

- Par exemple, dans l'anion MnO_4^- , le nombre d'oxydation du manganèse est égal à +VII [en effet, $-1 = +\text{VII} + 4 \times (-\text{II})$].
 Dans l'anion IO_3^- , le nombre d'oxydation de l'iode n'est pas égal à -I puisqu'il y a une liaison oxygène-iode. Il est égal à +V [en effet, $-1 = +\text{V} + 3 \times (-\text{II})$].

Cependant, dans certains cas, il est nécessaire de connaître aussi la structure du composé (par exemple la structure de LEWIS) afin de déterminer les nombres d'oxydation.

- Par exemple, l'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, a pour structure : $(\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3)^{2-}$.
 Il possède donc un pont peroxy O-O et les deux atomes de soufre sont ainsi chacun au degré d'oxydation +VI [en effet, $-2 = 2 \times (+\text{VI}) + 6 \times (-\text{II}) + 2 \times (-\text{I})$].

Dans d'autres cas encore, cette méthode conduit à un nombre d'oxydation virtuel, puisqu'il ne correspond qu'à une valeur moyenne. Il permet néanmoins d'équilibrer les demi-réactions rédox. Un exemple simple est celui de l'oxyde de fer Fe_3O_4 , qui comprend des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans son réseau cristallin, mais que l'on peut formellement écrire comme un oxyde de fer avec un nombre d'oxydation du fer égal à +8/3. C'est aussi le cas de nombreux composés utilisés dans le domaine des batteries^[22] et appelés matériaux d'insertion, comme Li_xMnO_2 , H_xWO_3 , $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$... pour lesquels la notion de nombre d'oxydation donne lieu à divers débats ouverts encore aujourd'hui.

- On considérera par exemple que dans Li_xMnO_2 , le nombre d'oxydation du lithium est +I, celui de l'oxygène -II et donc par déduction celui du manganèse est (+IV -x).

1.2.3 - COMMENT ÉCRIRE UNE DEMI-RÉACTION RÉDOX

Pour un couple rédox dont les deux composés sont connus, on peut écrire le bilan d'une demi-réaction rédox en procédant de différentes façons. Deux méthodes sont décrites brièvement ci-dessous.

► Première méthode

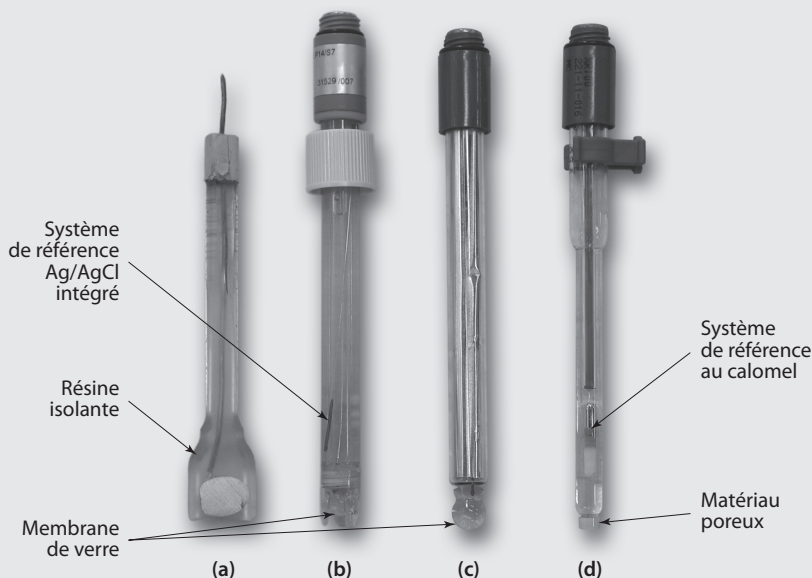
On commence par écrire les deux éléments du couple rédox en ajustant, si nécessaire, les nombres stœchiométriques pour qu'il y ait conservation de l'élément changeant de nombre d'oxydation. Ensuite, le nombre d'électrons échangés est déterminé à partir de la différence entre les nombres d'oxydation de l'élément à l'état oxydé et à l'état réduit, en tenant compte des stœchiométries. On ajoute alors éventuellement des protons (H_3O^+ ou en écriture simplifiée H^+ : c'est cette dernière forme qui sera retenue dans ce document) pour qu'il y ait conservation de la somme des charges de part et d'autre de l'équation-bilan. Enfin, on ajoute des molécules d'eau, H_2O , pour qu'il y ait conservation de l'élément oxygène (ou hydrogène). On peut alors vérifier qu'il y a également conservation de l'élément hydrogène (ou oxygène) de l'équation-bilan.

- Par exemple, pour le couple $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, on écrit la conservation de l'élément fer :



[22] voir planche « Stockage de l'énergie : les batteries Li métal polymère (LMP) ».

DES ÉLECTRODES



Au sens strict, le terme *électrode* devrait être réservé à l'interface où siège la demi-réaction d'oxydoréduction (voir section 1.3.3). Généralement, on englobe dans cette désignation l'ensemble du dispositif : le matériau conducteur électronique, son support et la connexion électrique.

Le dispositif (a) est une électrode métallique dont la connexion électrique est enrobée d'une résine isolante qui, de plus, permet de n'exposer qu'une surface bien définie au contact avec l'électrolyte.

Généralement, une électrode de référence est un dispositif plus complexe qui inclut un système électrochimique dont le potentiel est bien connu et stable à condition que ce système soit immergé dans une solution adaptée. Le contact avec l'électrolyte de la cellule est alors assuré par l'intermédiaire d'un matériau poreux. L'électrode au calomel (d) en est un exemple (voir section 1.5.1.2).

Par extension, on désigne usuellement par électrodes toutes les demi-cellules qui se terminent par une connexion électrique, y compris les électrodes spécifiques dont le système électrochimique est séparé de la solution par une membrane ionique. C'est le cas du dispositif (c) qui utilise une membrane de verre spécifique aux protons (il en existe pour d'autres ions).

On trouve également sur le marché des cellules complètes intégrant dans le même support, l'électrode de référence, généralement coaxiale, qui est en contact avec la solution par l'intermédiaire d'un matériau poreux sur la partie latérale. C'est le cas de l'électrode à pH combinée (b).

entre les deux électrodes, et non pas la tension E d'une des électrodes par rapport à une référence. On choisit ici comme électrode de travail l'électrode celle qui est positive à l'abandon : la tension à l'abandon du système est donc positive. Sur la courbe principale de la figure 2.39, le signe du courant est celui du courant traversant l'électrode de travail : positif (respectivement négatif) lorsque cette dernière présente un fonctionnement anodique (respectivement cathodique). Sur cette figure, trois médaillons représentent les courbes intensité-potentiel de chacune des deux électrodes avec un point de fonctionnement typique de chacune des trois zones. Ainsi par exemple le médaillon **b** s'inspire de la figure 2.35 en électrolyse. Les trois situations (I, U) possibles sont délimitées par deux points particuliers correspondant respectivement à l'abandon ($I = 0, U(I = 0)$) et à la situation de pile en court-circuit ($I = -|I_{cc}|, U = 0$).

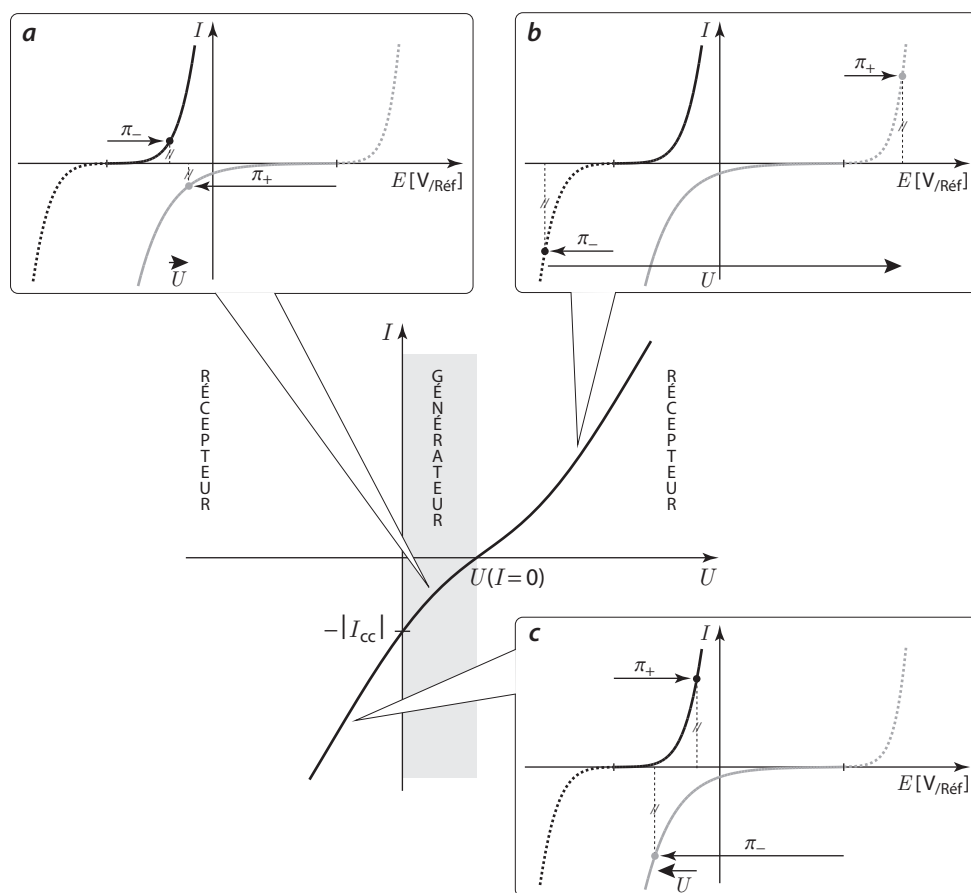


Figure 2.39 - Trois zones de points de fonctionnement (I, U) d'un système électrochimique

Parmi ces trois zones, deux correspondent aux situations classiques de pile et électrolyse. D'une part, lorsque le système fonctionne en générateur, l'électrode positive est cathode [cas **a**, $-|I_{cc}| < I < 0$ et $0 < U < U(I = 0)$]. D'autre part, lorsque le système fonctionne en électrolyse, l'électrode positive est anode [cas **b**, $I > 0$ et $U > U(I = 0)$]. La troisième zone [cas **c**, $I < -|I_{cc}|$ et $U < 0$] correspond à un cas plus rare, pour lequel il y

que l'on trouve dans la littérature, présentent souvent un minimum et, de plus, la valeur du coefficient d'activité moyen peut dépasser la valeur 1 (figure 3.2). Ainsi, pour des électrolytes concentrés, on semble s'éloigner assez rapidement des lois de variation présentées ci-dessus (qui montrent toutes une variation monotone du coefficient d'activité moyen en fonction de la molalité ou la concentration).

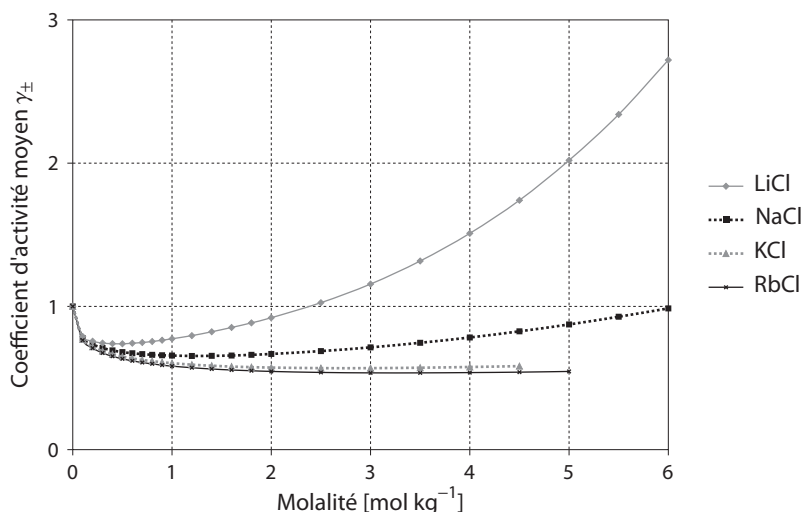


Figure 3.2 - Evolution du coefficient d'activité moyen en fonction de la molalité de quelques solutés

En réalité ces résultats expérimentaux ne sont pas en totale contradiction avec un modèle de type DEBYE-HÜCKEL (dans le cadre duquel le coefficient d'activité moyen diminue lorsque la molalité augmente), si l'on tient compte du fait que, pour des électrolytes concentrés, une description classique de type soluté/solvant n'est plus satisfaisante. En effet, pour des électrolytes concentrés, le nombre de molécules de solvant qui sont dans la sphère de solvation proche des ions ne peut plus être négligé devant le nombre total des molécules de solvant. La prise en compte de ce phénomène entraîne trois types de correction, détaillés ci-dessous.

■ Dans le cas de solutions concentrées, il faut :

- remplacer la molalité apparente (quantité d'ions sur la masse de solvant) par celle effective des ions solvatés c'est-à-dire le rapport de la quantité d'ions solvatés sur la masse des molécules de solvant libres. Cette molalité effective n'est plus une donnée expérimentale directe puisqu'il faut faire l'hypothèse d'un nombre d'hydratation, qui est *a priori* différent pour chaque soluté. Elle est plus élevée que la molalité apparente.

$$m_{\text{effective}} = \frac{m_{\text{apparente}}}{1 - \frac{18}{1000} n_{\text{hydratation}} m_{\text{apparente}}}$$

1 kg de solvant par exemple), que de connaître sa concentration. Les données thermodynamiques expérimentales sur les solutions concentrées sont donc très fréquemment explicitées en terme de molalités. Afin de revenir à une échelle en concentration, il est alors nécessaire de connaître les données de l'évolution de la densité des solutions en fonction de leur composition.

3.3.2 - ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE D'UNE INTERFACE RÉACTIVE

De manière générale, tout comme cela a été rappelé pour l'équilibre thermodynamique des volumes, lorsqu'une réaction est possible, cela se traduit par une enthalpie libre électrochimique de réaction nulle :

$$\forall r \quad \Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_{i,r} \tilde{\mu}_i = 0$$

Dans le cas des phénomènes réactifs à une interface, la particularité est que les espèces considérées (réactifs ou produits) ne sont pas toutes dans la même phase. La conséquence est très importante pour l'électrochimie car les espèces mises en jeu dans la réaction ne sont pas alors soumises au même potentiel électrique. Donc, bien que le bilan de charge de la réaction chimique soit nul, l'enthalpie libre chimique de réaction est différente de zéro dès que des espèces chargées interviennent dans le bilan chimique :

$$\Delta_r \tilde{G} = 0 \quad \text{mais} \quad \Delta_r G \neq 0$$

En restant au niveau des potentiels électrochimiques et chimiques, l'écriture de l'équilibre thermodynamique d'une interface réactive est immédiate. Elle permet alors d'exprimer la différence de potentiel GALVANI interfaciale à l'équilibre. Différents exemples sont envisagés ci-dessous.

- Prenons d'abord la réaction interfaciale la plus simple, c'est-à-dire l'échange d'une espèce entre deux phases. Il faut distinguer ici si la particule échangée est chargée ou non. Dans un premier temps considérons l'échange d'une molécule, M, comme cela est représenté sur la figure 3.5.



Figure 3.5 - Équilibre d'échange d'une molécule à une interface eau | huile

Cela correspond par exemple à l'équilibre entre deux solutions d'eau et d'huile contenant un alcool.

La réaction surfacique est la suivante :

$$M_{\alpha} \rightleftharpoons M_{\beta}$$

L'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité suivante :

$$\Delta_r \tilde{G} = \tilde{\mu}_{M_{\beta}} - \tilde{\mu}_{M_{\alpha}} = 0$$

ou encore :

$$\tilde{\mu}_{M_{\beta}} = \tilde{\mu}_{M_{\alpha}}$$

et puisqu'il s'agit d'une molécule (espèce neutre) :

$$\mu_{M_{\beta}} = \mu_{M_{\alpha}}$$

- Considérons dans un deuxième temps l'échange d'une espèce chargée, en supposant que c'est le seul phénomène réactif se produisant à l'interface. C'est par exemple le cas, représenté sur la figure 3.6, d'un solide AgCl en équilibre avec une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ .



Figure 3.6 - Équilibre d'échange de l'ion Ag^+ entre un cristal de AgCl et une solution aqueuse

Rappelons que le signe du courant dépend de l'orientation de la normale à l'interface et que la convention usuelle des électrochimistes consiste à orienter la normale du métal vers l'électrolyte, ce qui a pour conséquence que le courant est positif à l'interface avec une anode et négatif pour une cathode^[12].

4.1.3 - BILAN INTERFACIAL DE MATIÈRE

4.1.3.1 - CAS GÉNÉRAL

Pour réaliser un bilan de matière des espèces au niveau de l'interface, on considère un petit volume, d'épaisseur $2\delta x$ très faible, qui inclut la zone interfaciale et dont les surfaces limites se trouvent respectivement dans les deux phases extrêmes, notées α et β , comme cela est représenté sur la figure 4.4, pour un système à géométrie plane.

On notera $N_{n,i}$ la composante de la densité de flux molaire de matière de l'espèce i dans la direction normale à la surface au point considéré : $N_{n,i} = \vec{N}_i \cdot \vec{n}$. $N_{n,i}$ est donc un scalaire. La normale est orientée par convention de la phase α vers la phase β ^[13]. On notera w_{S_i} la vitesse algébrique de production de l'espèce i par unité de surface (créée ou consommée localement par des réactions chimiques hétérogènes se produisant dans la zone interfaciale). Enfin on notera Γ_i la concentration surfacique de l'espèce i , c'est-à-dire la quantité de matière par unité de surface dans le petit volume d'épaisseur $2\delta x$ définissant la zone interfaciale (en mol m^{-2})^[14].

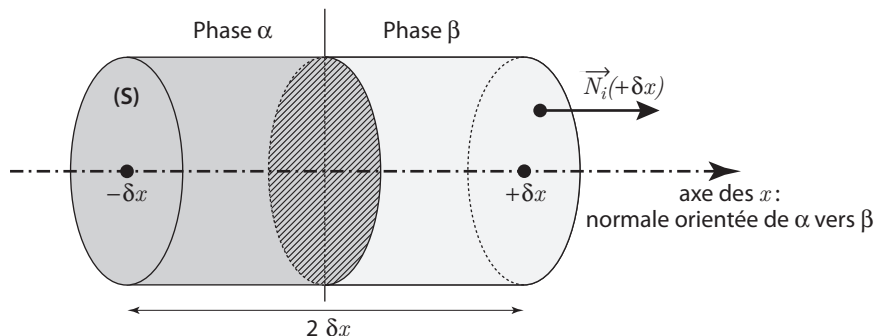


Figure 4.4 - Schéma d'une interface traversée par un flux de matière en géométrie plane

[12] Cette convention de signe est illustrée sur les figures 1.5 et 1.7 et décrite de manière détaillée dans la section 1.4.1.3.

[13] On peut choisir bien sûr la convention inverse mais les signes des expressions qui suivent seront alors différents.

[14] Cette notion est relativement complexe et une description plus rigoureuse dépasserait le cadre des objectifs de ce document. Il faudrait notamment faire appel à la notion d'excès de surface défini dans le modèle de GIBBS pour décrire la thermodynamique des interfaces. Notons que l'on peut encore dire que Γ_i est l'intégrale de la concentration volumique sur une distance sur la normale à la surface égale à l'épaisseur de la zone interfaciale. La valeur de Γ_i ainsi définie dépend du choix de δx , mais on peut montrer que ce n'est pas le cas de sa variation temporelle, qui est le terme important dans les équations discutées dans le reste de ce document.

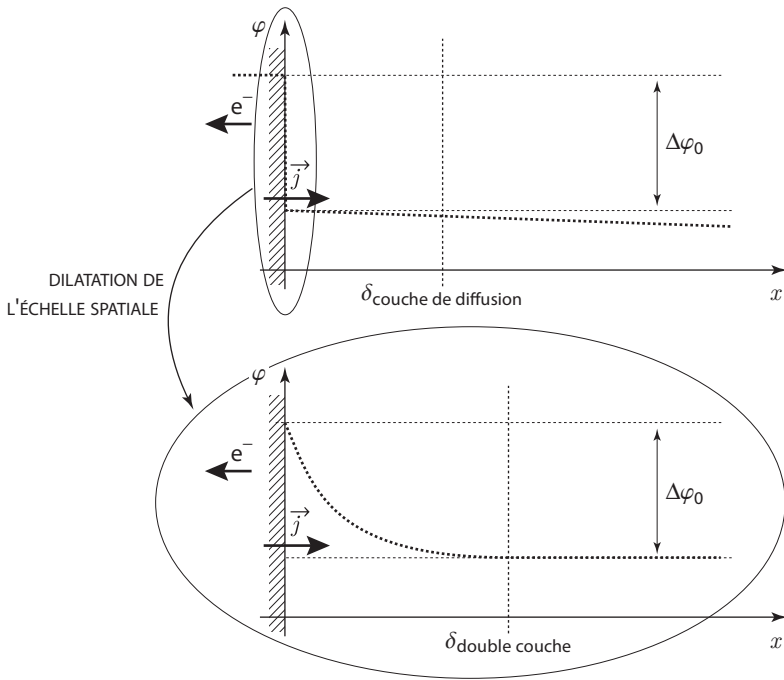


Figure 4.14 - Profil de potentiel à une interface électrochimique parcourue par un courant
 $\Delta\varphi_0$ est la tension aux bornes de la double couche.

D'autre part, le moteur de la réaction électrochimique se produisant dans la zone interfaciale est lié à la tension aux bornes de la double couche (notée $\Delta\varphi_0$ sur la figure 4.14). La relation entre la valeur du courant et celle de la tension aux bornes de la double couche est précisément l'objet des études et des modèles de cinétique électrochimique^[44].

4.3.1.2 - PROFILS DE CONCENTRATION

On rappelle que le bilan de matière à une interface fait apparaître chaque densité de flux interfacial (et donc les densités de courant et les courants de chaque type de porteurs de charge) comme la somme de deux termes, appelés respectivement faradique et capacitif. Pour une interface électrochimique, la densité de flux molaire de matière se décompose selon :

$$(N_i)_{\text{interface}} = (N_i^{\text{capac}})_{\text{interface}} + (N_i^{\text{farad}})_{\text{interface}} = -\frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} + w_{S_i}$$

On rappelle également qu'il est facile d'introduire le courant dans ces équations par l'intermédiaire de la loi de FARADAY. Par exemple, lorsqu'une seule demi-réaction est mise en jeu à l'interface, on écrit :

$$(N_i^{\text{farad}})_{\text{interface}} = \frac{1}{\mathcal{F}} \frac{\nu_i}{\nu_e} j^{\text{farad}} = \frac{1}{\mathcal{F} S} \frac{\nu_i}{\nu_e} I^{\text{farad}}$$

[44] Une description sommaire des modèles de cinétique électrochimique est donnée à la section 4.3.2.

4.3.3.1 - PROFILS DE CONCENTRATION ET EXPRESSION DES COURANTS LIMITE

L'influence de la cinétique du transport de matière des espèces électroactives se traduit, sur les courbes intensité-potentiel, par l'existence de paliers de courant, que le couple rédox soit rapide ou lent. Le tracé des profils de concentration des espèces électroactives en différents points de la courbe intensité-potentiel permet de comprendre l'existence de cette situation particulière, comme l'illustre la figure 4.25 pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

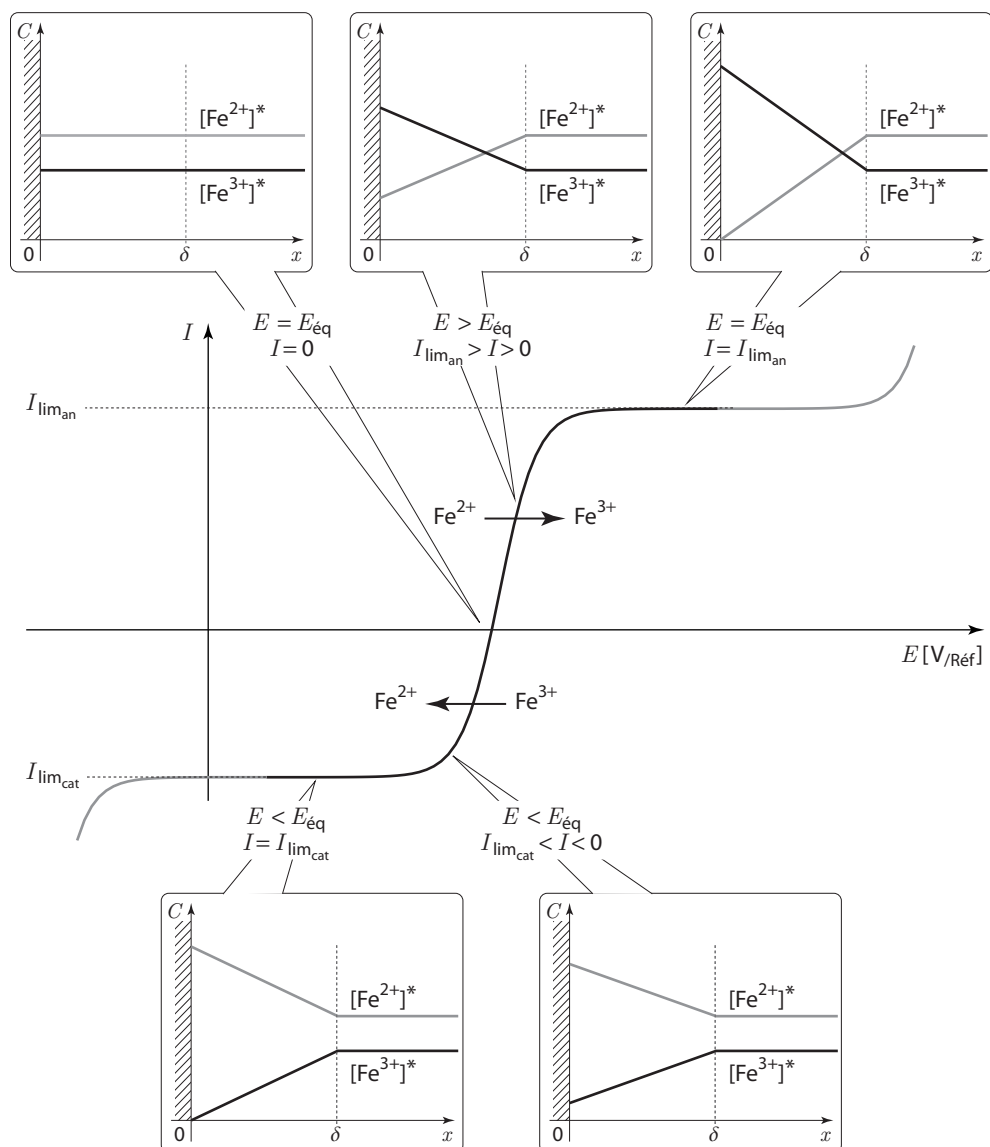


Figure 4.25 - Allure des profils de concentration pour différents points de la courbe intensité-potentiel stationnaire du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

QUESTIONS SUR LE CHAPITRE 4

- 1 - Complétez le schéma suivant pour la réaction interfaciale



en y indiquant qualitativement dans les deux phases :

- ▶ les différents vecteurs densité de flux de matière ($\vec{N}_i$)
- ▶ les différents vecteurs densité de courant ($\vec{j}_i$)
- ▶ le vecteur densité globale de courant ($\vec{j}$)
- ▶ le vecteur normal à la surface ($\vec{n}$) en accord avec la convention usuelle sur le signe du courant



- 2 - Pour une espèce adsorbée à l'interface, le flux interfacial et la vitesse de production en régime stationnaire sont nuls vrai faux
- 3 - Dans une même expérience d'électrochimie, où seuls peuvent changer le courant et le potentiel, un couple ou une réaction rédox peuvent être : vrai faux
- ▶ rapide ou lent, suivant le point de fonctionnement vrai faux
 - ▶ réversible ou irréversible, suivant le point de fonctionnement vrai faux
- 4 - Quel est l'ordre de grandeur (et l'unité) de la conductivité électrique d'une solution aqueuse à température ordinaire contenant des anions et des cations en concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$?
- 5 - Quel est l'ordre de grandeur (et l'unité) du coefficient de diffusion d'un ion en solution aqueuse à température ordinaire ?
- 6 - L'évolution des profils de concentration d'un élément d'un couple rédox rapide de la figure ci-dessous est celle que l'on peut observer lors d'une expérience :
- ▶ en régime stationnaire vrai faux
 - ▶ de voltampérométrie vrai faux
 - ▶ de chronoampérométrie vrai faux
 - ▶ de chronopotentiométrie vrai faux

3 - DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

CE QU'IL FAUT SAVOIR

ÉLÉMENTS DE RÉPONSE

Potentiel

Potentels VOLTA et GALVANI	3.1.1 φ : potentiel interne ou GALVANI, non mesurable ψ : potentiel externe ou VOLTA, mesurable
Écrire le potentiel électrochimique et les activités	3.1.2 $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \varphi$ avec $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ Pour une solution : $a_{\text{solvant}} \approx 1$ $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$
Les conventions des tables thermodynamiques	3.1.2 Pour les corps purs simples : potentiel chimique nul Pour définir μ_i° d'un ion i en solution : $\forall T \quad \mu_{\text{H}^+}^\circ = 0 \text{ J mol}^{-1}$

Système monophasique

Utiliser la loi d'action de masse	3.2 $K_{\text{eq}}(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}$ avec $\Delta_r G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} = 0$ K_{eq} , a_i et ν_i sont des nombres sans dimension (ν_i algébrique)
Utiliser la notion d' activité moyenne d'un soluté	3.2.1 Pour un soluté $A_{p_+} B_{p_-}$: $a = a_{\pm}^p = a_{-}^{p_-} a_{+}^{p_+}$ avec $p = p_+ + p_-$ (pour le cas simple AB, $a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$ est mesurable alors que a_+ et a_- ne le sont pas individuellement)
Définir et calculer la force ionique d'un électrolyte	3.2.1 $F_{\text{ionique}} = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$
Utiliser la loi limite de DEBYE HÜCKEL (+ limites de validité)	3.2.1 $\log \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{F_{\text{ionique}}}$ avec $A \approx 0,5 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ (solutions aqueuses à 25 °C) valable pour $F_{\text{ionique}} < 10^{-3}$ à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Interface

Décrire la double couche électrochimique	3.3.1 La double couche électrochimique désigne la zone de faible épaisseur (quelques 10 Å) où il n'y a pas électroneutralité en raison d'une accumulation de charge de part et d'autre d'une interface électrochimique (analogie avec un condensateur, appelée aussi zone de charge d'espace) Décomposition de cette zone en deux couches : couche de HELMOLTZ et couche diffuse
Décrire l'équilibre d'une interface réactive	3.3.2 $\Delta_i \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$ en prenant soin de noter dans quelle phase est chaque espèce i
Décrire l'équilibre d'une jonction simple avec échange d'une espèce chargée	3.3.4 L'équilibre, correspondant à $\tilde{\mu}_{i_\alpha} = \tilde{\mu}_{i_\beta}$, s'établit par échange d'une quantité d'ions très faible (les variations de concentration entre l'état initial et l'équilibre sont négligeables). Il en résulte une variation de la tension de jonction.
Décrire l'équilibre d'une interface électrochimique réactive	3.3.4 Etablissement d'une tension interfaciale à l'équilibre : $\varphi_{\text{métal}} - \varphi_{\text{électrolyte}} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\mu_{e_{\text{métal}}} + \frac{1}{\nu_e} \sum_i \nu_i \mu_i \right) = \text{Cte} + \frac{RT}{\nu_e \mathcal{F}} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$