J. Brenet

L'électrochimie et son évolution

L'évolution historique de l'électrochimie permet d'en donner une définition basée sur les processus d'oxydo-réduction à l'interface de deux phases : électrode-électrolyte, sous l'action d'un courant électrique. Son évolution actuelle conduit à la relier à la thermodynamique de l'équilibre et du non-équilibre. On peut définir deux concepts de base : potentiel d'électrode et surtension correspondant aux processus à l'équilibre et hors d'équilibre. L'électrochimie doit être envisagée comme une science à part entière et non plus comme un simple chapitre de la chimie physique.

Introduction

L'électrochimie est souvent considérée comme un simple chapitre de la chimie physique. Or, son histoire, comme son développement montrent qu'elle est bien une science à part entière dont l'importance ne cesse de croître comme le prouvent ses domaines d'application tels que la chimie organique, minérale, la biochimie, la biologie, la chimie analytique, la métallurgie et même la géologie. Elle joue alors le rôle d'une technique d'étude de processus réactionnels un peu, pour prendre une comparaison, comme les rayons X pour les structures et sans se préoccuper de ses bases fondamentales.

En outre, le vocable "électrochimie" est étendu à des domaines variés où les processus ioniques sont essentiels en milieu liquide, solide ou gazeux ; cette extension conduit alors à rechercher une vraie définition de l'électrochimie. Pour cela, nous nous rattachons à son histoire et à son origine. Elle remonte à Galvani et à Volta qui montrèrent que des réactions chimiques peuvent engendrer du courant électrique, en particulier avec la "pile électrique". Réciproquement, Faraday et Davy, en particulier, prouvèrent que le courant électrique peut engendrer des réactions chimiques.

L'électrochimie concerne donc, avant tout, des processus chimiques sous l'action d'un courant électrique circulant en milieu ionique. Ces processus ne se produisent pas au sein du milieu ionique, mais à une interface entre deux phases. L'une est le milieu ionique et l'autre un milieu à conduction, totalement, ou à dominante électronique qui est l'électrode.

L'interface est nommée par Bockris [1] le domaine de l'électrodique. L'électrode siège d'une réduction est une cathode ; celle qui est le siège d'une oxydation est une anode. La cathode est un donneur d'électron (perte de charge + ou gain de charge -), l'anode un accepteur (gain de charge + ou perte de charge -). Les réactions électrochimiques sont donc des réactions d'oxydo-réduction sous l'action du courant électrique.

On pourra objecter, et cela ne manquera pas de se produire, que cette conception de l'électrochimie exclut les études portant, par exemple, sur les milieux ioniques, sur les processus de transfert d'ions à travers des membranes, sur l'électrophorèse. De tels phénomènes relèvent, selon l'histoire, plus de la physico-chimie des milieux ioniques que de l'électrochimie.

C'est sous cet aspect de science des réactions redox, sous l'action d'un courant électrique, que nous allons nous placer pour examiner l'évolution de l'électrochimie et ses concepts de base et ce que peut être son évolution future.

Evolution de l'électrochimie dans un passé récent

En 1950, Piontelli [2], lors de la réunion du nouvel organisme qui venait d'être créé, le Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques (CITCE), devenu depuis Société Internationale d'Electrochimie (ISE), faisait la remarque suivante : "il faut reconnaître que, envers l'électrochimie, il y a, de la part des physiciens et des physico-chimistes, une attitude de réserve, qu'on doit malheureusement considérer comme assez justifiée. Trop souvent, en électrochimie, on ne connaît pas ce qu'on mesure, ni ce qu'on voudrait mesurer". Il ajoutait que : "il faut faire front à l'exigence primordiale de préciser nos concepts et de discuter les méthodes expérimentales, de standardiser le plus possible les symboles et les définitions".

Par ailleurs, Prigogine [3], dans sa thèse de 1947, précisait aussi que "la thermodynamique classique ne conduit pas à un exposé cohérent de l'électrochimie. Dès, par exemple, que l'électrochimie présente des gradients de concentration, il faut adjoindre aux principes de thermodynamique des hypothèses extrathermodynamiques qui proviennent en réalité uniquement de ce que l'on sort de l'équilibre". A partir d'exemples pris en électrochimie, il indiquait que : "quand on réfléchit à ces divers points, on est amené inévitablement à la conclusion que la thermodynamique classique constitue une doctrine admirable sans aucun doute, mais fragmentaire et que ce caractère fragmentaire provient de ce qu'il n'est applicable qu'aux seuls états d'équilibre des systè-

Professeur honoraire d'électrochimie de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, 34, bd Victor-Hugo, 92200 Neuilly-sur-Seine. Past-président de la Société Internationale d'Electrochimie.

mes fermés. Il faut dès lors chercher à fonder une théorie plus vaste qui englobe à la fois des états de non-équilibre et des états d'équilibre". Ces vues restent d'actualité.

Il ne faut pas nier une certaine évolution, lente sans doute, à laquelle il faut attacher en particulier les noms de précurseurs français comme Audubert, E. Darmois, Jolibois, mais elle a été marquée surtout grâce aux fondateurs du CITCE, devenu ISE., comme Charlot, Defay, Piontelli, Pourbaix, P. van Rysselberghe, Valensi, sans oublier de Donder, Delahaye, Frumkine, Lange, Prigogine. Bien d'autres, comme Bockris, ont contribué à donner à l'électrochimie moderne la place qu'elle occupe actuellement.

L'électrochimie se rattache étroitement à la thermodynamique, mais avec les vues de l'école belge, essentiellement à la thermodynamique de l'équilibre et du non-équilibre. En effet, le système électrode-électrolyte dans le domaine de "l'électrodique" est un système thermodynamique, car siège de transformations d'une forme d'énergie en une autre : chimique-électrique.

Toutefois, ces systèmes sont macroscopiques, car nous mesurons des grandeurs "observables par une observation directe [4]", qui permet de saisir des mécanismes possibles à l'échelle de la microphysique. On différencie ainsi les processus macroscopiques des processus microscopiques : "un phénomène de macrophysique est un fait constatable par une observation directe, tandis qu'un phénomène de microphysique est un fait dont nous sommes amenés à admettre l'existence sans pouvoir l'observer directement".

Les phénomènes en électrochimie correspondent bien à ces vues. Nous ne mesurons que des grandeurs macroscopiques qui ont le caractère de grandeurs statistiques ; les processus observés sont "des processus de boule de neige et alors des réactions chimiques sont déclenchées dans un domaine d'une dimension macroscopique" [4].

Nerst avait bien saisi la relation entre électrochimie et thermodynamique, mais avec la thermodynamique classique des processus réversibles, l'aspect cinétique des processus, donc du non-équilibre, n'a commencé à apparaître qu'avec les travaux expérimentaux de Tafel sur la surtension hydrogène. C'est l'école belge de de Donder qui a donné un réel développement à la cinétique électrochimique.

On sait que l'existence des états de non-équilibre conduit à l'introduction de la création d'entropie, ou entropie interne au système thermodynamique, qui ne peut aller qu'en croissant.

Un autre point nous paraît important : l'électrochimie s'est développée essentiellement jusqu'ici en considérant des états proches de l'équilibre. Cela a pour corollaire que la thermodynamique du non-équilibre serait la thermodynamique linéaire selon Onsager [13]. Dans ce cas, il y a proportionnalité entre les flux et les forces au sens général introduit dans cette thermodynamique, et Prigogine [5] a montré, par ailleurs, que, dans ce cas, on peut définir une fonction potentiel, ce qui n'est plus le cas pour la thermodynamique non linéaire. Cette vue permet d'introduire la puissance P d'irréversibilité développée, en particulier par P. van Rysselbergue [10], à partir de la vitesse de création d'entropie interne :

$$P = T \frac{d_iS}{dt} > 0 \qquad (1)$$

Toutes les grandeurs intervenant en électrochimie ont fait par ailleurs l'objet de travaux des commissions [8] de nomenclature du CITCE, pour en donner des définitions aussi précises que possible. Malheureusement, il semble qu'on oublie souvent ces définitions et, surtout, leur sens physique profond.

Enfin, il faut souligner que, sur le plan expérimental, l'électrochimie a bénéficié depuis trente ans environ de l'extraordinaire développement de l'électronique. D'où des méthodes expérimentales exceptionnelles pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels.

L'évolution souhaitée par Prigogine [3] et par Piontelli [2] semble un peu se dessiner mais sans être à son "stade ultime" envisagé par Prigogine [3]. Il y a eu un effort de fait qui reste à poursuivre par les fondamentalistes.

Les concepts de base de l'électrochimie

A partir de l'évolution historique, nous observons une première période : celle de Faraday, Grothus, Davy qui est celle des processus d'électrolyse sans oublier les travaux de Volta, Zamboni et d'autres sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

Une seconde période est celle d'Arrhénius avec sa notion d'ion, et les travaux de Nernst, et puis celle d'Ostwald, Debye-Hückel, Falkenhagen et Kohlrausch sur la théorie des électrolytes. De cette période, nous retiendrons que ces recherches ont été marquées par l'influence de la théorie cinétique des gaz qui fut étendue aux solutions ioniques.

Les concepts fondamentaux se rattachent, d'une part, aux processus de l'équilibre et, d'autre part, aux processus hors d'équilibre.

1. Les processus à l'équilibre

L'équilibre électrochimique du point de vue thermodynamique se caractérise par la condition thermodynamique

$$\tilde{A} = 0 \qquad (2)$$

$\tilde{A}$ étant l'affinité électrochimique de la réaction [10].

L'introduction des potentiels électrochimiques de Guggenheim [6] des espèces réactionnelles $\tilde{\mu}_i$ dans la phase (α) et des potentiels électriques [6,7] intérieurs φ^{α} de la phase (α) conduit à la notion de *potentiel* ε_η, ou *tension*, d'électrode [8]. On obtient ainsi les formules bien connues de Nernst qui fixent le potentiel, ou tension, redox de la réaction d'électrode exprimées souvent d'une façon très générale par :

$$\text{red} \leftrightarrows \text{ox} + nF \qquad (3)$$

Mais la notion d'équilibre (comme en chimie) est ce que l'on appelle souvent un équilibre dynamique qui résulte de l'égalité des vitesses de réactions dans le sens gauche droite et droite gauche.

En électrochimie, la vitesse de la réaction électrochimique s'exprime par le courant réactionnel i introduit par Pourbaix [9] et qui est en fait une densité de courant. L'équilibre se traduit alors par :

$$|\vec{i}| = |\overleftarrow{i}| = |i_0| \qquad (4)$$

$\vec{i}$ et $\overleftarrow{i}$ étant les vitesses dans le sens indiqué par la flèche et i_0 est le courant d'échange. Ainsi, le concept de potentiel ou tension d'électrode résulte en fait de la condition (2) appliquée à (3), ce qui est un point à ne jamais oublier quand on étudie l'équilibre d'une réaction redox.

2. Le problème du non-équilibre

Si la réaction (3) évolue, $\tilde{A}$ n'est plus nulle. L'électrode, siège de la réaction, prend alors une valeur de potentiel nommée potentiel ou tension réactionnel par Pourlaix [9], qui dépend du courant réactionnel i. L'écart entre ε_h et ε'_h (i) est appelé surtension.

$$\eta = \varepsilon'_h(i) - \varepsilon_h(0) \qquad (5)$$

$\varepsilon_h(0)$ correspond à l'équilibre donc à un courant réactionnel nul.

Ainsi la surtension représente l'écart entre l'affinité électrochimique hors d'équilibre et sa valeur nulle à l'équilibre, ce qui est essentiel pour saisir le sens physique de η.

La surtension nous paraît bien être le second concept de base de toute l'électrochimie.

Examen de l'évolution future de l'électrochimie

1. Cas de la thermodynamique linéaire

Il est évidemment très délicat de donner des prévisions d'avenir, mais nous allons tenter quelques vues prospectives.

En premier lieu, la notion de puissance d'irréversibilité (1) [10] met bien en évidence la notion d_iS/dt de vitesse de création d'entropie interne.
D'autre part, la surtension η est proportionnelle à $\tilde{A}$ de même que le courant réactionnel i est proportionnel à la vitesse de la réaction, d'où la relation :

$$P = T\frac{d_iS}{dt} = \eta i \geqslant 0 \qquad (6)$$

Notons qu'elle ne met absolument pas en cause l'origine physicochimique de la surtension, mais nous devons bien "sortir de l'équilibre" selon Defay [11], et nous savons que, si on est proche de l'équilibre, on est en présence de la thermodynamique linéaire.
Les développements théoriques [7] sur la surtension de transfert, ou d'activation donnent les formules classiques de Butler-Volmer-Erdey Gruz ; on est en présence du comportement dit de Tafel selon P. van Rysselberghe [10].
Proche de l'équilibre, le terme $\frac{d_iS}{dt}$ de la relation (6) est de la forme :

$$\frac{d_iS}{dt} = J.X \qquad (7)$$

avec $J = i$ et $X = \tilde{A}/T$ (8)

Il y a proportionnalité entre un flux J et une force généralisée X : conformément aux vue de la thermodynamique linéaire.
D'autre part, l'examen des processus de transfert d'électron doit se référer au sens du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_e$ des électrons dans un solide. Il représente l'énergie de Fermi W_F de l'électrode, les électrons n'occupant que des états énergétiques inférieurs à W_F.

Les travaux théoriques de Levitch, Marcus, Gerischer, Dogonaze, en particulier, définissent des états donneurs donc des états occupés, et des états accepteurs qui sont des états libres. Il n'y aura possibilité de transfert d'électron, dans le domaine de l'électrodique, que si l'électron trouve un état libre pour permettre la réaction (3) dans le sens gauche à droite et un état occupé dans le sens droite à gauche.

Ces considérations examinées en détail pour les réactions électrochimiques, en tous milieux, pourraient peut-être même conduire à des vues tout à fait nouvelles. Cela éviterait aussi, sans doute, l'aspect très ponctuel de nombreux travaux en leur donnant un aspect plus général.

2. L'électrochimie et la thermodynamique non linéaire

Ce problème a été fort peu abordé à notre connaissance. Or les réactions électrochimiques peuvent se produire souvent loin de l'équilibre pour les courants réactionnels trop élevés pour être situés dans le domaine linéaire. Souvent, la surface apparente de l'électrode et la surface électrochimiquement active sont très différentes comme, par exemple [12], pour les cellules de conversion d'énergie chimique en énergie électrique (piles, accumulateurs).

Ces systèmes ne sont absolument pas réversibles au sens thermodynamique comme nous l'avons souligné [12] et l'on peut envisager sans soute des structures dissipatives au sens de Prigogine [5]. Nous pourrons peut-être voir apparaitre des vues très nouvelles sur les systèmes de conversion d'énergie sans se dissimuler les difficultés théoriques et expérimentales que l'on pourra rencontrer. Cependant, il nous a paru nécessaire de suggérer de telles recherches peut-être prometteuses pour l'avenir.

Conclusion

Nous avons tenté de bien préciser pourquoi l'électrochimie est devenue une science à part entière susceptible, encore, de développements importants. Cela implique un accroissement des moyens mis en œuvre. Cela signifie que d'importantes recherches soient envisagées, à partir de vues très générales sur l'électrochimie, hors même du domaine traditionnel . En outre, il ne faut pas oublier que les systèmes électrochimiques sont des systèmes naturels donc irréversibles par nature. Il pourrait en résulter un développement de l'électrochimie sans doute insoupçonné à ce jour.

L'électrochimie française a, certainement, les moyens intellectuels pour ouvrir une voie importante pour l'avenir de cette science. Il suffirait de lui donner les moyens et en développer l'enseignement par des vrais spécialistes en électrochimie.

Puissent ces considérations que nous venons de présenter aider à une nouvelle évolution de l'électrochimie en la considérant bien comme une science à part entière, souvent d'ailleurs science frontière entre plusieurs domaines.

Bibliographie

[1] Bockris J.O., Reddy A.K., Modern electrochemistry T. I et II, Plenum Press Ed., New York, **1960**.
[2] Piontelli R., (a) *J. Chimie Physique,* 1952, C, 53-65 ; (b) Comptes Rendus CITCE, Milan, **1950**, Ed. Tamburini, Milan, 1951, p. 344-370.
[3] Prigogine I., Etude thermodynamique des processus irréver-

sibles, Dunod, Paris, Desoer, Bruxelles, **1947**.
[4] De Broglie L., Recherches d'un demi-siècle, Albin Michel, Paris, **1976**.
[5] Glansdorff P., Prigogine I., Structure-stabilité et fluctuations, Masson, Paris, **1971**.
[6] Lange E., Göhr H., Thermodynamische Elektrochemie, Huthig Verlag, Heidelberg, **1968**.
[7] Brenet J., Electrochimie de l'équilibre et du non-équilibre, Masson, Paris, **1980**.
[8] *Electrochimica Acta,* **1961**, *5,* 28-53 ; **1964**, *9,* 1343-1371. Rapports de la Commission de Nomenclature du CITCE.
[9] Pourbaix M., Thermodynamique des solutions diluées, réédition, Centre Belge d'Etude de la Corrosion, **1963** ; Atlas d'équilibres thermodynamiques, Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
[10] Van Rysselberghe P., Electrochemical affinity, Herman, Paris, **1955** ; Thermodynamics of irreversible processes, Herman, Paris, **1963** ; Modern aspect of electrochemistry, **1966**, *4,* 1-45, (J.O. Bockris ed.), Plenum Press, New York, **1966**.
[11] Defay R., Sortir de l'équilibre, Université Libre de Bruxelles, **1981**.
[12] Brenet J., Energétique des générateurs électrochimiques, . Technique et Documentation Lavoisier, Paris, **1987**.
[13] Onsager L., *Phys. Rev.,* **1931**, 37, 405-411 ; *Phys. Rev.,* **1931**, *38,* 2265-2272.

LE CLUB GAY-LUSSAC

Cette association créée en 1988 a pour vocation de rassembler les organismes et les personnes concernés par la formation des Ingénieurs Chimistes et de Génie chimique.

Pour atteindre cet objectif, le CLUB GAY-LUSSAC a mis en place une structure permanente de concertation et de coordination lui permettant de conduire une réflexion et une action afin d'assurer et synchroniser la promotion des formations des ingénieurs en chimie.

Aujourd'hui, le Club Gay-Lussac regroupe l'ensemble des Ecoles Nationales Supérieures de Chimie, les Instituts de Génie Chimique, deux Sociétés de droit associatif : la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle, l'Union des Industries Chimiques, le CESGICHIM et la Fédération des Associations des Anciens Elèves des Ecoles de Chimie.

Pour tous renseignements sur l'ensemble des travaux et réflexions faits par le Club Gay-Lussac, s'adresser :

Club Gay-Lussac, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.