

Fabien Miomandre
Saïd Sadki
Pierre Audebert
Rachel Méallet-Renault

Électrochimie

Des concepts aux applications

Préfacé par
Christian Amatore

4^e ÉDITION

DUNOD

Illustration de couverture : Syda Productions © 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 1^{er} 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, 2019

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-079024-1

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.

Table des matières

Notations	IX
Préface	XV
Avant-propos	XVII
Partie 1	
Principes	1
1 Introduction	2
1. Notions d'oxydant et de réducteur	3
2. Prévion du caractère oxydant/réducteur	5
3. Électrolytes	13
4. Notions d'électrode et de potentiel d'électrode	17
5. Notion de potentiel électrochimique	20
6. La réaction électrochimique	22
7. Cellules électrochimiques	23
L'essentiel	30
2 Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique	31
1 Processus faradiques et non faradiques	32
2 Processus non faradiques : modélisation de la double couche	33
3 L'équilibre électrochimique de l'interface Métal Solution	39
4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : loi de Nernst	41
5 Applications des équilibres électrochimiques	44
6 Influence de différents facteurs sur le potentiel d'équilibre	48
L'essentiel	52
3 Aspects cinétiques de la réaction électrochimique	53
1. Rappels de cinétique homogène	54
2. Vitesse de la réaction électrochimique	56

3.	Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer	59
4.	Mécanismes de la réaction électrochimique	65
	L'essentiel	75
4	Transport de matière	76
1.	Les différents modes de transport	76
2.	L'équation générale du transport de Nernst-Planck	77
3.	Étude de la migration	80
4.	Étude de la diffusion	86
	L'essentiel	92
5	Courbes intensité-potentiel en régime stationnaire	93
1.	Rôle du transport de matière dans la cinétique globale de la réaction électrochimique	93
2.	Cas des systèmes réversibles	98
3.	Cas des systèmes sans limitation par le transport	103
4.	Cas des systèmes quasi-réversibles avec contrôle mixte	107
	L'essentiel	112
Partie 2		
Méthodes		113
6	Appareillage	114
1.	Les électrodes	114
2.	Potentiostat et montage à 3 électrodes	120
3.	Les différentes configurations de mesure	122
	L'essentiel	126

7	Techniques électrochimiques d'analyse	127
	1. Introduction	127
	2. Potentiométrie	130
	3. Ampérométrie	135
	4. Coulométrie	141
	5. Redissolution	150
	L'essentiel	152
8	Méthodes stationnaires	153
	1. Voltampérométrie stationnaire sur électrode solide	153
	2. Méthodes polarographiques	159
	3. Utilisations et intérêt des méthodes stationnaires	167
	L'essentiel	171
9	Méthodes à modulation de potentiel surimposée	172
	1. Techniques impulsionnelles	172
	2. Voltampérométrie à tension carrée et sinusoïdale surimposée	177
	3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	179
	L'essentiel	187
10	Méthodes transitoires	188
	1. Rappels introductifs	188
	2. Définition des principales méthodes transitoires	190
	3. Équation générale des phénomènes transitoires dans l'espace de Laplace	192
	4. Expressions du courant pour les systèmes réversibles (nernstiens)	194
	5. Cas des systèmes non réversibles	200
	6. Autres méthodes transitoires	203
	L'essentiel	209

Partie 3	
Applications	211
11 Piles et accumulateurs	212
1. Les piles ou générateurs électrochimiques primaires	213
2. Générateurs électrochimiques rechargeables (accumulateurs)	222
3. Les piles à combustibles	228
4. Les supercondensateurs électrochimiques	232
L'essentiel	237
12 Corrosion	238
1. Introduction	238
2. Aspect thermodynamique de la corrosion. Diagrammes de Pourbaix	241
3. Cinétique électrochimique de la corrosion	245
4. Les différents types de corrosion différentielle ou galvanique	247
5. Méthodes de protection contre la corrosion	250
L'essentiel	255
13 Réactions chimiques couplées au transfert électronique	256
1. Définitions d'une réaction chimique couplée et principaux schémas réactionnels	257
2. Résolution de quelques cas simples	258
3. Cas général de cinétique : diagrammes de zones	265
L'essentiel	273
14 Électrosynthèse organique	274
1. Les ions radicaux	274
2. Potentiels d'oxydation et de réduction de composés et fonctions organiques courantes	277

3. Principales réactions d'oxydation	280
4. Principales réactions de réduction	286
L'essentiel	293
15 Capteurs électrochimiques	294
1. Capteurs potentiométriques	294
2. Capteurs ampérométriques	300
3. Biocapteurs	303
L'essentiel	309
16 Électrosynthèse minérale	310
1. Élaboration des métaux	310
2. Purification des métaux par électrolyse, protection contre la corrosion	324
3. Synthèse de composés non métalliques	326
L'essentiel	340
Exercices	341
Solutions	364
QCM	390
Réponses	392
Fiches TP	394
1. Discriminations des courants faradique et capacitif par polarographie	394
2. Utilisation d'ultramicroélectrodes pour l'analyse de la diffusion et de la cinétique de transfert électronique	397
3. Synthèse et étude de la polyaniline	400
4. Redissolution de métal en régime de diffusion stationnaire	403
5. Détermination de nombres de transport	406
6. Titrage par un réactif électrogénéré	408
7. Électrodéposition sélective du cuivre	410

8. Analyse de traces de cations métalliques par redissolution anodique	411
9. Mesures de coefficients de diffusion par voltamétrie cyclique	413
10. Étude de la corrosion de l'acier	415
11. Électrodes sélectives d'ions	417
12. Biocapteur à glucose	418
Annexes	421
1. Potentiels standard de couples d'oxydoréduction en solution aqueuse à 25 °C	421
2. Produits de solubilité de quelques solides à 298 K	423
3. Constante d'acidité à 298 K de quelques couples acido-basiques en solution aqueuse	424
4. Constantes globales de formation de complexes à 298 K	424
5. Conductivités molaires ioniques équivalentes à dilution infinie en solution aqueuse à 25 °C	426
6. Transformées de Laplace	427
Index	429

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	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	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
E_m	V	potentiel de membrane
$E_{1/2}$	V	potentiel de demi-vague
$E^\circ_{/ESH}$	V	potentiel standard vs. ESH

Notations

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_{eq}	–	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 ($\text{R} \rightarrow \text{O}$)
k_B	J.K^{-1}	constante de Boltzmann
k_c	cm.s^{-1}	constante de vitesse cathodique ($\text{O} \rightarrow \text{R}$)
k_{cell}	cm^{-1}	constante de cellule conductimétrique
k^d	$\text{A.mol}^{-1}.\text{L}$	constante de diffusion ($k^d = \text{FAm}$)
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
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	$\text{J.moL}^{-1}.\text{K}^{-1}$	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
r	Ω	résistance interne d'une cellule galvanique
s	s^{-1}	variable de Laplace associée au temps
S	$\text{J.moL}^{-1}.\text{K}^{-1}$	entropie
t	s	temps
t_k	–	nombre de transport de l'espèce k
T	K	température absolue
u_k	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	mobilité de l'espèce k
U	V	tension de cellule

* dépend du contexte d'utilisation de la notation.

Notations

V	cm^3	volume
v_a	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Vitesse de la réaction électrochimique dans le sens $R \rightarrow O$
v_c	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	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
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
ΔG_c°	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
ε	F.cm^{-1}	permittivité (constante diélectrique)
ε_0	F.cm^{-1}	permittivité du vide

* dépend du contexte d'utilisation de la notation.

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	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	conductivité molaire
λ	–	paramètre adimensionnel = $k/(nFv/RT)$ ou $k\delta^2/D$
λ_k	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	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 = $-F(E - E^\circ)/RT$
ξ	mol	avancement de la réaction
ρ	C.cm ⁻³	densité volumique de charge
ρ_k	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 = Fv/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

Liste des abréviations

AE	affinité électronique	MIS	interface métallsolution
BV	plus basse orbitale vacante	n.o.	,nombre d'oxydation
CA	chronoampérométrie	O	oxydant ou forme oxydée
CE	mécanisme de réaction chimique + transfert électronique	PCE	polymères conducteurs électroniques
cosh	cosinus hyperbolique	PCN	potentiel de charge nulle
CV	voltamétrie cyclique	p.e.	point équivalent
ddp	différence de potentiel	PCE	polymère conducteur électronique
DIM	mécanisme de transfert électronique + dimérisation	PEH	plan externe de Helmholtz
DPV	voltamétrie différentielle pulsée	PID	polarographie impulsionnelle différentielle
ECS	électrode au calomel saturée	PIH	plan interne de Helmholtz
EIS	spectroscopie d'impédance électrochimique	PIN	polarographie impulsionnelle normale
EC	mécanisme de transfert électronique + réaction chimique	PTAS	polarographie à tension alternative surimposée
ECE	mécanisme de transfert électronique + réaction chimique + transfert électronique	R	réducteur ou forme réduite
EGM	électrode à goutte de mercure	RA	radical anion
EI	énergie d'ionisation	RC	radical cation
EIP	électrode idéalement polarisée	RDE	électrode à disque tournant
erf	fonction erreur	sinh	sinus hyperbolique
ESH	électrode standard à hydrogène	tanh	tangente hyperbolique
f.é.m.	force électromotrice	SECM	microscop(i)e électrochimique à balayage
GOD	glucose oxydase	SWV	voltampérométrie à tension carrée
HO	plus haute orbitale occupée	TC	transfert de charge
ln	logarithme népérien	TL	transformée de Laplace
log	logarithme décimal	TM	transfert de matière
M	métal	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 liait 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 palpantes 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 connaît aujourd'hui sous le titre conciliatoire de « relation de Nernst-Einstein ». Sait-on par exemple que Fick n'a « inventé » ses équations qu'afin de comprendre comment nos capillaires sanguins réussissent 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*, *chronocoulommétrie*, etc., dont la mise en œuvre semble plus qu'effroyable car toutes demandent 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 nouvelle 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 ont 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 nouvelle 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 XXI^e siècle, le chapitre consacré aux piles et accumulateurs 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

Introduction

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.

Objectifs

Rappeler les notions de base et définitions.

Comprendre la relation entre potentiel d'électrode et niveaux d'énergie.

Comprendre la relation entre le sens d'évolution spontanée de la réaction et le potentiel appliqué à l'électrode.

Plan

- 1 Notions d'oxydant et de réducteur
- 2 Préviation du caractère oxydant/réducteur
- 3 Électrolytes
- 4 Notions d'électrode et de potentiel d'électrode
- 5 Notion de potentiel électrochimique
- 6 La réaction électrochimique
- 7 Cellules électrochimiques

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 génèrait 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 :

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 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.

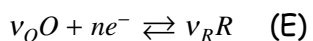
En conséquence, l'**oxydation** est une **perte** d'électron subie par le réducteur, alors que la **réduction** est un **gain** d'électron subie par l'oxydant.

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 :

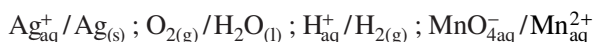


où v_k représente le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce k et n le nombre total d'électrons échangés.

La conservation de la charge s'écrit implicitement : $v_R z_R = v_O z_O - n$.

Remarque. Cette définition peut être mise en parallèle avec celle de l'acido-basicité de Brönsted¹, 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



L'équation chimique (E) traduit un équilibre hétérogène, l'électron n'étant pas présent dans la même phase que les espèces O et R².

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).



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.

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.

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 :



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 positive¹ :



On définit alors l'électronégativité χ_m de A (selon Mulliken²) 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.

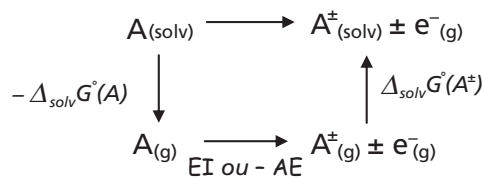
L'électronégativité est donc un bon critère prévisionnel du caractère oxydo-réducteur d'un élément à l'état atomique. Cependant, son utilisation est très limitée, car les espèces chimiques à considérer ne sont que très rarement monoatomiques et à l'état gazeux. Afin de se rapprocher du cas réel, il convient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

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 :



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 :

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

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


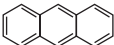
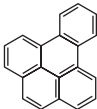
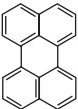
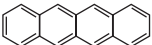
Dans le cas de la réduction de $A_{(solv)}$ en $A^-_{(solv)}$, on obtient une relation analogue :

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

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

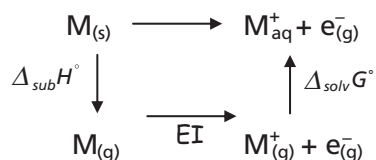
électronique) ainsi qu'à la différence de solvation des formes oxydées et réduites. Lorsque ce dernier terme change peu dans une série, on peut alors directement corréler *le caractère réducteur à l'énergie d'ionisation et le caractère oxydant à l'affinité électronique*.

C'est le cas par exemple les molécules polycycliques aromatiques¹ pour lesquelles on observe une corrélation entre affinité électronique et potentiel standard :

	Naphtalène	Anthracène	Benzapyrène	Pérylène	Tétracène
					
AE (kJ·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 :

$$\Delta_{\text{ox}}G^\circ = \Delta_{\text{sub}}H^\circ + EI + \Delta_{\text{solv}}G^\circ_{(M^+)}$$
 (1.4)

où $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ désigne l'enthalpie de sublimation² de M_(s) et $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$ désigne l'enthalpie libre standard de solvation 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

1. Ces molécules présentant une forte délocalisation de la charge, le changement d'état redox modifie peu les énergies de solvation.
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.