

Cours d'électrochimie

I- Introduction

Toute réaction chimique est caractérisée par sa constante d'équilibre K .

Si $K \gg 1$ la réaction est quasi-totale ou quantitative, elle est possible thermodynamiquement mais la réaction peut être bloquée cinétiquement dans ce cas l'étude cinétique s'impose.

et si $K \ll 1$ la réaction est thermodynamiquement impossible inutile de faire l'étude cinétique.

Dans ce chapitre on étudiera la cinétique des réactions ox/red qui sont à l'origine des échanges des électrons.

Une **réaction électrochimique** est la réaction d'échange des électrons entre un métal (électrode) et la solution (électrolyte).

On sait que les porteurs de charge dans un métal sont les électrons et dans une solution sont les ions (cations et anions).

II- Notion de cinétique des réactions rédox en solution

II-a) Intensité et vitesse de réaction

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement varie de $d\xi$ est $nd\xi$.

Il lui correspond une charge algébrique $dq = n d\xi N_A \cdot (-e) = -nF d\xi$

où F est la constante de Faraday, $F = 96485 C \cdot mol^{-1}$.

Puisqu'on considère la réaction de réduction, cette charge traverse formellement l'interface électrode-solution dans ce sens, et

$$I = \frac{dq}{dt} = -nF \frac{d\xi}{dt} = -nFv$$

où v est la vitesse globale de la réaction.

L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques qui s'y déroulent par suite **mesurer le courant revient à mesurer la vitesse de la réaction**.

Par convention le courant est compté positivement s'il entre vers la solution *Electrode $\rightarrow$ solution*

I est positive si la réaction à l'électrode est une **oxydation** (l'électrode est une **anode**),

I est négative si la réaction à l'électrode est une **réduction** (l'électrode est une **cathode**).

II-b) Les facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont :

Les courbes représentant, à T , S , et c_i constantes, les variations de I en fonction de E sont appelées **courbes intensité - potentiel ($I(E)$)** du couple Ox/Red pour l'électrode considérée.

III- Les différentes étapes de réactions à une électrode.

La réaction électrochimique se produit au sein d'un milieu réactionnel hétérogène au voisinage de l'interface électrode - solution, qu'on peut schématiser par le modèle dit à double couche (proposé par Helmholtz) et mettant en jeu les trois processus suivants :

1. Transfert de matière : assuré au sein de la solution par trois phénomènes principaux :
 - (a) la diffusion : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de concentration, qui satisfait en général à la loi de Fick.
 - (b) La migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique créé dans l'électrolyte
 - (c) la convection : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation mécanique de la solution
2. Transformations chimiques : dans une zone entourant l'électrode baptisée « double couche », où règne un gradient de potentiel qui modifie la structure électronique des espèces (transferts de protons ou de ligands, réactions de surface et transferts d'électrons). C'est la zone d'activation au sens cinétique du terme
3. Transfert de charge : qui se produit à la surface de l'électrode puis éloignement des (ou de certains) produits de la réaction de l'électrode.

IV- Courbes intensité-potentiel

IV-a) Montage à trois électrodes.

IV-b) Cas où le transfert de charge est l'étape cinétiquement limitante.

On distingue les systèmes électrochimiques rapides et lents :

Système rapide :

Système lent :

Les surtensions varient essentiellement avec la nature de l'électrode. Prenons l'exemple du couple H^+/H_2 à $pH = 0$ pour $j = 1,0 mA.cm^{-2}$.

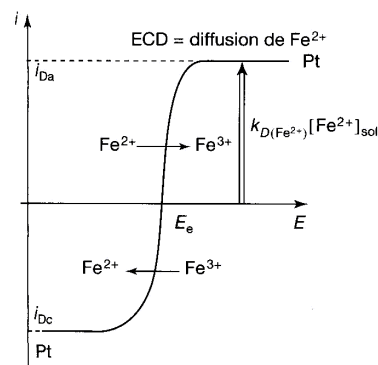
métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
$\eta_C(V)$	-0,01	-0,10	-0,40	-0,50	-0,75	-1,40
<i>type</i>	rapide	lent	lent	lent	lent	tès lent

IV-c) Cas où la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion.

On conçoit qu'à partir du moment où le transfert des charges est rapide, le processus cinétiquement limitant correspond au déplacement de matière jusqu'à la zone voisine de l'électrode.

Très généralement, ce déplacement est réalisé par diffusion.

En effet, la réaction à l'électrode appauvrit la solution à son voisinage en la forme réagissante Ox ou Red. Tant que les densités de courant sont faibles, la vitesse de diffusion est suffisante et ne limite donc pas la réaction. Pour des densités de courant plus élevées, la concentration de l'espèce réagissante au niveau de l'électrode finit par quasiment s'annuler et la réaction est alors limitée par la diffusion : Le courant atteint une intensité limite, dite de **diffusion**. D'où l'existence d'un **palier de diffusion** horizontal.



IV-d) Limitation par le solvant.

L'oxydation de l'eau est régulièrement lente. La surtension anodique observée η_a est de l'ordre de 0,6V.

La réduction de l'eau dépend fortement de la nature du métal utilisé comme électrode.

Le domaine dans lequel les réactions rédox se déroulent sans que le solvant « eau » n'intervienne est appelé **domaine d'électro-activité de l'eau**, typiquement de largeur 2 V. Ce domaine est limité par les « **murs du solvant** ».

V- Réactions rédox spontanées .

V-a) Réaction spontanée en solution : potentiel mixte.

Soit deux couples rédox, l'un noté (1) subissant une réduction, l'autre, noté (2) subissant une oxydation.. La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox se visualise à partir des courbes $I = f(E)$, en écrivant (principe de conservation de la charge) :

$$I_{anode2} = -I_{cathode1}$$

Le potentiel qui assure cette relation entre les courants est appelé **potentiel mixte**, noté E_m car il met en jeu les deux couples rédox.

V-b) Action d'un cation métallique sur un métal : cémentation.

En, hydrométallurgie, la réduction d'un cation métallique par un métal est appelée **cémentation**.

La cémentation est un des plus anciens procédés électrochimiques mis en jeu en métallurgie. Elle consiste à introduire le métal en poudre très fine, pour augmenter la vitesse de réaction. Il y a dépôt des métaux réduits sur la poudre introduite, ce qui donne des ciments, que l'on sépare par filtration afin de récupérer les métaux qu'ils contiennent.

La cémentation est utilisée pour la récupération des métaux précieux, pour celle du cuivre, dans les solutions de lessivage des minerais pauvres ou pour la purification de solutions avant l'électrolyse (par exemple pour la préparation du zinc par voie électrochimique). Pour que la cémentation soit thermodynamiquement possible, le métal utilisé comme réducteur doit avoir un potentiel standard inférieur à celui des cations métalliques. Pour que la cémentation soit cinétiquement favorable, il doit exister un potentiel mixte sur les courbes $I(E)$ relatives aux systèmes électrochimiques en présence.

Exemple :

V-b) Action des acides sur les métaux.**V.b.1) Action d'un acide à anion non oxydant sur le magnésium.**

On observe une attaque du magnésium avec dégagement gazeux de dihydrogène selon :

V.b.2) Action des ions oxonium sur le métal zinc.

VI- Réactions rédox des pile électrochimiques.

En mode de fonctionnement « générateur », l'anode constitue le pôle $\ominus$ de la pile et la cathode le pôle $\oplus$, ce qui suppose d'avoir : $E_{cathode} > E_{anode}$. Un transfert « naturel » des charges est donc possible à condition que la « règle du gamma » soit satisfaite :

Dans une pile électrochimique, il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique. Le pôle $\oplus$ d'une pile est du côté du potentiel rédox le plus fort, et l'électrode correspondante constitue la cathode.

VI- Réactions rédox forcées : Electrolyse .

VI.a) Généralités.

C'est l'opération inverse de l'étude précédente. Un électrolyseur est constitué de deux électrodes plongeant dans une solution conductrice, reliées à un générateur électrique extérieur permettant d'imposer le sens du passage du courant.

Dans une électrolyse, il y a transformation d'énergie électrique en énergie chimique. Elle n'est possible que grâce à l'énergie fournie par le générateur.

En considérant que les réactions se font à température et pression constantes, l'enthalpie libre du système « électrolyseur » s'écrit :

On en déduit le signe de l'affinité de la réaction d'électrolyse : $A < 0$. L'électrolyse est une **transformation non naturelle**.

Le générateur extérieur joue le rôle de « pompe à électrons » et permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes, non naturelles compte tenu des potentiels rédox des couples mis en présence.

VI.b) Aspect thermodynamique des réactions électrochimiques

VI.b.1) Tension seuil.

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la d.d.p. U_{AC} appliquée entre les électrodes soit supérieure ou égale à une tension seuil telle qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible sur chacune des électrodes : $V_A >$ potentiel d'équilibre du couple dont le réducteur est oxydé à l'anode, $V_C <$ potentiel d'équilibre du couple dont l'oxydant est réduit à la cathode.

Les réactions envisageables aux électrodes :

1. A l'anode : 3 réactions peuvent avoir lieu :

2. A la cathode : 2 réactions peuvent avoir lieu :

VI.b.2) Loi quantitative de Faraday.

VI.c) Aspect cinétique : utilisation des courbes intensité potentiel.