Électrochimie

Tout le catalogue sur
www.dunod.com

ÉDITEUR DE SAVOIRS

Fabien Miomandre
Saïd Sadki
Pierre Audebert
Rachel Méallet-Renault

Électrochimie

Des concepts aux applications

Préfacé par
Christian Amatore

3e édition

DUNOD

Illustration de couverture : © minicel73 – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2005, 2011, 2014

5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-071234-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

NOTATIONS

NOTATIONS LATINES

A	cm^2	aire de l'électrode
$A(s)$	*	constante d'intégration dans l'espace de Laplace
AE	$J.mol^{-1}$	affinité électronique
a_k	–	activité de l'espèce k dans l'espace de Laplace
$B(s)$	*	constante d'intégration
C	F	capacité électrique
C_d ou C_{dc}	$F.cm^{-2}$	capacité de double couche surfacique
C	A.h	capacité d'une cellule galvanique
C_H	$F.cm^{-2}$	capacité de Helmholtz
C_{GC}	$F.cm^{-2}$	capacité de Gouy-Chapman
$C°$	$mol.L^{-1}$	concentration totale
C_k	$mol.L^{-1}$	concentration de l'espèce k
C^S ou C^*	$mol.L^{-1}$	concentration au sein de la solution
C^{el}	$mol.L^{-1}$	concentration à l'électrode
C^g	$mol.L^{-1}$	concentration dans une goutte de mercure
C^{ref}	$mol.L^{-1}$	concentration de référence (= 1 $mol.L^{-1}$)
c_k	–	paramètre adimensionnel = C_k/C^*
D	$cm^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion
E	$V.cm^{-1}$	champ électrique
E	V	potentiel d'électrode ou potentiel redox (par rapport à une électrode de référence)
$E^{\#}$	J	énergie d'activation
E_b	V	potentiel d'abandon
E_{corr}	V	potentiel de corrosion
E_{el}	J	énergie potentielle électrostatique
E_F	V	potentiel de Flade
E_F	J	énergie de Fermi
E_F^{redox}	J	énergie de Fermi redox
$E_{F,0}$	J	énergie de Fermi à potentiel nul

* dépend du contexte d'utilisation de la notation.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

E_m	V	potentiel de membrane
$E_{1/2}$	V	potentiel de demi-vague
$E^\circ_{/ESH}$	V	potentiel standard *vs.* ESH
E_{eq}	V	potentiel redox à l'équilibre
E_{PCN}	V	potentiel de charge nulle
EI	J.mol^{-1}	énergie d'ionisation
E_j	V	potentiel de jonction
E^ℓ	J.mol^{-1}	énergie de liaison
E_λ	J	énergie de réorganisation
e	cm	épaisseur
e	C	charge élémentaire
f	Hz	fréquence
F	C.mol^{-1}	constante de Faraday
g	cm.s^{-2}	accélération de la pesanteur
G	S	conductance
G	J.mol^{-1}	enthalpie libre chimique
$\tilde{G}$	J.mol^{-1}	enthalpie libre électrochimique
h	J.s	constante de Planck
H	cm	hauteur de colonne
H	J.mol^{-1}	enthalpie
I	mol.L^{-1}	force ionique
i	A	intensité du courant
i^o	A	courant d'échange
i^c	A	courant capacitif
i_{corr}	A	courant de corrosion
i^k	A	courant dû à une réaction chimique couplée
i^ℓ	A	courant limite de diffusion
i^p	A	courant de pic
j	A.cm^{-2}	densité de courant
j^o	A.cm^{-2}	densité de courant d'échange
j^d	A.cm^{-2}	densité de courant de diffusion
J^m	A.cm^{-2}	densité de courant de migration
J	mol.cm^{-2}.s^{-1}	flux molaire global
J_k	mol.cm^{-2}.s^{-1}	flux molaire de l'espèce k
J^ℓ	mol.cm^{-2}.s^{-1}	flux limite
$J^{\ell,a}$	mol.cm^{-2}.s^{-1}	flux limite anodique
$J^{\ell,c}$	mol.cm^{-2}.s^{-1}	flux limite cathodique

J_k^m	$mol.cm^{-2}.s^{-1}$	flux molaire de migration de l'espèce k
K_a	–	constante d'acidité
K_{ea}	–	constante d'équilibre
K_e	–	constante d'autoprotolyse de l'eau
K_s	–	constante de solubilité
k	*	constante de vitesse de réaction homogène
k_a	$cm.s^{-1}$	constante de vitesse anodique ($R \rightarrow O$)
k_B	$J.K^{-1}$	constante de Boltzmann
k_c	$cm.s^{-1}$	constante de vitesse cathodique ($O \rightarrow R$)
k_{cell}	cm^{-1}	constante de cellule conductimétrique
k^d	$A.mol^{-1}.L$	constante de diffusion ($k^d = FAm$)
$k°$	$cm.s^{-1}$	constante de vitesse standard hétérogène
ℓ	cm	longueur caractéristique
ℓ_D	cm	longueur de Debye
L		transformée de Laplace
M	$g.moL^{-1}$	masse molaire
$\boldsymbol{m}$	g	masse
m_k	$cm.s^{-1}$	vitesse de diffusion de l'espèce k
$\mathcal{N}_A$	mol^{-1}	nombre d'Avogadro
n	–	nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique
N_k	mol	nombre de moles de l'espèce k par unité de volume
$P°$	bar	pression standard (= 1 bar)
P_k	bar	pression partielle de k
Q	C	quantité d'électricité
Q	–	quotient de la réaction chimique
q	*	coordonnée réactionnelle
R	$J.moL^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfaits
R_e	Ω	résistance de l'électrolyte
R_{tc}	Ω	résistance de transfert de charge
r_0	cm	rayon de l'électrode
r	cm	distance en coordonnées polaires ou sphériques
$\boldsymbol{r}$	Ω	résistance interne d'une cellule galvanique
s	s^{-1}	variable de Laplace associée au temps
S	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	entropie
t	s	temps
t_k	–	nombre de transport de l'espèce k

* dépend du contexte d'utilisation de la notation.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

T	K	température absolue
u_k	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	mobilité de l'espèce k
U	V	tension de cellule
V	cm^3	volume
v_a	$mol.cm^{-2}.s^{-1}$	Vitesse de la réaction électrochimique dans le sens $R \rightarrow O$
v_c	$mol.cm^{-2}.s^{-1}$	Vitesse de la réaction électrochimique dans le sens $O \rightarrow R$
v_f	$cm.s^{-1}$	Vitesse du fluide
v	$V.s^{-1}$	vitesse de balayage en potentiel
W	J	travail
X	*	constante d'intégration
$\bar{X}$	*	variable de Laplace associée à X
x	cm	distance à l'électrode
Y	*	constante d'intégration
y	–	paramètre adimensionnel = x/Ω
Z	Ω	impédance
$\mathbf{Z}_F$	Ω	impédance faradique
z_k	–	nombre de charges portées par l'espèce k

Notations grecques

α	–	coefficient de transfert
α_i	–	coefficient d'ionisation (acide faible)
β	–	coefficient de Tafel
β_L	–	constante de complexation par le ligand L
Γ_k	$mol.cm^{-2}$	concentration surfacique de l'espèce k
γ	$N.cm^{-1}$	tension superficielle
γ_k	–	coefficient d'activité de l'espèce k
ΔE^{imp}	V	Amplitude d'impulsion de potentiel
$\Delta_r X (=\partial X/\partial \xi)_{T,P}$	*	variation molaire de X associée à la réaction r
$\Delta G^{\#}$	$J.mol^{-1}$	enthalpie libre molaire d'activation
$\Delta G_c^{\bullet}$	$J.mol^{-1}$	enthalpie libre molaire standard pour la réaction $O \rightarrow R$
ΔG_λ°	$J.mol^{-1}$	enthalpie libre molaire de réorganisation
$\Delta\Phi$	V	différence de potentiel de Galvani à une interface
δ	cm	épaisseur de la couche de diffusion (de Nernst)
δ_P	cm	épaisseur de la couche hydrodynamique de Prandtl

* dépend du contexte d'utilisation de la notation.

ε	F.cm^{-1}	permittivité (constante diélectrique)
ε_0	F.cm^{-1}	permittivité du vide
ε_r	F.cm^{-1}	permittivité relative
ζ_k	g.s^{-1}	coefficient de friction de l'espèce k
η	poise	viscosité dynamique
η	V	surtension d'électrode
η_a	V	surtension anodique
η_c	V	surtension cathodique
Θ	g.s^{-1}	débit massique
κ	–	coefficient de transmission
κ_d	cm^{-1}	inverse de la longueur de Debye
Λ	Ω^{-1}.cm^3.mol^{-1}	conductivité molaire
λ	–	paramètre adimensionnel = $k/(nF\upsilon/RT)$ ou $k\delta^2/D$
λ_k	Ω^{-1}.cm^3.mol^{-1}	conductivité ionique de l'espèce k
μ	D	moment dipolaire
μ_k	J.mol^{-1}	potentiel chimique de l'espèce k
$\tilde{\mu}_k$	J.mol^{-1}	potentiel électrochimique de l'espèce k
ν	cm^2.s^{-1}	viscosité cinématique
ν_k	–	coefficient stoechiométrique de l'espèce k
ξ	–	paramètre adimensionnel = $-F(E - E^\circ)/RT$
$\boldsymbol{\xi}$	mol	avancement de la réaction
ρ	C.cm^{-3}	densité volumique de charge
ρ_κ	g.cm^{-3}	masse volumique de l'espèce k
σ	S.cm^{-1}	conductivité électrique
σ_+, σ_-	–	coefficient de Hammett
σ_i	C.cm^{-2}	charge surfacique de la phase i
τ	–	paramètre adimensionnel = Fvt/RT
τ	s	temps caractéristique
Φ_i	V	potentiel électrostatique de Galvani de la phase i (potentiel interne)
φ	–	Déphasage ou paramètre adimensionnel = $k^\circ/(\pi Fv/RT)^{1/2}$
φ_e	V	potentiel électrostatique externe
χ	–	paramètre adimensionnel = K/C^*
χ_m	–	électronégativité
χ_s	V	potentiel de surface
ψ	–	paramètre adimensionnel = $i(\delta/FADC^*)$ ou $i/[FAC^*(F_v/RT)^{1/2}]$
ω	rad.s^{-1}	vitesse de rotation de l'électrode ou pulsation

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

Liste des abréviations

AE	affinité électronique
BV	plus basse orbitale vacante
CA	chronoampérométrie
CE	mécanisme de réaction chimique + transfert électronique
cosh	cosinus hyperbolique
CV	voltamétrie cyclique
ddp	différence de potentiel
DIM	mécanisme de transfert électronique + dimérisation
DPV	voltamétrie différentielle pulsée
ECS	électrode au calomel saturée
EIS	spectroscopie d'impédance électrochimique
EC	mécanisme de transfert électronique + réaction chimique
ECE	mécanisme de transfert électronique + réaction chimique + transfert électronique
EGM	électrode à goutte de mercure
EI	énergie d'ionisation
EIP	électrode idéalement polarisée
erf	fonction erreur
ESH	électrode standard à hydrogène
f.é.m.	force électromotrice
GOD	glucose oxydase
HO	plus haute orbitale occupée
ln	logarithme népérien
log	logarithme décimal
M	métal
M|S	interface métal|solution
n.o.	,nombre d'oxydation
O	oxydant ou forme oxydée
PCE	polymères conducteurs électroniques
PCN	potentiel de charge nulle
p.e.	point équivalent
PCE	polymère conducteur électronique
PEH	plan externe de Helmholtz
PID	polarographie impulsionnelle différentielle
PIH	plan interne de Helmholtz
PIN	polarographie impulsionnelle normale
PTAS	polarographie à tension alternative surimposée
R	réducteur ou forme réduite
RA	radical anion
RC	radical cation
RDE	électrode à disque tournant
sinh	sinus hyperbolique
tanh	tangente hyperbolique
SECM	microscop(i)e électrochimique à balayage
SWV	voltampérométrie à tension carrée
TC	transfert de charge
TL	transformée de Laplace
TM	transfert de matière
UME	ultramicroélectrode

PRÉFACE

Peut-on définir ce que recouvre véritablement le mot Électrochimie ? L'un de ses premiers véritables maîtres, le grand Michaël Faraday, y voyait le chaînon manquant entre les deux piliers de la connaissance expérimentale de son époque, la Physique, science de l'énergie et de ses transformations, et la Chimie, science de la matière et de ses transformations. Galvani, quant à lui, y voyait la discipline qui détenait la clef du mystère de la vie, celle qui reliait la Physique, la Chimie, les deux sciences maîtresses de l'inanimé et de ses transformations, à celle qui restait encore à inventer et que nous appellerions aujourd'hui la Biologie. Volta, plus prosaïque, y voyait la première source d'énergie transportable, modulable, activable ou débrayable selon la nécessité, rechargeable, et surtout virtuellement inépuisable compte tenu des standards de son temps. Très rapidement, c'est-à-dire dès que la pile Volta fut disponible, d'autres scientifiques y ont vu l'une des premières méthodes « douces » pour activer les molécules et les ions et inverser ainsi la fuite inexorable de l'énergie chimique, puisque celle-ci ne nous laisse accéder qu'aux corps les plus stables. Bien plus tard, avec la polarographie, Heyrovsky lui a donné ses premières lettres de noblesse en chimie analytique, puis en ce qu'il est convenu de dénommer aujourd'hui comme l'électrochimie moléculaire…

L'électrochimie s'est ainsi progressivement enrichie, diversifiée au point de devenir à elle seule une véritable science dont les concepts de base fédèrent toute une série de disciplines sœurs. Celles-ci, comme dans toutes les bonnes familles, n'interagissant généralement que très peu entre elles, mais sont au contraire souvent en interaction très forte avec la plupart des autres grandes sciences expérimentales et en particulier à leurs frontières et sur leurs axes les plus émergents, depuis la biologie jusqu'aux nanosciences et aux nanosystèmes.

Pourtant, que reste-t-il de cette grande fresque scientifique dans la plupart de nos « bons » ouvrages destinés aux étudiants ? En général, à peu près rien. Dans le meilleur des cas – ne parlons que de ceux-là ; les autres, sous prétexte de pédagogie, font honte –, ils nous restituent de la très bonne électrochimie de base mais dont on se bien demande à quoi elle peut servir. On y apprend une foultitude de choses déconnectées tant entre elles qu'avec les autres connaissances scientifiques. De plus, elles sont habituellement peu palpitantes puisqu'on se borne à les exposer sans en expliquer toute la dimension scientifique. Comment un étudiant d'aujourd'hui peut-il alors comprendre que de très grands scientifiques comme Debye et Hückel, Fick, Nernst, Einstein, etc., aient pu se passionner pour trouver la solution du problème qui vient d'être exposé, en allant même jusqu'à se battre et se déchirer, comme Gouy, Chapman et Stern, ou comme Nernst qui voua une haine à Einstein après que ce dernier ait résolu le problème qui le tourmentait par ce que l'on connait aujourd'hui sous le titre conciliatoire de « relation de Nernst-Einstein ».

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

Sait-on par exemple que Fick n'a « inventé » ses équations qu'afin de comprendre comment nos capillaires sanguins réussissaient à distribuer un flux d'oxygène plus ou moins constant à l'ensemble de nos neurones ?

En revanche, l'omniprésent Nernst y est mis à toutes les sauces, depuis la prédiction de réactions redox inintéressantes car exclusivement inventées pour la pure cause de casser la tête des malheureux étudiants qui auront à les équilibrer, jusqu'aux piles où le cynisme va jusqu'à faire que le pôle positif n'est pas celui que l'on croirait… On y donne ainsi souvent à voir l'électrochimiste comme une sorte de sadique cynique, chimiste un peu fruste – il ne travaille qu'avec des bouts de métaux plongés dans les solutions salines les plus banales ! – et physicien tout aussi primitif puisque uniquement obsédé par la mesure de potentiels redox dont on se demande bien ce qu'il peut en faire en secret ? Bien entendu, la cinétique électrochimique est habituellement taboue : il ne faut surtout pas effrayer les jeunes étudiants en leurs révélant les mystères de la vie ! Si on en lève quelques fois pudiquement le voile, ce n'est que pour mieux asséner toute une série de méthodes aux noms barbares : *voltammétrie*, *chronoampérométrie*, *chronocoulométrie*, etc., dont la mise en œuvre semble plus qu'effroyable car toutes demandent toutes qu'on soit intime avec ce fameux *potentiostat* , instrument qui a inquiété des générations d'étudiants au point que, comparativement, le *locking* d'un appareil RMN le plus sophistiqué leur semble être une partie de plaisir.

La première édition de cet ouvrage constituait déjà, tout au moins à ma connaissance, l'un des seuls livres écrit en langue française qui abordait l'électrochimie selon une démarche à la fois rigoureuse et très documentée mais toujours facilement accessible aux non-spécialistes, tout en permettant aux spécialistes de rafraîchir leur mémoire lorsque nécessaire. Cette deuxième édition s'est enrichie tout en restant fidèle à cet esprit particulier de la première. Elle vient y compléter certains points, en particulier avec une introduction remaniée et un chapitre sur le transport de matière (chapitre 4) plus complet. Elle introduit aussi un nouveau chapitre spécifique aux méthodes à modulations de potentiel surimposées (chapitre 9), et complète le corpus de problèmes proposés au lecteur par une vingtaine de nouveaux exercices.

On y retrouve ainsi la plupart des grands concepts fondamentaux qui sous-tendent la discipline depuis ses notions thermodynamiques de base jusqu'à ses fondements analytiques spécifiques et ses visions cinétiques propres et particulières à chaque méthode électrochimique. Ces concepts alimentent la plupart des perspectives modernes de la discipline, depuis les plus fondamentaux jusqu'aux plus appliqués. Dans la plupart des cas, c'est-à-dire lorsque cela se prêtait au niveau visé, les auteurs on voulu poursuivre l'exposé d'une notion ou d'une démarche en y adjoignant des fiches expérimentales détaillées permettant de très bien en illustrer la mise en œuvre pratique.

Sommes toutes, c'est là un très bel ouvrage ! Un ouvrage qui donne enfin une vision moderne et correcte de notre discipline telle que l'on peut l'exposer au niveau du Master, mais qui sera tout aussi précieux pour la préparation du CAPES ou de l'Agrégation, et pourquoi pas destiné à figurer en bonne place sur les étagères de nombreux laboratoires et non parmi les moindres.

Christian Amatore
Directeur de Recherches au CNRS
Membre de l'Institut, Académie des Sciences

AVANT-PROPOS

L'électrochimie est aujourd'hui une science qui, bien qu'apparaissant de moins en moins explicitement sous cette appellation, se situe souvent en arrière-plan de nombreuses problématiques scientifiques actuelles. Que ce soit dans le domaine des énergies nouvelles avec les batteries, piles à combustible et autres cellules solaires, de la chimie « verte » avec l'électrocatalyse, des nano- et neurosciences avec les ultramicroélectrodes et la microscopie électrochimique ou encore de l'électronique moléculaire avec les jonctions molécule-métal, l'électrochimie est bien souvent présente et la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent la problématique électrochimique est un passage obligé vers le développement de ces domaines à fort impact technologique et sociétal. C'est pourquoi il nous apparaît fondamental que l'électrochimie, située intrinsèquement à l'interface de multiples domaines de la physique et de la chimie (et même de la biologie au travers de son utilisation), continue d'être enseignée de façon à la fois rigoureuse et attractive, en mettant en avant son apport dans la science contemporaine.

Cette deuxième édition est pour nous l'occasion de parfaire le travail accompli lors de l'édition précédente, tout en apportant une dose indispensable de modernité. Le plan de l'ouvrage reprend le découpage en trois parties : concepts, méthodes et applications. Le premier chapitre présente les différentes composantes de la réaction électrochimique : entités redox, électrodes, électrolytes. Puis sont successivement passés en revue les aspects thermodynamiques, cinétiques et de transport de matière pour en arriver aux relations courant-potentiel. Un effort a été entrepris afin de créer des passerelles entre des concepts propres à l'électrochimie (notions d'oxydant-réducteur, potentiel redox, courant) et d'autres plus généraux (niveaux d'énergie électronique, potentiel chimique, vitesse de réaction, mécanismes réactionnels, catalyse hétérogène). Au-delà de la présentation des concepts de base, certains développements très récents de l'électrochimie sont également mentionnés comme l'utilisation des liquides ioniques ou la microscopie électrochimique. La deuxième partie consacrée aux méthodes électrochimiques offre une place importante aux techniques électroanalytiques modernes comme celles utilisant une modulation de potentiel surimposée (impulsionnelle, carrée, sinusoïdale …) ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'utilisation des ultramicroélectrodes, de plus en plus répandue grâce aux apports technologiques à la fois dans la fabrication des électrodes mais aussi dans la détection des faibles courants, est également développée du point de vue fondamental (principe, avantages…) et pratique (un TP y est consacré depuis la réalisation des électrodes jusqu'à leur mise en œuvre). Dans le même souci de réactualiser les connaissances nécessaires pour aborder l'électrochimie dans le contexte de la science du XXIe siècle, le chapitre consacré aux piles et accumulateurs

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

consacre une place importante aux dispositifs qui sont les enjeux de recherche fondamentale et finalisée importante, tels que les piles pour pacemakers, les accumulateurs au lithium, les piles à combustible ou encore les supercondensateurs. La question du rapport puissance/autonomie, point important pour le développement du véhicule électrique, est abordée via la comparaison de ces différents systèmes.

Enfin, dans un souci de clarté de présentation, le volumineux chapitre consacré à l'électrochimie organique a été divisé en deux, séparant ainsi les aspects mécanistiques (influence d'une réaction chimique couplée au transfert électronique, du point de vue thermodynamique et cinétique) de la partie moléculaire (formation et réactivité des ions radicaux). Un encart décrivant la modification électrochimique de surfaces par la réduction des sels de diazonium, procédé déjà partiellement industrialisé et en pleine expansion, a été rajouté. Afin que le lecteur puisse se familiariser avec les concepts présentés et parfois en approfondir certains, une série d'exercices corrigés est proposée à la fin de l'ouvrage.

Nous espérons que le lecteur, qu'il soit étudiant, enseignant, chercheur, industriel, novice ou ayant déjà une expérience en la matière, trouvera dans cet ouvrage les connaissances fondamentales permettant d'appréhender la compréhension des réactions et dispositifs électrochimiques à la fois du point de vue théorique, phénoménologique et pratique et selon une démarche progressive, cohérente et logique. Nous souhaitons aussi que cet ouvrage donne un aperçu de l'étendue de cette discipline en termes de champ d'application mais aussi comme outil d'analyse riche en informations pour peu que l'on sache les décrypter et les mettre en œuvre à bon escient.

Partie 1

Principes

INTRODUCTION 1

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc.

L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité, hydrodynamique … Le but de ce chapitre est d'introduire quelques-unes des notions de base nécessaires à l'étude des réactions électrochimiques : il s'agit principalement des notions d'oxydant-réducteur, d'électrolyte, d'électrode, de cellule, de potentiel électrochimique.

Encart 1.1 – Histoire de l'électrochimie

La naissance de l'électrochimie remonte historiquement à 1786, lorsque Luigi Galvani à Bologne démontra qu'un muscle de grenouille se contracte au contact de deux métaux différents reliés par un conducteur électrique. Galvani eut le génie d'interpréter ce phénomène grâce aux connaissances de l'électrostatique de l'époque. Cependant, ne pouvant interpréter les phénomènes biologiques liés à sa découverte, il développa le concept stérile d'« électricité animale ». En 1800, Alessandro Volta reprit l'expérience de Galvani, en utilisant cette fois sa langue comme détecteur. En effet, à l'époque, les chimistes avaient l'habitude de goûter leurs produits ! Volta comprit que l'association de deux métaux différents et d'une solution aqueuse générait de l'électricité. C'est ainsi que naquit le premier générateur électrochimique.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales dates, ainsi que les principaux inventeurs de l'histoire de l'électrochimie :

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

Année	INVENTEUR (Nationalité*)	Découverte
1786	GALVANI (I)	Électricité « animale »
1800	VOLTA (I)	Pile et électrolyse de l'eau
1807	DAVY (GB)	Sodium
1812	BERZELIUS (S)	Théorie électrochimique des réactions chimiques
1834	FARADAY (GB)	Lois de l'électrolyse
1836	DANIELL (GB)	Pile impolarisable
1859	PLANTE (F)	L'accumulateur au plomb
1866	LECLANCHÉ (F)	Pile saline Zn–MnO_2
1886	MOISSAN (F)	Élaboration du fluor
1886	HALL (US) HEROULT (F)	Élaboration de l'aluminium
1888	NERNST (D)	Loi des équilibres électrochimiques
1920	HEYROWSKY (CZ)	Polarographie
1924	BUTLER (GB) VOLMER (D)	Lois de la cinétique électrochimique

* Nationalités : I = Italie ; GB = Grande-Bretagne ; F = France ; D = Allemagne ; S = Suède ; US = États-Unis ; CZ = Tchécoslovaquie.

L'histoire contemporaine de l'électrochimie est notamment marquée par la compréhension des mécanismes du transfert électronique (H. Taube, Prix Nobel en 1983 et R.A. Marcus, prix Nobel en 1992).

1.1 Notions d'oxydant et de réducteur

1.1 Définitions

Les notions d'oxydant et de réducteur sont définies relativement à un échange d'électron(s) entre un accepteur et un donneur. Par définition, on appelle **oxydant** l'**accepteur** d'électron, et **réducteur** le **donneur** d'électron.

En conséquence, l'**oxydation** est une **perte** d'électron subie par le réducteur, alors que la **réduction** est un **gain** d'électron subie par l'oxydant.

Remarque

Il faut noter que la réduction est définie comme un gain d'électron, ce qui n'est pas intuitif par rapport à la signification usuelle du terme « réduction ». En fait, ceci provient de la définition « historique » du terme, qui faisait référence à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène, comme lors de la transformation de l'oxyde métallique en métal par exemple.

Exemple

Le passage du métal M au cation métallique M^{z+} est une oxydation (perte de z électrons). Le passage du cation M^{z+} au cation M^{y+} est une réduction dans le cas où z > y, une oxydation sinon.

On peut schématiser cet échange d'électron entre l'oxydant O et le réducteur R sous la forme générale :

$$\nu_O O + ne^- \rightleftarrows \nu_R R \qquad \text{(E)}$$

où ν_k représente le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce k et n le nombre total d'électrons échangés.

La conservation de la charge s'écrit implicitement : $\nu_R z_R = \nu_O z_O - n$.

Remarque

Cette définition peut être mise en parallèle avec celle de l'acido-basicité de Brönsted[1], du point de vue du transfert de « particules » : la « particule » échangée est l'électron au lieu du proton, l'oxydant jouant un rôle analogue à celui de la base et le réducteur à celui de l'acide. On peut ainsi définir des couples oxydant/réducteur, de même qu'on pouvait définir des couples acide/base. Il est généralement d'usage de citer l'oxydant en premier dans le couple.

Exemples

$Ag^+_{aq} / Ag_{(s)}$; $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$; $H^+_{aq} / H_{2(g)}$; $MnO^-_{4\,aq} / Mn^{2+}_{aq}$

L'équation chimique (E) traduit un équilibre hétérogène, l'électron n'étant pas présent dans la même phase que les espèces O et R[2].

En conséquence, la réaction d'échange d'électrons n'est possible que dans deux configurations :

- à l'interface entre un conducteur électronique et le milieu électrolytique contenant les espèces chimiques O et/ou R (cf. figure 1.1, cas a) ;
- en présence d'un autre couple O′/R′ réalisant un échange analogue en sens inverse : les électrons cédés par R, pour donner O, sont instantanément captés par O′ pour donner R′ (cf. figure 1.1, cas b).

1. J. Brönsted (1879-1947), physico-chimiste danois.
2. L'électron peut être présent dans la même phase que R, lorsque R est le matériau d'électrode lui-même ; en revanche, sa durée de vie en solution est en général trop faible pour y être présent à l'état « libre » (sauf exception, telle que l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide).

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

Figure 1.1 – Représentation de la réaction de transfert d'électrons entre le réducteur R et l'oxydant O dans les deux configurations possibles : réaction électrochimique à l'interface conducteur-solution (a) ; réaction chimique en solution (b).

Le premier cas correspond au domaine des **réactions électrochimiques,** alors que le second correspond au domaine des **réactions d'oxydoréduction**. Dans la suite, nous nous intéresserons principalement au cas des réactions électrochimiques.

1.2 Prévision du caractère oxydant/réducteur

Le caractère oxydant peut être défini comme l'aptitude à capter un électron, et le caractère réducteur comme l'aptitude à en céder. Nous allons essayer de dégager quelques caractéristiques essentielles permettant de prévoir de manière qualitative le caractère oxydant ou réducteur d'espèces chimiques de différentes natures.

1.2.1 Utilisation de l'électronégativité

a) Considérons un atome A à l'état gazeux :

La variation d'enthalpie réactionnelle associée au retrait d'un électron de valence de l'atome A est égale à l'énergie d'ionisation EI, quantité positive :

$$A_{(g)} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)} \tag{1.1}$$

De même, la variation d'enthalpie réactionnelle associée à l'ajout d'un électron de valence à l'atome A est égale à l'opposé de l'affinité électronique ***AE***, quantité le plus souvent positive[1] :

$$A_{(g)} + e^{-}_{(g)} \rightarrow A^{-}_{(g)} \tag{1.2}$$

On définit alors l'électronégativité χ_m de A (selon Mulliken[2]) par :

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

1. Sauf pour Be, Mg, N et les gaz rares. On parle aussi d'énergie d'attachement électronique pour la variation d'enthalpie associée à (1.2).
2. R.S. Mulliken (1896-1986) chimiste américain (Prix Nobel de chimie, 1966). À noter qu'il existe aussi une définition de l'électronégativité basée sur les énergies de liaison (échelle de Pauling) et une autre basée sur l'interaction coulombienne électron-noyau (Allred-Rochow).

D'un point de vue qualitatif, on peut énoncer les principes généraux suivants :

- Le caractère réducteur de A sera d'autant plus marqué que la réaction (1.1) sera facile et la réaction (1.2) difficile : ceci correspond à une faible valeur de χ_m, *i.e.* une faible énergie d'ionisation et/ou une faible affinité électronique. C'est notamment le cas des éléments des deux premières colonnes de la classification périodique (métaux alcalins et alcalino-terreux).
- Le caractère oxydant de A sera d'autant plus marqué que la réaction (1.1) sera difficile et la réaction (1.2) facile : ceci correspond à une forte valeur de χ_m, *i.e.* une forte énergie d'ionisation et une affinité électronique élevées. C'est le cas d'éléments tels que l'oxygène ou le fluor.

L'électronégativité est donc un bon critère prévisionnel du caractère oxydo-réducteur d'un élément à l'état atomique. Cependant, son utilisation est très limitée, car les espèces chimiques à considérer ne sont que très rarement monoatomiques et à l'état gazeux. Afin de se rapprocher du cas réel, il convient de prendre en considération la phase dans laquelle sont présentes les espèces, ainsi que leur caractère polyatomique.

1.2.2 Utilisation de cycles thermodynamiques

Une première approche permettant de prévoir le caractère oxydant/réducteur d'une espèce dans une autre phase que la phase gazeuse repose sur la construction de cycles thermodynamiques, permettant de décomposer la réaction d'échange électronique en plusieurs étapes, dont une correspond à l'ionisation ou l'attachement électronique.

a) Considérons le cas d'une molécule en solution

L'oxydation (resp. la réduction) d'une espèce en solution $A_{(solv)}$ en $A^+_{(solv)}$ (resp. $A^-_{(solv)}$) peut être décomposée grâce au cycle thermodynamique suivant :

$$\begin{array}{ccc} A_{(solv)} & \longrightarrow & A^{\pm}_{(solv)} \pm e^-_{(g)} \\ -\Delta_{solv}G^\circ(A) \downarrow & & \uparrow \Delta_{solv}G^\circ(A^\pm) \\ A_{(g)} & \xrightarrow[EI \text{ ou } -AE]{} & A^{\pm}_{(g)} \pm e^-_{(g)} \end{array}$$

La variation globale d'enthalpie libre standard associée à l'oxydation de $A_{(solv)}$ en $A^+_{(solv)}$ peut se décomposer en la somme de 3 termes :

$$\Delta_{ox}G^\circ = EI + \Delta_{solv}G^\circ(A^+) - \Delta_{solv}G^\circ(A) \qquad (1.3a)$$

où $\Delta_{solv}G^\circ$ désigne l'enthalpie libre standard de solvatation.

Dans le cas de la réduction de $A_{(solv)}$ en $A^-_{(solv)}$, on obtient une relation analogue :

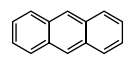
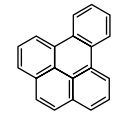
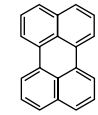
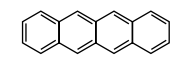
$$\Delta_{red}G^\circ = -AE + \Delta_{solv}G^\circ(A^-) - \Delta_{solv}G^\circ(A) \qquad (1.3b)$$

Les équations (1.3) montrent que les enthalpies libres d'oxydation (resp. de réduction) de la molécule A en solution sont reliées à son énergie d'ionisation (resp. affinité électronique) ainsi qu'à la différence de solvatation des formes oxydées et réduites. Lorsque ce

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

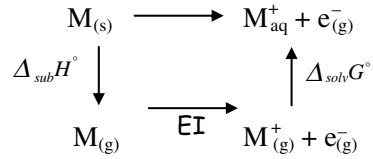
dernier terme change peu dans une série, on peut alors directement corréler *le caractère réducteur à l'énergie d'ionisation* et *le caractère oxydant à l'affinité électronique.*

C'est le cas par exemple les molécules polycycliques aromatiques[1] pour lesquelles on observe une corrélation entre affinité électronique et potentiel standard :

	Naphtalène	**Anthracène**	**Benzapyrène**	**Périylène**	**Tétracène**
					
AE ($kJ \cdot mol^{-1}$)	– 18,4	55,2	76,1	93,2	99,9
$E°(A/A^-)$ (V)	– 2,26	– 1,72	– 1,61	– 1,43	– 1,34

b) Considérons le cas d'un métal M et de son cation M^+ solvaté :

L'oxydation d'un métal solide $M_{(s)}$ en son cation hydraté M^+_{aq} peut être décomposée grâce au cycle thermodynamique suivant :



La variation globale d'enthalpie libre standard associée à l'oxydation de $M_{(s)}$ en M^+_{aq} peut se décomposer en la somme de 3 termes :

$$\Delta_{ox}G° = \Delta_{sub}H° + EI + \Delta_{solv}G°_{(M^+)} \qquad (1.4)$$

où $\Delta_{sub}H°$ désigne l'enthalpie de sublimation[2] de $M_{(s)}$ et $\Delta_{solv}G°$ désigne l'enthalpie libre standard de solvatation de M^+ (hydratation dans le cas de M^+_{aq}).

Les deux premiers termes de cette somme sont positifs et le dernier négatif. Le caractère réducteur de M sera d'autant plus important que les termes enthalpiques positifs seront faibles et le terme négatif élevé. Ces considérations peuvent être utiles pour comparer le caractère réducteur de deux métaux : ainsi, dans le cas de deux éléments voisins de la classification périodique donnant des cations de même charge, seuls diffèrent notablement les termes d'enthalpie de sublimation. Dans le cas des éléments cuivre et zinc, la faible enthalpie de sublimation du zinc comparée à celle du cuivre explique le caractère réducteur plus marqué du métal zinc (cf. tableau 1.1) :

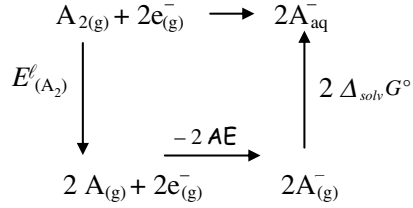
1. Ces molécules présentant une forte délocalisation de la charge, le changement d'état redox modifie peu les énergies de solvatation.
2. Il s'agit de l'enthalpie à la température de changement d'état, on ne tient pas compte ici de la variation d'enthalpie libre pour passer de 298 K à cette température.

Tableau 1.1 – Enthalpies de sublimation, somme des énergies d'ionisation (1re+2e), enthalpies d'hydratation et enthalpie globale d'oxydation (en kJ · mol⁻¹) à 298 K pour le cuivre et le zinc.

M	$\Delta_{sub}H°$	ΣEI	$\Delta_{hydr}G°(M^{2+})$[1]	$\Delta_{ox}G°(M \rightarrow M^{2+})$
Cu	317	2 705	– 2 010	1 012
Zn	122	2 639	– 1 955	806

c) Considérons le cas d'une molécule diatomique en phase gazeuse

La réaction à prendre en compte est cette fois la réduction de $A_{2(g)}$ en A^-_{aq} que l'on peut décomposer selon le cycle suivant :



La variation globale d'enthalpie libre de réduction de $A_{2(g)}$ en A^-_{aq} apparaît donc comme la somme de trois termes :

$$\Delta_{red}G° = E^{\ell}_{(A_2)} - 2AE + 2\,\Delta_{solv}G°_{(A^-)} \qquad (1.5)$$

où $E^{\ell}_{(A2)}$ désigne l'énergie de liaison de $A_{2(g)}$ et $\Delta_{solv}G°$ désigne l'enthalpie libre standard de solvatation de A^- (hydratation dans le cas de A^-_{aq}).

Le premier terme de cette somme est positif et les deux derniers négatifs. Le caractère oxydant de $A_{2(g)}$ sera d'autant plus marqué que l'enthalpie de dissociation sera faible et que l'enthalpie de solvatation et l'affinité électronique seront élevées en valeur absolue. C'est notamment le cas pour le difluor, dont la faible énergie de cohésion, ainsi que l'électronégativité élevée de l'élément F, expliquent le fort caractère oxydant. En outre, la comparaison de ces trois paramètres pour la série des halogènes montre également le rôle joué par l'enthalpie libre de solvatation dans le classement des pouvoirs oxydants des dihalogènes[2] (cf. tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Énergie de liaison, affinité électronique, enthalpies libre d'hydratation et enthalpie globale de réduction (en kJ · mol⁻¹) à 298 K pour le difluor, le dichlore et le diiode.

A	$E^{\ell}(A_2)$	$-AE$	$\Delta_{hydr}G°(A^-)$[1]	$\Delta_{red}G°(A_2 \rightarrow A^-)$
F	155	– 328	– 465	– 1 431
Cl	239	– 343	– 340	– 1 127
I	149	– 295	– 275	– 991

1. D'après *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, *87*, 2995.
2. Sans tenir compte de la comparaison des enthalpies d'hydratation de la molécule de dihalogène.

© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

En conclusion, le caractère oxydo-réducteur des molécules en solution, des métaux et molécules diatomiques gazeuses peut être prévu à partir de critères thermodynamiques, faisant intervenir les *enthalpies de dissociation* des molécules et de *solvatation* des molécules et des ions, *l'affinité électronique ou l'énergie d'ionisation* de l'élément considéré, ainsi que des *enthalpies de changement d'état*. Cette approche s'avère particulièrement utile pour une comparaison des propriétés d'oxydo-réduction relatives de deux composés de structures chimiques similaires.

1.2.3 Utilisation des orbitales moléculaires

Lorsque les espèces sont de structure complexe, on peut corréler leur caractère oxydo-réducteur à leur diagramme d'orbitales moléculaires [1] ; c'est le cas notamment lorsque le transfert d'électron n'implique pas de réorganisation importante (en particulier lorsque la solvatation change peu entre les formes oxydée et réduite). En effet dans ce cas, l'enthalpie libre d'oxydation ou de réduction va dépendre essentiellement de l'énergie de l'électron dans l'orbitale appropriée.

Comme en ce qui concerne la réactivité nucléophile/électrophile, le caractère donneur ou accepteur d'électron d'une molécule est fortement dépendant de l'énergie des orbitales frontières, à savoir la **HO** (plus haute orbitale occupée) et la **BV** (plus basse orbitale vacante). On peut établir le constat simplifié suivant :

- Le caractère *oxydant* sera généralement associé l'énergie de l'orbitale *BV* : il sera d'autant plus marqué lorsque la BV sera *basse en énergie* (cf. figure 1.2). c'est le cas des orbitales π^* des molécules organiques conjuguées substituées par des groupements électroaccepteurs (exemple : quinones, tétracyanoquinodiméthane TCNQ).

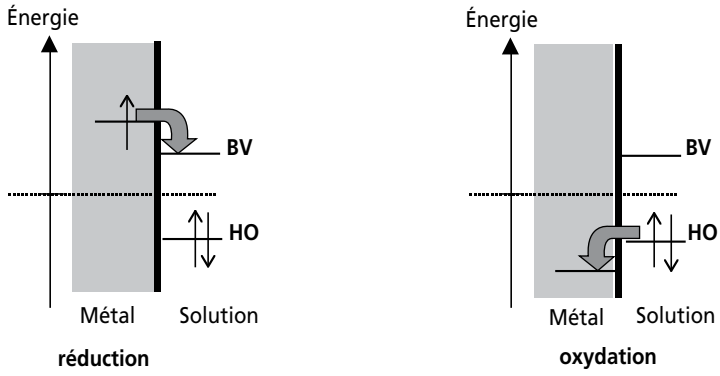


Figure 1.2 – Représentation schématique des niveaux d'énergie mis en jeu au cours de l'oxydation et de la réduction d'une molécule : la réduction est d'autant plus facile que la BV est basse en énergie, l'oxydation que la HO est haute en énergie.

1. La forme et l'énergie de ces orbitales peut être calculée à l'aide de logiciels de modélisation moléculaire (Hyperchem, Gaussian …)