

Intitulé du Master : Chimie des Matériaux

Semestre : 3

Intitulé de l'UE : UEF2

Intitulé de la matière : Electrochimie et ses applications

Crédits : 4

Coefficients : 2

Objectifs de l'enseignement :

- Comprendre les transformations réciproques de l'énergie chimique et l'énergie électrique

Contenu de la matière :

Thermodynamique électrochimique

Cinétique des réactions électrochimiques

Transfert de matière

Courbes intensité-potentiel en régime stationnaire

Modèle de Butler-Volmer

Corrosion

Relation de Tafel

Appareillage potentiostat et montage a trois électrodes

Voltamétrie cyclique

Protection contre la corrosion

Revêtements anticorrosion obtenus par polymérisation électrochimique

Mode d'évaluation : Continu : 40 · - Examen: 60 ·

Références:

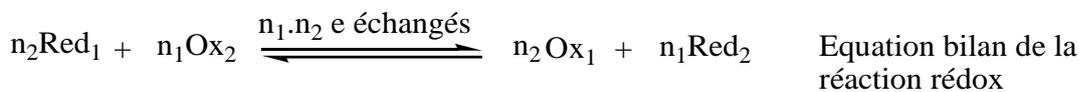
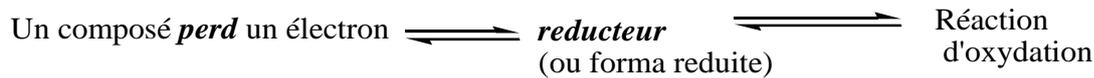
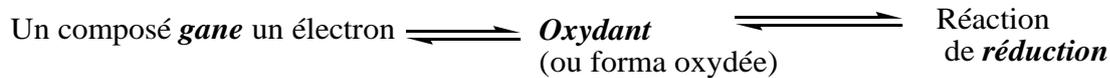
- *F. Rouessac, A. Rouessac - Analyse chimique, (5e ed. - Dunod, 2000).*

- *R.M. Silverstein, G. Clayton Basler, T.C. Morill - identification spectrométrique de composés organiques (De Boeck Université, 1998)*

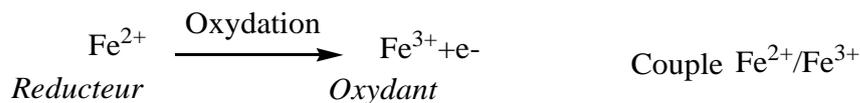
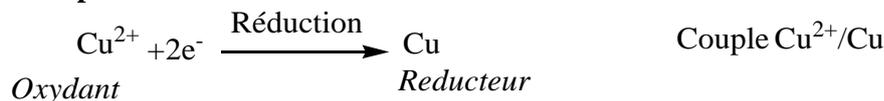
- *Electrochimie, des concepts aux applications- Cours et exercices corrigés, Fabien Miomandre, Collection : Sciences Sup, Dunod (2014)*

Introduction

Le terme électrochimie vient du terme électricité et chimie il s'agit alors d'une science qui traite les interactions entre l'énergie électrique et la matière. Soit que cette énergie électrique permette de transformer la matière dans les réactions par exemple d'électrosynthèse des réactions de transformation de la matière spontanée. D'autre domaine de l'électrochimie sont également possible comme les capteurs, l'électroanalyse et la corrosion.



Exemple:



Règles de calcul des degrés d'oxydation (DO)

Le DO d'un élément à l'état de corps simple est égal à zéro

Le DO d'un ion monoatomique est égal à sa charge

La somme des DO des atomes d'une molécule est égale à zéro

La somme des DO des atomes d'un ion complexe est égale à la charge de l'ion complexe

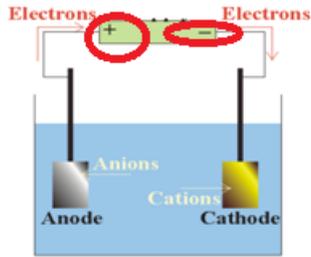
Le DO de l'hydrogène est pratiquement toujours égal à +I sauf si la règle n°1 prend le dessus (H₂ ou DO=0) ou si la règle n°2 prend le dessus (NaH avec l'ion H⁻ ou DO= -I)

Le DO de l'oxygène est pratiquement toujours égal à -II ; sauf si la règle n°1 prend le dessus (O₂ ou DO =0), ou dans le cas de H₂O₂ ou la règle n°5 est prise en considération, DO= +I pour l'hydrogène, ce qui impose DO= -I pour l'oxygène par la règle n°3

Cellule à deux compartiments

Dans cette cellule l'isolation chimique des compartiments anodique et cathodique est assurée par le pont salin (agar 3% + solution de KCl(aq) saturée) qui assure la conductivité.

Compartiment anodique	Compartiment cathodique
L'électrode est l'anode	L'électrode est la cathode
La demi-réaction est l'oxydation	La demi-réaction est la Réduction



Exemple

Figure.2 : Cellule électrolytique a un sel compartiment

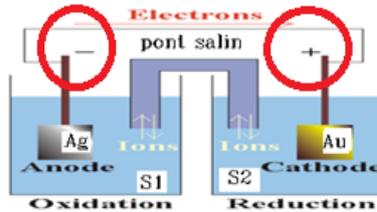


Figure I. 3 : cellule galvanique

Tableau récapitulatif

	Cellule électrolytique (Electrolyseur)	Cellule galvanique(pile)
Pôle +	Anode (OxydAtion)	Cathode (RéduCtion)
Pôle -	Cathode (RéduCtion)	Anode (OxydAtion)
	Récepteur	Générateur

- 1-Le pôle (+) à un potentiel supérieur au pôle (-)
- 2-Le courant sort par le pôle (+) du générateur

Chapitre I/ :Thermodynamique électrochimique

.Processus faradique.....

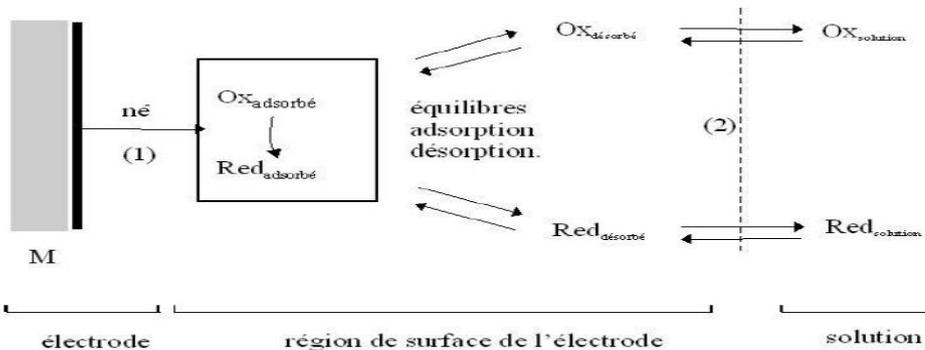
Processus non faradiques.....

1.3 L'équilibre électrochimique de l'interface métal solution M/S

1.4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique :Loi de Nerst.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une description plus quantitative des phénomènes qui se produisent à l'interface entre une électrode et un électrolyte.

I.1.Processus faradiques



Le transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution provoque une oxydation ou une réduction qui obéit à la loi de Faraday (proportionnalité entre la quantité de matière réduite ou oxydée ΔN_i et la quantité d'électricité traversant l'interface Q). Le courant qui y correspond est le courant faradique, ce courant est le seul courant utile.

$$\Delta N_i = \frac{Q}{n F} \quad (\text{I.1})$$

ΔN_i , la variation du nombre de mole d'espèces réduite ou oxydée
 n , le Coefficient stœchiométrique de l'électron qui était changé dans les demi-réactions mise en jeu.

F , la constante de Faraday

Q , la quantité d'électricité traversant l'interface

La charge est reliée à l'intégrale du courant I dans le temps t

$$Q = \int_0^t I(t). dt \quad (\text{I.2})$$

I.2.Processus non-faradiques

Dans certaines conditions, à une interface **métal-solution** donné, il peut exister un domaine de potentiel où **aucune réaction de transfert de charges n'a lieu** parce que de telles réactions sont **thermodynamiquement impossibles ou cinétiquement défavorisées**. Cependant, d'autres processus tels que **l'adsorption ou désorption** peuvent se produire. Ces processus sont appelés **non-faradiques** bien **qu'aucune charge ne traverse l'interface**.

Dans ces conditions des **courants extérieurs capacitifs** peuvent circuler (au moins transitoirement) lorsque le potentiel, l'aire de l'électrode et la composition de la solution sont modifiés. L'interface électrode-solution se comporte comme **un condensateur de capacité Cd**.

En pratique, lorsqu'a lieu une réaction électrochimique (transfert d'électrons), on enregistre à la fois des processus faradiques et non faradiques et on mesure un courant global

$$i_{\text{globale}} = i_F + i_C \quad (\text{I.3})$$

I.2.1.Modélisation de la double couche

Modèle de Helmholtz

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charge du coté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal, à une distance L_H de l'interface (Figure III.1). L'interface se comporte comme un condensateur plan de capacité C_H qui peut être calculé selon la relation suivante :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\phi} = \frac{\epsilon_{H2O}\epsilon_0}{L_H} \quad (\text{I.3})$$

ϵ_{H2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité ($F.m^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche ($C.m^{-2}$), $\Delta\phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\phi = \phi_m - \phi_s$) et L_H son épaisseur (m)

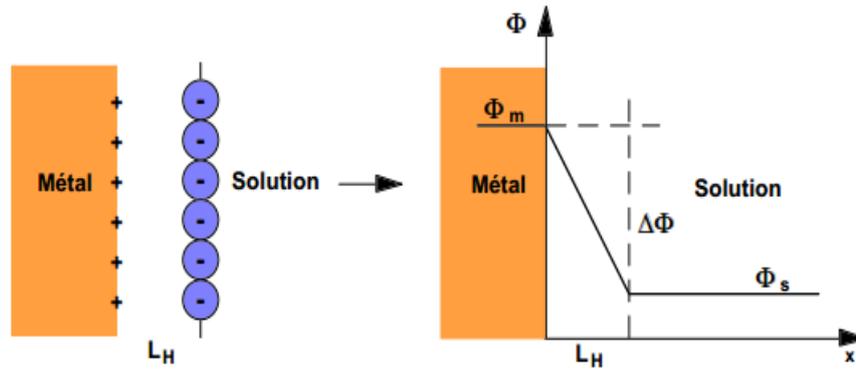


Figure I.1 : Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Helmholtz

D'après la relation (III.3), on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\epsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, $\epsilon_{H_2O} \approx 78$ à 25° C et en admettant que $L_H \approx 1 \text{ nm}$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 \text{ F.m}^{-2}$ soit $70 \mu\text{F.cm}^{-2}$

Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte.

Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions.

En effet, contrairement à la Figure I.1 ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan.

Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy- Chapman (Figure I.2) La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

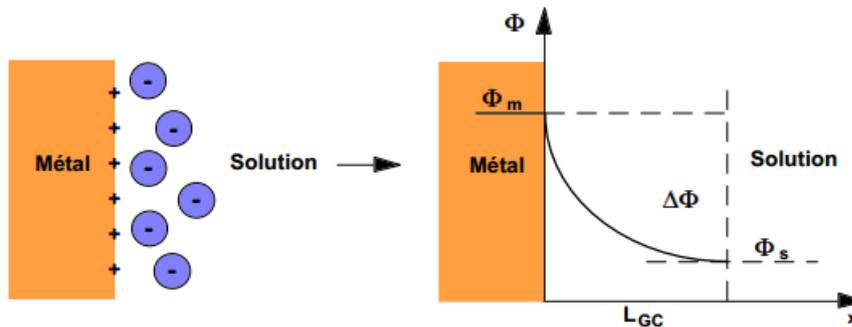


Figure I.2 : Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Gouy-Chapman

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O}}{L_{GC}} \right) \cosh\left(\frac{zF\Delta\phi}{2RT}\right) \quad (\text{I.4})$$

Avec :

$$L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 c} \right)^{1/2} \quad (\text{I.5})$$

Où z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\phi(x) = \phi_m \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right) \quad \text{II.6}$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel Φ_m correspondant à la valeur $x = 0$, on parle alors de "potentiel zeta" Φ_ζ .

Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique

Modèle de Stern

Ce modèle, schématisé à la figure III.3 est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

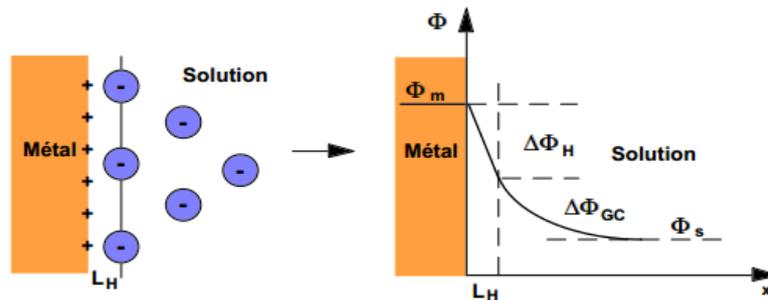


Figure I.3 : Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Stern.

La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, $\Delta\Phi_H$, dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, $\Delta\Phi_{GC}$, rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad \text{(I.7)}$$

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{(I.8)}$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

Équilibre électrochimique de l'interface métal solution M/S

La réaction électrochimique à l'interface électrode électrolyte, symbolisée par :



L'expression générale suivante du potentiel d'électrode relatif, à l'équilibre électrochimique, en fonction des activités de Ox et Red (équation de Nernst).

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^{\nu_{Ox}}}{a_{Red}^{\nu_{Red}}} \quad \text{(I.9)}$$

L'activité a_{Ox} ou a_{Red} est égale à la concentration C_{Ox} ou C_{Red} dans le cas des solutions, égale à la pression partielle p_{Ox} ou p_{Red} dans le cas d'un gaz parfait

Evolution de la réaction électrochimique par rapport à l'équilibre

La loi de Nerst n'est autre que l'expression de la loi Guldberg et Waagedans le cas des équilibres électrochimiques. L'équation de Nerst constitue l'adaptation aux équilibres électrochimiques de la relation fondamentale des équilibres chimiques en phase homogène

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} \quad (I.10)$$

Dans le cas d'équilibre chimique, l'évolution du système peut être prévue par la comparaison du quotient de la réaction Q à l'instant considéré et de la constante d'équilibre K_{eq} . On distingue trois situations.

$Q = K_{eq}$: le système est à l'équilibre chimique ;

$Q < K_{eq}$: le système évolue spontanément dans le sens « direct » de la réaction (en faveur des produits) jusqu'à un nouvel état d'équilibre ;

$Q > K_{eq}$: le système évolue spontanément dans le sens « inverse » de la réaction (en faveur des réactifs) jusqu'à un nouvel état d'équilibre .

Il en est de même pour la réaction électrochimique ; lorsque le rapport $\frac{a_{Ox}^{v_{Ox}}}{a_{Red}^{v_{Red}}}$ est supérieur à sa valeur d'équilibre, le système évolue dans le sens direct de la réaction électrochimique. (le rapport $\frac{a_{Ox}^{v_{Ox}}}{a_{Red}^{v_{Red}}}$ est l'analogue de $1/Q$ compte tenu de l'écriture de la réaction électrochimique); Il ya majoritairement réduction de Ox. Au contraire, lorsque ce même rapport est inférieur à sa valeur à l'équilibre, le système «évolue spontanément dans le sens inverse de la réaction électrochimique : il ya majoritairement oxydation de Red.

Expression numérique de la loi de Nerst

Nous avons déjà indiqué que le potentiel d'équilibre était la somme de deux terme : le potentiel standard, grandeur caractéristique du couple Ox/Red et un terme dépendant des activités de Ox et de Red de manière logarithmique. Il est donc important de connaître la valeur du facteur RT/F de façon à évaluer l'amplitude de variations du potentiel d'équilibre en fonction des variations des activités de Ox et Red.

A température ambiante (25°C), on obtient :

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.314 \times 298}{96485} = 25.7 \text{ mV}$$

On peut ainsi réécrire l'équation de Nerst sous la forme suivante :

$$E_{eq} = E(V) + \frac{0.059^\circ}{n} \log \frac{a_{Ox}^{v_{Ox}}}{a_{Red}^{v_{Red}}} \quad (I.11)$$

L'équation ci-dessus montre qu'à température ambiante, une variation du rapport $\frac{a_{Ox}^{v_{Ox}}}{a_{Red}^{v_{Red}}}$ d'un facteur 10 entraîne une variation du potentiel d'équilibre du couple OX/Red d'environ $\frac{60}{n}$ m V.