

Electrochimie des solutions

Interface électrode/solution:
électrodes conductrices

Introduction

- ⇒ La réaction électrode/espèce(s) électro-active(s) se déroule à l'interface électrode solution.
- ⇒ Afin de comprendre les phénomènes impliqués, il faut revenir sur les notions suivantes:
 - ↪ La structure surfacique d'un conducteur lorsqu'il se trouve en contact avec une solution conductrice qui contient un couple O/R.
 - ↪ L'apparition de différents potentiels liés à la mise en contact d'un conducteur électronique et d'une solution.
 - ↪ L'existence de processus faradiques et non faradiques à l'électrode.
 - ↪ La structure de l'interface électrode conductrice/solution.
 - ↪ Le potentiel électrochimique de l'électron dans une électrode conductrice.
 - ↪ Le potentiel électrochimique de l'électron porté par un couple rédox O/R en solution.
- ⇒ Toutes ces notions seront utilisées pour établir la thermodynamique du transfert d'électron(s) à l'interface électrode/solution.

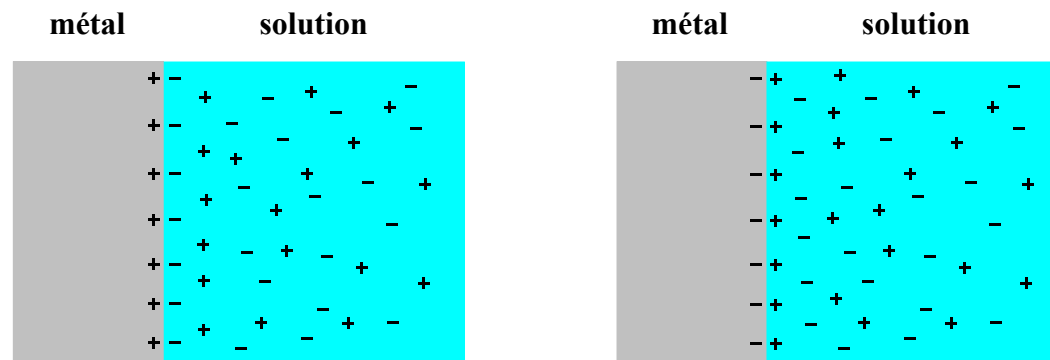
Structure de l'interface électrode/solution

Conducteur électronique et solution conductrice en contact

Introduction

⇒ Lorsque l'on plonge un conducteur électronique au contact d'une solution conductrice, il se produit un phénomène de redistribution des charges de la solution, l'interface électrode/solution est chargée.

⇒ Prenons par exemple le cas d'un métal. La surface d'un métal porte un excès de charge qui est contrebalancé par une charge égale de signe opposée provenant de la réorganisation des charges présentes en solution *i.e.*, les électrolytes.



Interface électrode/solution: électrodes conductrices

- ↪ Comme le métal est un très bon conducteur, la zone d'excès de charge est de l'ordre de 1 Å.
- ↪ La zone de réorganisation en solution atteint 5 à 20 Å, car l'électrolyte est moins bon conducteur est en plus faible concentration que les électrons dans le conducteur.
- ↪ Par exemple, à température ambiante, l'argent a une conductivité de $0,66 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ avec une concentration d'électrons de $5,86 \times 10^{22} \text{ particules} \cdot \text{cm}^{-3}$ alors qu'une solution de KCl à 1 M possède $6,022 \times 10^{20} \text{ particules par cm}^{-3}$ et une conductivité à température ambiante de $0,11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- ↪ Cette région de réorganisation des charges s'appelle la double couche électrique.
- ↪ Dans cette région, la baisse de tension est de l'ordre de 1 V, ce qui correspond à l'établissement d'un champ électrique de l'ordre de $10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- ↪ On peut dès lors comprendre que cette région requiert une attention spéciale pour expliquer les phénomènes qui s'y déroulent et qui peuvent affecter l'efficacité du transfert électronique sur un couple O/R.

Les différents potentiels d'un conducteur au contact d'une solution conductrice

⇒ Que l'on fournisse ou que l'on récolte une tension à une cellule électrochimique, cette dernière est liée à une différence de potentiel observée entre les électrodes de la cellule. Il est donc nécessaire de déterminer l'ensemble des phénomènes électriques liés à cette tension que l'on applique ou que l'on mesure.

⇒ Il faut donc définir le potentiel électrostatique (V) d'une phase qu'elle soit une solution ou une électrode conductrice comme c'est le cas d'une électrode métallique.

⇒ Pour une phase α on observe deux potentiels: le potentiel externe ou potentiel de Volta ψ^α (V) et le potentiel interne ou potentiel de Galvani Φ^α (V):

⇒ Le potentiel de Volta ψ^α correspond au travail qu'il faut fournir pour amener une charge ponctuelle de l'infini à un point situé près de la surface de la phase α .

>> En électrochimie, lorsque l'on met deux phases α et β en contact, il s'agit de la différence de potentiel qui s'établit entre un point proche de la surface de la phase α et un point proche de la surface de la phase β .

>> En pratique on se place entre 10^{-5} et 10^{-3} cm de la surface pour pouvoir négliger la charge image induite dans la phase considérée.

Interface électrode/solution: électrodes conductrices

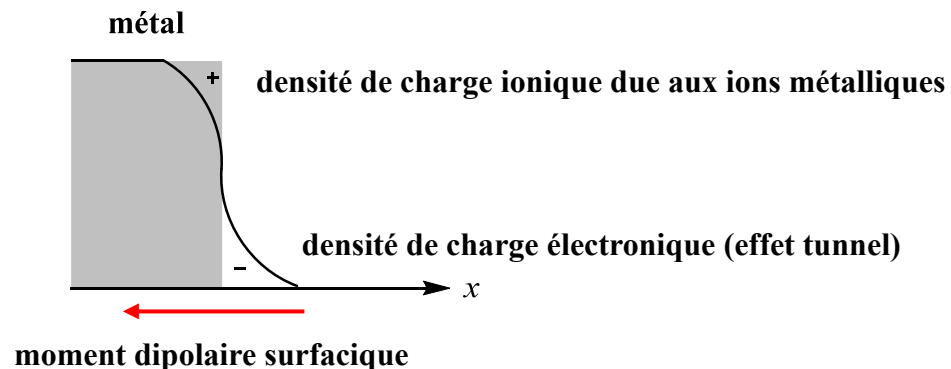
↪ Le potentiel de Galvani Φ^α correspond au travail qu'il faut fournir pour amener une charge ponctuelle de l'infini à l'intérieur de la phase α .

>> En électrochimie, lorsque l'on met deux phases α et β en contact, il s'agit de la différence de potentiel qui s'établit entre un point dans la phase α et un point dans la phase β . Les deux points se situent au cœur des deux phases.

↪ Les potentiels interne Φ^α et externe ψ^α d'une phase α sont reliés entre eux par le potentiel de surface χ^α (V) de la phase en question: $\Phi^\alpha = \chi^\alpha + \psi^\alpha$

>> Ce potentiel est causé par une distribution inhomogène des charges à la surface de la phase considérée.

>> Ce potentiel existe même pour un métal au contact du vide comme montré sur le schéma ci-dessous.



Interface électrode/solution: électrodes conductrices

↪ Autant le potentiel de Volta est mesurable grâce à une sonde de Kelvin dans le cas des métaux [2], le potentiel de Galvani n'est pas lui mesurable directement.

>> En effet, pour mesurer le potentiel de Galvani il faudrait une électrode en contact avec le milieu reliée à un voltmètre. Dans ce cas, le circuit électrique n'est pas complet car il n'y a pas de circulation d'électrons, on ne peut mesurer de potentiel lié à une tension.

>> Il faut aussi prendre en compte dans la chaîne de mesure que la nature de l'électrode et du fil de conduction qui relie l'électrode au voltmètre sont de nature différentes et sont à considérer comme deux phases différentes.

L'interface électrode/solution

Introduction

⇒ Deux types de réactions interviennent à une électrode:

⇒ **Processus faradique:** une réaction de transfert électronique qui converti O en R ou R en O.

⇒ **Processus non faradique:** une réaction qui n'est pas associée à un transfert d'électron(s) car les conditions thermodynamiques et/ou cinétiques engendrées par le potentiel appliqué à l'électrode ne sont pas adéquates.

>> Dans ces conditions, toutes les espèces présentes à la surface de l'électrode sont non-électro-actives aux potentiel(s) appliqué(s) à l'électrode.

⇒ Bien que dans le cas d'un processus non faradique, il n'y aie pas de transfert d'électron(s), ces deux processus génèrent un courant:

>> **courant faradique I_F**

>> courant non faradique plus communément appelé **courant capacitif I_C** .

Processus faradique

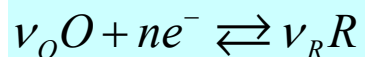
⇒ Un processus faradique, *i.e.* qui caractérise un transfert d'électron(s), est régi par la loi de Faraday qui relie la charge transférée Q (C) à la quantité de matière transformée n (mole) en fonction de la valence de la substance électro-active z (nombre d'électron(s) échangés) pendant une durée t (s):

$$Q_F = \int_{t=0}^t |I_F| dt = nzF$$

⇒ Le courant noté I_F dépendra du transport de matière à l'interface électrode/solution et des caractéristiques des réactions électrochimiques (voir chapitres suivants).

⇒ La vitesse de la réaction électrochimique v qui est une vitesse caractérisant une réaction hétérogène sera définie par unité de surface d'électrode. Elle est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

⇒ On devra ici considérer la surface active A (cm^2) de l'électrode qui peut être différente de sa surface géométrique S (cm^2). Pour un couple redox qui échange n électrons, on aura:



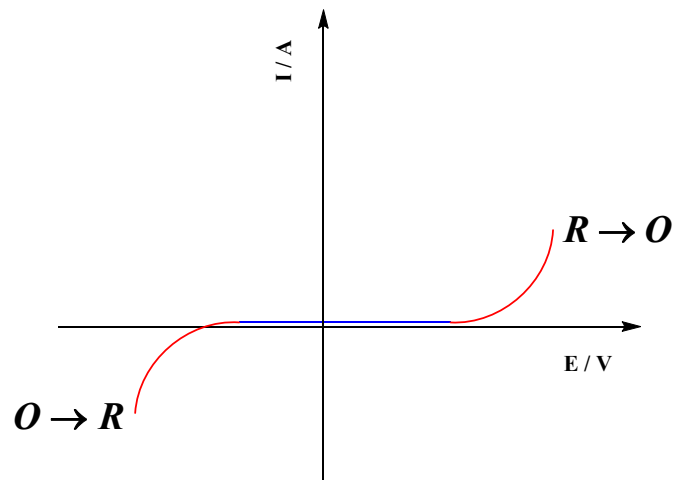
$$v = \frac{|I_F|}{nFA} = \frac{|j_F|}{nF}$$

⇒ j_F est la densité de courant faradique ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Processus non faradique

- ⇒ Comme dit ci-avant, lorsque le potentiel appliqué à l'électrode n'est pas suffisant pour déclencher un processus faradique des réactions d'adsorption et de désorption des constituants de la solution peuvent se réaliser.
- ⇒ La structure de l'interface électrode/solution change en fonction de ces processus.
- ⇒ On observe pour ces processus la naissance d'un courant appelé courant capacitif: I_C .
- ⇒ Dans ce cas, l'interface électrode/solution se comporte comme un condensateur.

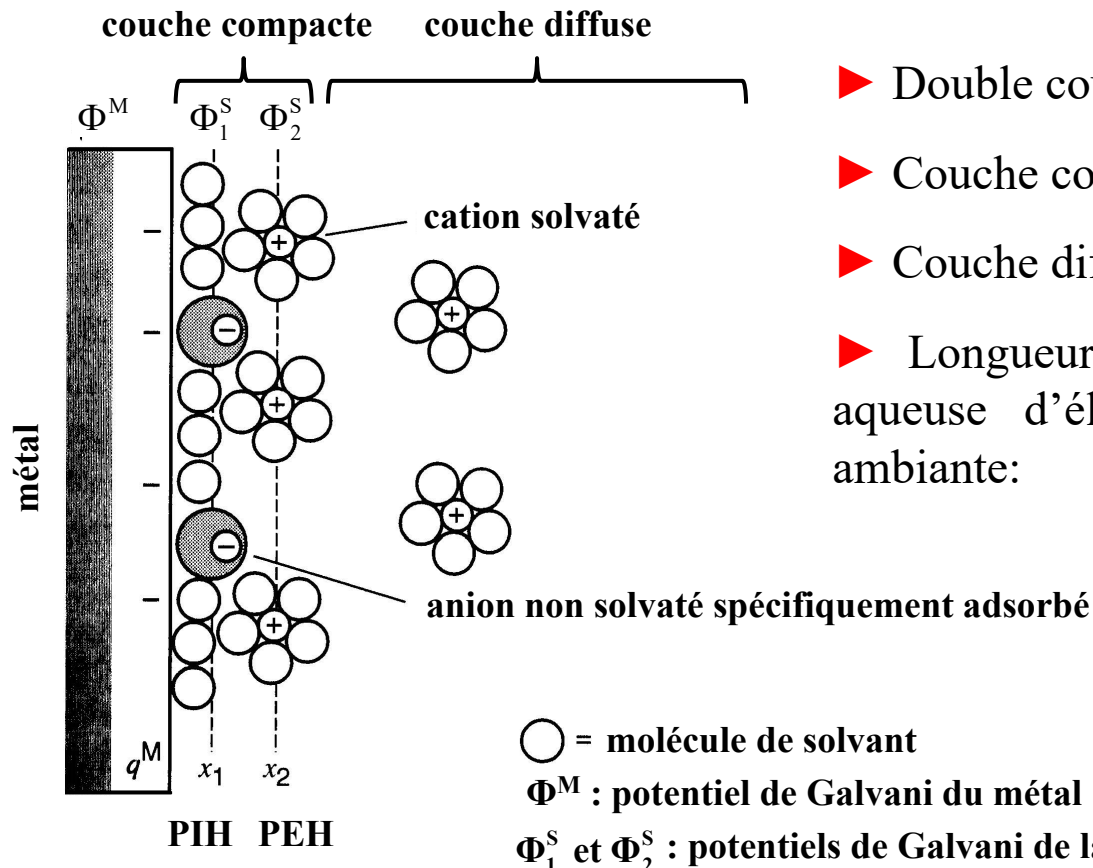
Processus faradiques versus non faradiques



- ⇒ Ci-contre la courbe de polarisation d'une électrode idéalement polarisable.
- ⇒ Sur cette courbe on aperçoit plusieurs domaines: **deux domaines faradiques** séparés par **un domaine capacitif**.

Structure de l'interface électrode/solution

⇒ On peut trouver dans la littérature plusieurs modèles décrivant cet interface. Le plus courant est le modèle de Gouy-Chapman-Stern. Dans ce modèle on retrouve à la surface de l'électrode une couche compacte dite couche de Helmholtz (H) et une couche diffuse dite couche de Gouy-Chapman (GC).



▶ Double couche: $L_H + L_{GC}$

▶ Couche compacte: $L_H \sim 5 \text{ \AA}$

▶ Couche diffuse: $L_{GC} = L_D \sim 5 - 100 \text{ \AA}$

▶ Longueur de Debye L_D pour une solution aqueuse d'électrolyte fort 1:1 à température ambiante:

Concentration/mol l ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
Debye length/Å	304	96	30.4	9.6

Interface électrode/solution: électrodes conductrices

⇒ La couche compacte possède deux zones: le plan interne d'Helmholtz PIH et le plan externe d'Helmholtz PEH.

⇒ Au PIH, on trouve des ions secs (sans de solvation) ainsi que des molécules de solvant adsorbées.

>> On trouve plus facilement des anions adsorbé au PIH que des cations car leur couche de solvation est plus facile à briser.

>> Les espèces non-électro-actives dans le domaine de potentiel d'électrode appliqué, adsorbées spécifiquement vont diminuer la surface d'électrode pour les espèces électro-actives.

>> Dans ce cas, la surface active d'électrode A (cm^2) est en général plus petite que sa surface géométrique S (cm^2).

⇒ Au PEH, on trouve des cations et anions solvatés. Ces derniers ne peuvent approcher plus près du métal.

>> Le transfert d'électron métal/substance-électro-active se fait par effet tunnel.

>> Les électrons peuvent être transférés sur $10 \text{ \AA}$.

Interface électrode/solution: électrodes conductrices

↪ les substances électro-actives n'ont pas forcément besoin d'être adsorbées à l'électrode (PIH) pour subir un transfert électronique. Elles peuvent se situer dans la couche diffuse au plus près au PEH.

>> Lorsque le transfert d'électron(s) s'effectue sur une substance électro-active adsorbée, on parle de mécanisme électrochimique contrôlé par l'absorption.

>> Lorsque le transfert d'électron(s) s'effectue sur une substance électro-active située dans la couche diffuse, on parle de mécanisme électrochimique contrôlé par la diffusion-convection (voir transport de matière à l'interface électrode/solution).

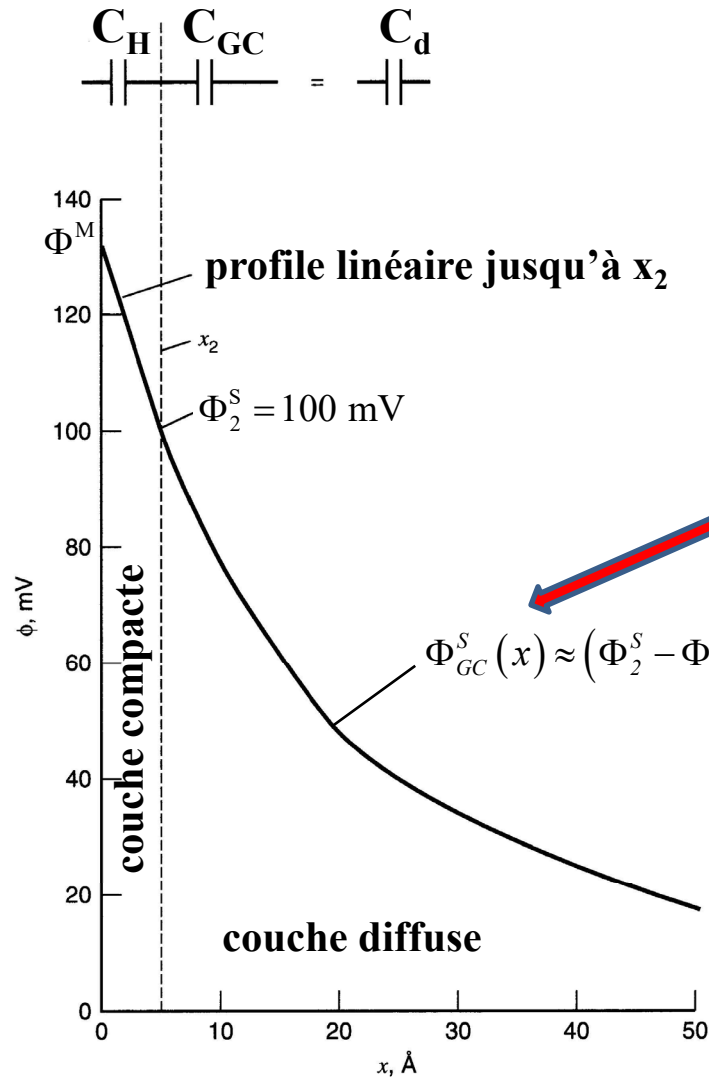
⇒ Chaque couche se comporte comme un condensateur. La double couche est modélisée par un condensateur équivalent à deux condensateurs en série.

↪ La couche compacte est caractérisée par une capacité C_H (capacité d'Helmholtz (F)) et la couche diffuse est caractérisée par une capacité C_{GC} (capacité de Gouy-Chapman (F)).

↪ La capacité de double couche C_d est exprimée comme suit:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

↪ Ci-dessous est représentée la chute de potentiel de Galvani au sein de la double couche.



↪ Pour $x \in [L_H, L_D]$, on résout l'équation de Poisson où ρ représente la densité volumique de charges ($\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$) et ε représente la permittivité du milieu ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$):

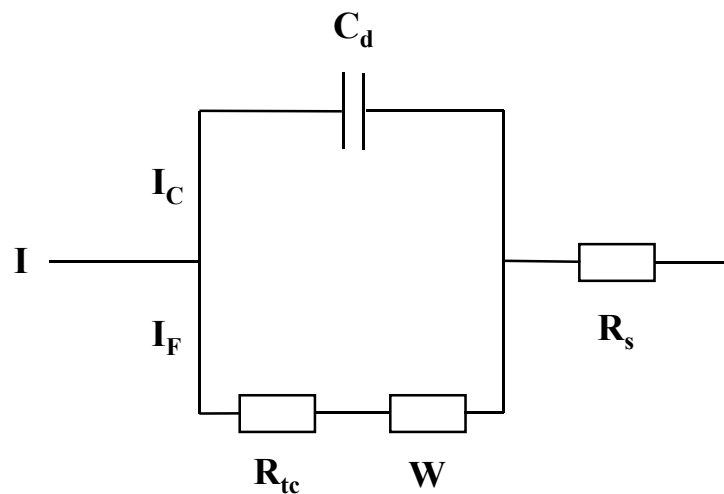
$$\nabla^2(\Phi) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{-\rho}{\varepsilon}$$

↪ La chute de potentiel de Galvani dans la couche compacte présentée sur le graphe a été mesurée à partir d'une solution aqueuse comportant un électrolyte 1:1 à 10^{-2} M à 25°C .

⇒ La chute de potentiel de Galvani dans la double couche est de l'ordre de 1V, ce qui correspond à la création d'un champ électrique de l'ordre de $10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

⇒ Suivant la distance où se situe le transfert d'électron(s) par rapport à l'électrode *i.e.* espèce spécifiquement adsorbée ou non, le potentiel de Galvani vu par l'espèce électro-active est bien plus faible que celui imposé à l'électrode.

Circuit électrique équivalent de l'interface électrode/solution



⇒ En prenant en compte les processus faradique et non faradique qui se déroulent à l'électrode, le transport de matière à l'interface électrode/solution par migration et diffusion-convection, on peut modéliser l'interface par une série de composants électriques à travers un circuit de Randle:

R_{tc} : résistance de transfert de charge

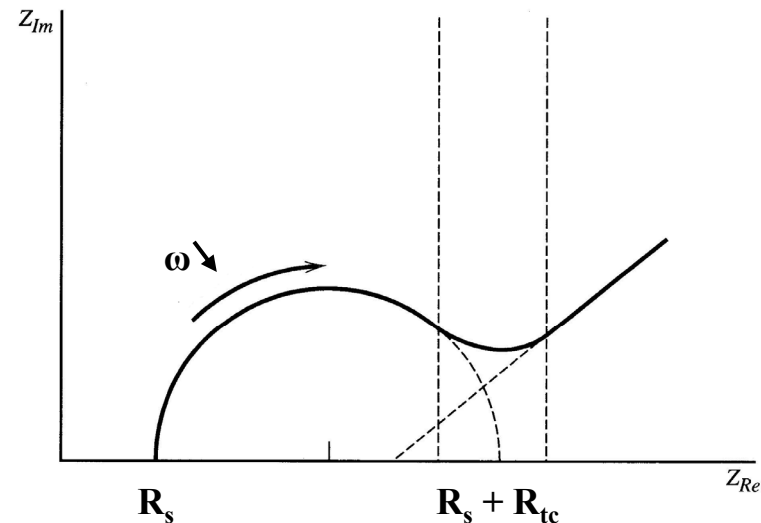
W : élément de Warburg

C_d : capacité de double couche

R_s : résistance de la solution

Interface électrode/solution: électrodes conductrices

- ↪ La capacité de double couche C_d caractérise les processus non faradiques qui se déroulent à l'électrode. Le courant capacitif I_C , circule dans ce dipôle.
- ↪ La résistance de transfert de charge R_{tc} caractérise le transfert électronique d'un point de vue cinétique. Le courant faradique circule dans ce dipôle.
- ↪ L'élément de Warburg W est un dipôle qui modélise la transport de matière par diffusion-convection à l'interface électrode/solution. Sa nature électronique sera précisée dans des chapitres ultérieurs.
- ↪ La résistance de la solution R_s caractérise la transport de matière par migration à l'interface électrode/solution.
- ↪ Ci-contre la caractérisation d'un interface électrode/solution en appliquant une tension sinusoïdale à l'électrode.
- ↪ Z représente l'impédance du circuit électrique.
- ↪ Les axes sont imaginaire en ordonnée et réel en abscisse.
- ↪ ω représente la fréquence de la tension sinusoïdale appliquée à l'électrode.



Electrons à l'interface électrode/solution

Potentiel d'électrode

Electrons transférables d'une électrode conductrice

- ⇒ Pour une électrode conductrice et plus particulièrement dans le cas d'une électrode métallique, les électrons transférables ont tous la même énergie, l'énergie de Fermi notée E_F^M .
- ⇒ Le potentiel interne du métal *i.e.* le potentiel de Galvani Φ^M est uniforme.
- ⇒ La relation entre E_F^M et Φ^M s'obtient en calculant le travail qu'il faut fournir pour amener un électron de l'infini (vide ou $\Phi_\infty = 0$) dans le métal dont le potentiel est Φ^M :

$$E_F^M = -e\Phi^M + E_{F,0}^M$$

- ⇒ Dans cette équation, $E_{F,0}^M$ représente l'énergie de Fermi à potentiel nul (lorsque l'on n'applique aucun potentiel à l'électrode).
- ⇒ L'énergie des électrons transférables du métal varie de façon inversement proportionnelle au potentiel de Galvani du métal.

Electrons transférables d'un couple rédox

⇒ Comme l'électron n'existe pas à l'état libre en solution, il faut considérer les électrons transférables d'un couple rédox siège du transfert électronique.

⇒ Par analogie aux électrons métalliques, on peut écrire:

$$E_F^{O/R} = -e\Phi_{GC}^S + E_{F,0}^{O/R}$$

⇒ Dans cette équation, $E_{F,0}^{O/R}$ représente l'énergie de Fermi à potentiel nul (lorsque l'on n'applique aucun potentiel à la solution).

Différence de potentiel de Galvani

⇒ La différence de potentiel de Galvani encore appelée tension de Galvani à l'électrode $\Delta\Phi_E$ s'écrit:

$$\Delta\Phi_E = (\Phi^M - \Phi_{GC}^S) = \left(\frac{E_F^M - E_F^{O/R}}{-e} \right) - \left(\frac{E_{F,0}^M - E_{F,0}^{O/R}}{-e} \right)$$

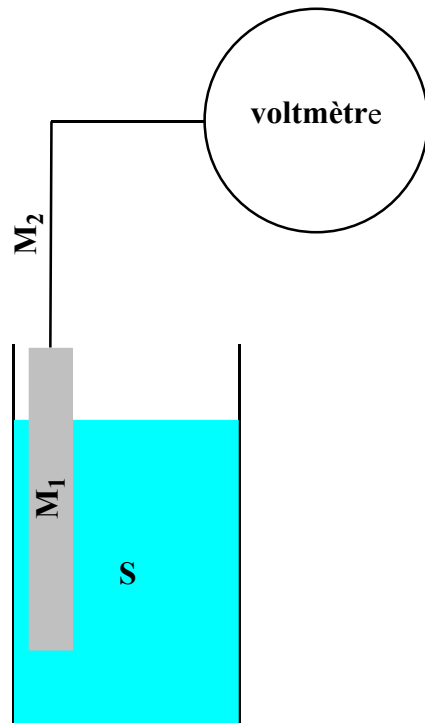
⇒ Cette grandeur n'est pas mesurable car elle requiert la présence de deux électrodes.

Potentiel d'électrode absolu

⇒ Considérons, une électrode métallique M_1 plongeant dans une solution S . Cette électrode est reliée au circuit électrique par un conducteur métallique M_2 , un fil de cuivre dans le plus souvent des cas.

⇒ Le potentiel d'électrode absolu E (V) sera:

$$E = (\Phi^{M_2} - \Phi_{GC}^S) = (\Phi^{M_1} - \Phi_{GC}^S) + (\Phi^{M_2} - \Phi^{M_1})$$
$$E = \Delta\Phi_E + \Delta\Phi_{M_1/M_2}$$



⇒ Comme le terme $\Delta\Phi_{M_1/M_2}$ est constant, le potentiel d'électrode absolu ne dépendra que de la tension de Galvani de l'électrode $\Delta\Phi_E$.

⇒ La condition d'équilibre de l'interface électrode/solution est:

$$E_F^M = E_F^{O/R}$$

⇒ La tension de Galvani à l'équilibre sera:

$$(\Delta\Phi_E)_{eq} = (\Phi^{M_1} - \Phi_{GC}^S)_{eq} = \left(\frac{E_{F,0}^{O/R} - E_{F,0}^{M_1}}{-e} \right)$$

Potentiel électrochimique

Energie de Fermi et potentiel chimique

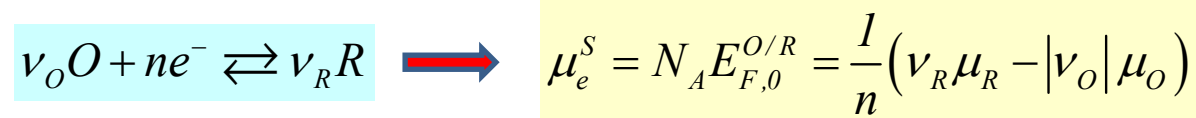
⇒ Le potentiel chimique de l'électron dans une phase métallique est:

$$\mu_e^M = N_A E_{F,0}^M$$

⇒ Le potentiel chimique de l'électron porté par un couple rédox O/R en solution est:

$$\mu_e^S = N_A E_{F,0}^{O/R}$$

⇒ En considérant l'équation générique suivante, on obtient:



Potentiel électrochimique d'une espèce chimique

⇒ Toute espèce chimique i portant un nombre de charge z_i en solution présente à l'interface électrode/solution une énergie potentielle E_{el} (J):

$$E_{el,i} = z_i e \Phi$$

Φ représente le potentiel électrostatique local vu par i

⇒ Le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ de l'espèce i est:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi$$

⇒ Pour rappel, l'enthalpie libre chimique G et la variation d'enthalpie libre chimique de réaction $\Delta_r G$ sont:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{et} \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

⇒ Pour rappel, leurs grandeurs standards sont:

$$G^0 = \sum_i n_i \mu_i^0 \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

Interface électrode/solution: électrodes conductrices

⇒ Par analogie, on peut définir les mêmes grandeurs électrochimiques comme:

$$\widetilde{G} = \sum_i n_i \widetilde{\mu}_i \quad \text{et} \quad \Delta_r \widetilde{G} = \sum_i \nu_i \widetilde{\mu}_i$$

Potentiel électrochimique de l'électron

⇒ Le potentiel électrochimique de l'électron dans un métal $\widetilde{\mu}_e^M$ est:

$$\widetilde{\mu}_e^M = \mu_e^M - F\Phi^M = N_A E_F^M$$

⇒ Le potentiel électrochimique de l'électron porté par l'espèce rédox en un point quelconque de la solution $\widetilde{\mu}_e^S$ est:

$$\widetilde{\mu}_e^S = \mu_e^S - eF\Phi^S = N_A E_F^{O/R} = \frac{1}{n} (\nu_R \mu_R - |\nu_O| \mu_O) - eF\Phi^S$$

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.