

Electrochimie des solutions

Bases de l'électrochimie

Introduction

- ⇒ Vers –1000, les égyptiens pratiquaient la galvanoplastie pour orner des objets d'arts de cuivre rouge.
- ⇒ 1600-1700, découverte du magnétisme et de l'électricité statique ainsi que de leurs applications.
- ⇒ L'électrochimie a pris réellement naissance en 1786 lorsque Luidgi Galvani à démontré qu'un muscle de grenouille pouvait se contracter au contact de deux métaux de nature différentes reliés entre eux par un fil conducteur.
- ⇒ En interprétant ce résultat à l'aide des connaissances en électrostatique de l'époque, il appelle ce phénomène l'électricité animale.
- ⇒ En 1800, pour déterminer l'origine de ce courant animal, Alessandro Volta répète l'expérience de Galvani en remplaçant le muscle de la grenouille par un papier buvard imbibé de saumure.
- ⇒ Volta observe la naissance d'un faible courant électrique qu'il détecte avec sa langue placée entre les plaques métalliques au contact de la solution de saumure. le premier générateur électrochimique est né.

⇒ Quelques grandes découvertes de l'électrochimie:

Année	Inventeur	Découverte
1786	Galvani	électricité animale
1800	Volta	Pile et électrolyse de l'eau
1812	Berzelius	Théorie électrochimique des réactions chimiques
1834	Faraday	Lois de l'électrolyse
1836	Daniell	pile
1888	Nernst	Lois des équilibres électrochimiques
1920	Heyrowsky	polarographie
1924	Butler et Volmer	Lois de la cinétique électrochimique

Oxydants et réducteurs

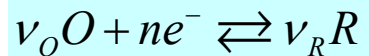
Oxydants et réducteurs

⇒ L'électrochimie est basée sur le transfert d'un ou plusieurs électrons entre deux substances: l'oxydant et le réducteur.

⇒ Un réducteur R est une substance capable de donner un ou plusieurs électrons (e^-).

⇒ Un oxydant O est un composé capable d'accepter un ou plusieurs électrons (e^-).

⇒ Le transfert d'électrons s'effectue du réducteur vers l'oxydant selon l'équation rédox:



O: oxydant

ν_O : coefficient stœchiométrique de l'oxydant

$n e^-$: nombre d'électrons échangés

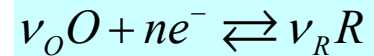
R: réducteur

ν_R : coefficient stœchiométrique du réducteur

⇒ A travers ce transfert, le réducteur est oxydé et l'oxydant est réduit.

⇒ Le couple O/R est appelé couple rédox.

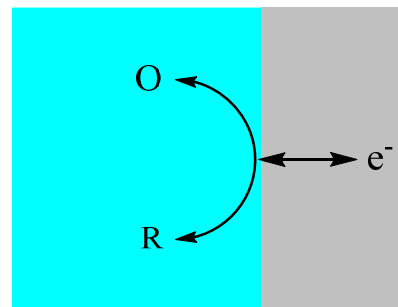
⇒ Une équation rédox représente un équilibre hétérogène:



⇒ Il s'agit d'un équilibre hétérogène car l'électron ne se trouve pas dans la même phase que O et R.

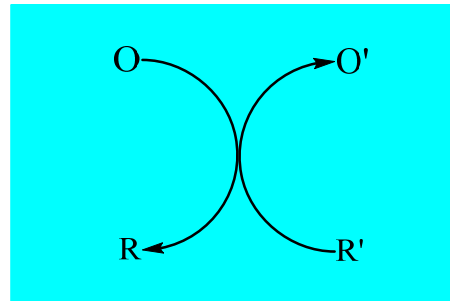
⇒ En conséquence, le transfert d'électrons n'existe que dans deux configurations:

⇒ A l'interface entre un conducteur électronique (conducteur ou semiconducteur) et une solution conductrice comportant O et R: l'interface électrode/solution



solution/électrode

⇒ En présence d'un autre couple redox O'/R' en solution.



solution

Caractère oxydant/réducteur

⇒ Pour savoir dans quel sens le transfert d'électrons s'effectue entre deux espèces chimiques ou à l'interface électrode/solution, on doit déterminer si l'espèce considérée est un oxydant ou un réducteur, c'est-à-dire son caractère oxydant ou réducteur.

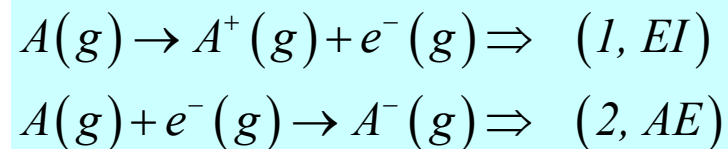
⇒ On peut avoir recours à des méthodes liées à la structure atomique de la matière.

⇒ On peut aussi avoir recours à la thermodynamique.

Structure atomique: l'électronégativité

⇒ Le caractère oxydant ou réducteur d'un atome peut être évaluée grâce à l'électronégativité de Mulliken χ_m .

↪ Soit un atome A à l'état gazeux (A(g)) qui s'oxyde (1) ou se réduit (2) par échange d'un électron avec une énergie d'ionisation EI et une affinité électronique AE :



↪ L'électronégativité de Mulliken χ_m pour A est proportionnelle à EI et AE :

$$\chi_m \propto \frac{EI + AE}{2}$$

↪ Cette formule ne s'applique pas à Be, Mg, N et aux gaz rares.

↪ Si χ_m est petit, A a un caractère réducteur important (alcalins et alcalino-terreux).

↪ Si χ_m est grand, A a un caractère oxydant important (chalcogènes et halogènes).

↪ La principale limitation de l'approche est: on doit considérer un atome seul en phase gazeuse.

Structure atomique: le nombre d'oxydation

⇒ Le caractère oxydant ou réducteur d'une molécule, d'un ion atomique ou moléculaire vis-à-vis d'un autre partenaire peut être appréhendé à travers la variation de son nombre d'oxydation au cours d'une réaction rédox.

⇒ Pour ce faire on doit assigner à chaque élément un nombre d'oxydation n.o.

► Pour un ion monoatomique: n.o. = charge de l'ion.

► Pour un élément sous forme atomique : n.o. = 0.

► Le nombre d'oxydation de **O** est en général **-2** sauf pour **les peroxydes** comme H-O-O-H (-1), **les superoxydes** O_2^- (-1/2), **les ozonides** O_3^- (-1/3) et sert de référence.

► Dans un édifice polyatomique, la somme des nombres d'oxydation des atomes doit être égale à la charge de l'édifice polyatomique.

n.o. de Cl dans Cl_2 :

$$2 \times \text{n.o. (Cl)} = 0$$

$$\text{n.o. (Cl)} = 0$$

n.o. de Cl dans Cl^- :

$$\text{n.o. (Cl)} = -1$$

n.o. de S dans SO_4^{2-} :

$$\text{n.o. (S)} + 4 \times \text{n.o. (O)} = -2$$

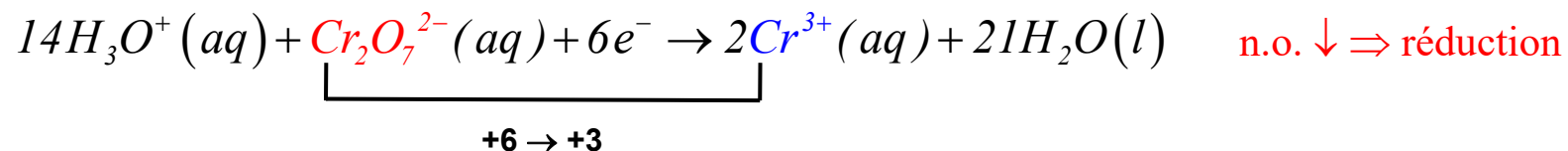
$$\text{n.o. (S)} = -2 - 4 \times (-2) = +6$$

⇒ Si au cours d'un échange électronique, le nombre d'oxydation d'un atome augmente alors il est oxydé et si il diminue il est réduit.

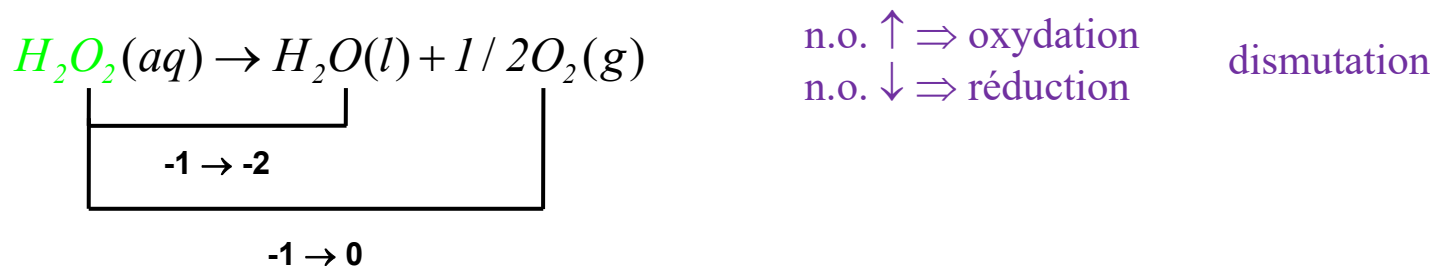
⇒ En général, seul un atome est siège du transfert électronique, les autres ne voient pas de changement de leur nombre d'oxydation, ils sont spectateurs d'un point de vue rédox.

⇒ Une molécule, ion moléculaire ou ion atomique dont un atome s'oxyde est considéré comme un réducteur.

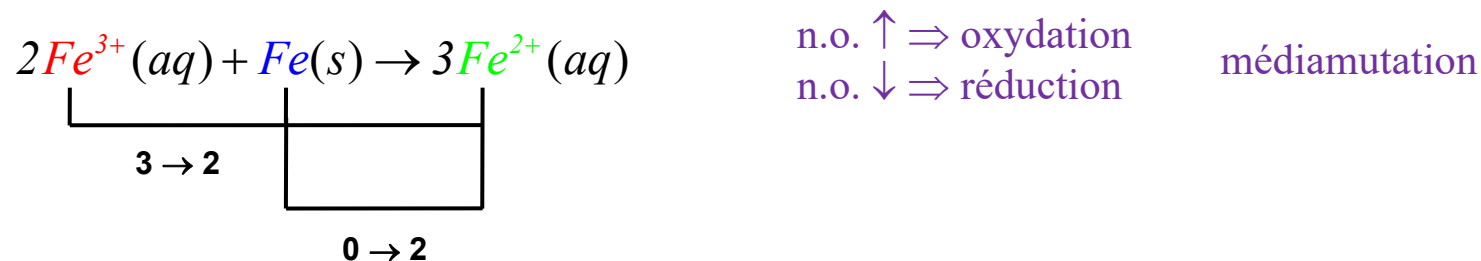
⇒ Une molécule, ion moléculaire ou ion atomique dont un atome se réduit est considéré comme un oxydant.



↪ Dans certains cas, un atome d'une molécule, ion moléculaire ou ion atomique peut subir à la fois une oxydation et une réduction. Ce processus dont le nombre d'électron échangés lors de l'oxydation et la réduction sont identiques est appelée dismutation.



↪ La médiامتutation est la réaction inverse de la dismutation. A partir de deux espèces de même nature chimique mais de degrés d'oxydation différents, la réaction génère l'espèce chimique à un degré d'oxydation intermédiaire.



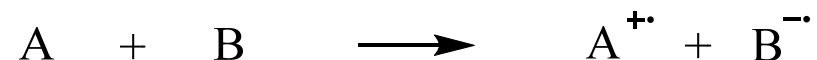
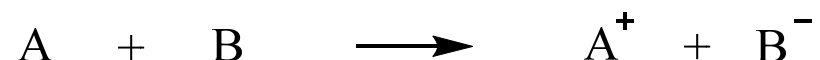
Structure atomique: énergie des orbitales atomiques et moléculaires

⇒ Le caractère oxydant ou réducteur d'un métal, d'une molécule, d'un ion moléculaire ou d'un ion atomique peut être évalué à travers l'énergie de ces orbitales moléculaires (OM) ou atomiques (OA) frontières respectivement.

⇒ Si le transfert d'électrons s'effectue d'une orbitale de haute énergie de l'espèce A vers une orbitale de plus basse énergie vacante ou partiellement occupée de l'espèce B alors A a un caractère réducteur et B a un caractère oxydant.

⇒ Il va de soit que ce caractère dépend fortement de la substance qui est mise en contact de la substance considérée: molécule, ion moléculaire, ion atomique, métal, semi-conducteur, isolant...

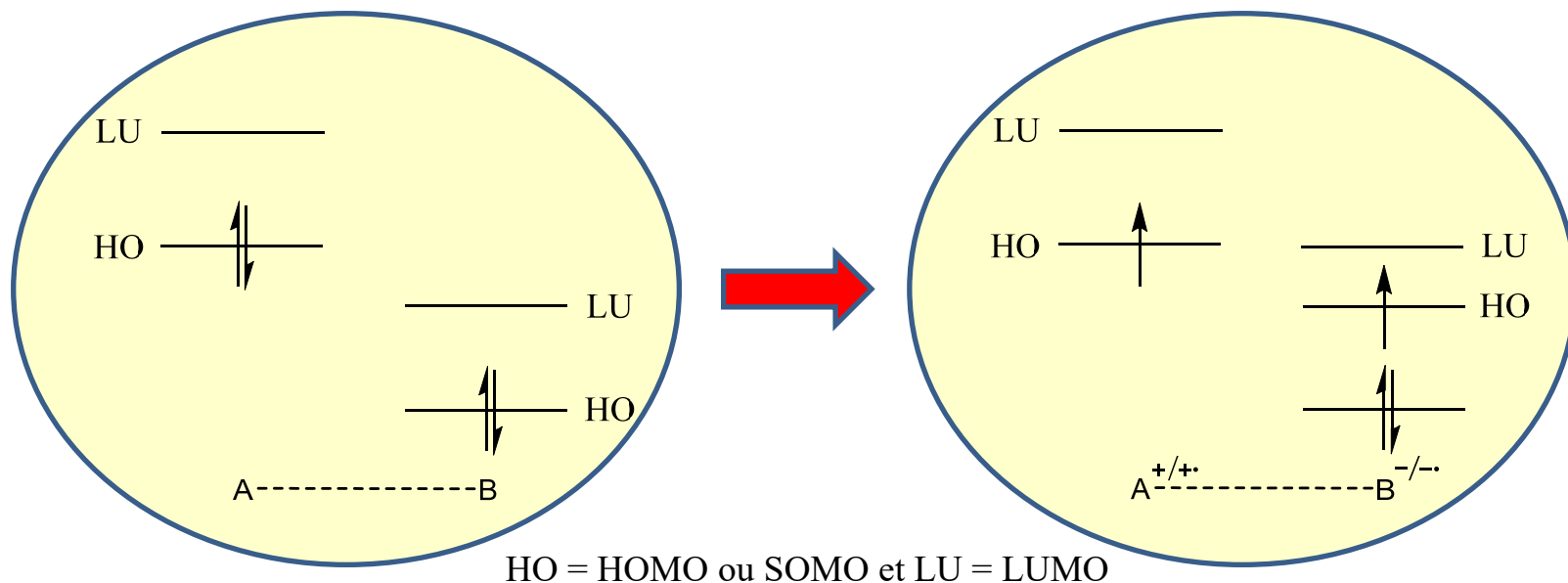
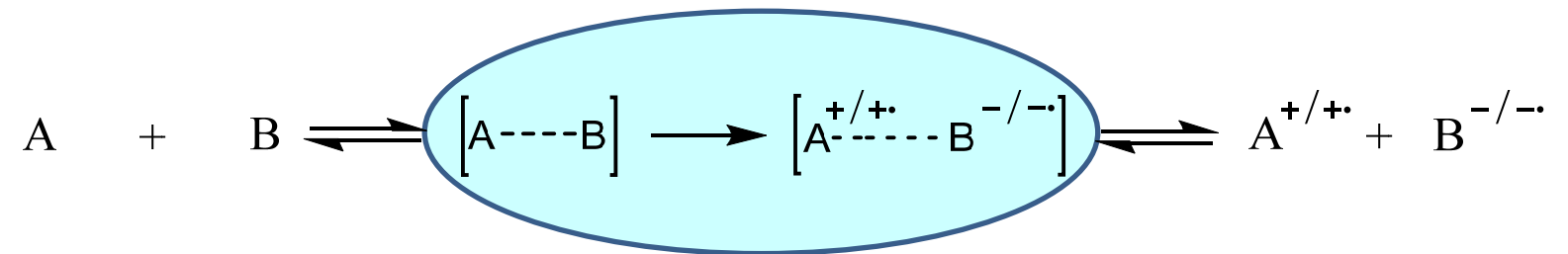
⇒ Soit par exemple la réaction entre deux molécules A et B:



⇒ A^{+} (cation) résulte d'une extraction d'un e^{-} depuis une OA et $A^{+\cdot}$ (radical cation) résulte de l'extraction d'un e^{-} depuis une OM.

↪ B^- (anion) résulte de l'injection d'un e^- dans une OA et $B^{\cdot-}$ (radical anion) résulte de l'injection d'un e^- dans une OM.

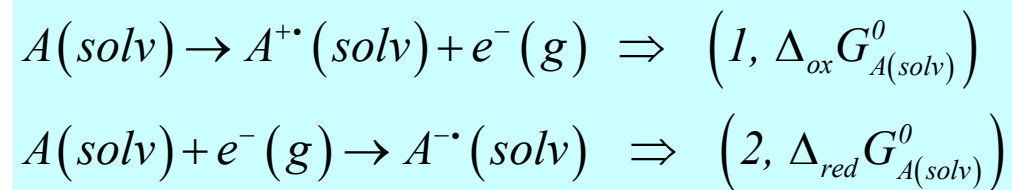
↪ Le transfert monoélectronique entre A et B procède comme suit:



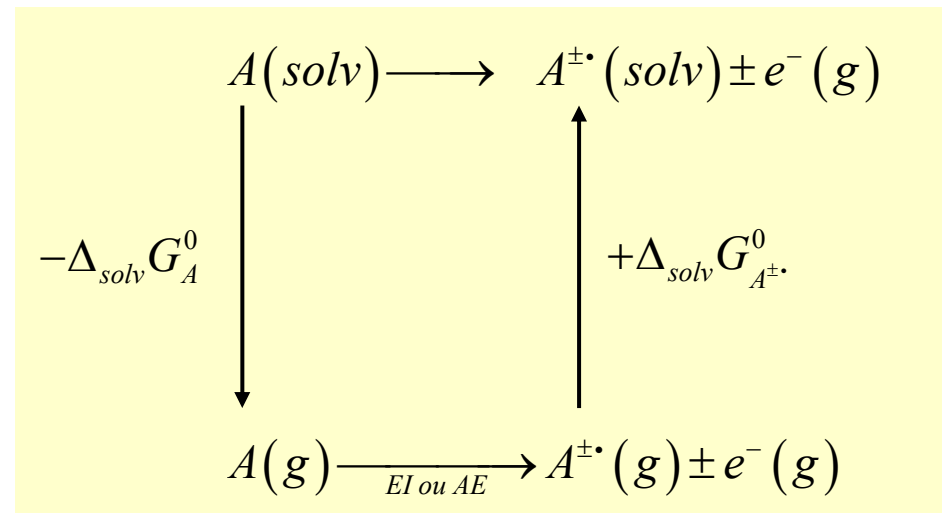
Thermodynamique: enthalpie libre standard

⇒ Le caractère oxydant ou réducteur d'une substance peut être évalué à l'aide de cycles thermodynamiques.

⇒ Soit une molécule A en solution (A(solv)) qui s'oxyde (1) ou se réduit (2) par échange d'un électron:



⇒ Pour accéder aux données thermodynamiques $\Delta_{ox} G^0$ et $\Delta_{red} G^0$, on doit écrire le cycle thermodynamique ci-contre:



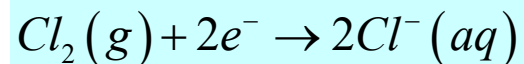
⇒ On aura alors:

$$\Delta_{ox} G_{A(solv)}^0 = EI + \Delta_{solv} G_{A^{+}}^0 - \Delta_{solv} G_A^0$$

$$\Delta_{red} G_{A(solv)}^0 = -AE + \Delta_{solv} G_{A^{-}}^0 - \Delta_{solv} G_A^0$$

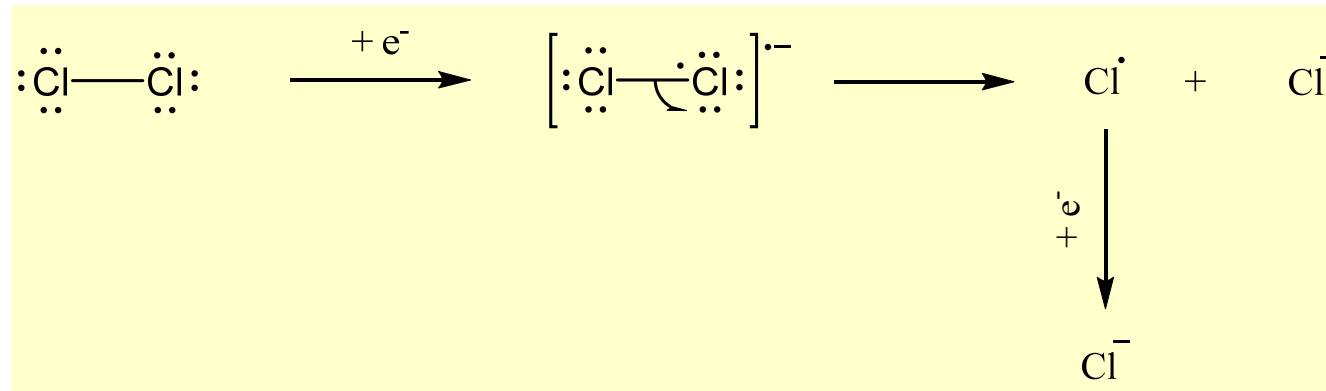
⇒ La valeur de ces enthalpies libres standards donneront le caractère oxydant ou réducteur de la substance A.

⇒ Ces cycles thermodynamiques sont aussi applicables à des métaux et à des molécules qui lors du transfert d'électrons se scindent et génèrent des ions atomiques comme par exemple la réaction suivante:



⇒ Le transfert de deux électrons n'est pas simultané, il s'agit d'un transfert consécutif d'un électron à la fois. Dans ce cas, il faut écrire le mécanisme réactionnel pour évaluer la variation d'enthalpie libre standard de réduction.

➡ On peut proposer le mécanisme réactionnel suivant:



➡ Lors du premier transfert électronique, e^- est injecté dans l'orbitale moléculaire antiliante de Cl_2 .

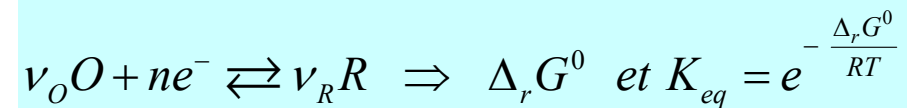
➡ Lors du deuxième transfert électronique, e^- est injecté dans une orbitale atomique partiellement remplie de $\text{Cl}^\bullet$.

➡ Dans ce genre de cas, il devient plus compliqué de déterminer les enthalpies libres standard rédox. Des exemples précis peuvent être trouvés dans les références [1] et [2] citées à la fin de ce chapitre.

Thermodynamique: le potentiel rédox standard

⇒ Le potentiel redox standard $E_{O/R}^0$ permet de déterminer le caractère oxydant ou réducteur d'une substance.

⇒ Considérons l'équation rédox suivante:



⇒ On démontrera par la suite que: $\Delta_r G = -nFE_{O/R}$ et que $\Delta_r G^0 = -nFE_{O/R}^0$ où F désigne la constante de Faraday (96485 C·mol⁻¹).

⇒ Si $\Delta_r G^0 \ll 0$ alors $K_{eq} \gg 1$, on favorise la réduction donc $E_{O/R}^0 \gg 0$, la substance est oxydante.

⇒ Si $\Delta_r G^0 \gg 0$ alors $0 < K_{eq} < 1$, on favorise l'oxydation donc $E_{O/R}^0 \ll 0$, la substance est réductrice.

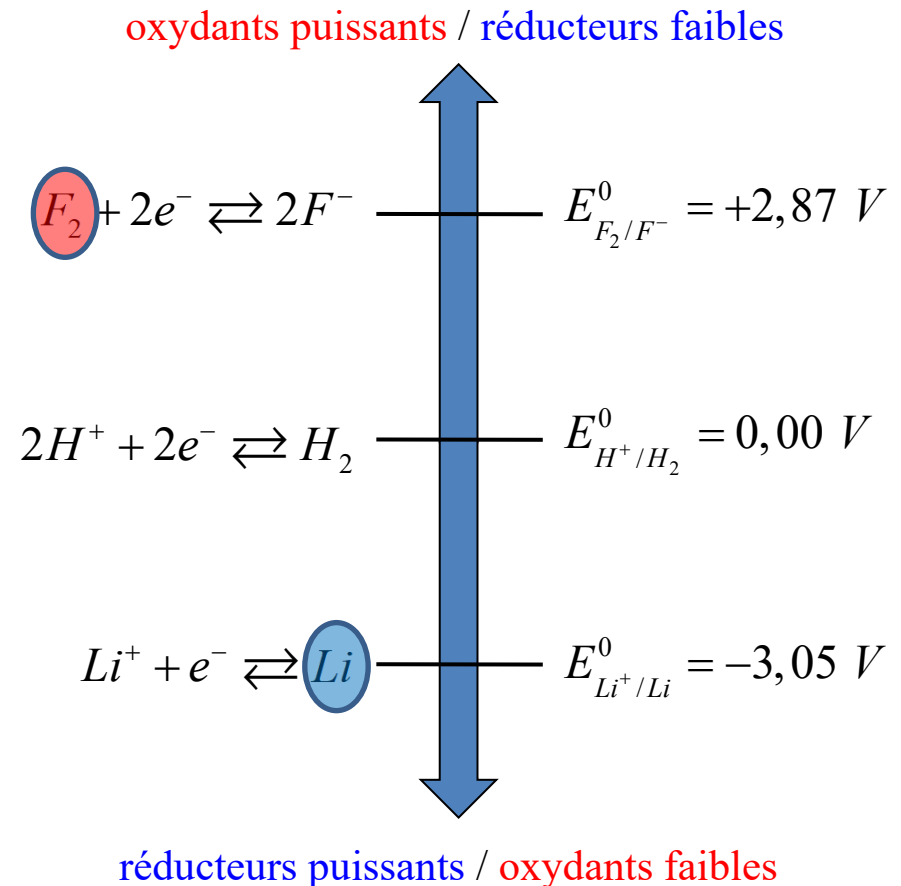
↪ Les $E_{O/R}^0$ de différents couples O/R sont donnés dans des tables de référence mais peuvent aussi être accessibles par l'expérience.

↪ Le principal avantage est de déterminer soit un $E_{O/R}^0$ qui ne serait pas référencé soit de réévaluer sa valeur dans des conditions qui ne sont pas celles utilisées pour établir les tables de référence.

↪ Ci-contre l'étendue des potentiels rédox standard. Un oxydant puissant génère un réducteur faible et vice-versa.

↪ Ces potentiels standard sont déterminés en mesurant la différence de potentiel qui s'établit entre deux électrodes (l'électrode de mesure et l'électrode de référence) plongeant dans une solution conductrice qui contient le couple O/R.

↪ Les valeurs tabulées sont obtenues pour un couple O/R pur à une concentration de 1 mol·L⁻¹, dans les conditions standard de pression (P = 1 Bar) à la température de référence (T = 298,15 K) et à pH = 0.



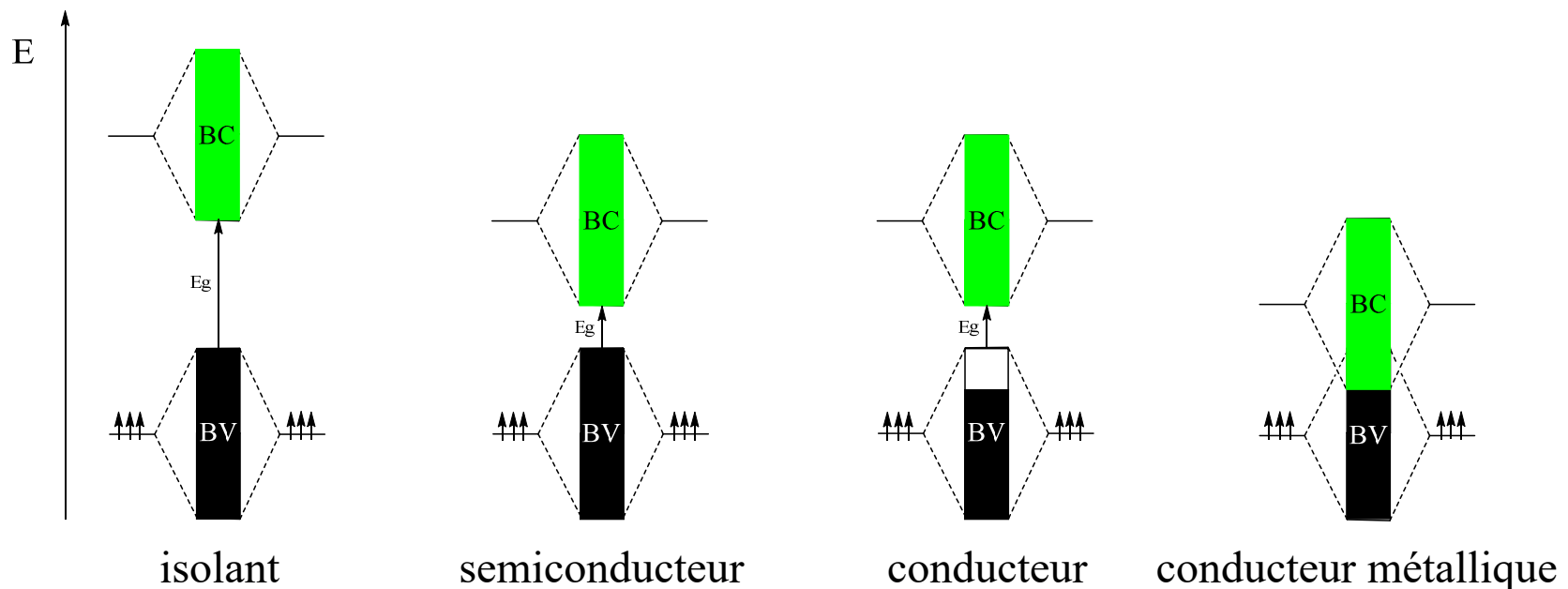
Electrodes et solutions

Electrodes

⇒ Une réaction électrochimique se déroule à l'interface électrode/solution. Les électrodes sont des matériaux conducteurs ou semiconducteurs.

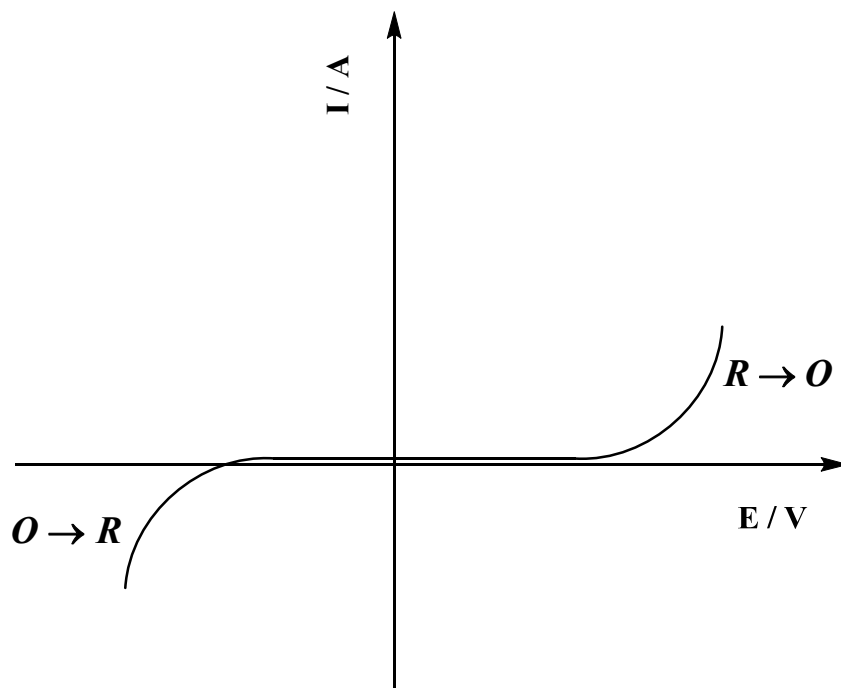
↪ Les atomes combinent leurs électrons de valence pour former une bande de valence (BV noir) remplie constituée par une combinaison d'OM liantes qui se superposent.

↪ Les OM antiliantes forment de la même manière une bande de conduction (BC verte) qui peut être vide ou partiellement remplie.



- ↪ Les bandes situées en dessous de la bande de valence sont des bandes totalement remplies.
- ↪ L'énergie E_g (gap) qui sépare la bande de valence de la bande de conduction détermine la nature du matériaux: isolant, semiconducteur ou conducteur.
- ↪ Une électrode est caractérisée par son énergie de Fermi E_F qui est l'énergie du plus haut état quantique occupé par les électrons à $T = 0$ K. E_F varie en fonction de la température.

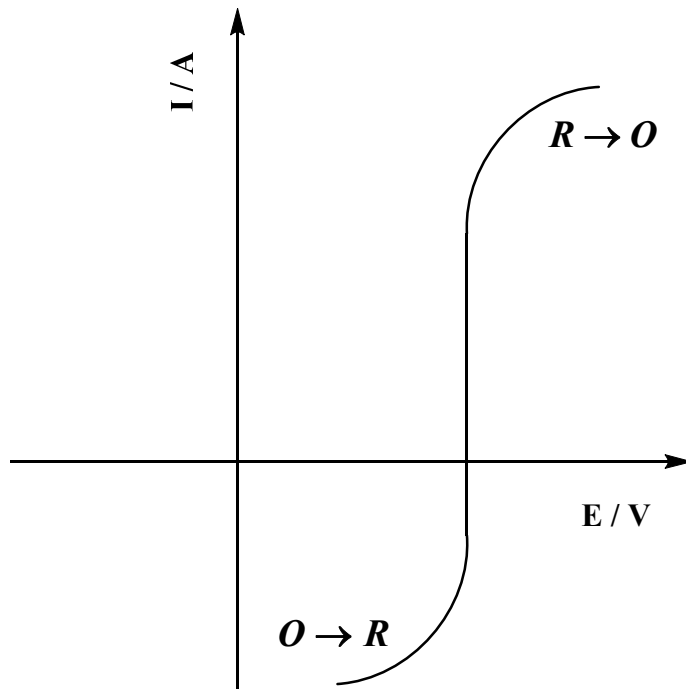
Electrodes idéalement polarisables



⇒ Il s'agit d'électrodes à base de matériaux conducteurs ou de semiconducteurs.

↪ La courbe de polarisation de ce type d'électrode (figure ci-contre), montre qu'en appliquant un certain domaine de potentiel E , on peut générer un courant I qui résulte soit de l'oxydation d'un réducteur R ou de la réduction de son oxydant O .

Electrodes idéalement non-polarisables



⇒ Il s'agit d'électrodes à base de matériaux conducteurs.

⇒ La courbe de polarisation de ce type d'électrode (figure ci-contre), montre qu'en appliquant un certain domaine de courant I , le potentiel E reste constant.

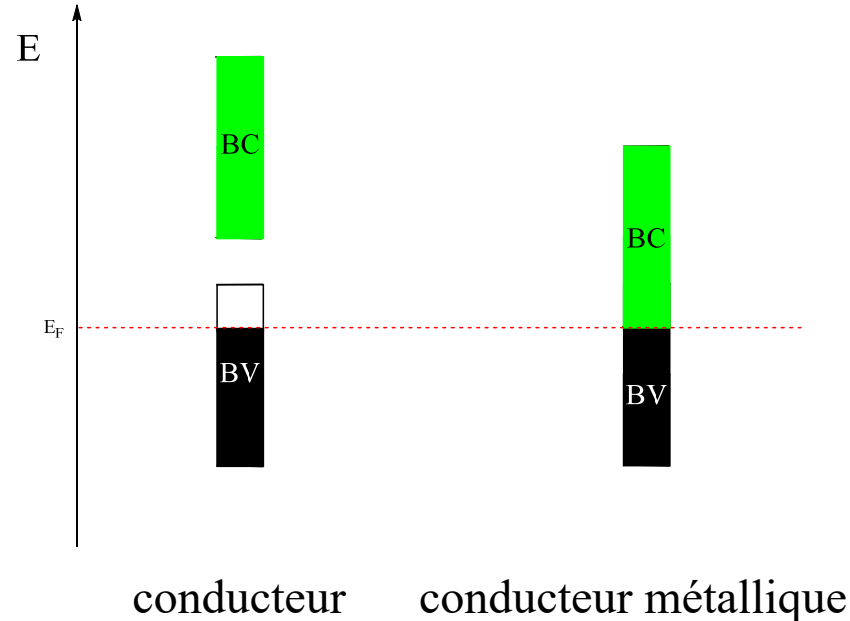
⇒ Ce type d'électrode sert à construire des électrodes de référence (RE) dont le potentiel E_{RE} est constant lorsque on lui applique un faible courant I .

⇒ On utilise ces électrodes de référence pour mesurer le potentiel d'une électrode idéalement polarisable, appelée électrode de travail (WE) ou électrode de mesure, à travers la tension U mesurée entre ces deux électrodes:

$$U = E_{WE} - E_{RE} \Rightarrow E_{WE} = U - E_{RE}$$

Electrodes conductrices

- ⇒ Dans une électrode conductrice, on considère que tous les électrons transférables possèdent E_F à température ambiante.
- ⇒ Les électrodes conductrices sont à base de métaux, métalloïdes conducteurs (carbone vitreux, carbone graphite (C_{sp^2})) et matériaux conducteurs organiques, inorganiques, hybrides (polymères...).

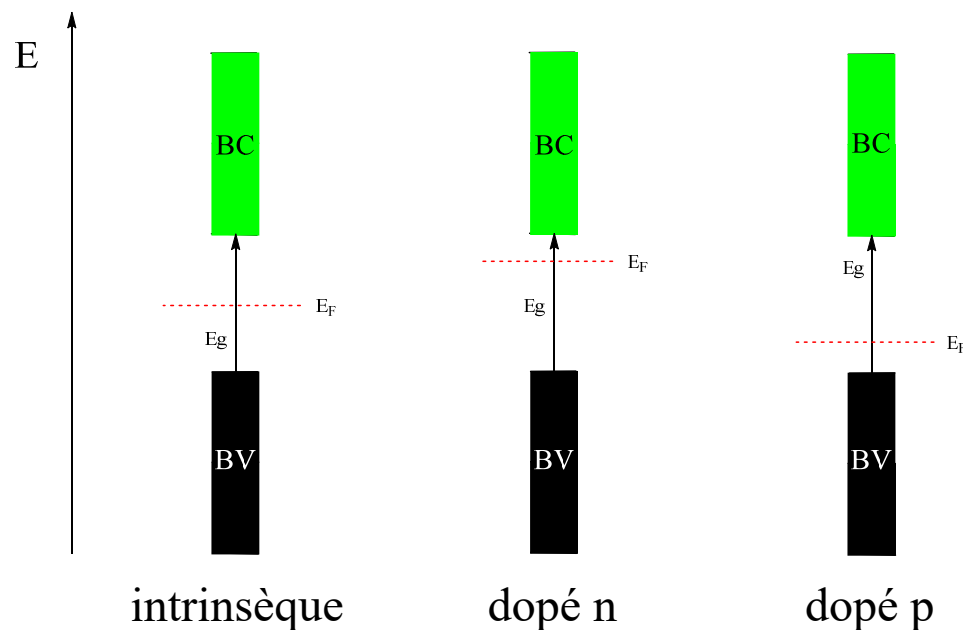


Electrodes semiconductrices

⇒ Les électrodes semiconductrices sont à base de semiconducteurs intrinsèques, dopés p ou dopés n.

↪ La conductivité des semiconducteurs intrinsèques est faible, c'est pour cela qu'ils sont souvent dopés avec des donneurs d'électrons (dopés n) ou avec des accepteurs d'électrons (dopés p).

↪ L'énergie de Fermi des semiconducteurs (SC) dépend de leur nature: SC intrinsèques ou dopés.



↪ Un dopage n est réalisé avec des donneurs dont l'énergie électronique est proche de celle de la bande de conduction du SC intrinsèque: $E_F (n) > E_F$ (intrinsèque).

↪ Un dopage p est réalisé avec des accepteurs dont l'énergie électronique est proche de celle de la bande de valence du SC intrinsèque: $E_F (p) < E_F$ (intrinsèque).

Solution

⇒ Pour réaliser un transfert d'électron d'une électrode vers une espèce en solution, il faut que la solution soit conductrice, c'est-à-dire contenant un électrolyte dissout dans un solvant.

⇒ Le rôle de l'électrolyte est primordial car il est responsable du transport du courant dans la solution à travers la migration des ions. Chaque ion de l'électrolyte transporte une fraction du courant de la cellule électrochimique, cette fraction est appelée nombre de transport t .

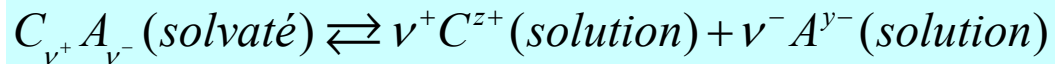
⇒ Le nombre de transport sera étudié dans le chapitre concernant le transport de matière à l'interface électrode/solution (voir ci-après).

⇒ La substance électro-active, celle qui est siège du transfert électronique, peut être l'électrolyte ou être une substance neutre dissoute dans le couple solvant/électrolyte. Dans ce cas on utilise un électrolyte fort appelé électrolyte support.

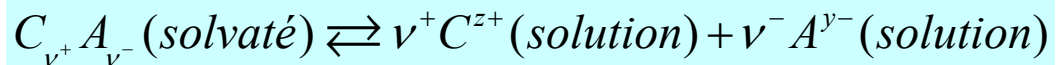
⇒ On verra que l'interface électrode/solution peut être modélisé par un circuit électrique faisant intervenir des condensateurs et résistances (spectroscopie d'impédance électrochimique), la conductivité de l'électrolyte est modélisée par une résistance appelée résistance de la solution R_s .

- ↪ Si la solution au contact de l'électrode n'est pas assez conductrice, alors R_s est grande et la qualité du transfert électronique est dégradée.
- ↪ La conductivité d'une solution dépend de la nature de l'électrolyte qui compose la solution et sa concentration molaire.
- ↪ Les électrolytes peuvent être forts, c'est-à-dire totalement dissociés dans le solvant ou faibles, c'est-à-dire partiellement dissociés dans le solvant.
- ↪ Tout ce qui reste à l'état moléculaire, *i.e.* neutre, ne participe pas au transport du courant de la cellule électrochimique.
- ↪ Dépendant du type de solvant utilisé, les solutions électrochimiques peuvent être aqueuses et non-aqueuses.
- ↪ Dans tous les cas de figure, le solvant et l'électrolyte support doivent être électrochimiquement inerte vis-à-vis de la substance électro-active et présenter une aptitude à l'oxydation et de réduction les plus mauvaises possibles pour ne pas subir de transfert électronique.
- ↪ L'électrolyte support est toujours beaucoup plus concentré que la substance électro-active (au minimum 100 fois plus concentré).

⇒ L'électrolyte pur peut être à l'état naturel solide ou gazeux. La dissolution de ce dernier dans un solvant peut être décrite par les équations suivantes:



HCl dans l'eau par exemple



NaCl dans l'eau par exemple

⇒ On parle d'électrolyte fort lorsque la constante d'équilibre de dissociation est: $K_{eq} \gg 10^2$ et d'électrolyte faible lorsque cette même constante est: $K_{eq} \ll 10^2$.

⇒ Même dans le cas des électrolytes forts, leur solubilité dans un solvant n'est pas infinie, on peut dans le cas des solides observer des réactions de précipitation.

⇒ Plusieurs cas de figure s'offrent à nous:

- ▶ **substance électro-active = électrolyte fort concentré** → solution = solvant + substance électro-active
- ▶ **substance électro-active = électrolyte fort peu concentré** → solution = solvant + substance électro-active + électrolyte support
- ▶ **substance électro-active = électrolyte faible** → solution = solvant + substance électro-active + électrolyte support
- ▶ **substance électro-active = substance neutre** → solution = solvant + substance électro-active + électrolyte support

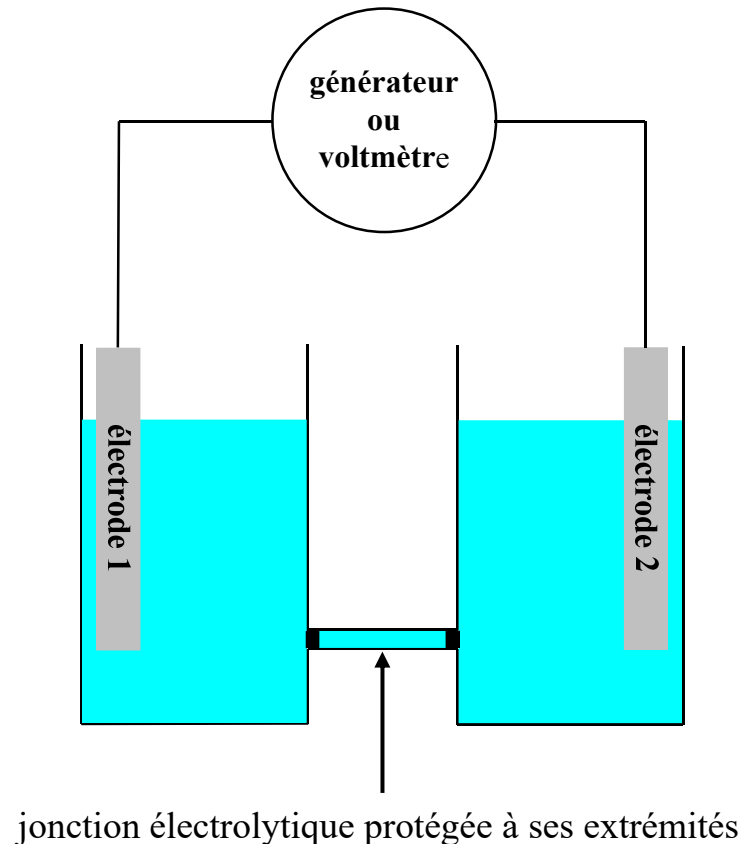
Réaction électrode/substance(s) électro-active(s)

Cellule électrochimique

⇒ Une réaction électrochimique a lieu dans une cellule électrochimique qui se compose en général de deux compartiments.

⇒ Ces deux compartiments sont reliés entre eux par une jonction électrolytique terminée par deux membranes sélectives ou deux disques de verre fritté à chaque extrémité.

⇒ Les membranes sélectives et les disques de verre fritté sont utilisés pour laisser passer les ions électrolytiques électrochimiquement inertes afin de transporter le courant de la cellule électrochimique.



⇒ Ces protections empêchent le mélange des substances électro-actives contenues dans chaque compartiment. Elles ne doivent pas être trop résistives car elles dégraderaient la qualité du transfert électronique.

⇒ On distingue un compartiment anodique et un compartiment cathodique comportant l'anode et la cathode respectivement.

⇒ A l'anode se produit une oxydation et à la cathode se produit une réduction.

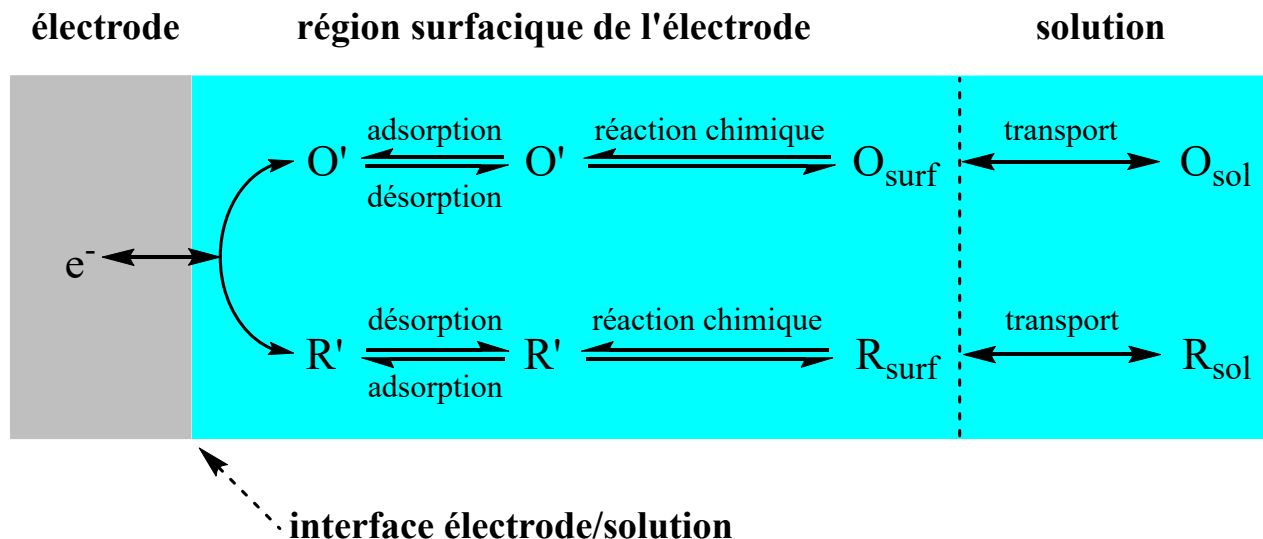
⇒ L'électrode 1 peut être anode ou cathode, dépendant de la réaction qui s'y produit. Il en est de même pour l'électrode 2.

⇒ Une cellule électrochimique qui produit du courant à travers une réaction rédox spontanée est appelée cellule galvanique. L'anode est négative et la cathode positive.

⇒ Une cellule électrochimique qui consomme du courant (présence d'un générateur) pour réaliser une réaction rédox non spontanée est appelée cellule d'électrolyse. L'anode est positive et la cathode négative.

Réaction électrochimique

⇒ Comme déjà mentionné, une réaction électrochimique se déroule à l'interface électrode/solution selon le schéma suivant:

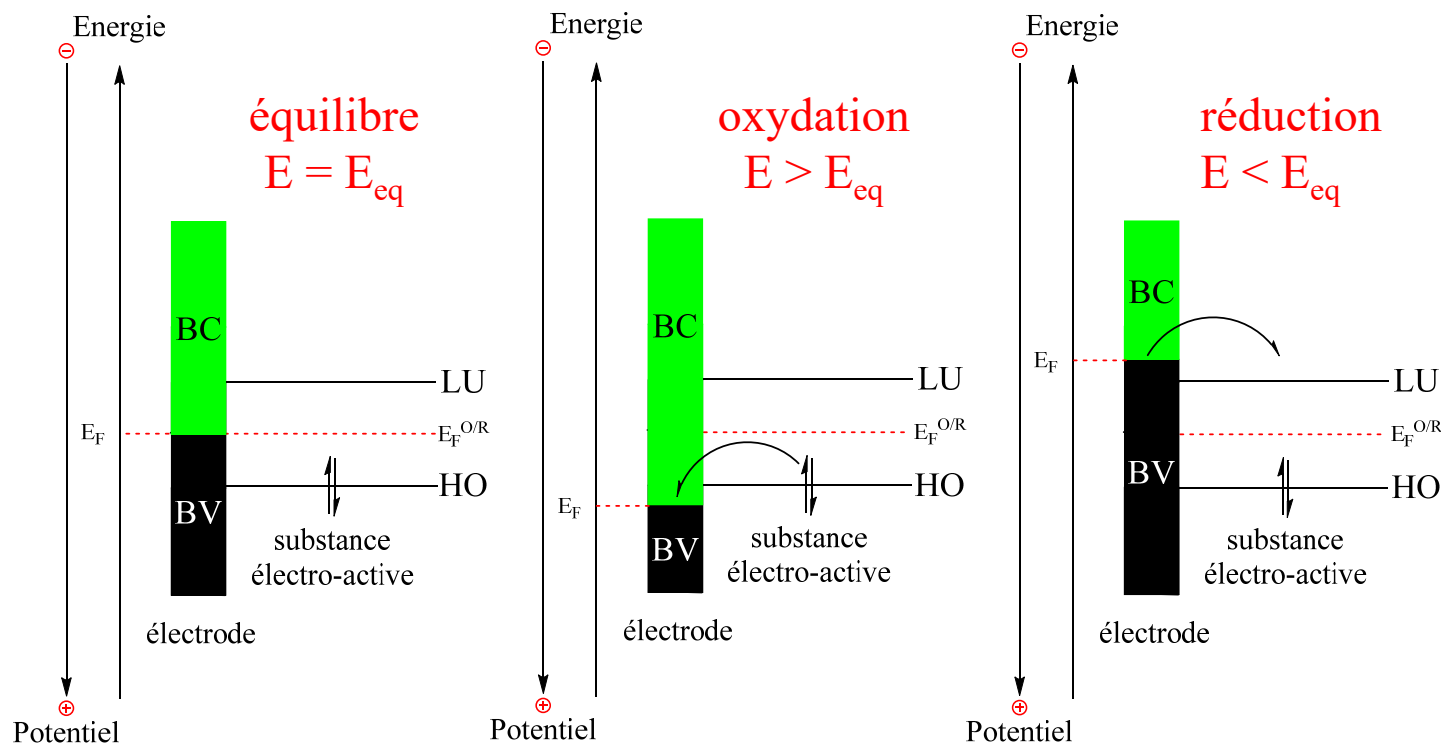


O et O' = oxydants
 R et R' = réducteurs
sol = solution
surf = surface

- ⇒ Dans le processus global décrit par le schéma précédent on distingue des phénomènes cinétiques et thermodynamiques qui affectent le transfert d'électron(s) qui s'effectue à l'interface électrode/solution. Ce que l'on observe résulte de la contribution respective de chacune des étapes décrites ci-après.
- ⇒ L'oxydant ou le réducteur doit être transporté de la solution à la région surfacique de l'électrode.
- ⇒ L'oxydant ou le réducteur peut subir une réaction chimique dans la région surfacique de l'électrode, par exemple une déprotonation par changement local du pH de la solution au voisinage de l'interface.
- ⇒ L'oxydant ou le réducteur peut s'adsorber à la surface de l'électrode sans échanger d'électron, il s'agit d'un processus non faradique.
- ⇒ Si l'état de surface et/ou le potentiel de l'électrode le permette(nt), un transfert d'électron(s) peut intervenir, c'est un processus faradique.
- ⇒ L'oxydant ou le réducteur peut se désorber de la surface de l'électrode, sans avoir échangé d'électron avec cette dernière. Il s'agit aussi d'un processus non faradique.
- ⇒ Lors de sa migration vers la solution, l'oxydant ou le réducteur peut subir une réaction chimique dans la région surfacique de l'électrode. Il s'agit souvent d'un réarrangement de l'espèce électro-active consécutif au transfert d'électron(s).

⇒ Lorsque s'établit l'interface électrode/solution, on observe une variation des énergies de Fermi de l'électrode et de l'espèce électro-active qui tendent à l'égalité. Cet état d'équilibre peut être modifié par application d'un potentiel électrique à l'électrode qui modifie son potentiel à l'équilibre.

↪ Pour un potentiel d'électrode supérieur à la valeur d'équilibre, l'énergie de Fermi des électrons de l'électrode diminue et inversement pour un potentiel d'électrode inférieur à la valeur d'équilibre. On peut dès lors oxyder ou réduire une substance électro-active.



- ↪ Il s'agit d'une première approche simplifiée de l'énergétique du transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
- ↪ Ce modèle relativement simple sera réexploré dans les chapitres ultérieurs.

Références bibliographiques

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD.
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.