

Thermochimie 4

Étude de la réaction électrochimique.

M.Tuloup

14 octobre 2024

- ▶ But : étudier les réactions électrochimiques en utilisant l'approche thermodynamique et l'approche cinétique (courbes intensité-potentiel).

I Rappels et définitions

I.1°) Réaction d'oxydo-réduction

- ▶ Réaction d'échange d'électrons entre deux espèces : l'oxydant et le réducteur de deux couples redox.
- ▶ Notations :
 - ▶ (1) $\text{ox}_1 + n_1 e^- \longrightarrow \text{red}_1$
 - ▶ (2) $\text{ox}_2 + n_2 e^- \longrightarrow \text{red}_2$
- ▶ Réaction de ox_2 sur red_1 :

$$(3) n_1 \text{ox}_2 + n_2 \text{red}_1 \longrightarrow n_2 \text{ox}_1 + n_1 \text{red}_2$$
- ▶ Attention lors de cette réaction il y a $n_1 n_2$ moles d'électrons échangées par mole d'avancement de la réaction.
- ▶ Pour un avancement élémentaire $d\xi$, en valeur absolue une charge $n_1 n_2 e \mathcal{N}_A |d\xi| = n_1 n_2 \mathcal{F} |d\xi|$ a été échangée.

I.2°) Demi-pile

- ▶ C'est un ensemble constitué
 - ▶ des deux espèces d'un même couple redox
 - ▶ d'un électrolyte (solution contenant des ions permettant la conduction de l'électricité)
 - ▶ d'un conducteur électronique = une électrode

- ▶ Schéma

- ▶ Remarque : parfois le métal de l'électrode est également le réducteur du couple redox mis en jeu.

I.3°) Formule de Nernst

- ▶ Pour la réaction $\text{ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{red}$, à l'équilibre chimique le potentiel de l'électrode est donné par :
- ▶
$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$
- ▶ Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \simeq 96\,483 \text{ C} \simeq 96,5 \cdot 10^3 \text{ C}$. C'est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons
- ▶ a_{ox} est le produit des activités puissance les coefficients stoechiométriques des espèces chimiques du côté de l'oxydant (sans les électrons) ;
- ▶ a_{red} est le produit des activités puissance les coefficients stoechiométriques des espèces chimiques du côté du réducteur ;
- ▶ À $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0,059 \text{ V}$, d'où
- ▶
$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

- ▶ À l'extérieur de la cellule on peut placer un fil ou un autre circuit, actif ou passif (ce que l'on étudiera plus loin)
- ▶ Vocabulaire :
 - Une réaction où a lieu une **O**xydation est une **A**node (les deux mots commencent par une voyelle)
 - Une réaction où a lieu une **R**éduction est une **C**athode (les deux mots commencent par une consonne)

II Approche thermodynamique de la réaction électrochimique

II.1°) Utilisation des diagrammes E-pH

- ▶ Permet de prédire la stabilité thermodynamique des espèces redox
- ▶ Permet de prédire les réactions, selon la valeur du pH, quand on met en présence plusieurs espèces redox.
- ▶ Révisions personnelles. On les utilisera fréquemment en exercice.

II.2°) Enthalpie libre de réaction

- ▶ Pour les réactions étudiées jusqu'à présent, le critère d'évolution était $dG \leq 0$ (égalité à l'équilibre).
- ▶ Dans le cas d'une réaction électrochimique dans le bilan d'énergie il y a de l'énergie électrique à prendre en compte. La relation précédente devient



$$dG \leq \delta W_{\text{elec}}$$

où δW_{elec} est le travail électrique élémentaire reçu par la cellule électrochimique de la part du reste de l'univers.

- ▶ La relation $dG = \Delta_r G d\xi$ est encore vraie, d'où $\Delta_r G d\xi \leq \delta W_{\text{elec}}$.

- ▶ Pour la réaction (3) écrite plus haut, écrite dans le sens $\text{ox}_2 + \text{red}_1 \longrightarrow \text{red}_2 + \text{ox}_1$, on admet que

$$\Delta_r G_3 = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2 - E_1)$$

, E_1 et E_2 étant les potentiels des deux électrodes, donnés par la formule de Nernst.

- ▶ Si on se place dans les conditions standard on a alors

$$\Delta_r G_3^0 = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2^0 - E_1^0)$$

- ▶ On introduit les enthalpies libres standard (fictives) de demi-réaction pour $\text{ox} + n e^- \longrightarrow \text{red}$ par $\Delta_{1/2} G^0 = -n \mathcal{F} E^0$.
- ▶ Alors comme (3) = $n_1(2) - n_2(1)$,

$$\Delta_r G_3^0 = n_1 (-n_2 \mathcal{F} E_2^0) - n_2 (-n_1 \mathcal{F} E_1^0) = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2^0 - E_1^0).$$
- ▶ Ceci permet de calculer facilement certaines constantes d'équilibre ou certains potentiels standard (en exercices)

II.3°) Utilisation en pile (fonctionnement générateur)

- ▶ Une cellule électrochimique fermée sur un circuit **passif** sera le siège d'une réaction **spontanée** ou naturelle.
 - ▶ La cellule fonctionne **en pile**
 - ▶ Schéma
-
- ▶ Système = {cellule}.
 - ▶ Circuit extérieur passif : la cellule doit fournir effectivement de l'énergie à l'extérieur, soit $\delta W_{\text{elec}} < 0$
 - ▶ Et donc $dG \leq \delta W_{\text{elec}} < 0$, soit

- ▶ $\Delta_r G d\xi < 0$ ou $-n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2 - E_1) d\xi < 0$.
- ▶ Donc si $E_2 > E_1$, $d\xi > 0$ la réaction (3) a bien lieu dans le sens direct : réduction de ox_2 par red_1 .
- ▶ L'électrode 2 est donc le siège d'une réduction, c'est la cathode, c'est le pôle positif, les électrons s'y dirigent par l'extérieur
- ▶ L'électrode 1 est le siège d'une oxydation, c'est l'anode, c'est le pôle négatif, les électrons en sortent en direction de l'extérieur.
- ▶ Si $E_1 > E_2$, $d\xi < 0$ la réaction (3) a lieu dans le sens indirect : réduction de ox_1 par red_2 .
- ▶ L'électrode 2 est donc le siège d'une oxydation, c'est l'anode, c'est le pôle négatif et l'électrode 1 est le siège d'une réduction, c'est la cathode pôle positif.
- ▶ On retrouve la règle du γ !
- ▶ Si la pile débite peu ou pas, l'intensité débitée est quasi nulle. La quantité $e = E_2 - E_1$ est alors la f.é.m. à vide de la pile.

II.4°) Utilisation en électrolyseur (fonctionnement récepteur)

- ▶ De manière remarquable il est possible d'inverser le sens de la réaction spontanée...
- ▶ au prix d'un apport d'énergie électrique.
- ▶ On ferme la cellule sur une source de tension (ou de courant)
- ▶ Cette fois $\delta W_{\text{elec}} > 0$, mais on ne peut tirer aucune conclusion de $\delta G \leq \delta W_{\text{elec}}$! Il faut donc creuser... Algébrisons le problème.
- ▶ Schéma

- ▶ Supposons $E_2 > E_1$.

- ▶ Pour inverser la réaction (3) il faut que l'on arrive à ce que la réaction (3') $n_2\text{ox}_1 + n_1\text{red}_2 \longrightarrow n_1\text{ox}_2 + n_2\text{red}_1$ ait lieu dans le sens direct.
- ▶ Et donc que l'électrode 2 soit une le siège d'une oxydation et donc soit l'anode, l'intensité entrant effectivement dans cette électrode (les électrons la quittent)
- ▶ et que l'électrode 1 soit une le siège d'une réduction, i.e. la cathode, l'intensité sortant effectivement de cette électrode (les électrons s'y dirigent)
- ▶ Il faut donc que le pôle positif du générateur soit relié à l'électrode (2) et le pôle négatif à l'électrode 1.
- ▶ On note $U_{AC} = V_A - V_C$ la f.é.m. du générateur. L'intensité est comptée positivement en entrant dans l'électrode 2.
- ▶ La cellule électrochimique est représentée en convention récepteur.

- ▶ Le travail élémentaire reçu pendant dt est alors $\delta W_{\text{elec}} = Pdt = U_{AC} Idt = U_{AC} dq$ en notant dq la charge entrant dans l'électrode 2 pendant dt .
- ▶ Pour un avancement $d\xi > 0$ cette charge entrant dans l'électrode 2 est $dq = n_1 n_2 \mathcal{F} d\xi > 0$
- ▶ D'où $\delta W_{\text{elec}} = n_1 n_2 \mathcal{F} U_{AC} d\xi$.
- ▶ Par ailleurs $dG = \Delta_r G_3' d\xi = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1 - E_2)$.
- ▶ Soit $-n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1 - E_2) d\xi < n_1 n_2 \mathcal{F} U_{AC} d\xi$, d'où

$$(E_2 - E_1) < U_{AC}.$$

- ▶ Il faut que la tension imposée par le générateur soit supérieure à la f.e.m. à vide de la pile (générateurs en opposition...)

II.5°) Accumulateur

- ▶ Certains systèmes peuvent fonctionner en générateur (pile) **ET** en récepteur (électrolyseur).
- ▶ Ce sont des accumulateurs
- ▶ Lors de la décharge (fonction pile) il y a conversion de l'énergie chimie en énergie électrique (fournie).
- ▶ Lors de la charge (fonction électrolyseur) il y a conversion de l'énergie électrique reçue en énergie chimique.

III Approche cinétique : courbes intensité-potentiel I-E

III.1°) L'intensité est une mesure de la vitesse de réaction

- ▶ Schéma 1/2 pile et cellule électrochimique

- ▶ Convention : l'intensité est comptée positivement en entrant dans la 1/2 pile
- ▶ Si l'électrode est une anode, siège d'une oxydation, libération d'électrons : $I = I_a > 0$. Courant anodique positif.
- ▶ Si l'électrode est une cathode, siège d'une réduction, capture d'électrons : $I = I_c < 0$. Courant cathodique négatif.
- ▶ Pour le système complet nécessairement $I_a = -I_c$.

- ▶ On a vu le lien entre la charge élémentaire traversant le système et l'avancement élémentaire de la réaction :

$$|dq| = n_1 n_2 \mathcal{F} |d\xi|.$$

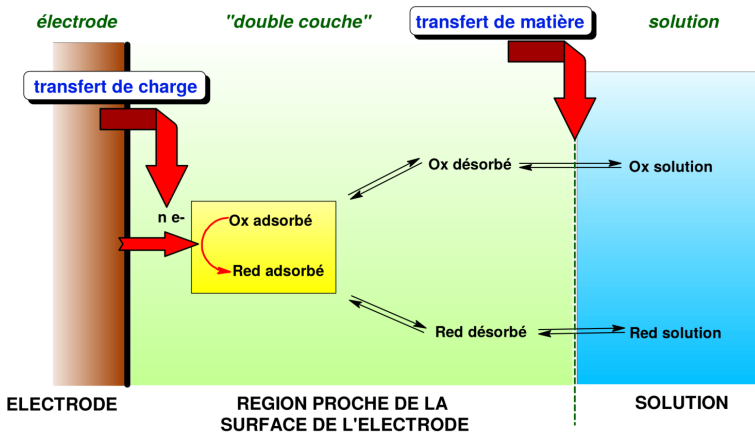
- ▶ En valeur absolue la vitesse de réaction

$$|v| = \left| \frac{d\xi}{dt} \right| = \frac{1}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \left| \frac{dq}{dt} \right| = \frac{|I|}{n_1 n_2 \mathcal{F}}, \text{ soit } |v| \propto |I|.$$

- ▶ L'étude de l'intensité est donc une étude de la vitesse de réaction et donne donc une idée de la cinétique de la réaction.
- ▶ Parfois on utilise la densité de courant volumique au niveau d'une électrode j , liée à l'intensité par $I = Sj$, S étant la surface utile de l'électrode.
- ▶ Attention on n'a alors pas nécessairement $j_a = -j_c$.

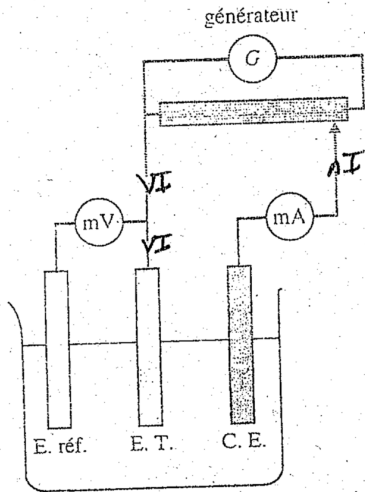
III.2°) Mécanismes impliqués dans la réaction électrochimique

- ▶ Modèle de la double couche (quelques μm d'épaisseur au voisinage de l'électrode).



III.3°) Détermination expérimentale d'une courbe I-E

- ▶ On cherche à établir le lien entre le potentiel d'une électrode et l'intensité (et donc la vitesse v de réaction) pour un système {ox, red, électrode} donné.
- ▶ On peut utiliser le montage dit à trois électrodes suivant
- ▶ Description :
 - ▶ $E.T.$ est l'électrode de travail, i.e. l'électrode étudiée ;
 - ▶ $E.ref$ est l'électrode de référence, pour permettre à l'aide du voltmètre de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. On suppose l'impédance d'entrée de ce voltmètre infinie ;
 - ▶ $C.E.$ est la contre électrode pour fermer le circuit. L'ampèremètre permet d'accéder à l'intensité I sortant de $C.E.$ et entrant dans $E.T.$ car le voltmètre a une impédance d'entrée infinie ;
 - ▶ Tout en haut un montage potentiométrique permettant de faire varier le potentiel de $E.T.$;
 - ▶ Ainsi on peut relever point par point la courbe (I, E) pour le couple ox/red **SUR** l'électrode $E.T.$.



Doc. 4. Montage à trois électrodes pour relever les courbes intensité-potentiel.

III.4°) Résultat

- ▶ On distingue deux grands types de systèmes.
- ▶ Les systèmes rapides et les systèmes lents

III.4.a) Systèmes rapides

- ▶ Allure

- ▶ Principale caractéristique : il n'existe qu'un seul potentiel pour lequel $I = 0$.
- ▶ Ce potentiel est parfaitement déterminé expérimentalement.

- ▶ C'est le potentiel E_{redox} , donné par la formule de Nernst. C'est le potentiel lorsque $I = 0$, i.e. sans réaction, i.e. à l'équilibre.
- ▶ Si $I > 0$, c'est la vague d'oxydation anodique, si $I < 0$ c'est la vague de réduction cathodique.
- ▶ Concerne en général des molécules simples, avec de faibles différences structurales entre ox et red.
- ▶ Par exemple Ag^+/Ag sur Ag, Zn^{2+}/Zn sur Zn, H^+/H_2 sur Pt.
- ▶ Le système est dit *rapide* car dès que $E \neq E_{\text{redox}}$, l'intensité est notablement non nulle, signe d'une réaction.

III.4.b) Systèmes lents

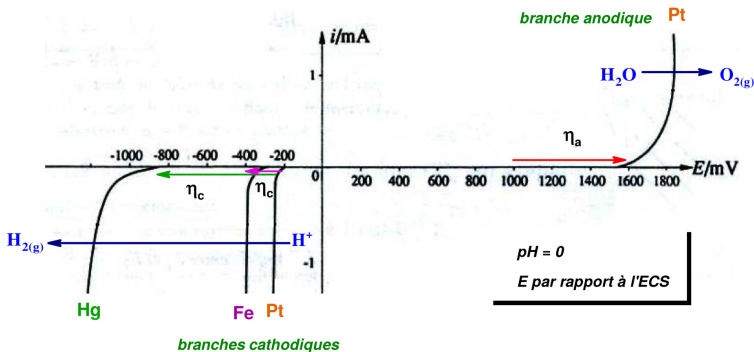
▶ Allure

- ▶ Principale caractéristique : il existe un grand domaine de potentiel pour lequel $I = 0$! Ce domaine contient le potentiel E_{redox} , donné par la formule de Nersnt.
- ▶ Autrement dit le potentiel d'équilibre n'est pas bien déterminé expérimentalement.
- ▶ Concerne en général des molécules complexes ou avec de fortes différences structurelles entre ox et red.
- ▶ Par exemple $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$, H^+ / H_2 sur Zn.

- ▶ Le système est dit *lent* car il faut que le potentiel s'écarte notablement de E_{redox} pour que l'intensité soit non nulle signe d'une réaction.
- ▶ On introduit alors les notions de surtensions anodique $\eta_a > 0$ et cathodique $\eta_c < 0$. On précise parfois qu'il s'agit de surtensions **à vide** (on verra d'autres surtensions plus loin).
- ▶ Il faut que $E > E_{\text{redox}} + \eta_a$ pour qu'il y ait oxydation, i.e. $I > 0$
- ▶ Il faut que $E < E_{\text{redox}} + \eta_c$ pour qu'il y ait réduction, i.e. $I < 0$

III.4.c) Influence de la nature de l'électrode

- Les exemples précédents illustrent qu'un même couple peut être rapide ou lent (et même plus ou moins lent) selon la nature de l'électrode

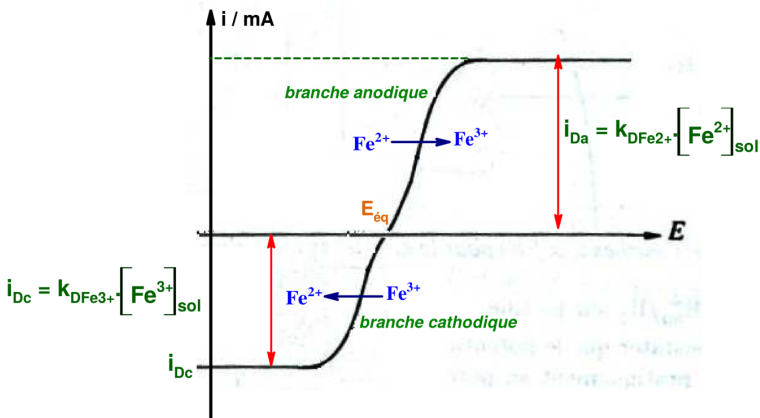


Attention l'électrode de référence est l'Électrode au Calomel Saturé ECS.

III.4.d) Paliers de diffusion

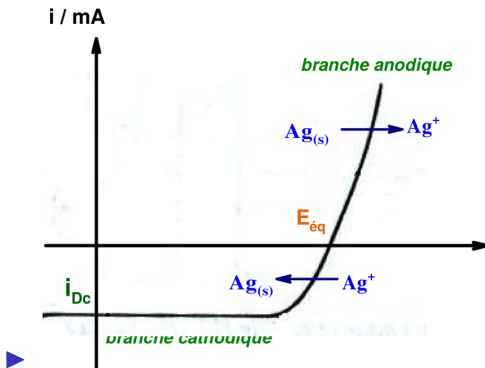
- ▶ Les courbes précédentes laissent penser qu'en valeur absolue l'intensité croît quand E s'écarte de E_{redox} , la vitesse étant fixée par la vitesse des transferts d'électrons au niveau des électrodes.
- ▶ Cependant ce n'est pas le cas car si l'intensité augmente c'est qu'une plus grande quantité de réactifs réagit.
- ▶ Or ces réactifs doivent être au contact de l'électrode. Les molécules de réactifs sont apportées près de l'électrode par un phénomène de diffusion de particules qui a ses propres limites.
- ▶ Dès lors il apparaît un palier, dit palier de diffusion. C'est le transfert de matière qui limite alors la cinétique.

- ▶ Exemple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



- ▶ Les hauteurs des paliers sont proportionnelles aux concentrations des espèces concernées.

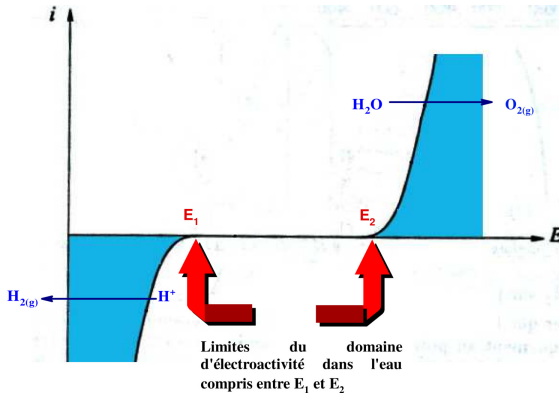
- ▶ Il y a deux exceptions notables
- ▶ 1) Si le réducteur du couple ox/red est aussi le métal de l'électrode, alors il n'y a pas de limite à l'apport du réducteur. La vague d'oxydation anodique ne présente pas ce palier.



- ▶ 2) Si on s'intéresse aux couples de l'eau qui est le solvant : là aussi il y a toujours suffisamment de solvant près des électrodes, et donc pas de palier.

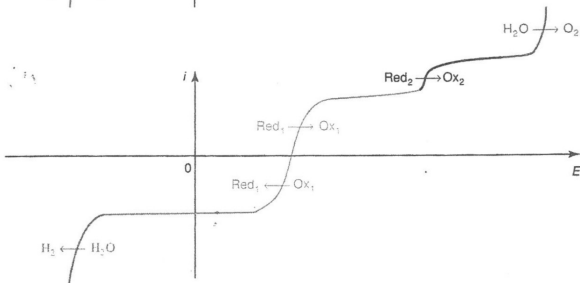
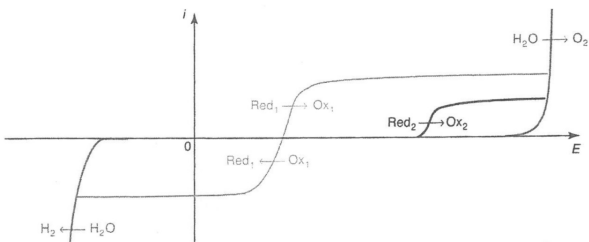
III.4.e) Mur du solvant

- ▶ Une conséquence de l'absence de palier de diffusion pour le solvant est qu'un couple qui a ses courbes en dehors de celles du solvant ne pourra jamais intervenir
- ▶ Les espèces correspondantes seront dites électro-inactives.
- ▶ On parle de "mur du solvant".



III.4.f) Cas de plusieurs couples en présence. Additivité des courbes

- ▶ Si dans la solution étudiée plusieurs couples sont susceptibles d'intervenir l'intensité mesurée est bien sûr la somme des intensités dues à chacun de ces couples.
- ▶ Cela se traduit graphiquement par une addition des courbes I-E correspondantes.



IV Exploitation des courbes I-E

IV.1°) Réactions spontanées

IV.1.a) Rappels

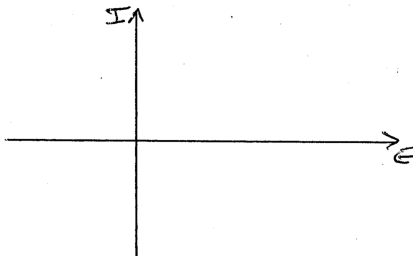
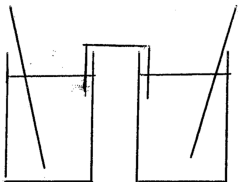
- ▶ Une réaction n'est thermodynamiquement possible entre ox_1 et red_2 que si $E_1 > E_2$.
- ▶ Mais pour que la réaction ait effectivement lieu, il faut que la cinétique soit favorable.
- ▶ Si ce n'est pas le cas on parle de **blocage cinétique**.
- ▶ On va étudier deux situations : transfert direct ou transfert indirect.

IV.1.b) Transfert direct

- ▶ C'est le cas où les réactifs sont directement en contact dans la solution : les électrons sont échangés directement dans la solution sans passage par un circuit extérieur.
- ▶ Plusieurs cas se présentent suivant la nature des systèmes (rapides ou lents).
- ▶ On rappelle que si une réaction a lieu on doit avoir $I_a = -I_c$.
- ▶ Enfin comme les deux systèmes sont dans la même solution ils doivent être au même potentiel.
- ▶ On cherche donc graphiquement le potentiel commun, appelé **potentiel mixte** pour lequel $I_a = -I_c$
- ▶ Cf. documents cas a) b) c) et d)
- ▶ Trois exemples réduction de H^+ par Mg, de H^+ par Pb, de H^+ par Zn avec ajout fil de Pt.

IV.1.c) Transfert indirect : pile

- ▶ C'est le cas où les réactifs ne sont pas directement en contact dans la solution : les électrons sont échangés en passant par un circuit extérieur.



- ▶
- ▶ On doit toujours avoir $I_a = -I_c$, mais on n'a plus $E_A = E_C$ (plus de potentiel mixte).
- ▶ En fait l'intensité I qui circule est fixée par le circuit extérieur (il faut donc avoir les infos correspondantes)

- ▶ Si on suppose connaître I , quelle est la tension aux bornes de la pile ?
- ▶ Construction graphique. On constate que la tension U est inférieure à celle prédite par la thermodynamique.
- ▶ Il y a deux origines :
- ▶ Tout d'abord les surtensions qui apparaissent nécessairement à cause de la forme des courbes.
- ▶ Il y a également quelque chose que l'on a ignoré : la résistance R de la cellule due en particulier aux différentes jonctions et au pont électrolytique, ce qui abaisse la tension.

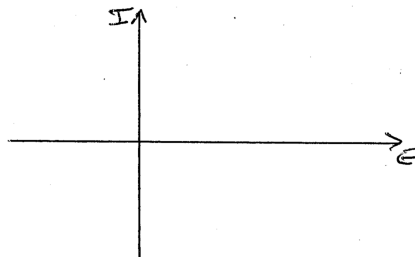
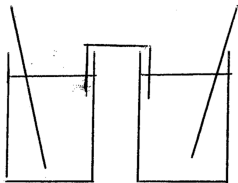
- ▶ Finalement

$$U = (E_2 + \eta_c) - (E_1 + \eta_a) - RI = (E_2 - E_1) + (\eta_c - \eta_a) - RI.$$

Le premier terme est la prédiction thermodynamique, le terme suivant celui dû à la cinétique, le troisième dû à la conductivité électrique limitée.

- ▶ Vocabulaire pour les piles : la **capacité** d'une pile est la charge totale transférée (ou quantité d'électricité débitée) lors de l'utilisation complète de la pile. S'exprime normalement en coulomb (C). On utilise aussi l'ampère-heure $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}$.

IV.2°) Réaction forcée : électrolyse



- ▶
- ▶ Rappel ; il faut imposer une tension U (en opposition) supérieure à la tension de la réaction spontanée

$$U > U_{\min} = E_2 - E_1$$
- ▶ Dans la pratique il faut imposer une tension bien supérieure.

- ▶ Là aussi deux origines : surtensions et résistance interne de la cellule.
- ▶ Finalement
$$U = (E_2 + \eta_a) - (E_1 + \eta_c) + RI = (E_2 - E_1) + (\eta_a - \eta_c) + RI.$$
- ▶ Lorsqu'on augmente la tension d'électrolyse, si plusieurs réactions peuvent avoir lieu c'est celle qui demande le moins d'énergie, et donc la plus faible tension d'électrolyse, qui se produit en premier.
- ▶ Notion à la limite du programme : rendement faradique. C'est le rapport de la quantité du produit recherché par électrolyse effectivement obtenue sur la quantité maximale théoriquement atteignable.
- ▶ On à intérêt à augmenter la tension d'électrolyse mais on est limité car des réactions parasites apparaissent, en particulier celles impliquant le solvant, ce qui consomme de l'énergie pour rien et diminue le rendement faradique.