l'électrolyse de l'eau :



L'électrode, négative, qui reçoit des électrons est le siège d'une réduction.  
L'autre électrode, positive, est le siège d'une oxydation.

Le bilan global de la réaction est :  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

qui n'est pas le sens spontané de l'évolution de la réaction chimique correspondante.

Une telle cellule est une "cellule d'électrolyse". Elle joue le rôle de récepteur.

## 2.2. Les applications des cellules électrolytiques:

Parmi les applications les plus importantes des cellules électrolytiques on cite:

- ✓ Elaboration des métaux de haute pureté : Cu, Zn Ni (en solution aqueuse), Al, Na, Mg (en sel fondue).
- ✓ Synthèse en chimie organique.
- ✓ Raffinage électrolytique des métaux.
- ✓ Protection contre la corrosion: électrodéposition de couches minces de Zu, Cu, Ni, etc. à la surface des pièces métalliques.

*Remarque :*

Il existe un troisième type de cellule électrolytique. Il s'agit des accumulateurs. Ce sont des cellules qui peuvent fonctionner à la fois dans le sens galvanique (lors de la décharge de l'accumulateur) et dans le sens électrolytique lors de la recharge:

- ❖ Sens galvanique → décharge de l'accumulateur,
- ❖ Sens électrolytique → recharge de l'accumulateur.

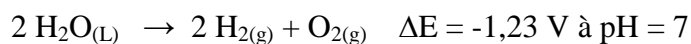
L'exemple le plus courant des accumulateurs est celui au plomb qui est largement utilisé dans l'industrie automobile (  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{PbSO}_4/\text{PbO}_2/\text{Pb}$  )

Remarque : un élément de batterie automobile est une cellule galvanique, cependant quand la batterie est déchargée une électrolyse permet de la recharger.

### 3. La différence de potentiel à appliquer aux bornes de la cellule électrolytique (Tension de décomposition : ddp)

Pour contraindre une réaction à se dérouler dans le sens non spontané, lors de l'électrolyse, la source de courant extérieure doit fournir une différence de potentiel supérieure à la f.é.m. que produirait la réaction inverse spontanée.

Par exemple, pour réaliser la réaction non spontanée,



une tension, d'au moins 1,23 V, doit être appliquée, à partir d'une source extérieure, pour surmonter la «force motrice» naturelle de la réaction dans le sens opposé.

Lorsqu'on connaît les potentiels standards des couples à chaque électrode, on peut calculer la f.é.m. ( $\Delta E^\circ$ )

Pour les réactions spontanées, nous avons calculé la f.é.m. selon :

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode}) \quad (11)$$

Dans le cas de l'électrolyse, la tension minimum à appliquer aux bornes du générateur sera donnée par

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{anode}) - E^\circ(\text{cathode}) \quad (12)$$

Remarque:

En pratique, la différence de potentiel appliquée doit être nettement supérieure à la f.é.m. de la pile pour inverser la réaction spontanée.

La tension à appliquer aux bornes de l'électrolyseur est la somme d'un certain nombre de termes :

$$U_{AC} = E_{\text{éq}}^{\text{anode}} - E_{\text{éq}}^{\text{cathode}} + \eta_a + |\eta_c| + (R_{\text{circuit}} + R_{\text{cellule}}) i \quad (13)$$

où  $E_{\text{éq}}^{\text{anode}}$  et  $E_{\text{éq}}^{\text{cathode}}$  sont les potentiels rédox d'équilibre des couples envisagés à l'anode et à la cathode,

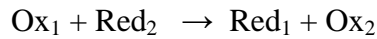
$\eta_a$  et  $\eta_c$  sont les *surtensions à l'anode et à la cathode* (ces surtensions s'interprètent à partir de courbes dites intensité-potential et rendent compte de problèmes cinétiques aux électrodes),

$R_{\text{circuit}}$  est la résistance totale du circuit extérieur à l'électrolyseur (fils +générateur),

$R_{\text{cellule}}$  est la résistance de l'électrolyseur (encore appelé cellule électrolytique).

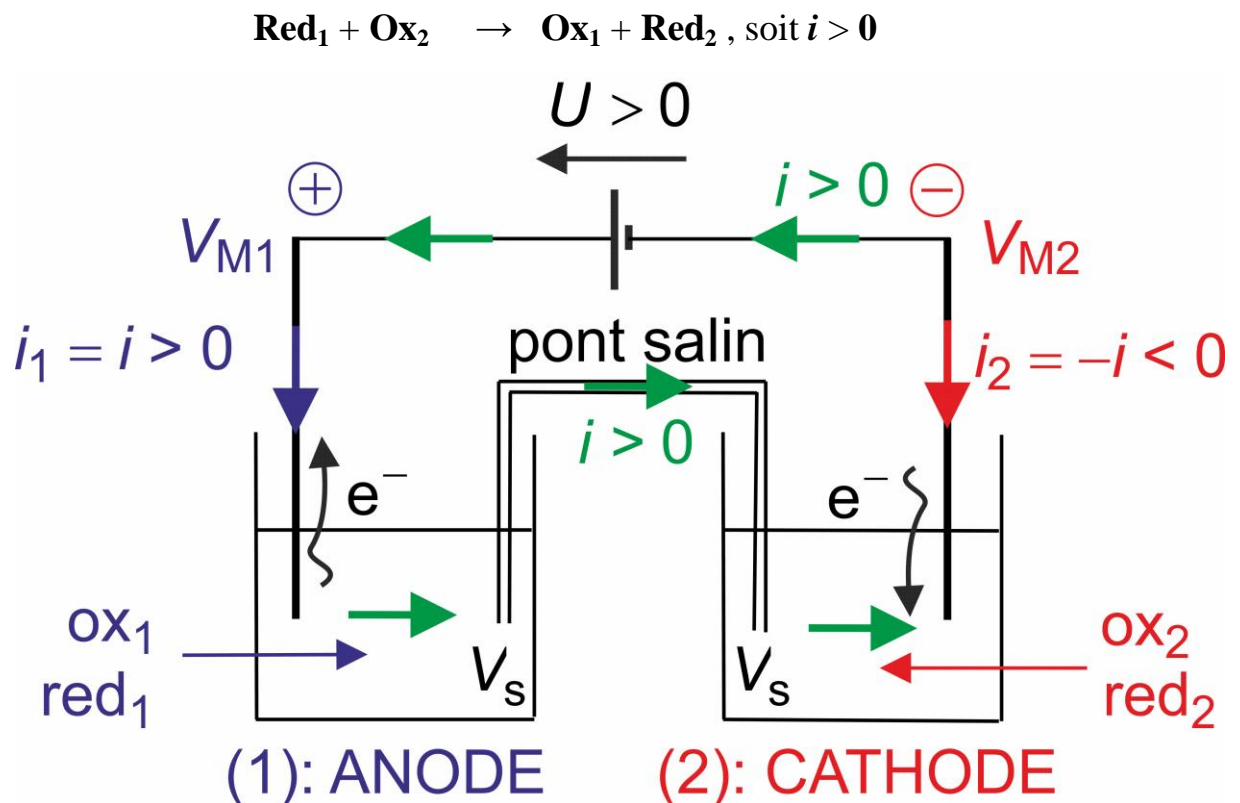
#### 2.4. Condition de l'électrolyse

On considère deux électrodes. À l'électrode (1) se trouvent en présence l'oxydant et le réducteur conjugués du couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$  et à l'électrode (2) ceux du couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ . 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

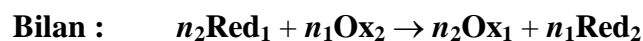
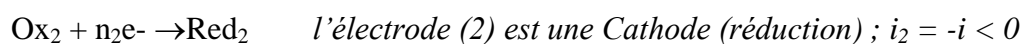
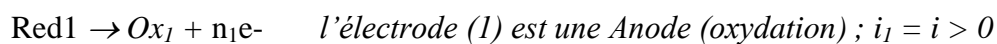


On **impose** à l'aide d'un générateur la tension  $U = V_{M1} - V_{M2} > 0$ .

Le but est d'obtenir la réaction **inverse de la réaction spontanée** :



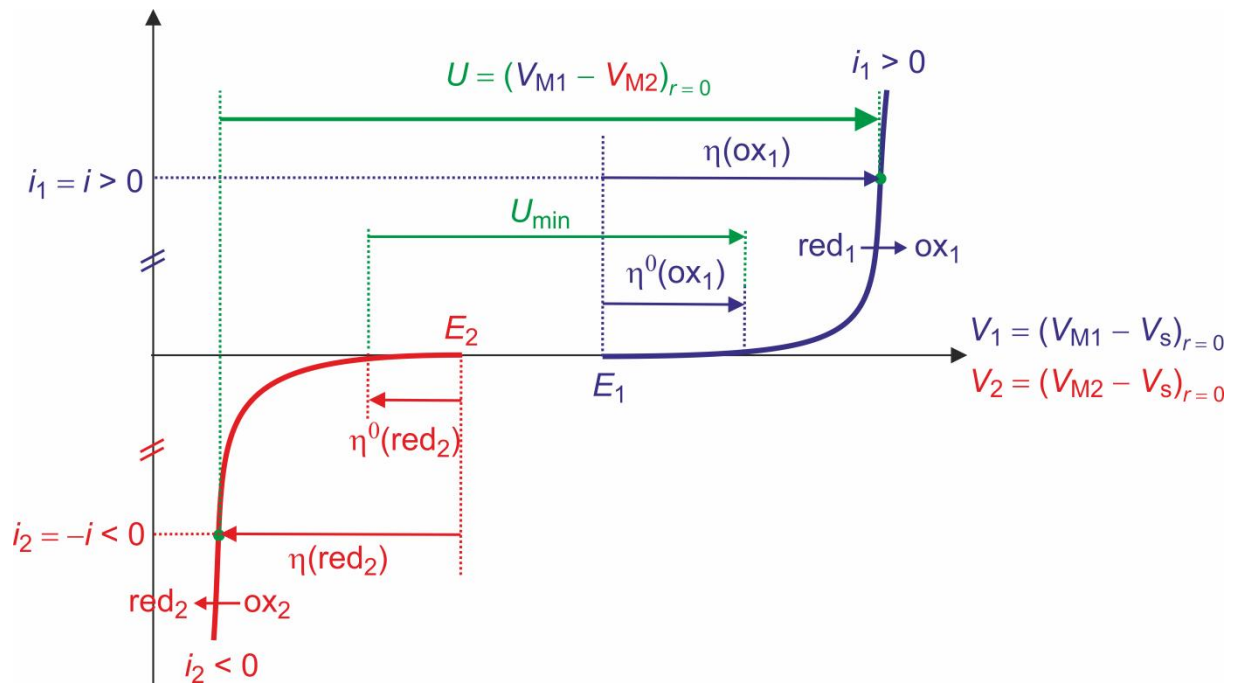
Si  $i > 0$ , on a les réactions suivantes :





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

Les courbes intensité-potentiel permettent de trouver cette condition



#### 4. La surtension ( $\eta$ )

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte.

La surtension représente l'écart entre le potentiel d'électrode ( $I \neq 0$ ) et le potentiel réversible ( $I = 0$ )

$$= \mathbf{E(I \neq 0)} - \mathbf{E(I = 0)} = \mathbf{E(I \neq 0)} - \mathbf{E_{rev}}$$

- ✓ Si la surtension est positive on dit qu'elle est anodique :  $\mathbf{E(I \neq 0)} - \mathbf{E_{rev}} > 0$  , elle indique qu'un courant anodique traverse l'interface,
- ✓ Si la surtension est négative on dit qu'elle est cathodique :  $\mathbf{E(I \neq 0)} - \mathbf{E_{rev}} < 0$  , elle indique qu'un courant cathodique traverse l'interface.

#### - Surtension ohmique

Il peut être liée à la formation d'un film superficiel non conducteur ; solide (phénomène de passivation) ou gazeux ('dégagement d' $O_2$  d' $H_2$ ). Il apparaît donc une résistance supplémentaire au passage du courant.

Ce sont les termes de surtension et de chute ohmique qui coûtent cher à la production.

Une grande partie de la recherche sur les cellules électrochimiques essaye de réduire les surtensions et obtenir une valeur de  $R_{\text{cellule}}$  la plus faible possible d'accroître leur efficacité. Or,  $R = \rho(l/S)$ . Il faut donc trouver des électrolytes dont la résistivité est faible, des électrodes de grande surface et de faible écart.

## 5.. Loi quantitative de Faraday.

La loi de Faraday permet d'établir les bilans molaires, massiques ou énergétiques pour une électrolyse, elle découle du bilan de matière associé à la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu. En fait, cette loi permet de calculer la quantité maximale de produits formés aux électrodes (la quantité réellement obtenue est plus faible).

Supposons qu'un courant continu *d'intensité constante*  $I$  circule dans l'électrolyseur pendant la *durée*  $\Delta t$ . Il a été donc transféré entre l'anode et la cathode la charge

$$Q = I \cdot \Delta t, \quad (14)$$

correspondant au passage de  $Q/F$  moles d'électrons, où  $F$  est la Faraday ( $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

Si la formation *d'une mole* d'un corps donné de *masse molaire*  $M$  à l'une des électrodes nécessite l'échange de  $z$  moles *d'électrons*, on pourra alors obtenir au plus  $n$  moles de ce corps avec :

$$n = Q/z \cdot F \quad (15)$$

soit encore une *masse formée* :

$$m = I \Delta t M/zF \quad (16)$$

(c'est la *loi quantitative de Faraday*).

### 5.1.Rendement faradique

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement faradique est inférieur à 1 (à 100 %), on le définit comme suit :

$$\rho_F = \frac{P_r}{P_{th}} \quad (17)$$

Si on prend par exemple, le dépôt d'un métal :

$P_r$  :: poids métallique réellement obtenu (g)

$P_{th}$  : donné par la loi de Faraday (g) .

### 5.2.Le rendement énergétique

On définit aussi le rendement énergétique de l'électrolyse :

$$\rho_w = \frac{w_{th}}{w_r} \quad (18)$$

$$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t \quad (19)$$

$W_{th}$  = énergie théoriquement nécessaire pour réaliser l'électrolyse avec  $U_{th}$  différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes.

$$W_r = E_F \cdot I \cdot t \quad (20)$$

$W_r = E_r \cdot I \cdot t$  énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse avec  $U_r$  différence réelle de potentiels aux bornes de l'électrolyseur lorsque le courant  $I$  passe dans le système