

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

A. DEFINITION

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

B. HISTORIQUE ET APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE

En 1780, **Luigi Galvani** (1737-1798) a mis en évidence ce qu'il a appelé « l'électricité animale » : en reliant deux plaques de métaux différents (cuivre et fer), il a provoqué la contraction de jambes de grenouille ; son explication était l'existence d'une électricité intrinsèque au corps de la grenouille.

Alessandro Volta (1745-1827) a réfuté cette explication en 1792 et démontré que ce sont les métaux différents qui produisent l'électricité et la fermeture du circuit qui conduit à la contraction observée. Il a continué ses expériences et a publié en 1800 ses résultats qui l'ont conduit à concevoir la première pile électrique (qui est un empilement – d'où le nom de pile – de disques métalliques de zinc et de cuivre séparés par un tissu ou un carton imbibé d'acide ou d'eau salée).

Les premières piles avaient une durée de fonctionnement d'une vingtaine de minutes. Elles ont ouvert la voie à de nombreuses expériences. La pile de Volta est donc la première source d'énergie électrique indépendante disponible.

Raymond Gaston Planté (1834 – 1889) a inventé la batterie au plomb en 1859, Louis Alphonse Faure l'a améliorée en 1881 ; son concept est resté jusqu'à aujourd'hui.

Michael Faraday a posé en 1831 les principes de l'induction magnétique (création d'un courant électrique dans un conducteur placé dans un champ magnétique). Il a créé les termes électrode, électrolyte, anode, cathode et ion.

Théophile Gramme (1826 – 1901), après les bases posées par Faraday, a construit la première dynamo industrielle en 1871 fournissant un courant continu.

A ce moment, tous les jalons du développement de l'électricité comme énergie sont posés. De nombreux perfectionnements vont suivre, conduisant à l'industrialisation à grande échelle.

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie en cinq grandes catégories:

- **L'électrosynthèse** : (aluminium, chlore, soude, lithium, sodium, magnésium, hydrogène...).
- **Les traitements de surface et la corrosion** : électrodéposition de métaux (nickel, zinc), anodisation de l'aluminium, l'électrochimie permet d'expliquer et d'étudier les phénomènes de corrosion.
- **Le stockage et la conversion de l'énergie** : piles et accumulateurs ;
- **Les méthodes d'analyse et de mesure** : conductimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarographie, méthodes potentiométriques ;
- **L'environnement et la biologie** : électrolyse... .

C. OBJET DE L'ELECTROCHIMIE

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- **Les piles ou cellules galvaniques** : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
- **Les électrolyseurs** : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de **deux électrodes** (milieu à conduction électronique) plongeant dans **un milieu électrolytique** (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

les processus faradiques : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.

les processus non faradiques : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

D. SCHEMA DE L'ETUDE

L'étude du fonctionnement d'un électrolyseur ou d'une pile implique l'examen de trois points principaux :

1. Etude des propriétés et de la structure du milieu électrolytique en l'absence de champ électrique

- électrolytes forts, électrolytes faibles
- coefficient d'activité.

2. Effet d'un champ électrique sur les ions du milieu électrolytique loin des électrodes

- mobilité

- nombre de transport
- conductivité

3. Etude de l'interface électrode-solution

a) Structure du contact électrode-solution :

- double couche électrochimique
- électrocapillarité

b) Réactions d'électrodes :

- **Aspect thermodynamique** : étude des différences de potentiel à l'équilibre

- **Aspect cinétique** :

- * étude des schémas de réactions
- * étude des vitesses de réactions électrochimiques
- * surtensions d'électrode :
 - . surtension de diffusion (régime stationnaire - régime non stationnaire)
 - . surtension d'activation
- * schémas électriques équivalents
- * étude de l'impédance d'une cellule d'électrolyse

Applications

- corrosion
- traitements de surface
- générateurs électrochimiques : piles, accumulateurs
- électrolyses industrielles

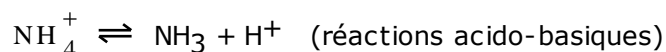
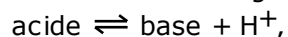
E. RAPPEL DES PRINCIPAUX EQUILIBRES IONIQUES

1. Généralités

- En milieu homogène

(a) Les réactions d'échange d'électrons (oxydo-réduction)

(b) Les réactions avec échanges d'ions



(b') Les réactions avec échange ions et électrons simultanément

- En milieu hétérogène

(c) Les réactions de précipitation ou dissolution $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
↓

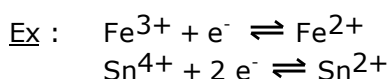
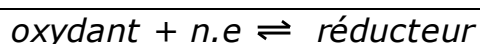
(d) Les réactions avec échange d'électrons entre ions de la solution et les atomes d'une autre phase : gazeuse ou solide (c'est un cas particulier de l'oxydo-réduction)

2. L'oxydo-réduction

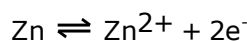
Oxydant : corps susceptible de capter des électrons.

Réducteur : corps susceptible de céder des électrons

La relation qui définit les oxydants et les réducteurs est la suivante :

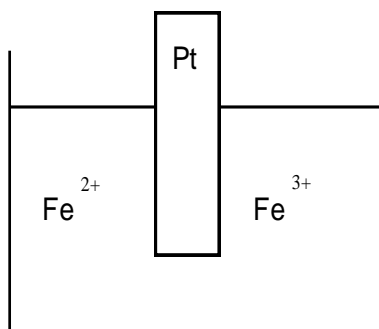


La dissolution des métaux ou leur précipitation sont des phénomènes d'oxydo-réduction.



Potentiel d'oxydo-réduction

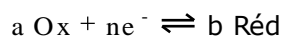
Lorsqu'on plonge une lame de métal noble Pt dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple d'oxydo-réduction, on enregistre une différence de potentiel électrique entre le métal et l'électrolyte.



La formule de Nernst appliquée à ce système s'exprime par :

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

D'une manière générale pour un système :



Le potentiel d'oxydo-réduction est donné par :

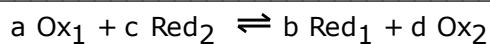
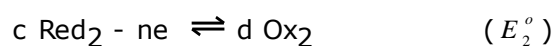
$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Grâce à la caractérisation des couples oxydo-réducteurs par la valeur de leur potentiel rédox prise par rapport à une référence commune H_2/H^+ ($E=0$ par convention), on peut classer et prévoir le sens des réactions chimiques qui se dérouleront entre deux couples Ox - Red quelconques.

Couple Ox/red	U° (V/ENH)
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	1,50
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	1,00
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	0,86
$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$	0,80
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,34
$\text{H}_3\text{O}^{+} / \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^{+} / \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,87
K^{+} / K	-2,92
$\text{Li}^{+} / \text{Li}$	-3,04

Soit la réaction d'oxydo-réduction entre deux couples (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2)

La réaction globale résulte de l'addition de deux équations partielles :



A l'équilibre $E = E_1 = E_2$:

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[x_2]^d [e d_1]^b}{[x_1]^a [e d_2]^c}$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_a$$

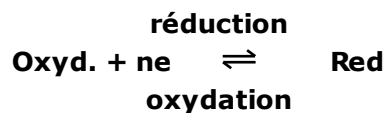
Si on connaît E_1° et E_2° , on peut calculer K_a

Potentiels redox

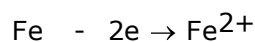
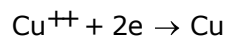
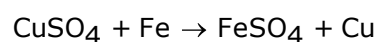
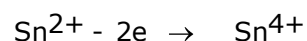
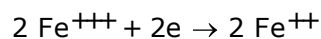
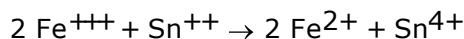
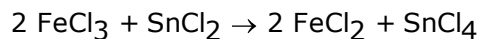
	E_0/ENH
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,78
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,10
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	- 0,76

Le potentiel normal d'un système redox est une mesure de son pouvoir oxydant.
Un couple redox donné oxyde ceux dont le potentiel est inférieur au sien, et réduit ceux dont le potentiel est supérieur au sien.

Oxydation → libération d'électrons
 Réduction → capture d'électrons



Des échanges d'électrons peuvent également se faire lorsque l'on met en présence un corps oxydant et un corps réducteur. Les électrons passent dans ce cas du réducteur à l'oxydant.



On peut remarquer que l'oxydation d'un corps A est nécessairement liée à la réduction d'un corps B.

F. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre.

Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée **ANODE** et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée **CATHODE**. Ainsi, on parlera **d'oxydation anodique et de réduction cathodique**.

Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode.

Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse.

On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une **pile** ou un **électrolyseur**.

L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée.

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille.

Par exemple, le pouvoir oxydant d'une anode peut être rendu suffisamment grand pour que même les ions fluorures qui ne peuvent pas être oxydés par un réactif chimique, puissent être oxydés en fluor par voie électrolytique. La préparation du fluor est d'ailleurs effectuée de cette façon en utilisant comme milieu électrolytique un mélange de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique fondus.

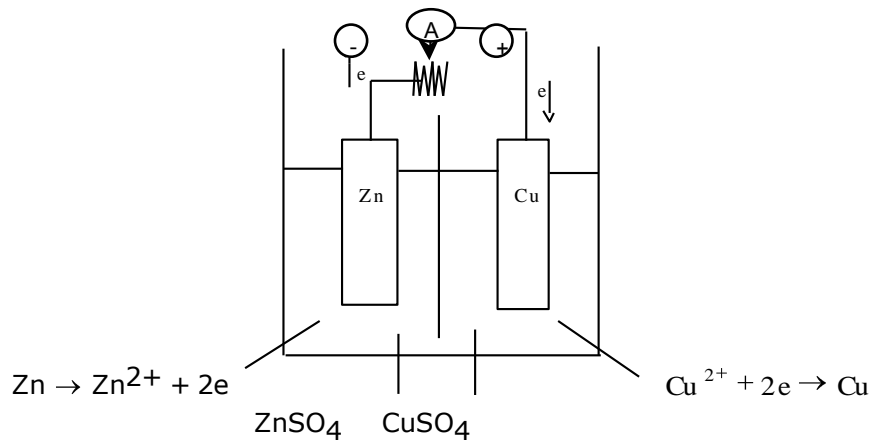
PILE

La pile est un générateur d'énergie électrique.

Prenons l'exemple de la pile de Daniel $\text{Cu} / \text{CuSO}_4 // \text{ZnSO}_4 / \text{Zn}$ pour laquelle les électrodes sont en cuivre et en zinc et les solutions électrolytiques respectives sont le

sulfate de cuivre et le sulfate de zinc, séparés eux-mêmes par un diaphragme poreux en céramique.

On peut dans ce cas, en se basant sur les potentiels d'oxydoréduction, dire que le couple Cu/Cu^{2+} provoque, lorsque l'on relie les deux électrodes par un circuit extérieur, l'oxydation du couple Zn/Zn^{2+} , car : $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} > E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$; l'électrode de cuivre est donc l'électrode où se produit la réduction (cathode) et de plus elle est positive par rapport à Zn/Zn^{2+} (anode).

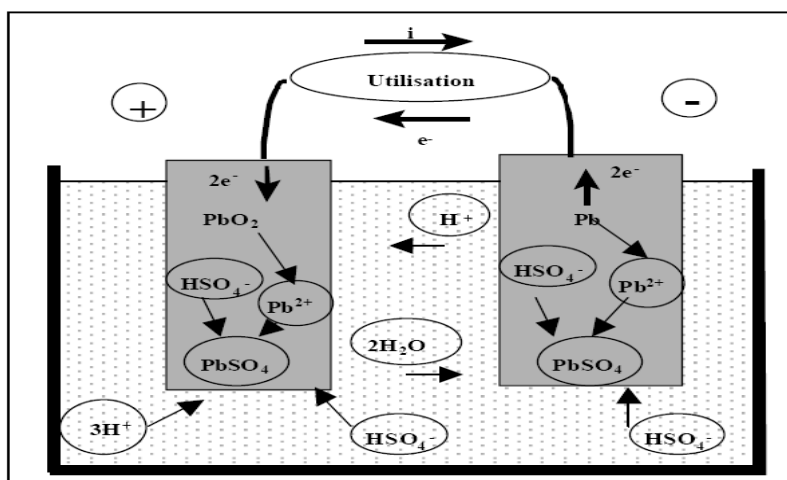


libération électrons
= Oxydation
= Anode

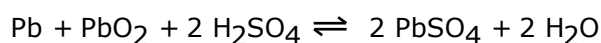
capture électrons
= Réduction
= Cathode

EXEMPLES de générateurs électrochimiques : piles Leclanché au dioxyde de manganèse, pile alcaline, pile au mercure ...

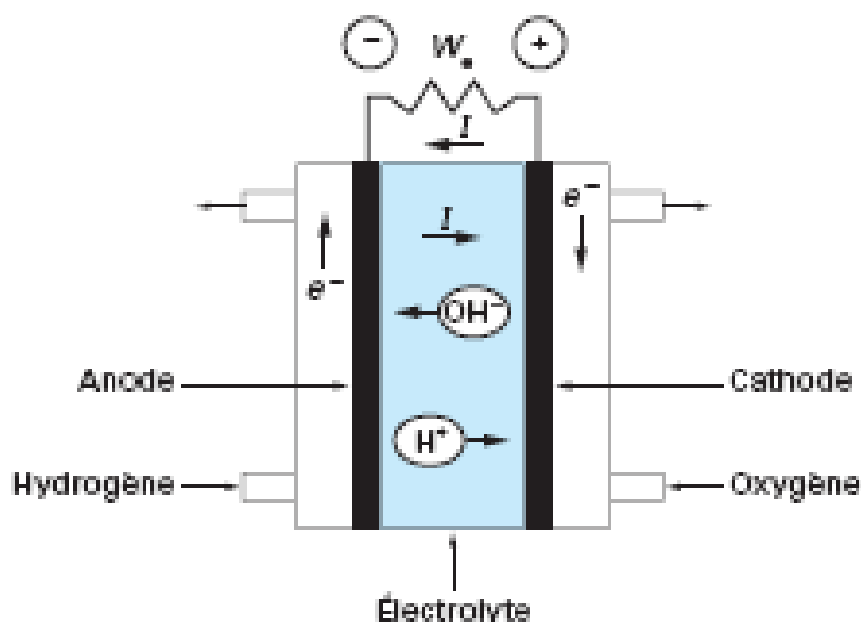
- **Accumulateur au plomb**



La réaction globale est :



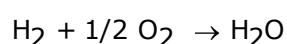
- Pile à combustible hydrogène - oxygène



e^- électrons

W_e travail électrique fourni

La réaction globale est la réaction de formation de l'eau :

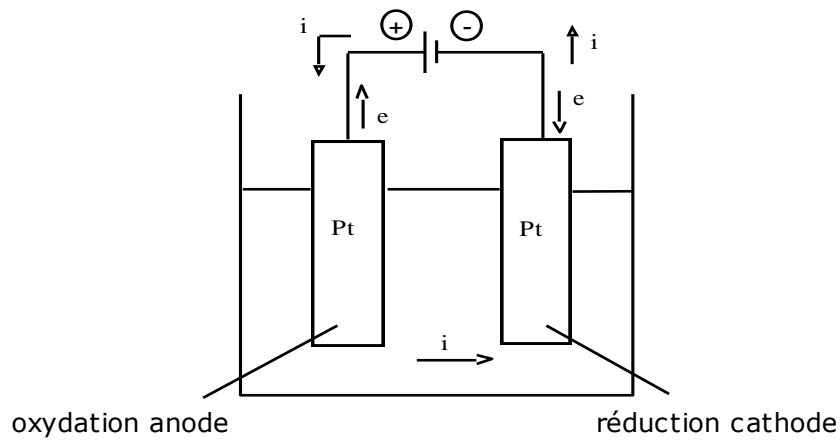


On sait que la tension aux bornes des deux électrodes varie en fonction du courant passant dans le circuit extérieur et c'est un des buts de l'électrochimie de rechercher la relation : $\Delta E = f(i)$.

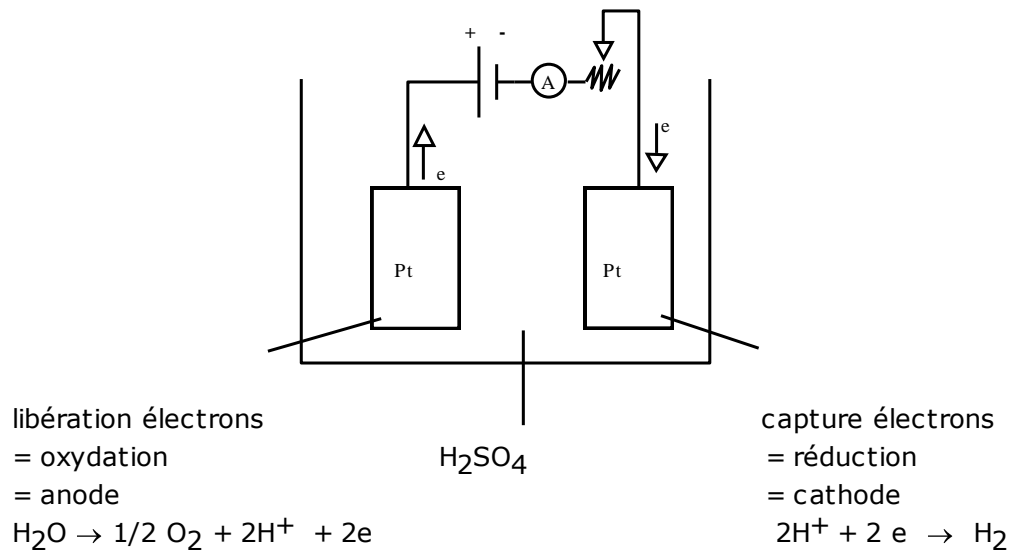
ELECTROLYSEUR

On utilise un générateur extérieur (redresseur, batterie) pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule.

Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique et dans ce cas, l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode.



Prenons l'exemple de l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes nobles de platine dans une solution d'acide sulfurique.



REMARQUE IMPORTANTE : on observe que l'anode n'a pas le même signe dans le fonctionnement en électrolyseur que dans le fonctionnement en pile.

Mais on a toujours :

ANODE	→	OXYDATION
CATHODE	→	REDUCTION