

# Thermodynamique chimique

## IV — Électrochimie

### Système électrochimique — Réaction électrochimique

Un système électrochimique est constitué par un couple rédox et une électrode. Il peut se produire à la surface de l'électrode la réaction électrochimique



la circulation des électrons dans l'électrode se traduisant par un courant électrique. On fixe le signe de l'intensité dans l'électrode par convention :

**oxydation :**  $I > 0$  ; l'électrode est une anode ;

**réduction :**  $I < 0$  ; l'électrode est une cathode.

### Étude thermodynamique

Lorsque le système est à l'abandon (courant nul), l'équilibre électrochimique est réalisé, et le potentiel de l'électrode est déterminée par la loi de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$$

Lorsque l'on impose un potentiel  $E \neq E_{\text{éq}}$ , le système n'est plus à l'équilibre, et l'on provoque une réduction ou une oxydation.

On appelle **surtension** l'écart de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre :  $\eta = E - E_{\text{éq}}$ .

$E > E_{\text{éq}}$  : oxydation, l'électrode est une anode ;

$E < E_{\text{éq}}$  : réduction, l'électrode est une cathode.

On appelle surtension la grandeur  $\eta = E - E_{\text{éq}}$ .

➤ La surtension anodique est positive ( $\eta_a > 0$ ), la surtension cathodique négative ( $\eta_c < 0$ ).

### Étude cinétique

L'intensité traversant une électrode est reliée à la vitesse  $v$  de la réaction électrochimique (1) s'y déroulant :

$$I = nFv$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés.

➤ La constante de Faraday  $F = N_A e = 96485 \text{ C}$  est la charge d'une mole de charges élémentaires.

### Étapes réactionnelles d'une réaction à une électrode

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrochimiques sont de deux nature : le transfert de matière (TM) et le transfert de charges (TC) à l'interface électrode-solution (c'est l'échange électro-ique proprement dit).

**le transfert de matière :** apport de réactif à l'électrode, départ de produit de l'électrode. Trois types :

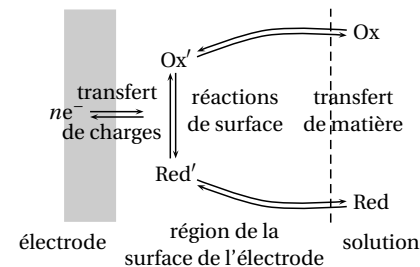
**la migration :** déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique ;

**la diffusion :** déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode ;

**la convection :** principalement par agitation mécanique de la solution.

**le transfert de charges :** à la surface de l'électrode ;

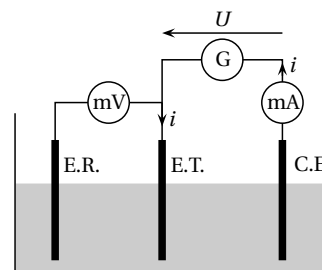
**des réactions :** réactions chimiques éventuelles (complexation, échanges de de protons...), réactions de surface (adsorption, désorption, croissance des cristaux).



### Courbes intensité-potentiel

#### Tracé expérimental

On utilise un montage à trois électrode :



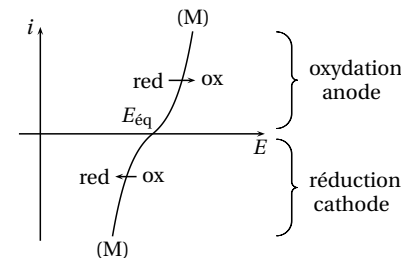
- E.R. est une électrode de référence (usuellement une électrode au calomel saturée ECS)
- E.T. est l'électrode de travail, constitutive du système étudié ;
- C.E. est la contre-électrode, dont le rôle est d'assurer la fermeture du circuit électrique (usuellement électrode de platine).

Un générateur fournit une tension  $U$  réglable ; on mesure l'intensité  $i$  traversant l'électrode de travail, et son potentiel par rapport à l'électrode de référence.

➤ L'impédance du voltmètre étant très grande, l'intensité traversant l'électrode de référence est nulle : son potentiel est alors donné par la loi de Nernst.

#### Système rapide

Un système est dit **rapide** si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière. Il est caractérisé par une intensité importante dès que  $E \neq E_{\text{éq}}$ .

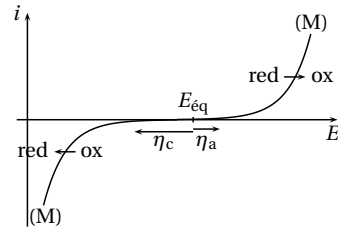


➤ Un système rapide correspond généralement à un faible changement de structure entre ox et red, tel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

## Système lent

Un système est dit **lent** si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge. Il est caractérisé par une surtension anodique  $\eta_a > 0$  ou cathodique  $\eta_c < 0$  :

- il faut appliquer un potentiel  $E > E_{\text{éq}} + \eta_a$  pour observer une intensité anodique non nulle ;
- il faut appliquer un potentiel  $E < E_{\text{éq}} + \eta_c$  pour observer une intensité cathodique non nulle ;
- l'intensité reste quasiment nulle sur une plage de tension autour de la tension d'équilibre.

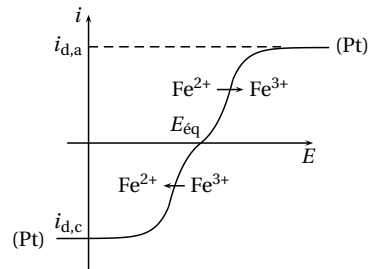


- Si la réaction électrochimique se traduit par une importante modification de structure entre ox et red, le système est en général lent.

Le caractère lent ou rapide d'un système dépend du couple redox mais aussi de l'électrode.

## Palier de diffusion

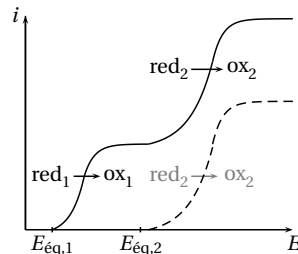
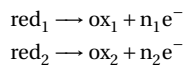
Quand la surtension est élevée, le transfert de charge est rapide ; la cinétique peut alors être limitée par le transfert de matière : la vitesse de la réaction (dont l'intensité) est plafonnée par la vitesse maximale à laquelle les réactifs peuvent être amenés sur l'électrode par diffusion. On observe un **palier de diffusion**.



- L'intensité du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration du réactif considéré, et au nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique en jeu.
- On n'observe pas de palier de diffusion quand il n'y a pas de vitesse limite d'apport en réactif sur l'électrode. C'est le cas quand le réactif :
  - est le métal constitutif de l'électrode ;
  - est le solvant ;
  - est en concentration élevée.

## Vagues successives

Lorsque plusieurs espèces sont susceptibles de réagir à une électrode, les courants correspondants s'ajoutent ; la courbe intensité-potential présente alors des vagues successives correspondant, dans l'exemple ci-contre, aux réactions :



- Dans le cas où  $\text{ox}_1$  et  $\text{red}_1$  sont identiques, le courant limite (palier de diffusion) de chaque vague est dû uniquement au transport de  $\text{red}_1$  ; le rapport des hauteurs de vague est alors égal à  $n_2/1$ .

## Domaine d'électroactivité du solvant

L'eau, oxydant et réducteur, peut réagir à chaque électrode :

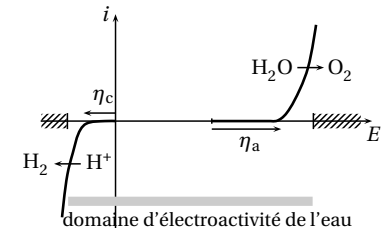
**anode** : oxydation  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$ , avec  $E^\circ = 1,23\text{ V}$  ;

**cathode** : réduction  $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , avec  $E^\circ = 0,00\text{ V}$ .

Les couples de l'eau présentent des surtensions qui dépendent des électrodes utilisées.

Le domaine d'électroactivité du solvant est la plage de potentiel située entre les deux courbes intensité-potential du solvant.

Toute espèce dont la courbe intensité-potential est située hors de ce domaine ne peut réagir à l'électrode correspondante : elle est dite électro-inactive.



- La largeur du domaine d'électroactivité de l'eau dépend de la nature des électrodes utilisées. Il est le plus étroit avec des électrodes de platine.
- Les courbes anodique et cathodique de l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  sont situées hors du domaine de l'eau. Cet ion étant électro-inerte, il est fréquemment utilisé comme électrolyte.

## Applications

### Potentiel mixte

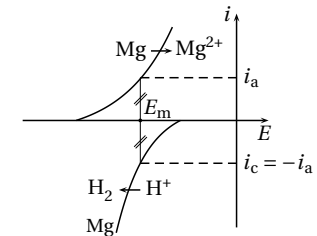
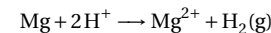
On met en présence  $\text{red}_1$  et  $\text{ox}_2$ , appartenant aux couples  $\text{ox}_1/\text{red}_1$  et  $\text{ox}_2/\text{red}_2$ .

D'un point de vue thermodynamique, la réaction  $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \longrightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$  est quantitative si  $E_{2\text{éq}} > E_{1\text{éq}}$ . Elle sera effectivement observée si sa vitesse est notable, c'est-à-dire s'il existe un potentiel  $E_m$ , appelé

**potentiel mixte**, tel que  $i_c(E_m) = -i_a(E_m)$ .

Exemple : action des acides sur les métaux.

L'existence d'un potentiel mixte permet de prévoir l'attaque du magnésium ; on observe un dégagement de dihydrogène au niveau du métal magnésium :



### Cémentation

La cémentation est la réaction de réduction d'un cation métallique par un autre métal.

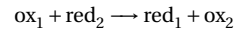
Cette réaction n'est possible que s'il existe un potentiel mixte.

### Électrolyse

Un électrolyseur est un système constitué de deux électrodes plongeant dans une même solution conductrice ou dans deux solutions en contact électrique (paroi poreuse). Un générateur électrique permet de fixer la tension entre les électrodes, ou l'intensité du courant traversant le système. L'électrolyse permet de provoquer des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamiquement favorable. Il se produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode.

Pour une différence de potentiel  $U$  entre les électrodes, les potentiels de chaque électrode sont tels que  $I = i_a = -i_c$ .

Le bilan de l'électrolyse est



La tension à appliquer entre les électrodes pour que l'électrolyse se produise avec une intensité électrique  $I$  est donnée par

$$U = \underbrace{E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}}_{\text{terme thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{terme cinétique}} + \underbrace{RI}_{\text{terme ohmique}}$$

