

Phénomènes électrochimiques

Transports de matière dans l'électrolyte

Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. Les espèces **électroactives**, c'est-à-dire celles qui contribuent aux réactions électrochimiques, ne sont pas toujours en quantité suffisante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. On doit alors ajouter un sel de fond à la solution pour augmenter sa conductivité. En principe, aucun des ions de ce sel de fond ne doit être électroactif. Par ailleurs, les espèces électroactives, qui sont souvent des ions, doivent parvenir aux électrodes pour subir les réactions électrochimiques.

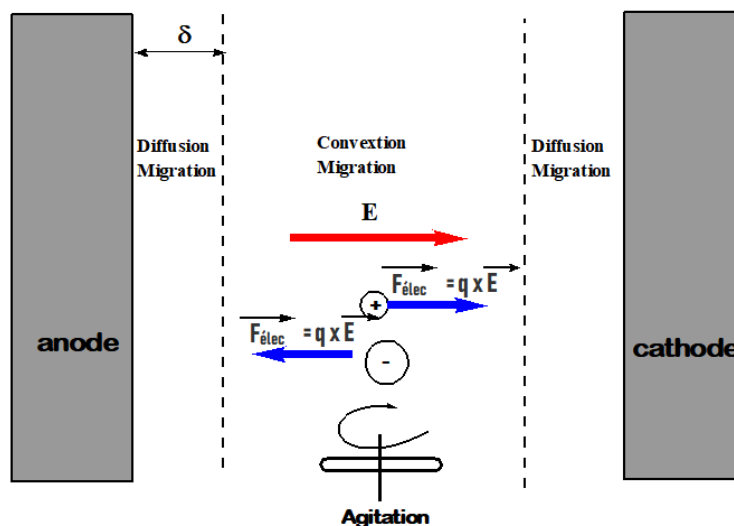
Il y a trois types de transport :

- Le transport par migration (ou par conduction), causé par le champ électrique. Il est caractérisé par la loi d'Ohm.
- Le transport par diffusion, causé par les différences de concentration entre les différentes parties de l'électrolyte.
- Le transport par convection, causé par les mouvements macroscopiques de fluide.

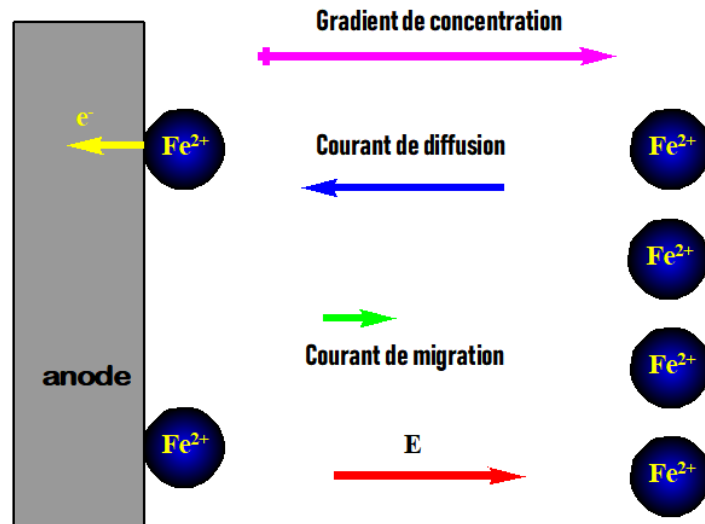
Les transports par diffusion et par convection concernent aussi bien les ions que les espèces non chargées.

- **La diffusion** d'une espèce est un phénomène se déroulant à l'échelle moléculaire. Elle provient de l'agitation thermique des molécules, qui a tendance à uniformiser la concentration. La diffusion se fait toujours des régions de plus forte concentration vers celles de plus faible concentration. Elle intervient principalement au voisinage des électrodes, dans une couche de diffusion dont l'épaisseur est notée δ de quelques micromètres.
- **La convection** peut être naturelle ou forcée. Dans les expériences de laboratoire, on établit une convection forcée en agitant la solution, avec un agitateur motorisé. La convection intervient principalement en dehors de la couche de diffusion. Dans les piles et accumulateurs commerciaux, il n'y a pas de convection.
- **La migration** intervient partout dans l'électrolyte.

La figure suivante montre les différents types de transport et les zones où ils interviennent :



Il arrive qu'une réaction électrochimique nécessite un ion qui tend à s'éloigner de l'électrode par son sens de migration. Par exemple, considérons l'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} sur une anode. Comme le champ électrique est dirigé de l'électrode vers l'électrolyte, il tend à éloigner l'ion de la surface de l'électrode. Dans ce cas, seule la diffusion et la convection permettent à l'ion de parvenir à la surface, et doivent contrer l'effet de la migration. À proximité immédiate de la surface, seule la diffusion intervient.



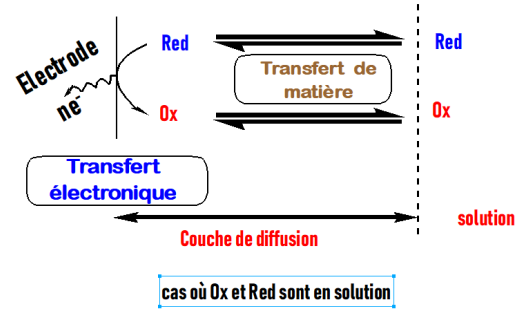
Néanmoins, la convection a une grande importance car elle modifie l'épaisseur de la couche de diffusion. Au voisinage de la surface, le courant de migration et le courant de diffusion sont en sens inverse : il faut que le courant de diffusion soit prépondérant. En pratique, cela nécessite une forte agitation de manière à réduire l'épaisseur de la couche de diffusion.



Phénomènes régissant une transformation électrochimique

Une courbe courant-potentiels permet d'étudier, pour un système constitué d'une électrode de travail et d'un électrolyte donné, la cinétique globale du système. Celle-ci résulte à la fois de la cinétique de la réaction électrochimique (appelée aussi **cinétique du transfert de charge**) et de **la cinétique du transport de matière** dans l'électrolyte.

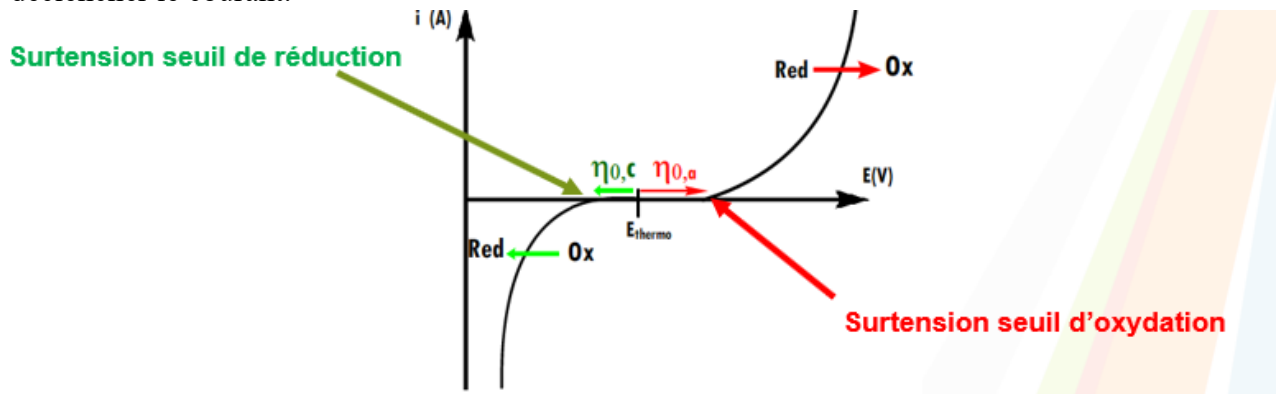
Ainsi, la vitesse globale du processus sera limitée par le phénomène **le plus lent**. Autrement dit, le courant mesuré dans le circuit sera une "visualisation" de la cinétique du processus le plus lent.



Rôles de la cinétique des transports de masse et de transfert de charge

a) Cas où le processus est limité par le transfert électronique (de charge)

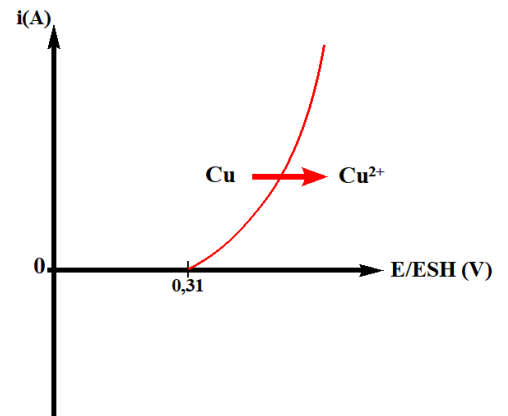
- Dans un **système lent**, la cinétique des réactions électrochimiques est **prépondérante** par rapport à la cinétique du transfert de matière, du moins au voisinage de l'équilibre.
Le transfert d'électrons entre les espèces électroactives et l'électrode, limite la vitesse.
Lorsque la réaction est très lente, on observe qu'un **seuil de surtension** est nécessaire pour déclencher le courant.



- Dans un **système rapide** avec l'oxydant ou le réducteur du couple correspond à **l'électrode elle-même** la vitesse d'oxydation ou de réduction à l'électrode est contrôlé uniquement par le transfert électronique.

Exemple, l'oxydation de Cu en Cu^{2+} sur électrode de cuivre

Le cuivre métallique n'est concerné par aucun phénomène de transport de masse, puisque le cuivre est toujours présent à l'interface.



b) Cas où le processus est limité par le transfert de masse

Lorsque la cinétique de transport de masse intervient, les courbes courant-potentiel montrent un courant limite pour le processus redox, qui met en jeu ce transport de masse.

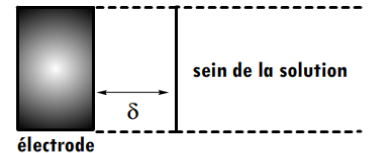
Le courant limite est représenté sur une courbe courant-potentiel sous la forme d'un **plateau horizontal (palier)**. On l'appelle souvent aussi un **courant limite de diffusion**. Elle dépend des paramètres de transport de masse (migration, diffusion et convection) et est, à quelques exceptions près, proportionnelle à la concentration des **espèces consommées**, car leur transport de masse limite la vitesse de réaction et donc le débit du courant.

Dans le cas d'une réduction le courant limite de diffusion s'écrit :

$$(i_{D,Red})_{\max} = -\frac{n \times F \times S_{\text{électrode}}}{\delta_{Ox}} \times D_{Ox} \times [Ox]_{x=\infty}$$

δ_{Ox} : couche de Nernst de l'oxydant

D_{Ox} : coefficient de diffusion de l'oxydant

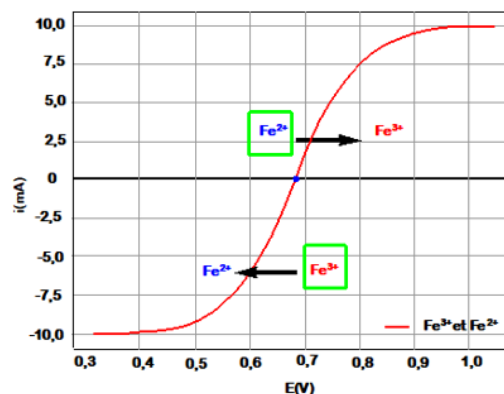


La hauteur **du palier** dépend expérimentalement :

1. du nombre d'électrons échangés ;
2. de la concentration de l'espèce consommée ;
3. du coefficient de diffusion de l'espèce consommée ;
4. de l'épaisseur de la couche de Nernst de l'espèce consommée ;

Exemple : couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

Dans ce cas : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$



$$(i_{D,c})_{\max} = -\frac{n \times F \times D_{Fe^{3+}}}{\delta_{Fe^{3+}}} \times [Fe^{3+}] \times S_{\text{électrode}}$$

δ_{Ox} : couche de Nernst de l'oxydant

D_{Ox} : coefficient de diffusion de l'oxydant

$$(i_{D,a})_{\max} = \frac{n \times F \times D_{Fe^{2+}}}{\delta_{Fe^{2+}}} \times [Fe^{2+}] \times S_{\text{électrode}}$$

δ_{Red} : couche de Nernst du réducteur.

D_{Red} : coefficient de diffusion du réducteur

Exemple :

L'interface entre une électrode en cuivre et un électrolyte aqueux contenant des ions Cu^{2+} . En présence des deux entités du couple Cu^{2+}/Cu , les deux branches de la courbe courant-potentiel sont alors observées.

Les ions Cu^{2+} doivent être transportés à la cathode pour être réduits. Comme le montre la figure ci-dessous, on observe un **plateau horizontal (palier)** indiquant la présence d'un courant limite de diffusion avec une valeur proportionnelle à la concentration de Cu^{2+} dans la solution.

En revanche, la forme de la courbe courant-potentiel est différente dans la branche d'oxydation car le cuivre métallique n'est concerné par aucun phénomène de transport de masse, puisque le cuivre est toujours présent à l'interface.

La zone où le courant subit de grandes variations est proche du **potentiel en circuit ouvert** $E_{(i=0)}$, qui est, dans ce cas, égal au potentiel d'équilibre du système. Ce dernier, qui peut être calculé à l'aide de la loi NERNST, est légèrement décalé du potentiel standard.

Pour donner un ordre de grandeur pour une concentration en ions Cu^{2+} égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, on obtient ce qui suit :

$$E_{i=0}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$E_{i=0}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(10^{-3}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,09\text{V}$$

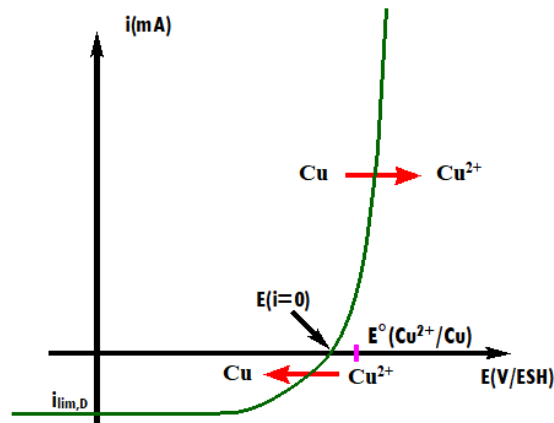


Figure - Courbe courant-potentiel d'une électrode en cuivre dans une solution aqueuse acide contenant des ions Cu^{2+} .

Un cas particulier concerne les courants limites où certaines **espèces électroactives** se trouvent en très grande quantité par rapport aux autres espèces électroactives étudiées (par exemple, le solvant). Comme les courants limites sont proportionnels aux concentrations correspondantes en solution, le plateau résultant de la limitation du transport de masse pour ces couples est beaucoup plus grand (en valeur absolue) que celui des autres couples redox du système. Ces grands courants limites sont à peine visibles et le courant augmente très fortement (en valeur absolue) à l'échelle des courbes courant-potentiel.

Activité du cours -Ex1.

Additivité des courants faradiques

Rappelons que les courants faradiques sont additifs : si plusieurs espèces électroactives réagissent à une interface donnée, la densité globale du courant est la somme des densités de courant correspondantes.

Dans des cas simples, la courbe courant-potentiel globale à une interface est donc obtenue en additionnant les courbes courant-potentiel individuelles de chaque espèce électroactive.

Il faut souligner que la courbe résultant de cette somme est la seule courbe accessible par expérimentation.

Pour un système donné, on peut prédire la forme de la courbe courant-potentiel d'une interface en effectuant les étapes suivantes :

- Dresser la liste des **espèces électroactives** effectivement présentes dans le système à l'interface en question, en veillant à ne pas oublier le solvant ou le matériau de l'électrode lorsqu'ils ne sont pas inertes. Les espèces qui ne sont présentes qu'à l'état de traces dans le milieu ne seront pas prises en compte dans ce raisonnement qualitatif, sauf dans des cas particuliers.
- Énumérer tous les couples d'oxydoréduction possibles pour chaque espèce identifiée. En particulier, il faut se rappeler que pour la solution aqueuse, l'eau est impliquée dans deux couples redox : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-$ et $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$;
- Représenter les courbes courant-potentiel de chaque système électroactif
- Enfin, pour chaque valeur potentielle, additionner les courants de toutes les courbes précédemment tracées. La courbe résultante est la seule accessible dans une expérience.

Exemple 1:

Considérons l'interface entre une électrode de platine inerte et un électrolyte **aqueux désaéré** (c'est-à-dire sans oxygène dissous restant) contenant des ions H^+ ($pH = 2$) et des ions Ni^{2+} .

La forme de la courbe courant-potentiel globale est illustrée à la figure ci-dessous par une ligne verte.

Si l'on ne s'intéresse qu'à la branche cathodique de la courbe, les espèces électroactives pertinentes sont **les protons** et **les ions Ni^{2+}** . Les lignes bleue et rose représentent respectivement les courbes courant-potentiel qui seraient observées si une seule espèce réductible était présente.

Chaque branche est située dans la zone qui correspond à son potentiel standard apparent :

$$E^{\ominus}(Ni^{2+}/Ni) = -0,23 \text{ V / ESH} \text{ et } E_{app}^{\ominus}(H^+/H_2) = -0,06 \times pH = -0,06 \times 2 = -0,12 \text{ V / ESH}$$

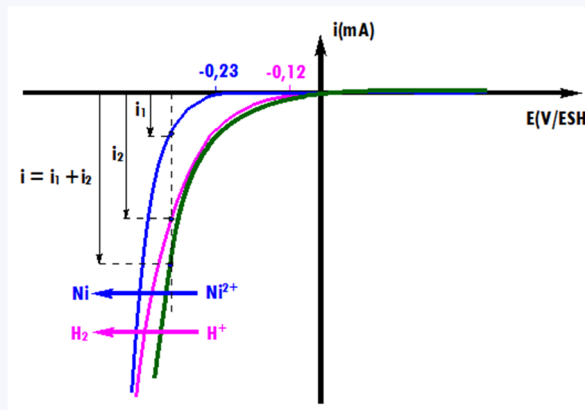


Figure - Courbe courant-potentiel d'une électrode en platine dans une solution acide contenant des ions Ni^{2+} .

La courbe courant-potentiel globale (représentée par une ligne verte) est la somme des deux courbes rose et bleue.

Le courant requis pour la réduction des ions Ni^{2+} , représente environ 25% du courant total, $I = I_1 + I_2$. Alors que celui de la production d'hydrogène par réduction est égal à environ 75%.

Activité du cours -Ex2.



Couples d'oxydoréduction d'eau

Les couples d'oxydoréduction à l'eau jouent un rôle particulièrement important dans tous les systèmes électrochimiques impliquant un électrolyte aqueux.

Exemple 2:

Considérons par exemple l'interface entre un électrolyte aqueux très acide ($\text{pH} = 1$), **ne contenant ni dioxygène ni dihydrogène dissous, (milieu désaéré)** et une électrode en platine qui est inerte dans cet électrolyte.

Les seules **espèces électroactives** présentes dans l'électrolyte sont **les protons et l'eau**. Les couples redox correspondants sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 . La forme de la courbe courant-potentiel (représentée à la figure ci-dessous par une ligne pointillée) est la somme des contributions de chaque couple (courbe grise et courbe bleue).

Les valeurs des potentiels en circuit ouvert sont :

$$E_{(i=0)}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \times \text{pH} = -0,06 \times 1 = -0,06 \text{ V / ESH}$$

$$E_{(i=0)}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \times \text{pH} = 1,23 - 0,06 \times 1 = 1,17 \text{ V / ESH}$$

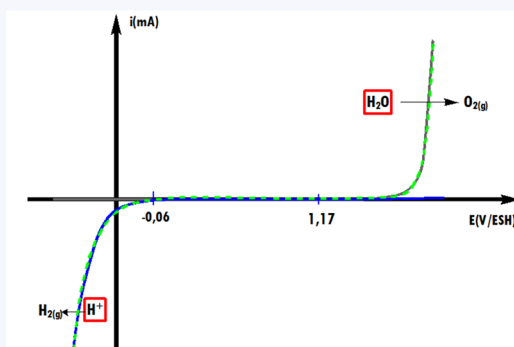


Figure - Courbe courant-potentiel d'une électrode en platine dans une solution aqueuse acide

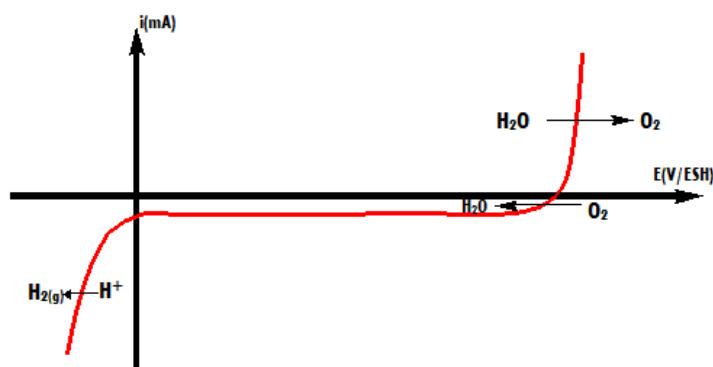
Comme il y a de grandes quantités d'eau et de protons, on ne peut **voir aucun plateau de courant limite**, ce qui s'expliquerait par un taux d'approvisionnement limité en eau ou en protons à l'interface. Cette courbe courant-potentiel indique la position de la **fenêtre électrochimique « murs de solvant »** dans ce système.

Considérons maintenant l'interface entre un électrolyte aqueux très acide ($\text{pH} = 1$), **contenant dioxygène dissous mais pas de dihydrogène (milieu aéré)**, et une électrode en platine qui est inerte dans cet électrolyte.

Les **espèces électroactives** présentes dans l'électrolyte sont **les protons, le dioxygène dissous et l'eau**.

Dans ce cas on va observer une limitation de la production de dioxygène courant de diffusion de réduction.

Il s'agit de la réduction des émissions de l'oxygène dans le cas où l'électrolyte n'a pas été correctement dégazé.



Fenêtre électrochimique ou murs de solvant

Dans tout système électrochimique, les courants créés par les réactions redox du solvant ou de l'électrolyte support se mélange avec les autres phénomènes, comme illustré dans l'exemple ci-dessous.

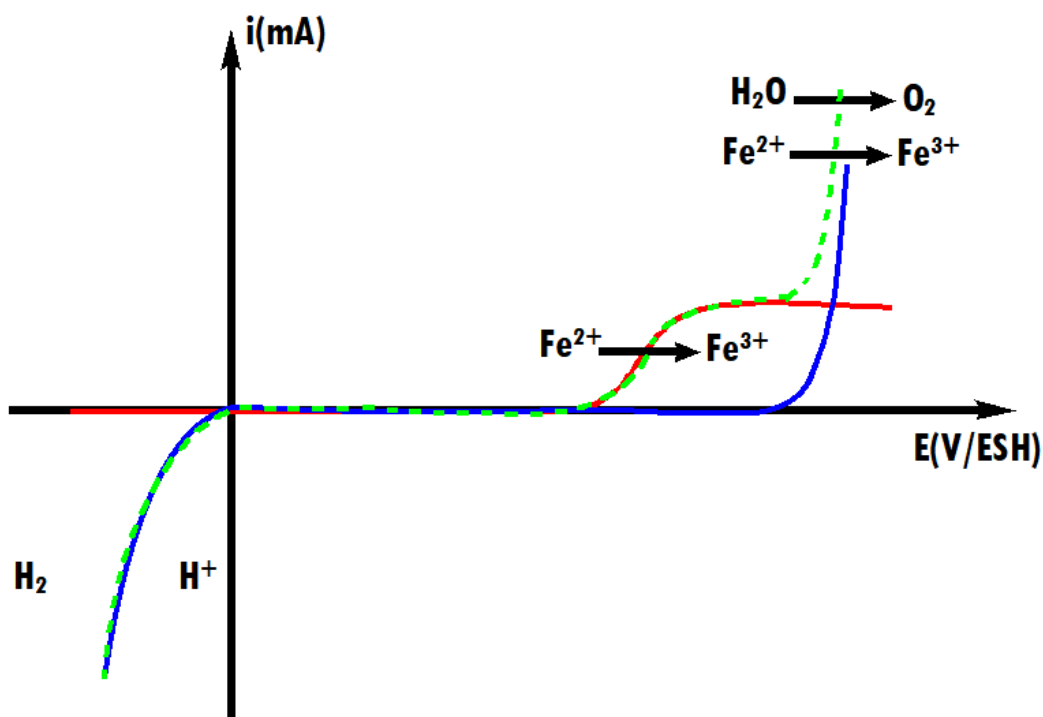


Figure - Courbe courant-potentiel d'une électrode en platine dans une solution aqueuse acide contenant des ions Fe^{2+} .

Cette figure montre la forme de la courbe courant-potentiel d'une électrode en platine dans une solution acide ($\text{pH} = 1$) contenant des ions Fe^{2+} avec une concentration de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La courbe courant-potentiel (indiquée par une ligne verte pointillée) est la somme des courbes rouge et bleue correspondant aux ions Fe^{2+} et aux couples eau.

En pratique, lors de l'étude d'un système, il est recommandé d'examiner d'abord les caractéristiques sans encore introduire l'espèce électroactive étudiée. On obtient ainsi la courbe courant-potentiel du solvant, éventuellement en présence d'un électrolyte support. Il s'agit de tracer une courbe courant-potentiel de fond pour les mesures à venir, qui affiche généralement une **fenêtre de potentiel** avec de très faibles courants.

Cette fenêtre fait référence à la fenêtre **de stabilité cinétique** du système et peut être plus large que la fenêtre de **stabilité thermodynamique** si les réactions de décomposition du solvant (ou éventuellement celles de l'électrolyte support) sont lentes. Elle offre la fenêtre potentielle qui ouvre la voie à la réalisation de diverses études expérimentales. En fait, dans le milieu en question, **on ne peut étudier aucune espèce électroactive dont la courbe courant-potentiel se situe au-delà de cette plage.**

Dans ce cas, il suffirait alors de mesurer le courant total, dont la majeure partie provient du solvant, ce qui, en soi, **masquerait complètement** la contribution du composé ajouté (voir l'exemple 1).

Exemple 3:

La présence des murs du solvant ne permet pas d'accéder à la branche anodique pour le couple du chlore et à la branche cathodique pour le couple du sodium.

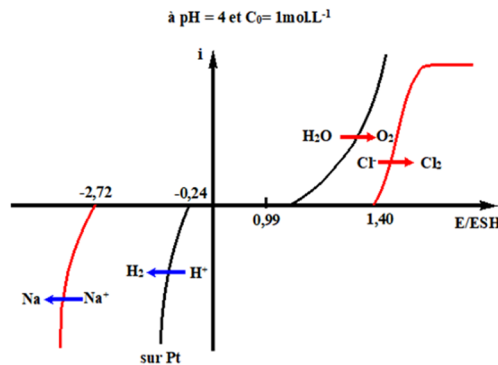
$$E_{Cl_2/Cl^-}^{\ominus} = 1,40 \text{ V / ESH}$$

$$E_{Na^+/Na}^{\ominus} = -2,71 \text{ V / ESH}$$

$$E_{i=0}(H^+ / H_2) = E_{H^+/H_2}^{\ominus} - 0,06 \times 4 = -0,06 \times 4 = -0,24 \text{ V / ESH}$$

$$E_{i=0}(O_2 / H_2O) = 1,23 - 0,06 \times 4 = 0,99 \text{ V / ESH}$$

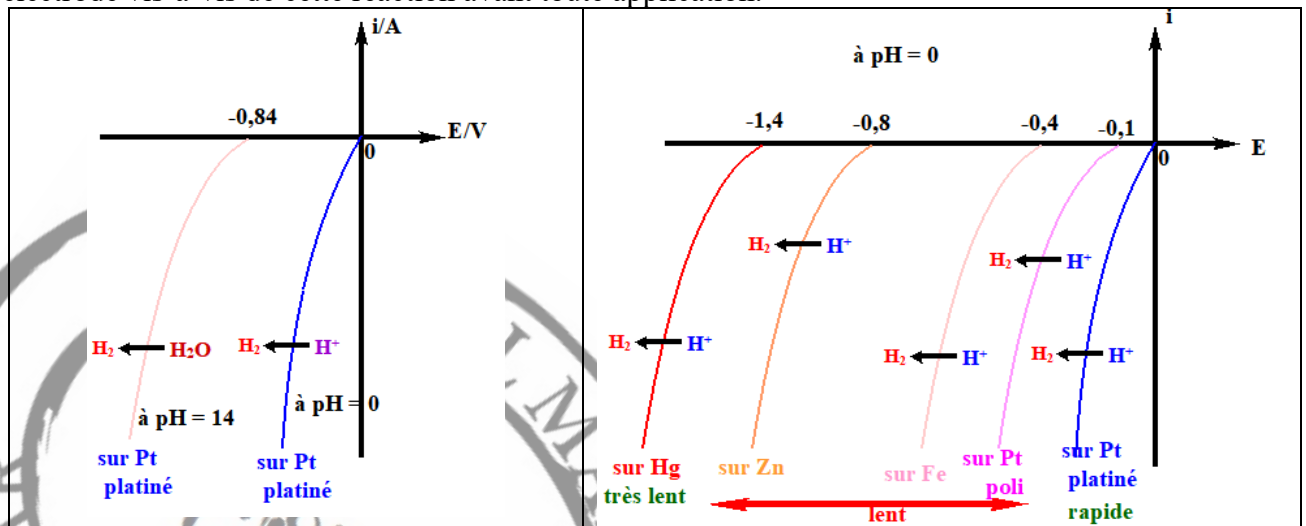
Les ions sodium ne seront jamais réduits en sodium métallique dans l'eau, la réaction inverse étant spontanée.



Les ions chlorure ne s'oxyderont jamais en dichlore dans l'eau, c'est la réaction inverse qui se produit spontanément.

La fenêtre électrochimique d'un système dépend fortement de la composition de l'électrolyte et de la nature de l'électrode.

- **La réduction de l'eau** dépend fortement de la nature du métal utilisé comme électrode. Il n'y a pas de loi générale. Il convient donc de déterminer expérimentalement le comportement d'une électrode vis-à-vis de cette réaction avant toute application.



- **L'oxydation de l'eau** est régulièrement lente. La surtension anodique à courant nul observée $\eta_{0,a}$ est de l'ordre de 0,6 V.

La surtension anodique élargit fortement le domaine du solvant, du côté des potentiels élevés.

Exemple 4:

La branche anodique du couple du chlore est donc devenue accessible dans l'eau sur une anode en titane.

La surtension de l'oxydation de l'eau sur l'électrode de Titane:

$$\eta_{0,a}(O_2 / H_2O) = 1,40 \text{ V / ESH}$$

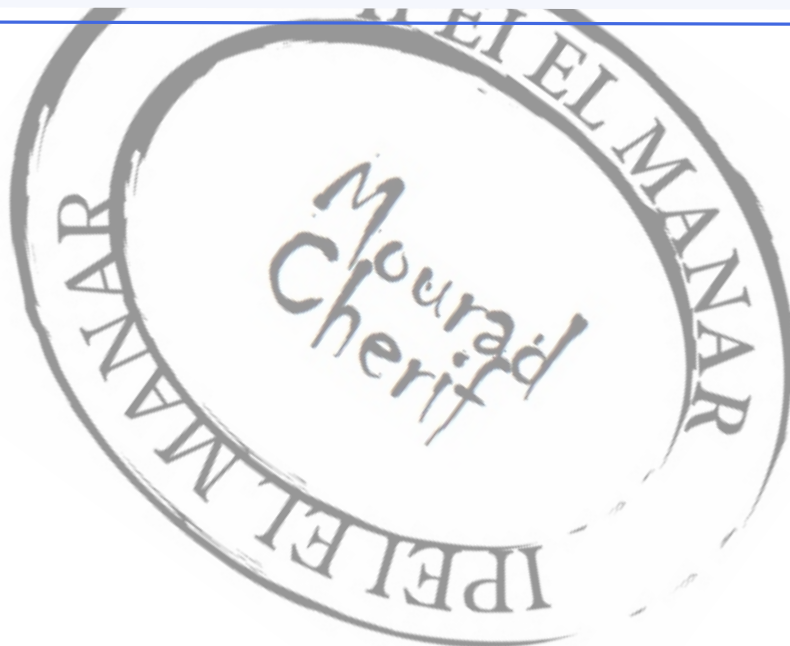
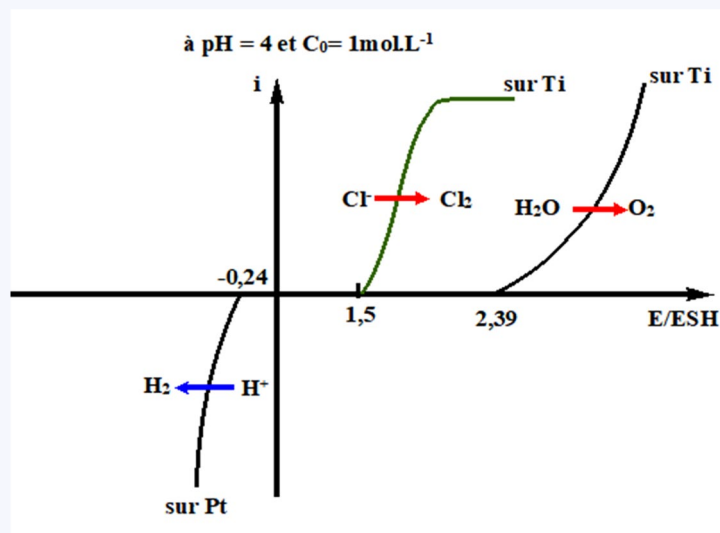
La surtension de l'oxydation de Cl^- sur l'électrode de Titane:

$$\eta_{0,a}(Cl_2 / Cl^-) = 0,10 \text{ V / ESH}$$

À courant nul :

$$E_{i=0}(Cl_2 / Cl^-) = E_{Cl_2/Cl^-}^\ominus + \eta_{a,Cl_2/Cl^-} = 1,40 + 0,1 = 1,50 \text{ V / ESH}$$

$$E_{i=0}(O_2 / H_2O) = E_{O_2/H_2O}^\ominus - 0,06 \times pH + \eta_{a,O_2/H_2O} = 0,99 + 1,40 = 2,39 \text{ V / ESH}$$

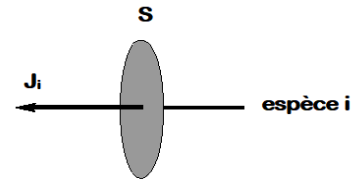


Annexe : Loi de Fick

Le flux d'une espèce « i » (quantité de matière de l'espèce 'i' qui traverse une certaine surface S en un temps donné) est fonction de différence de concentration qui existe dans le milieu, ainsi que d'un coefficient de diffusion « D_i » caractéristique de l'espèce qui diffuse (une espèce qui diffuse « rapidement » aura un coefficient de diffusion élevé et inversement).

Mathématiquement, la première loi de Fick décompose le flux J_i d'une espèce en trois termes :

$$\vec{J}_i = -D_i \times \left(\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \times \vec{u}_x + \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \times \vec{u}_y + \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \times \vec{u}_z \right)$$



La forme condensée de cette expression fait appel à l'opérateur « gradient »

$$\vec{J}_i = -D_i \times \vec{\text{grad}}(C_i)$$

J_i : flux de l'espèce « i » ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce « i », grandeur positive ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C_i : concentration de l'espèce « i » mol.m^{-3} .

Si on raisonne sur un système à une dimension, la loi de Fick se simplifie :

$$\vec{J}_i = -D_i \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \times \vec{u}_x$$

L'une des conséquences du phénomène de diffusion est la suivante :

Lorsque des espèces chimiques seront consommées (ou produites) à l'électrode, un gradient de concentration va s'établir (système hors équilibre) imposant la diffusion des espèces afin de rétablir l'équilibre du système.

