

Chapitre II

Système électrochimique

2.1. Conducteur électrique

Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

2.2. Réaction électrochimique

C'est une réaction hétérogène de transfert de charge qui se produit à l'interface de deux conducteurs dont le mode de conduction est identique ou différent.

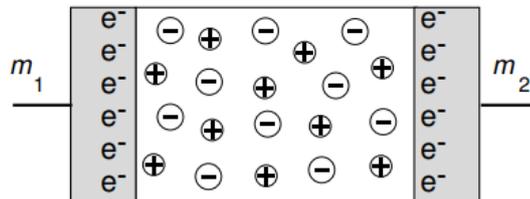
2.3. Système électrochimique

C'est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

2.4. Électrode

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique: métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface.

Le système électrochimique (9) le plus simple est un sandwich formé de deux conducteurs électroniques et d'un conducteur ionique, deux lames métalliques plongeant dans une solution aqueuse par exemple (Fig.1).



Lorsque l'on fait passer du courant électrique dans la cellule prétendante il se produit une réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte. Le transfert de charge sur l'un des interfaces est en sens inverse par rapport à l'autre.

Les espèces qui se déplacent vers M_1 sont des oxydants (O) ils acceptent à la surface M_1 des électrons et se transforment en réducteurs (R). A la surface de M_2 il y transfert de charge d'espèces du conducteur ionique au conducteur électronique, les espèces qui cèdent des électrons sont des réducteurs (R) ils se transforment en oxydants (O).

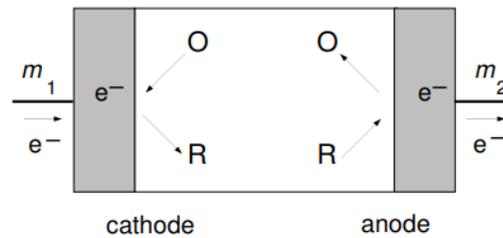


Fig.3. Passage du courant et réactions électrochimiques

La réaction de transfert des électrons s'écrit de la manière suivante :



Les espèces (O) et (R) peuvent appartenir toutes deux à l'électrolyte par exemple la réaction:



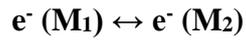
Ou l'une de deux peut appartenir au électrode par exemple la réaction de disposition de l'argent,



Où le **Faraday F**, produit du nombre d'Avogadro N_A et de la charge e de l'électron vaut [12] :

$$\mathbf{F} = \mathbf{N_A e} = \mathbf{6,022142 \times 10^{23} \times 1,602176 \times 10^{-19}} = \mathbf{96485,34 \text{ C.mol}^{-1}}$$

Lorsque l'on met, par exemple, en contact deux conducteurs électroniques purs M_1 et M_2 , les électrons sont susceptibles de passer d'un conducteur à l'autre selon :



Il n'y a pas de modification chimique des conducteurs (fig.). A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert électronique () est nulle :

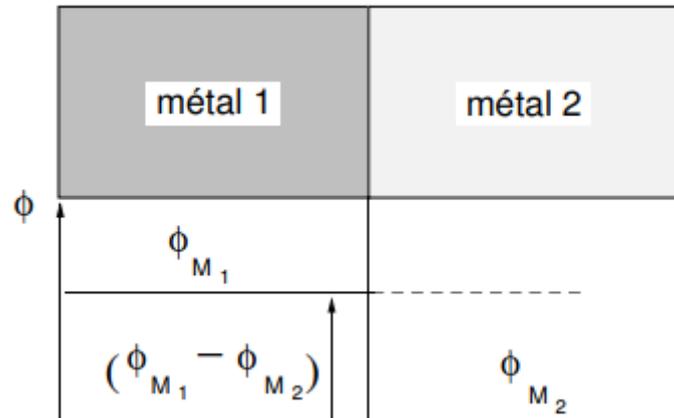


Fig. 3. ddp entre deux conducteurs électroniques.

$$\Delta_r \tilde{G} = \tilde{\mu}_{e,M_2} - \tilde{\mu}_{e,M_1} = 0$$

Les énergies potentielles électrochimiques μ_{e,M_1} et μ_{e,M_2} des électrons dans les deux conducteurs sont égales :

$$\tilde{\mu}_{e,M_1} = \tilde{\mu}_{e,M_2}$$

Et, en utilisant l'équation (), il vient :

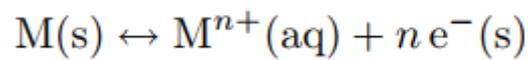
$$\begin{aligned} \mu_{e,M_1} - F\phi_{M_1} &= \mu_{e,M_2} - F\phi_{M_2} \\ \phi_{M_2} - \phi_{M_1} &= \frac{\mu_{e,M_2} - \mu_{e,M_1}}{F} \end{aligned}$$

Cette différence de potentiel est utilisée dans les thermocouples pour mesurer la température.

Remarque : l'énergie potentielle électrochimique d'une espèce non chargée est égale à son énergie potentielle chimique.

2.5. Tension absolue d'électrode

Lorsque l'on met en contact un métal M avec une solution S contenant des ions M^{n+} (Fig.2.2), les électrons libres n'existent pas dans la solution et l'enthalpie libre de la réaction électrochimique:



A pour expression :

$$\Delta_r \tilde{G} = \Delta \tilde{\mu} = n \tilde{\mu}_{e^{-}} + \tilde{\mu}_{M^{n+}} - \tilde{\mu}_M$$

$$\Delta_r \tilde{G} = n \mu_{e^{-}} - n F \phi_M + \mu_{M^{n+}} + n F \phi_S - \mu_M$$

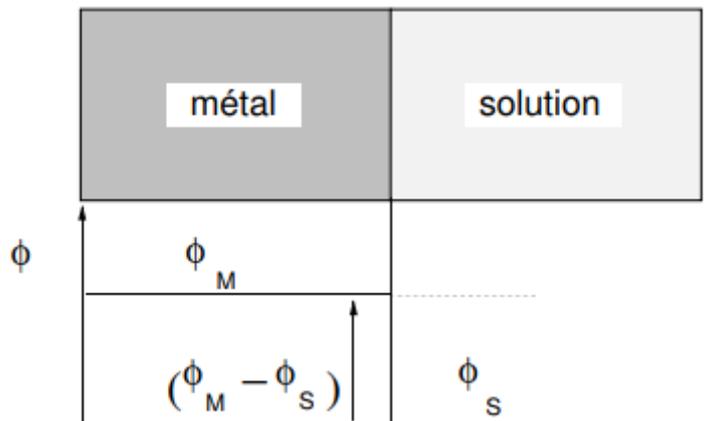


Fig.4 . ddp entre un conducteur électronique et un conducteur ionique.

A l'équilibre, $\Delta_r G = 0$, et il vient :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{M^{n+}} - \mu_M}{nF} + \frac{\mu_{e^{-}}}{F}$$

La différence de potentiel $\phi_M - \phi_S$ porte le nom de tension absolue d'électrode et n'est pas mesurable.

2.6. Tension relative d'électrode

Considérons une chaîne électrochimique formée de l'association de deux métaux M_1 et M_2 plongés dans des solutions S_1 et S_2 de leurs ions respectifs (Fig.).

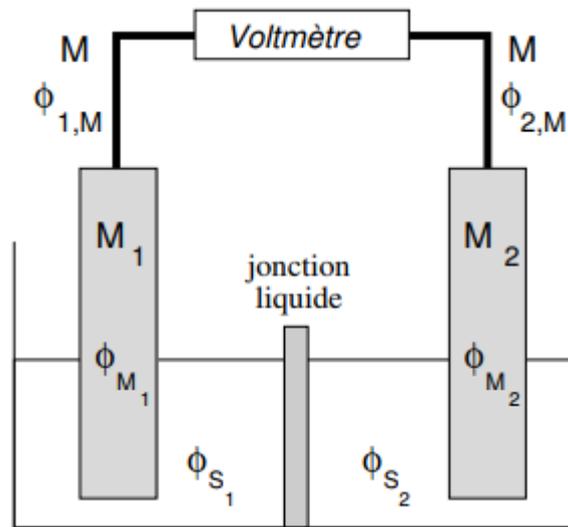


Fig.5. Chaîne électrochimique formée de l'association de deux métaux plongés dans des solutions de leurs ions respectifs en contact électrique par l'intermédiaire d'une jonction liquide.

Ces solutions sont en contact électrique par l'intermédiaire d'un dispositif (fritté de verre ou de céramique, séparateur organique poreux, laine de verre, rodage mouillé) qui met en contact électrique les solutions en évitant leur mélange (jonction liquide). La mesure de fem E aux bornes de cette chaîne s'effectue en utilisant un appareil de mesure (voltmètre) qui comprend deux phases métalliques identiques (métal M) de potentiels électriques différents $M_{1,M}$ et $M_{2,M}$. Cette fem qui a pour valeur :

$$E = \phi_{2,M} - \phi_{1,M}$$

Peut se décomposer selon :

$$E = (\phi_{2,M} - \phi_{M_2}) + (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) + (\phi_{S_2} - \phi_{S_1}) + (\phi_{S_1} - \phi_{M_1}) + (\phi_{M_1} - \phi_{1,M})$$

La relation () montre que la mesure de E est indépendante du métal M . la différence de potentiel $(\phi_{S_1} - \phi_{S_2})$ aux bornes de la jonction liquide peut être rendue négligeable expérimentalement en prenant certaines précautions. Dans ce cas, on a :

$$E = (\phi_{2,M} - \phi_{M_2}) + (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) + (\phi_{S_1} - \phi_{M_1}) + (\phi_{M_1} - \phi_{1,M})$$

Et, d'après l'équation () réécrite pour $(\phi_{2,M} - \phi_{M_2})$ et $(\phi_{M_1} - \phi_{1,M})$, il vient :

$$E = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2} - \frac{\mu_{e,M_2}}{F}) - (\phi_{M_1} - \phi_{S_1} - \frac{\mu_{e,M_1}}{F})$$

En utilisant la relation (.), cette ddp s'exprime comme la différence :

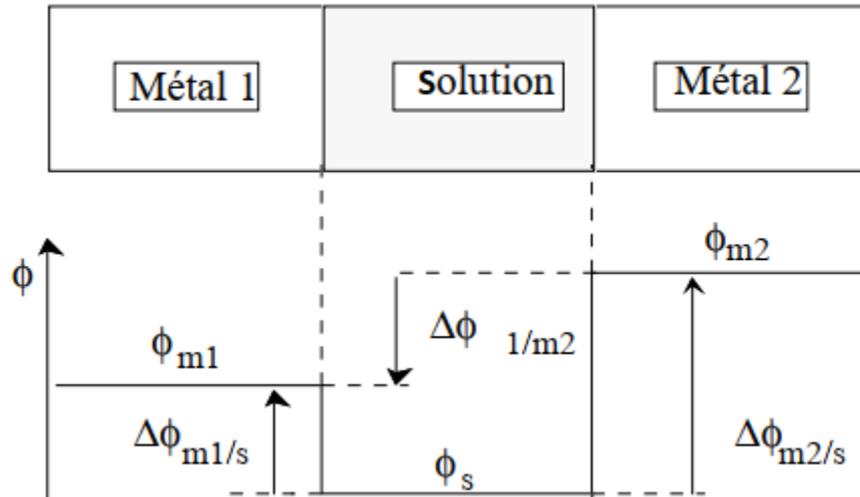
$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{\mu_{M_2^{n_2+}} - \mu_{M_2}}{n_2 F} - \frac{\mu_{M_1^{n_1+}} - \mu_{M_1}}{n_1 F}$$

où :

$$\varepsilon = \phi_M - \phi_S - \frac{\mu_{e^-}}{F} = \frac{\mu_{M^{n+}} - \mu_M}{nF}$$

On nomme **tension relative d'électrode** la ddp mesurable en utilisant un élément de référence :

$$E/(V/réf) = \varepsilon - \varepsilon_{réf}$$



On appelle tension relation (ou potentiel relatif) et plus simplement tension (ou potentiel) d'électrode E la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence (figure)