



C O L L E C T I O N
DIRIGÉE PAR JEAN BORNAREL

G R E N O B L E

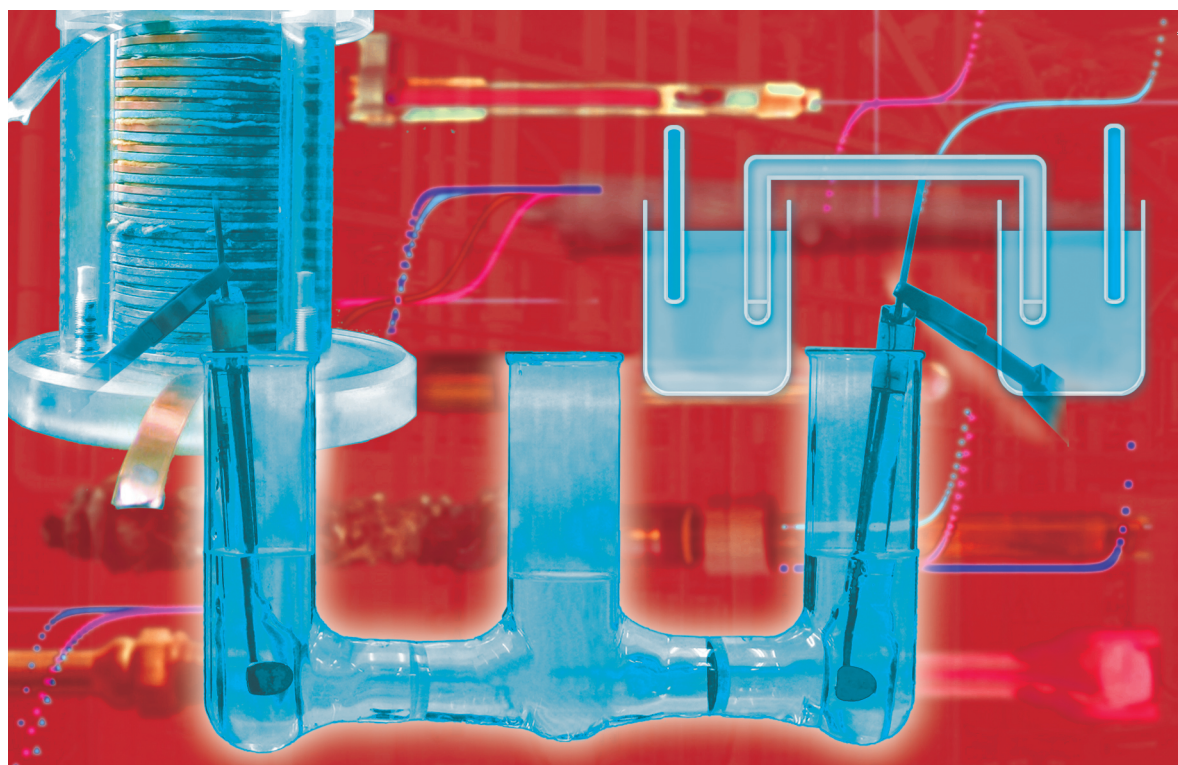
S C I E N C E S

ÉLECTROCHIMIE

CONCEPTS FONDAMENTAUX ILLUSTRÉS

Nouvelle édition

Christine LEFROU
Pierre FABRY
Jean-Claude POIGNET



ÉLECTROCHIMIE
CONCEPTS FONDAMENTAUX ILLUSTRÉS

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences ou portant la mention *Sélectionné par Grenoble Sciences* (*Selected by Grenoble Sciences*) correspondent à :

- ▶ des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- ▶ des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection (les membres du comité de lecture interactif sont cités au début de l'ouvrage),
- ▶ une qualité de réalisation assurée par le centre technique de Grenoble Sciences.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble I

On peut mieux connaître Grenoble Sciences en visitant le site web :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

On peut également contacter Grenoble Sciences :

Tél. : (33)4 76 51 46 95 - e-mail : Grenoble.Sciences@ujf-grenoble.fr

Livres et pap-ebooks

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de **pap-ebooks** qui se compose de deux éléments :

- ▶ un **livre papier** qui demeure l'objet central avec toutes les qualités que l'on connaît au livre papier
- ▶ un **site web compagnon** qui propose :
 - des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne posséderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
 - des exercices pour s'entraîner,
 - des compléments pour approfondir un thème, trouver des liens sur internet...

Le livre du pap-ebook est autosuffisant et nombreux sont les lecteurs qui n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres pourront l'utiliser et ce, chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un pap-ebook porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera les sites compagnons de plusieurs livres à l'adresse internet suivante : <http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebooks/>

Grenoble Sciences bénéficie du soutien du **Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et de la **Région Rhône-Alpes**.

Grenoble Sciences est rattaché à l'**Université Joseph Fourier de Grenoble**.

ISBN 978-2-7598-0966-0

© EDP Sciences, 2013

ÉLECTROCHIMIE

CONCEPTS FONDAMENTAUX ILLUSTRÉS

Christine LEFROU
Pierre FABRY
Jean-Claude POIGNET



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A - France

Electrochimie - Concepts fondamentaux illustrés

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur *Sciences de la matière* de la **Collection Grenoble Sciences** (EDP Sciences), qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par **Jean BORNAREL**, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Comité de lecture

- ▶ **Michel CASSIR**, professeur à l'ENSCP, Paris
- ▶ **Renaud CORNUT**, post-doctorant au CEA, Saclay
- ▶ **Christophe COUDRET**, chargé de recherche au CNRS, Toulouse
- ▶ **Guy DENUAULT**, senior lecturer à l'Université de Southampton, Royaume Uni
- ▶ **Didier DEVILLIERS**, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
- ▶ **Bruno FOSSET**, professeur au Lycée Henri IV, Paris
- ▶ **Ricardo NOGUEIRA**, professeur à Phelma, Grenoble INP

Cet ouvrage a été suivi par **Laura CAPOLO** pour la partie scientifique et **Sylvie BORDAGE** du centre technique Grenoble Sciences pour sa réalisation pratique. L'illustration de couverture est l'œuvre d'**Alice GIRAUD**, d'après des éléments fournis par les auteurs.

Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur)

Electrochimie des solides. Exercices corrigés avec rappels de cours (*A. Hammou & S. Georges*) • Electrochimie des solides (*C. Déportes et al.*) • Chimie. Le minimum à savoir (*J. Le Coarer*) • Chimie organométallique (*D. Astruc*) • Méthodes et techniques de la chimie organique (*sous la direction de D. Astruc en collaboration avec l'Institut Universitaire de France*) • De l'atome à la réaction chimique (*sous la direction de R. Barlet*) • Thermodynamique chimique (*M. Oturan & M. Robert*) • Thermodynamique chimique - Document multimédia (*J.P. Damon & M. Vincens*) • Chemogénomique. Des petites molécules pour explorer le vivant (*sous la direction de E. Maréchal, S. Roy & L. Lafanechère*) • Radiopharmaceutiques. Chimie des radiotraceurs et applications biologiques (*sous la direction de M. Comet & M. Vidal*) • Abrégé de biochimie appliquée (*G. Tremblin & A. Marouf*) • Glossaire de biochimie environnementale (*J. Pelmont*) • Energie et environnement. Les risques et les enjeux d'une crise annoncée (*B. Durand*) • L'énergie de demain (*Groupe Energie de la Société française de physique sous la direction de J.L. Bobin, E. Huffer & H. Nifenecker*) • Spectroscopies infrarouge et Raman (*R. Poilblanc & F. Crasnier*) • La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (*P. Bertrand*) • Description de la symétrie. Des groupes de symétrie aux structures fractales (*J. Sivardière*) • Symétrie et propriétés physiques. Du principe de Curie aux brisures de symétrie (*J. Sivardière*) • Physique des diélectriques (*D. Gignoux & J.C. Peuzin*) • Analyse statistique des données expérimentales (*K. Protassov*) • Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur (*J.P. Grivet*) • Naissance de la physique. De la Sicile à la Chine (*M. Soutif*) • Science expérimentale et connaissance du vivant. La méthode et les concepts (*P. Vignais, avec la collaboration de P. Vignais*) • La biologie, des origines à nos jours (*P. Vignais*) • L'Asie, source de sciences et de techniques (*M. Soutif*) • Rencontre de la science et de l'art (*J. Yon-Kahn*) • L'air et l'eau (*R. Moreau*)

et d'autres titres sur le site internet :
<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

AVANT-PROPOS

L'électrochimie, qui traite principalement des interfaces entre matériaux, est aussi une science d'interface entre disciplines, se situant à la frontière entre la physique et la chimie. Ces deux sciences ont parfois du mal à parfaitement communiquer sans confusion dans les concepts et le vocabulaire propres à chacune. Avec le développement des nouvelles technologies, que ce soit dans la synthèse et l'élaboration de matériaux, dans les domaines de l'analyse, de l'environnement ou des énergies nouvelles, les spécialistes de divers secteurs sont aujourd'hui amenés à travailler de concert, en recherche comme en développement. Il convient donc de mettre à plat un certain nombre de notions, de manière compréhensible pour le lecteur intéressé, quelle que soit sa formation initiale.

L'électrochimie est enseignée dans de nombreuses filières scientifiques, en formation de base de physique-chimie, tout comme dans les sciences de l'ingénieur. Pendant longtemps, il y eut peu d'ouvrages traitant d'électrochimie, notamment en langue française, permettant aux étudiants ou aux professionnels d'appréhender les concepts qui lui sont propres. La transmission des connaissances se faisait en grande partie par voie orale, entre maîtres et disciples, ou, au mieux, par la littérature en langue anglaise, plus fournie. Il y avait donc un manque important de manuels d'électrochimie, qui commence à se combler depuis une dizaine d'années, offrant ainsi un choix plus large de présentations, chacune ayant ses propres spécificités, sa propre originalité. Cependant, certains points, parfois obscurs dans bon nombre d'écrits, restent souvent passés sous silence, ou même ont été oubliés avec le temps. Cela pourrait s'expliquer par la demande toujours plus pressante d'avancement des technologies, mais va à l'encontre d'une compréhension approfondie et peut ainsi être source de confusion, voire d'erreurs.

Ce livre s'appuie en grande partie sur la démarche suivie lors de l'élaboration du cours donné aux élèves ingénieurs de l'ENSEEG (Grenoble-INP) par Christine LEFROU. Il présente plusieurs développements inédits et est une invitation à creuser les concepts fondamentaux concernant les phénomènes qui se produisent dans une cellule électrochimique. L'essentiel est consacré au déplacement des espèces dans les systèmes électrochimiques complets, sans vouloir approfondir les mécanismes de réaction aux électrodes, car ce domaine est bien détaillé dans d'autres ouvrages. Il se découpe en quatre chapitres offrant une progression dans l'approche. Si quelques redondances en résultent, elles ne sont pas fortuites mais correspondent à une démarche pédagogique voulue pour conduire à une élévation de niveau par étapes.

C'est à un véritable « voyage physico-chimique entre deux électrodes » que nous voudrions vous inviter... avec ce petit conseil en forme de maxime pour profiter du voyage : *le promeneur sait que plus il se déplace vite, moins il enregistre les paysages qu'il parcourt, et moins il connaît les habitants du pays qu'il visite...*

GUIDE DE LECTURE

Voici quelques indications pour bien démarrer ce voyage...

En premier lieu, deux niveaux principaux de lecture sont offerts. L'un dégage l'essentiel, l'autre, en caractères gris plus petits, entre davantage dans le détail, avec généralement des exemples illustrant le propos. Ce deuxième niveau de lecture est donc souvent l'occasion de questions résolues numériquement, jouant le rôle d'exercices d'application intégrés au texte mais présentés de façon non traditionnelle (énoncé et résolution) pour ne pas briser le fil de la lecture. Ces exemples, et les figures qui les illustrent, donnent souvent des valeurs numériques qui ne doivent être considérées que comme des exemples pédagogiques. Même si elles sont vraisemblables, elles ne correspondent pas à de véritables données expérimentales.

Certains développements comportant des calculs théoriques un peu longs, non détaillés dans le corps du texte, ainsi que quelques compléments dont la présentation ne s'imposait pas dans le fil pédagogique du texte, sont proposés au lecteur dans des annexes. Ces dernières présentent, pour une bonne moitié d'entre elles, des développements inédits et originaux. Par ailleurs, le lecteur trouvera également, dans de nombreuses notes de bas de page, des commentaires, des précisions et des renvois entre sections.

Le premier chapitre est consacré aux notions de base, prérequis nécessaires à la lecture de la suite de l'ouvrage. Les définitions rigoureuses y sont rappelées et quelques aspects expérimentaux y sont abordés. Il est donc essentiellement destiné aux débutants en électrochimie. Les systèmes électrochimiques usuels sont décrits dans le deuxième chapitre où les lois élémentaires sont énoncées, sans démonstration approfondie, ce qui permet toutefois au lecteur parvenu à ce niveau de lecture de les mettre immédiatement en application. Les deux derniers chapitres et les annexes pénètrent plus au fond des notions qu'ils abordent de manière rigoureuse et souvent originale. L'un est consacré aux aspects thermodynamiques à l'équilibre, l'autre traite des dispositifs électrochimiques parcourus par un courant, donc hors équilibre.

Des fiches de synthèse rappelant les éléments essentiels de chaque chapitre sont placées à la fin du livre. Enfin, pour aider le lecteur à s'auto-évaluer, des questions sont posées à la fin de chaque chapitre et leurs réponses sont rassemblées en fin d'ouvrage.

Les applications de l'électrochimie ne sont pas approfondies ici, compte tenu de l'objectif fixé. Cependant, pour montrer que les concepts développés ne sont pas déconnectés de la réalité technologique, certaines applications sont évoquées dans des planches illustrées. Ces développements peuvent être lus de manière indépendante du cœur du texte. Dans la table des matières, ils sont grisés et signalés par le symbole ►►.

La bibliographie, enfin, recense les principaux livres consultés par les auteurs au cours de leur rédaction. Elle est donc plutôt centrée sur des documents (tant en français qu'en anglais) qui comportent une présentation des notions fondamentales de l'électrochimie.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer nos remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce manuel.

En tout premier lieu, nous sommes très reconnaissants aux membres du comité de lecture pour le soin qu'ils ont apporté à cette tâche. Leurs suggestions ou interrogations, toujours faites avec tact et modestie, ont été riches et ont relancé notre travail pour un contenu et une rédaction améliorés.

Nos remerciements vont aussi à l'ensemble des membres de Grenoble Sciences, son directeur Jean BORNAREL mais aussi Laura CAPOLO et Sylvie BORDAGE. Leur invitation à ajouter des planches illustrées nous a beaucoup plu car elles donnent une lecture plus agréable. Que les différents contributeurs à leur contenu soient aussi remerciés ici.

Enfin, ceux que nous ne pouvons citer individuellement, mais qui, pourtant, ont tout autant contribué à cet ouvrage, sont les étudiants que nous avons pu côtoyer durant toutes les années d'élaboration de ce projet. Ce sont leurs questions, leurs incompréhensions de notre discours d'enseignants, qui ont alimenté notre réflexion, voire ébranlé nos certitudes !

Les auteurs

Vj ku' r ci g'kpvgpvkqpcmf 'igh'drepm

TABLE DES MATIÈRES

1 - Notions de base	1
1.1 - Introduction	1
1.1.1 - Etymologie	1
1.1.2 - Evolution historique des idées	2
1.1.3 - Importance économique et sociologique	4
1.2 - Oxydoréduction	8
1.2.1 - Notion moderne d'oxydoréduction	8
▶▶ Les origines de la pile VOLTA	10
1.2.2 - Nombre d'oxydation	13
1.2.3 - Comment écrire une demi-réaction rédox	14
1.3 - Notion de courant	17
1.3.1 - Grandeurs macroscopiques définissant le courant	17
1.3.1.1 - Densité de courant	17
1.3.1.2 - Courant	18
1.3.1.3 - Electroneutralité et courant conservatif	18
1.3.2 - Milieux conducteurs	19
1.3.2.1 - Différents porteurs de charge	19
1.3.2.2 - Différentes classes de conducteurs	20
▶▶ Des électrodes	22
1.3.3 - Electrodes et interfaces	23
1.4 - Description et fonctionnement d'une chaîne électrochimique	26
1.4.1 - Généralités	26
1.4.1.1 - Chaîne et cellule électrochimiques	26
1.4.1.2 - Polarité des électrodes	27
1.4.1.3 - Convention de signe du courant à une interface	28
▶▶ Convention sur le signe du courant	31
1.4.2 - Passage forcé du courant : situation d'électrolyse (ou de récepteur)	32
1.4.3 - Passage spontané du courant : situation de générateur	33
1.4.4 - Passage spontané ou passage forcé du courant	35
1.5 - Notions de potentiel - tension - polarisation	35
1.5.1 - Tensions et potentiels dans une cellule électrochimique	35
1.5.1.1 - Electrode standard à hydrogène	36
1.5.1.2 - Electrodes de référence	36
1.5.1.3 - Polarité des électrodes	40
1.5.2 - Polarisations et surtensions dans une cellule électrochimique	41

1.6 - Expériences d'électrochimie	42
1.6.1 - Dispositifs de mesure	42
1.6.2 - Dispositifs d'alimentation et de contrôle	42
▶▶ Appareils électrochimiques.....	44
1.6.3 - Différents types de contrôle électrique	45
1.6.4 - Régime stationnaire	46
1.6.5 - Principales méthodes électrochimiques	48
Questions sur le chapitre 1	50
2 - Description simplifiée des systèmes électrochimiques	53
2.1 - Caractéristiques des systèmes à l'équilibre thermodynamique	53
2.1.1 - Répartition des potentiels électriques à l'équilibre.....	54
2.1.2 - Potentiométrie à l'équilibre	55
2.1.2.1 - Loi de NERNST	55
2.1.2.2 - Potentiel standard apparent	58
2.1.2.3 - Les couples rédox de l'eau	59
▶▶ Régulation de la carburation des moteurs	60
2.2 - Caractéristiques des systèmes parcourus par un courant	62
2.2.1 - Phénomènes mis en jeu lors du passage du courant	62
2.2.1.1 - Conduction en volume	63
2.2.1.2 - Phénomènes aux interfaces.....	66
2.2.2 - Phénomènes faradiques.....	69
2.2.2.1 - Courant faradique et courant capacitif.....	69
2.2.2.2 - Loi de FARADAY.....	70
2.2.2.3 - Rendement faradique	71
▶▶ Stockage de l'énergie : les batteries Li Métal Polymère (LMP)	72
2.2.3 - Répartition de la tension de la cellule : profil de potentiel	74
2.2.4 - Chute ohmique dans un milieu conducteur	77
2.2.4.1 - Loi d'OHM et chute ohmique	77
2.2.4.2 - Sens de déplacement par migration	79
2.2.4.3 - Conductivités molaires et nombres de transport	82
2.2.4.4 - Electrolyte support.....	83
2.3 - Allure des courbes intensité-potentiel	85
2.3.1 - Caractéristiques générales	86
2.3.1.1 - Signe de la polarisation	86
2.3.1.2 - Courbes stationnaires	88
▶▶ Stockage de l'énergie : les supercapacités.....	90
2.3.2 - Rôle de la cinétique du transport de matière	91
2.3.2.1 - Existence d'un courant limite.....	91
2.3.2.2 - Potentiel de demi-vague	93
2.3.3 - Rôle de la cinétique de la réaction rédox	94
2.3.4 - Additivité des courants ou densités de courant faradiques.....	96
2.3.5 - Les couples rédox de l'eau.....	98
2.3.6 - Domaine d'électroactivité	102

2.4 - Prév́ision des réactions.....	104
2.4.1 - Evolution spontanée d'un système à l'abandon	104
2.4.2 - Points de fonctionnement d'un système électrochimique complet	107
2.4.3 - Prév́ision des réactions en fonctionnement récepteur	110
2.4.4 - Prév́ision des réactions en fonctionnement générateur	112
2.4.5 - Différents points de fonctionnement d'un système électrochimique	114
▶▶ Les premiers véhicules électriques.....	117
Questions sur le chapitre 2.....	119
3 - Description thermodynamique.....	123
3.1 - Notions de potentiel	123
3.1.1 - Potentiel électrique.....	124
3.1.1.1 - Potentiel électrique et életroneutralité.....	124
3.1.1.2 - Potentiels VOLTA et GALVANI.....	125
3.1.2 - Potentiels chimique et électrochimique	126
3.1.2.1 - Potentiel chimique.....	126
3.1.2.2 - Potentiel électrochimique.....	128
3.1.2.3 - Convention des tables de données thermodynamiques.....	129
3.2 - Equilibre thermodynamique d'un système monophasique	130
3.2.1 - Solution électrolytique.....	131
3.2.1.1 - Activité et coefficient d'activité moyens.....	131
3.2.1.2 - Force ionique	133
▶▶ Corrosion des bétons armés	134
3.2.1.3 - Modèle de DEBYE-HÜCKEL	136
3.2.2 - Electrode métallique.....	140
3.2.2.1 - Potentiel électrochimique.....	140
3.2.2.2 - Energie de FERMI	140
3.2.2.3 - Travail d'extraction.....	140
3.3 - Equilibre thermodynamique d'une interface.....	141
3.3.1 - Equilibre thermodynamique d'une interface non-réactive.....	141
3.3.2 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive	143
3.3.3 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces neutres	146
3.3.4 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces chargées	147
3.3.4.1 - Jonction simple avec échange d'une seule espèce chargée.....	147
3.3.4.2 - Interface électrochimique réactive avec une seule réaction.....	150
3.3.5 - Jonction ou interface réactive multiple	151
3.4 - Etude thermodynamique des systèmes électrochimiques	153
3.4.1 - Cellules électrochimiques sans jonction ionique	153
▶▶ Electrochimie et neurobiologie	154
3.4.1.1 - Grandeurs thermodynamiques de réaction	156
3.4.1.2 - Loi de NERNST	158

3.4.1.3 - Prise en compte de plusieurs équilibres chimiques	160
3.4.1.4 - Cas particuliers de l'intervention d'équilibres acido-basiques	161
3.4.2 - Aspects expérimentaux	163
3.4.2.1 - Jonctions ioniques	163
3.4.2.2 - Electrodes de référence.....	163
▶ Production industrielle d'aluminium en France	168
Questions sur le chapitre 3.....	171
4 - Passage d'un courant : processus hors équilibre.....	173
4.1 - Bilans de matière	173
4.1.1 - Définitions des grandeurs macroscopiques liées au courant.....	173
4.1.1.1 - Flux de matière.....	173
4.1.1.2 - Densité de courant.....	174
4.1.1.3 - Nombre de transport	175
4.1.2 - Bilan volumique de matière.....	176
4.1.3 - Bilan interfacial de matière.....	180
4.1.3.1 - Cas général.....	180
4.1.3.2 - Espèces adsorbées	182
4.1.3.3 - Interfaces électrochimiques	183
4.1.4 - Démonstration de la loi de FARADAY.....	184
▶ Conservation-restauration d'objets archéologiques	186
4.2 - Passage d'un courant dans un milieu conducteur monophasique.....	189
4.2.1 - Phénomènes de conduction : approche macroscopique	190
4.2.1.1 - Différents moteurs du transport	190
4.2.1.2 - Thermodynamique des processus irréversibles linéaires	191
4.2.1.3 - Lien entre migration et diffusion	193
4.2.1.4 - Expression des densités de flux molaire de matière et de courant.....	194
4.2.1.5 - Equations générales dans un conducteur monophasique	197
4.2.2 - Phénomènes de conduction : mécanismes et ordres de grandeur.....	201
▶ Les piles à combustible.....	202
4.2.2.1 - Exemples de mécanisme de conduction	204
4.2.2.2 - Mesures de conductivité.....	206
4.2.2.3 - Ordres de grandeurs des paramètres de conduction	209
4.2.2.4 - Modèles pour les solutions infiniment diluées.....	209
▶ Electrodialyse.....	214
4.2.2.5 - Cas des solutions concentrées.....	216
4.2.3 - Cas où la chute ohmique ne suit pas la loi d'OHM macroscopique	216
4.3 - Passage d'un courant à travers une interface électrochimique.....	217
4.3.1 - Profils de potentiel et de concentration à une interface	218
4.3.1.1 - Profil de potentiel.....	218
4.3.1.2 - Profils de concentration	219
4.3.1.3 - Exemple de régime transitoire : la diffusion semi-infinie.....	224
4.3.1.4 - Exemple de régime stationnaire : modèle de NERNST	227
4.3.1.5 - Sens des différentes densités de courant	229

4.3.2 - Modèle cinétique d'une réaction hétérogène.....	230
4.3.2.1 - Généralités	230
4.3.2.2 - Vitesse d'une réaction hétérogène	231
4.3.2.3 - Modèle cinétique simplifié du mécanisme E (une étape).....	232
4.3.2.4 - Contrôle cinétique ou étape cinétiquement limitante, déterminante .	234
4.3.2.5 - Réversibilité et irréversibilité d'une étape élémentaire de réaction	236
4.3.2.6 - Rapidité d'un couple rédox.....	237
4.3.3 - Polarisation d'une interface électrochimique en régime stationnaire.....	238
4.3.3.1 - Profils de concentration et expression des courants limite	239
▶▶ Microscope Electrochimique à Balayage (SECM)	240
4.3.3.2 - Systèmes rédox rapides	244
4.3.3.3 - Systèmes rédox lents.....	246
4.3.3.4 - Cas général.....	251
4.4 - Systèmes électrochimiques complets parcourus par un courant.....	253
4.4.1 - Cellule à un compartiment	253
4.4.1.1 - Cas où tous les états stationnaires obtenus sont à courant nul	254
4.4.1.2 - Obtention d'états stationnaires à courant non-nul	256
4.4.2 - Cellule à deux compartiments séparés	258
4.4.2.1 - Différents types de séparation.....	258
4.4.2.2 - Obtention d'états stationnaires à courant non-nul	260
4.4.2.3 - Caractéristiques du régime transitoire : bilan HITTORF.....	262
▶▶ Expérience de bilan HITTORF	263
4.4.2.4 - Applications industrielles	265
Questions sur le chapitre 4.....	267
Annexes	271
A.1.1 - Tension de jonction ionique à courant nul.....	271
Relation de HENDERSON et ses conséquences pratiques	271
Éléments de démonstration de la relation de HENDERSON	273
A.1.2 - Potentiostat et intensiostat	275
Potentiostat.....	275
Intensiostat	276
A.2.1 - Allure de la courbe intensité-potential pour la réduction de l'eau ou des protons : rôle de la cinétique du transport de matière.....	277
A.2.2 - Différents points de fonctionnement d'un système électrochimique	282
A.3.1 - Potentiel électrique : potentiels VOLTA et GALVANI.....	285
A.3.2 - Activité moyenne d'un soluté dans un électrolyte	287
Chaînes électrochimiques sans jonction ionique	288
Chaînes électrochimiques avec jonction ionique	289
A.3.3 - Modèle de DEBYE-HÜCKEL.....	291

A.3.4 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces chargées ou pas	294
Echange d'une espèce neutre M	295
Echange d'un cation M^+	295
Équilibre rédox à une interface électrochimique	297
A.4.1 - Mise en évidence du rôle d'un électrolyte support sur le transport de matière et de ses conséquences dans une cellule d'électrolyse	299
Solution sans électrolyte support (solution S_1)	301
Solution avec électrolyte support (solution S_2)	310
A.4.2 - Profils de concentration à une interface	317
Chronopotentiométrie avec diffusion plane semi-infinie	318
Chronopotentiométrie avec diffusion plane stationnaire	320
Chronopotentiométrie avec diffusion-convection selon le modèle de NERNST	320
Chronoampérométrie avec diffusion plane stationnaire	322
A.4.3 - Réaction électrochimique multiélectronique	323
Système contrôlé par le transport de matière (nernstien)	326
Première étape irréversible et cinétiquement déterminante	326
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ \gg E_1^\circ$	327
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ = E_1^\circ$	329
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ \ll E_1^\circ$ en contrôle par le transfert de charge	329
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ \ll E_1^\circ$ en régime mixte	331
Equations des courbes tracées dans cette annexe	332
A.4.4 - Rapidité, réversibilité et contrôle cinétique	336
Courant limite	337
Contrôle cinétique	338
Réversibilité / irréversibilité	341
Contrôle par le transport de matière vs réversibilité	342
Nernstien	343
Equations des courbes tracées dans cette annexe	344
Fiches de synthèse	347
Réponses	357
Bibliographie	369
Principaux symboles	373
Index	379

1 - NOTIONS DE BASE

1.1 - INTRODUCTION

1.1.1 - ETYMOLOGIE

Le mot électrochimie est issu des termes électricité et chimie. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur d'industrie. Dans les dictionnaires usuels, l'électrochimie est définie comme une science qui décrit les relations mutuelles entre la chimie et l'électricité, ou qui décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique.

Pour être plus précis, on peut définir l'électrochimie comme une science qui analyse et décrit les transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charges électroniques contrôlable à l'aide de dispositifs électriques. Ces transformations sont appelées réactions d'oxydoréduction^[1]. Il s'agit donc de contrôles de réactions d'oxydoréduction par un courant électrique^[2] ou par une tension^[3]. Ainsi l'électroformage, c'est-à-dire la mise en forme d'un objet grâce à un dépôt réalisé par une réaction d'oxydoréduction, est du domaine de l'électrochimie alors que l'électroérosion, c'est-à-dire l'enlèvement de matière par décharge électrique, ne l'est pas vraiment.

Un des atouts de l'électrochimie, si on la compare à la chimie au sens large, réside dans un degré de liberté supplémentaire et contrôlable : la tension ou le courant. En effet, il est possible de faire varier de manière continue et contrôlée l'énergie des espèces réactives et ainsi de réaliser, notamment à température ordinaire, des réactions avec une grande sélectivité et un contrôle très fin de la vitesse et du degré d'avancement.

Par extension, on inclut dans l'électrochimie la description de certains systèmes où il n'y a pas d'énergie électrique échangée de manière contrôlée avec l'extérieur : le courant électrique global est nul, on parle, dans ce cas, de systèmes à l'abandon ou encore de systèmes en circuit ouvert. Ce terme réunit deux situations très différentes. La première correspond à tout système électrochimique à l'état d'équilibre, où n'intervient aucune transformation globale de la matière. C'est le cas de nombreux capteurs potentiométriques. La seconde situation est rencontrée dans des systèmes qui peuvent évoluer spontanément avec transformation de la matière et échange interne d'énergie électrique. C'est le cas des phénomènes de corrosion. La description de ces situations à l'aide des concepts de l'électrochimie est bien adaptée.

[1] Ces notions sont définies à la section 1.2.

[2] Cette notion est définie à la section 1.3.

[3] Cette notion est définie à la section 1.5.

On peut résumer les objectifs du domaine scientifique de l'électrochimie, et donc aussi ceux de ce document, par la recherche des liens, pour un système électrochimique donné, entre le courant et la tension à chaque instant. La compréhension de ces derniers permet en effet de prévoir et d'améliorer les dispositifs électrochimiques.

1.1.2 - EVOLUTION HISTORIQUE DES IDÉES

Les origines de l'électrochimie sont relativement difficiles à fixer dans l'histoire des sciences. On les situe généralement vers la fin du XVIII^e siècle avec les travaux de GALVANI sur l'électricité animale. En réalité, des observations similaires sur l'excitation des muscles suite à des contacts avec des métaux différents, ont été faites par SWAMMERDAN au milieu du XVII^e siècle, avant le développement des machines électrostatiques. Le rapprochement avec l'électricité n'avait pas été clairement établi. GALVANI a publié ses résultats en 1791 où il a assimilé les muscles vivants à des sortes de bouteilles de LEYDE emmagasinant de l'électricité qui se déchargeait lorsque l'on disposait des métaux entre deux points. A cette époque on s'interrogeait beaucoup sur le lien entre l'électricité et la vie, et de nombreux savants s'intéressaient particulièrement aux poissons capables de foudroyer leurs victimes par des décharges électriques. On relate plusieurs expériences qui ont conduit GALVANI à observer l'influence de la présence de deux métaux différents. On cite souvent l'anecdote des cuisses de grenouille tenues par un fil de cuivre, sur la balustrade en fer d'un balcon, les cuisses étant prises de convulsions lorsqu'elles touchaient la barrière, comme sous l'influence d'une impulsion électrique.

Les travaux de GALVANI, dans la mesure où ils ont été diffusés, ont suscité la curiosité de plusieurs autres savants, dont SULTZER qui a découvert la sensation acide sur la langue en contact avec deux métaux différents (Pb et Ag) en court-circuit. VOLTA a par ailleurs réalisé un grand nombre d'expériences de ce type, sur sa langue, ses oreilles, ses yeux, son nez, sur sa peau lisse ou écorchée, bref il a beaucoup donné de sa personne pour faire progresser la science... Mais il a surtout été le premier à réaliser des empilements de deux métaux en alternance avec un objet humide (tissu, papier...) imprégné par exemple de sels ou d'acides. Par ses expériences, VOLTA a pu classer les différents métaux selon la force des impulsions électriques ressenties, mais il a aussi réalisé des montages en série et/ou en opposition de générateurs élémentaires et a bien perçu l'additivité de la tension. Il a communiqué sa classification des métaux en 1794. Il faut cependant remarquer que, s'il a contredit à juste titre la théorie de l'électricité animale avancée par GALVANI, il s'est lui-même trompé au niveau de l'interprétation. Il s'est obstiné jusqu'à la fin de sa vie à attribuer ce phénomène uniquement à la différence de nature des métaux à la jonction métallique, l'électrolyte n'ayant pour lui comme seule fonction celle d'égaliser les potentiels. Ces découvertes étaient empiriques, mais elles ont permis de poser les véritables premières pierres de l'électrochimie. C'est lors d'une conférence donnée par VOLTA en 1801 à l'Institut de France, accompagnée d'une démonstration sur une pile^[4], que Napoléon BONAPARTE lui a attribué une médaille d'or, ce qui était un événement politique important quand on sait que l'Italie était en guerre contre la France.

[4] *Le terme pile vient de cette expérience fondatrice, pour laquelle VOLTA avait empilé un grand nombre de sandwichs métal 1 / métal 2 / solution, comme cela est illustré dans la planche intitulée « Les origines de la pile VOLTA ».*

▀ Parmi les événements majeurs et les découvertes qui en ont découlé dans le domaine de l'électrochimie on peut citer :

- 1800 NICHOLSON et CARLISLE réalisent la première électrolyse de l'eau au moyen d'une pile et observent un dégagement gazeux (mise en évidence du dihydrogène). On peut remarquer que VOLTA avait aussi réalisé cette expérience, mais n'en avait pas tiré de conclusion.
- 1807 GROTTIUS avance une théorie sur les électrolytes et le déplacement des charges (séparation des charges sur H et sur O de l'eau).
- 1807 DAVY découvre le potassium, par utilisation d'une pile (de 2000 éléments !) en électrolysant de la potasse fondue, puis le sodium et le calcium. Par ailleurs il est le premier à bien identifier le rôle des réactions d'électrodes et la décomposition de l'électrolyte.
- 1824 DAVY utilise le zinc pour protéger de la corrosion les pièces en cuivre et en fer des bateaux.
- 1826 BECQUEREL observe les effets de la polarisation des électrodes consécutive au dégagement d'hydrogène. Il propose alors des piles à deux compartiments utilisant des dépolarisants.
- 1833 FARADAY, élève de DAVY, introduit le vocabulaire de l'électrochimie^[5] (électrode, anion-anode et cation-cathode) et observe le lien entre la masse de composé produit ou consommé et la quantité de charge (lois de l'électrolyse).
- 1836 DANIELL construit la pile à deux compartiments qui porte son nom et qui reste l'exemple type de pile électrochimique dans de nombreux ouvrages pédagogiques. C'est d'ailleurs sa seule utilisation, puisque cette pile ne peut fournir qu'une puissance tout à fait négligeable. . .
- 1837 JACOBI invente la galvanoplastie qui connaît de nombreuses applications aujourd'hui.
- 1839 GROVE découvre la réversibilité des réactions d'électrolyse de l'eau et pose les bases de la première pile à combustible, qui ne connaîtra un développement heureux que grâce au programme de la NASA dans les années 1960.
- 1859 PLANTÉ invente l'accumulateur au plomb, qui reste tout à fait d'actualité car il permet de délivrer des fortes puissances électriques à faible coût. Le dispositif a bien entendu été amélioré au niveau de la fabrication, mais le principe reste identique.
- 1868 LECLANCHÉ découvre la pile saline à base de zinc et de dioxyde de manganèse qui, elle aussi, connaît encore un franc succès de nos jours. Pour l'anecdote, il est intéressant de noter que LECLANCHÉ, n'ayant pas obtenu de finances pour développer son projet en France, s'est expatrié en Belgique où il a fait fortune.
- 1874 KOHLRAUSCH développe une théorie sur la conductivité des électrolytes.
- 1886 HALL aux États Unis et HÉROULT en France mettent au point le procédé d'élaboration de l'aluminium par électrolyse. Ces découvertes parallèles ont fait l'objet de petites polémiques, mais ce qui est encore plus troublant c'est que ces deux hommes sont nés la même année et sont également décédés la même année ; sont-ils ensemble au paradis affublés de belles ailes d'aluminium aux reflets étincelants ? . . .
- 1887 ARRHENIUS développe une théorie acide/base et de la dissociation ionique.
- 1889 NERNST élabore la thermodynamique électrochimique.
- 1897 BOTTGER met au point l'électrode à hydrogène (premières mesures du pH).

[5] Il peut être intéressant de connaître l'étymologie de ces termes si usuels en électrochimie. L'électrolyse désigne un phénomène de coupure d'un corps, l'électrolyte, qui peut donc être délié, décomposé. Le suffixe -ode désigne le chemin : l'anode est ainsi littéralement le « chemin d'accès à une hauteur ». C'est l'électrode par laquelle entre le courant. Avant d'opter pour anode, FARADAY aurait aussi utilisé par exemple le terme eisode (porte d'entrée du courant) ; auquel cas la cathode se serait appelée exode . . . Enfin le mot ion est dérivé du verbe aller : les cations sont les espèces qui se déplacent vers la cathode et les anions vers l'anode.

- 1899 La première automobile électrique (la JAMAIS CONTENTE) est mise au point^[6]. Elle établit le record de 100 km h⁻¹ (sur quelques kilomètres seulement).
- 1902 COTTRELL établit les équations qui régissent les cinétiques d'électrode en contrôle par le transport de matière par diffusion.
- 1905 TAFEL établit une loi empirique de surtension d'électrode en fonction du courant sur divers métaux.
- 1906 CREMER invente l'électrode de *pH* à ampoule de verre (encore très utilisée).
- 1914 EDISON développe les accumulateurs alcalins Ni/Fe.
- 1922 HEYROVSKY met au point la théorie de l'électrode de mercure pour la polarographie, méthode d'analyse électrochimique qui, après quelques améliorations, permet aujourd'hui d'analyser des ultra-traces de métaux lourds par exemple. Il obtient le prix NOBEL pour ses travaux en 1959.
- 1924-1930 BUTLER et VOLMER posent les bases de la théorie du transfert de charge à une électrode. ▲

On pourrait énumérer d'autres événements importants et plus récents, mais c'est vraiment au cours de ces deux siècles qu'ont été formalisées les bases fondamentales de l'électrochimie. Il est intéressant de remarquer que la plupart des concepts sur l'existence de l'ion et celle des réactions avec échange de charges ont été avancés alors que la théorie de quantification de la matière au niveau atomique n'est venue finalement qu'*a posteriori*. La réintroduction par DALTON du concept d'atome, enterré pendant des siècles, est survenue en 1803 ; les travaux de THOMSON sur l'électron n'ont été faits qu'en 1887, quant au modèle de BOHR, il date de 1913.

Sans l'utilisation d'une pile de VOLTA qui délivrait un courant continu, aurait-on pu observer les effets magnétiques du courant ? La dynamo, découverte par FARADAY, aurait-elle vu le jour sans cela ? VOLTA se serait-il intéressé à ces problèmes sans les travaux de GALVANI ? Mais que faisaient donc ces cuisses de grenouille sur le balcon de GALVANI ? Il est clair que toutes ces découvertes sont interdépendantes et que l'histoire des sciences est ainsi faite... en grande partie de hasard.

1.1.3 - IMPORTANCE ÉCONOMIQUE ET SOCIOLOGIQUE

On peut proposer un classement des différentes applications industrielles de l'électrochimie en sept grandes catégories : électrosynthèses, traitements de surface, stockage et conversion de l'énergie, analyse et mesure, environnement, corrosion et bioélectrochimie.

►► *Electrosynthèses*

L'électrosynthèse est un procédé utilisé dans l'industrie chimique lourde car il peut avoir, suivant le matériau produit, un meilleur rendement énergétique que les procédés thermiques de synthèse. De plus, les procédés mis en jeu sont facilement contrôlables et sélectifs par l'intermédiaire de la tension, du courant et de la quantité de charge qui est un indicateur très précis du degré d'avancement du procédé. Les matières premières produites par électrosynthèse en quantité les plus importantes sont l'aluminium, le dichlore et la soude.

[6] Voir la planche intitulée « Les premiers véhicules électriques ».

L'aluminium est produit par électrosynthèse avec une production mondiale annuelle qui est aujourd'hui de l'ordre de 46 Mt (données de l'année 2011)^[7].

Le dichlore est une matière première dans bon nombre de produits finis (matières plastiques, détergents...) et la production mondiale annuelle de dichlore par le procédé d'électrosynthèse chlore/soude est aujourd'hui de l'ordre de 58 Mt (données de l'année 2011). Ce procédé permet également de produire simultanément de l'ordre de 65 Mt de soude. Il existe essentiellement trois types de procédés d'électrosynthèse du dichlore et de la soude à partir d'une solution aqueuse de chlorure de sodium : procédé à diaphragme, procédé à membrane^[8] et procédé à cathode de mercure. Pour des raisons environnementales, la disparition de ce dernier est prévue pour 2020 en Europe. En revanche, le procédé à membrane est en plein essor. La figure 1.1 montre la répartition de la production européenne de dichlore en fonction des différents procédés.

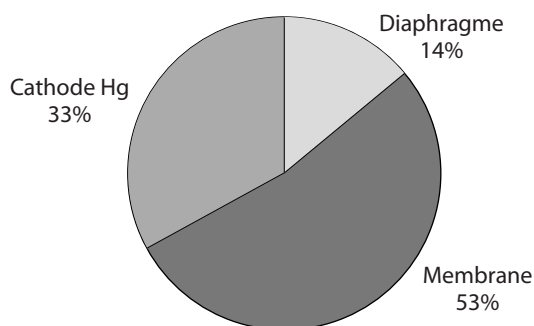


Figure 1.1 - Répartition de la production européenne de dichlore en fonction des différents procédés d'électrolyse (données de l'année 2011)

Le difluor, le sodium, le lithium, le magnésium sont aussi principalement élaborés par électrosynthèse en milieu sels fondus (figure 1.2).

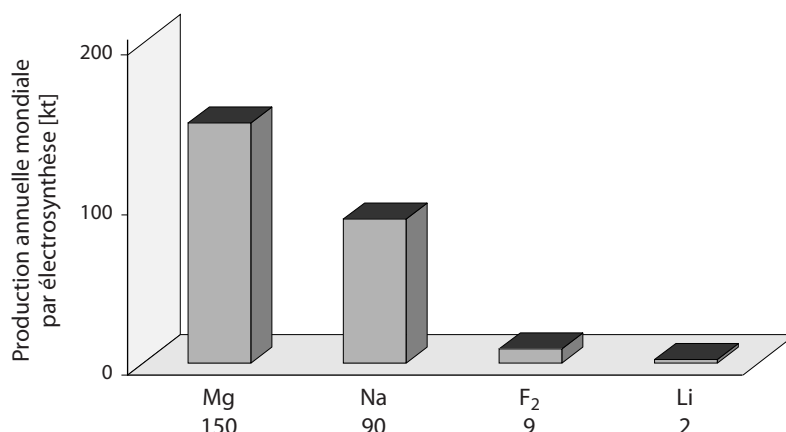


Figure 1.2 - Production annuelle mondiale par électrolyse de quelques métaux et halogènes en 2010

[7] Voir la planche intitulée « Production industrielle d'aluminium en France ».

[8] Plus précisément membrane conductrice ionique, voir section 1.3.2.2.

tension	35,74
— à l'abandon	41,115
— de jonction	voir <i>jonction</i>
— électrique de surface	126
thermodynamique	
équilibre —	voir <i>équilibre</i>
grandeur — de réaction —	156
table de données —	129
transfert	
— de charge	24
— électronique (ou d'électrons)	24
transitoire (état ou régime)	45,224
transport	
nombre de —	voir <i>nombre</i>
— de matière	17,91,189,299
travail	
électrode de —	voir <i>WE</i>
— d'extraction	140

V

véhicule électrique	72,117,203
viscosité	64,209,237,321
vitesse	
— d'avancement.....	70,230
— de corrosion	30,70
— de réaction surfacique	181,231
— de réaction volumique.....	177
VOLTA.....	2,10
potentiel —	voir <i>potentiel</i>
pile —	2,10,26
voltamétrie	46,49,237
volume libre (modèle du)	206

W

WE (électrode de travail)	27,43
---------------------------------	-------