

Intérêts et originalités de l'électrochimie dans une formation scientifique

Bernard Trémillon

Summary

Place and interest of electrochemistry in scientific cursus

With regard to electrochemistry, the paper begins by reminding which is the domain included in its education and the corresponding theoretical contents. The relationship between electric current and electrode potential which characterizes each electrochemical system is the pivot of the study of electrochemistry: on the one hand, its analysis leaning on theory brings knowledge of the process into play; on the other hand, the characteristics experimentally obtained or theoretically built allow to predict the setting up of applications through the choice of conditions of operation.

The different sorts of applications form the purpose of a short survey. The « forced » electrolysis is used in view of preparing or separating and purifying products, especially the electrochemical refining of metals. The « spontaneous » electrolysis allows inversely to produce electric current thanks to devices called batteries. Beside these two typical exploitation domains, a number of other fields of the applied science and technology used electrochemical processes. The most noticeable one is metal corrosion. A special place in the applications must be reserved also to the exploitation in chemical analysis. In all the applications, the chemical reactions in solution appear as a chief factor of action.

The question of the formative education in electrochemistry is discussed by adhering to the intellectual approach that I. Prigogine and I. Stengers has called « experimental dialogue ». As a conclusion, it is asserted that electrochemistry is worth of a notable place in scientific education, principally as a formation of spirit consisting of the capacity for approaching and solving practical problems by means of analytical way of reasoning.

Mots-clés

Enseignement, formation scientifique, électrochimie, réactions en solution, applications et méthodes de l'électrochimie.

Key-words

Scientific education, electrochemistry, reactions in solution, applications and methods of electrochemistry.

Aux organisateurs de ces journées, que je tiens d'abord à remercier de leur invitation à y participer, j'avais proposé de choisir entre trois titres d'exposés orientés un peu différemment, dont celui-ci qui a été retenu et qui est axé sur la question de la place et de l'intérêt de l'électrochimie dans une formation scientifique. En fait, j'ai été heureux de ce choix car le problème de la formation, notamment pour les ingénieurs, et des moyens pédagogiques pour y contribuer efficacement a été, tout au long de ma carrière d'enseignant et de chercheur, ma préoccupation majeure. C'est que l'inculcation d'une formation requiert bien plus d'effort sur le plan pédagogique et est beaucoup plus exigeante que le seul enseignement de connaissances. Entre les deux, il y a la différence qu'il y a entre faire acquérir seulement un savoir, c'est-à-dire le moyen de comprendre et d'expliquer des phénomènes, et faire acquérir un savoir-faire, qui nécessite bien sûr le savoir mais implique en outre la capacité d'agir, de se servir des connaissances pour résoudre les problèmes concrets. Inculquer un savoir-faire exige donc une véritable stratégie pédagogique, qui découle de l'interrogation : comment apprendre à l'étudiant à être capable de résoudre les problèmes concrets, en exploitant ses connaissances ;

par conséquent quelles connaissances lui fournir et de quelle façon les lui enseigner pour arriver à cet objectif le plus efficacement possible ?

Avant d'essayer d'apporter une réponse à cette question pour le cas qui nous intéresse ici, la formation à l'électrochimie, il convient tout d'abord de rappeler le domaine couvert par celle-ci et son contenu théorique.

Domaine et contenu théorique de l'électrochimie

L'édification de toute cette discipline – c'est son originalité première – part d'un acte fondamental simple qui est le transfert de charge électrique à travers l'interface entre deux phases contenant l'une des ions mobiles et l'autre des électrons libres (ou des trous d'électron dans le cas d'un semi-conducteur de type p). Cet acte fondamental implique la production concomitante au voisinage immédiat de l'interface d'une transformation chimique de type redox (oxydation ou réduction, selon le sens du transfert de charge), sans laquelle le transfert de charge ne peut se réaliser (*figures 1 et 1'*). Cette transformation, localisée à

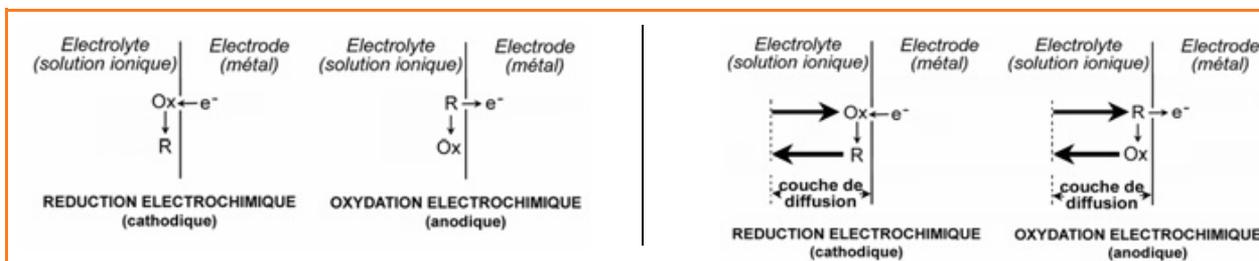


Figure 1 - Le processus élémentaire de transfert de charge à une interface électrode-électrolyte. Ox désigne une espèce chimique accepteur d'électron(s) et R une espèce donneur d'électron(s) (couple rédox Ox + (n) e⁻ = R).

Figure 1' - Formation d'une couche de diffusion (d'épaisseur variable ou stationnaire) dans l'électrolyte près de la surface de l'électrode, consécutivement aux gradients de concentration apparaissant à la surface de l'électrode du fait des réactions électrochimiques.

l'interface, entraîne des variations spatiales, c'est-à-dire des gradients de concentration des espèces chimiques concernées, dont résultent un effet de diffusion de ces espèces, celle(s) consommée(s) diffusant vers l'électrode et celle(s) produite(s) diffusant à partir de l'électrode, et la formation d'une couche de diffusion (d'épaisseur variable ou rendue stationnaire) jouxtant l'électrode.

Dès lors que l'on aborde la production de ce processus, on se trouve confronté à la nécessité de constituer une chaîne électrochimique formée d'une ou de plusieurs phases conductrices ioniques, que l'on appelle électrolytes, en contact et placées entre deux conducteurs électroniques constituant les extrémités de la chaîne, désignées comme électrodes (figure 2). C'est le dispositif minimal qui permet alors de réaliser des transferts et migration de charges correspondant à la circulation d'un courant électrique à travers le système. Ce courant se trouve ainsi conditionné par la production aux deux interfaces électrode-électrolyte de la chaîne de transformations chimiques que l'on désigne sous le vocable de réactions électrochimiques, et l'électrochimie peut être définie comme la science des transformations chimiques provoquées par (ou qui provoquent) du courant électrique.

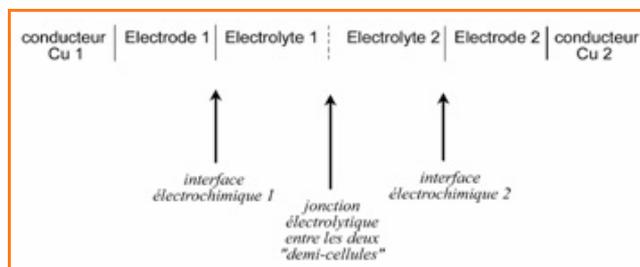


Figure 2 - La « chaîne électrochimique » constituée dans une cellule.

Une différence de potentiel électrique $V = \phi(\text{Cu } 2) - \phi(\text{Cu } 1)$ mesurable et modifiable est établie entre les deux bornes de la cellule.

Pour étudier les processus électrochimiques à l'interface 2, en contrôlant le potentiel d'électrode 2, le système 1 (la demi-cellule) est choisi comme « électrode de référence ».

Si les réactions aux électrodes sont les processus centraux de l'électrochimie, au cœur de celle-ci se trouvent également les électrolytes, lesquels, à part certains électrolytes solides, sont formés par des liquides ionisés et surtout par des solutions contenant des espèces ioniques libres, c'est-à-dire douées de mobilité au sein du milieu, à une concentration

suffisamment élevée. Parce que les processus aux électrodes en sont directement tributaires, les propriétés des électrolytes occupent une place cruciale, à côté des premiers, dans le contenu fondamental de l'électrochimie. La nature et l'état des ions en solution, leur mobilité, puisque de celle-ci dépend l'aptitude de l'électrolyte à conduire le courant électrique, sont des propriétés directement en rapport avec les processus électrochimiques, mais il faut aussi prendre en compte la réactivité chimique (et non plus électrochimique) dans le milieu électrolytique des espèces dites « électroactives », c'est-à-dire susceptibles d'intervenir dans les processus aux électrodes.

En tout premier lieu, ces espèces électroactives faisant partie de la catégorie des systèmes oxydant-réducteur (ou systèmes redox), on sait qu'un tel système, qui peut échanger des électrons avec une électrode, le peut également avec un autre système du même type, conduisant à la production d'une réaction chimique d'échange d'électrons dite réaction d'oxydation-réduction (ou d'oxydoréduction), sans faire intervenir d'électrode. Ainsi l'on peut voir dans les réactions électrochimiques, résultat des processus aux électrodes, une façon particulière de réaliser des transformations par oxydation ou par réduction, sans la nécessité d'ajouter un réactif oxydant ou réducteur comme dans le cas des réactions chimiques redox.

D'autre part, et c'est là un aspect tout à fait essentiel, on sait que l'on peut agir sur les équilibres redox en solution par modification de la forme chimique des oxydants et des réducteurs, en exploitant leurs propriétés acidobasiques et en agissant sur le pH de la solution, ou en exploitant, dans le cas des ions métalliques, leurs propriétés de complexabilité par addition de réactifs complexants. Dès lors, les mêmes actions sont envisageables pour modifier la réactivité électrochimique, c'est-à-dire pour agir sur la production des processus électrochimiques. En conséquence, une maîtrise de toutes les réactions en solution apparaît comme un élément capital de celle de l'électrochimie, et il me paraît logique et essentiel pour celle-ci d'englober dans son propre domaine celui des réactions chimiques en solution (même si ce sont principalement les chimistes analystes qui, pour répondre à leurs besoins méthodologiques, en ont développé la connaissance et l'exploitation à une certaine époque).

Concernant le traitement théorique de tous ces phénomènes englobés dans le périmètre de l'électrochimie, il peut être remarqué que ce traitement fait appel à des concepts et à des traitements de base de plusieurs disciplines fondamentales. Il s'agit pour commencer de la thermodynamique, dont les processus de l'électrochimie constituent un champ d'application particulièrement concret et démonstratif (aussi bien

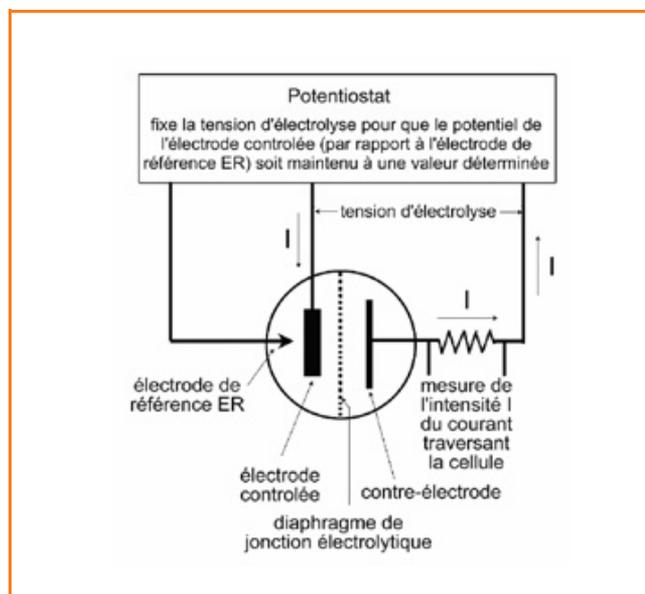


Figure 3 - Schéma de principe d'un circuit d'électrolyse à potentiel d'électrode contrôlé.

en ce qui concerne la thermodynamique des processus irréversibles que celle des systèmes à l'équilibre). En deuxième lieu, il a été fait appel, pour exprimer le déroulement des processus aux électrodes, aux théories de la cinétique chimique (théorie de l'état de transition activé, mécanismes réactionnels), avant que des lois issues de la mécanique quantique et de la physique des solides ne soient à leur tour invoquées pour ce traitement (transferts d'électrons par effet tunnel, théorie des bandes d'énergie électronique dans les solides conducteurs ou semi-conducteurs). En troisième lieu, le processus de migration ionique et le caractère de la réaction électrochimique d'être une réaction localisée à une interface, impliquant des effets de diffusion, conduisent à faire appel aux lois du transport de matière (ou transfert de masse), dont celles de l'hydrodynamique pour exprimer le transport en tenant compte du mouvement qui peut être imprimé à l'électrolyte liquide.

Il est important d'observer que, même sur le plan purement théorique, l'on ne peut décrire complètement les phénomènes électrochimiques sans être obligé de situer les processus dans leur contexte expérimental, c'est-à-dire dans le dispositif réel qui constitue la cellule électrochimique où est réalisée la chaîne définie ci-dessus. En effet, aucune solution algébrique des équations générales du transport de matière, associé nécessairement à la production de réaction électrochimique, ne peut être obtenue sans prendre en compte les caractéristiques à la fois géométriques et mécaniques du dispositif expérimental réalisé dans la cellule.

Enfin, la nature des processus électrochimiques les fait entrer dans le champ d'application des lois de l'électrostatique (distributions des charges et du potentiel électrique au voisinage de l'interface électrochimique) et de l'électrodynamique, la cellule électrochimique apparaissant sous cet angle comme un élément du circuit électrique qu'il faut réaliser pour provoquer la production de ces processus. Cette dernière se traduit par la circulation d'un courant dont l'intensité est mesurable ; par ailleurs, entre les bornes de la cellule s'établit spontanément en circuit ouvert, d'une façon générale, une différence de potentiel électrique également mesurable (et dont l'analyse peut être spéculativement effectuée),

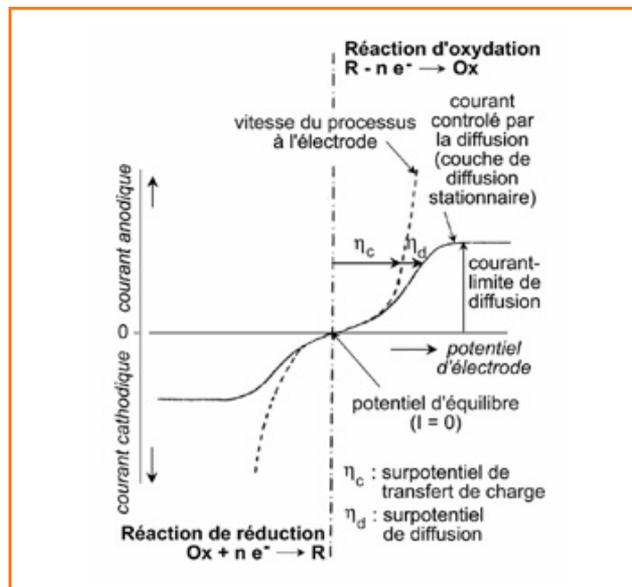


Figure 4 - Caractéristique courant-potential d'électrode d'un système électrochimique simple ($Ox + n e^- = R$) (en régime de diffusion stationnaire).

dont la modification imposée par un dispositif électrique adéquat apporte la contrainte productive et cinétiquement contrôlante des processus électrochimiques. On est ainsi conduit à la notion de relation courant-potential d'électrode caractérisant chaque « système électrochimique » présent à une interface électrode-électrolyte, relation dépendant, outre de la nature et de la teneur des constituants électroactifs ainsi que de la nature de l'électrode et de l'électrolyte, de la façon dont sont réalisés dans la cellule les processus de transport de ces constituants en solution (figures 3 et 4).

Les caractéristiques courant-potential d'électrode des systèmes électrochimiques, dont la détermination expérimentale est l'objet de la méthode instrumentale analytique dénommée « voltampérométrie », constituent en fin de compte l'aboutissement de tout le traitement théorique qui vient d'être évoqué, ce dernier permettant en principe d'en prévoir la forme et l'équation algébrique (figure 4). A l'inverse, l'analyse des caractéristiques déterminées expérimentalement (les voltampérogrammes) fournit, en s'appuyant sur la théorie, la connaissance des processus mis en jeu. Mais c'est aussi en partant de ces caractéristiques qu'une prévision méthodique des diverses applications est possible. On peut donc considérer que les caractéristiques courant-potential des systèmes électrochimiques constituent le pivot de l'étude de l'électrochimie.

Les électrochimistes, qui sont souvent aussi électriciens, ont appliqué aux cellules électrochimiques une méthodologie d'analyse des caractéristiques électriques basée sur les mesures d'impédance électrique, faisant appel à une excitation de type sinusoïdal de faible amplitude surimposée à la tension de l'élément de circuit étudié, en l'occurrence la cellule électrochimique. L'obtention des caractéristiques électrochimiques est alors basée, non plus sur l'analyse de la variation du courant (la réponse du système) en fonction de la valeur de la tension (différence de potentiel) électrique imposée (la contrainte du système), mais sur celle de la réponse, ici la composante alternative de faible amplitude du courant, en fonction de la fréquence de la contrainte alternative de tension ; ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance. L'impédance électrique Z

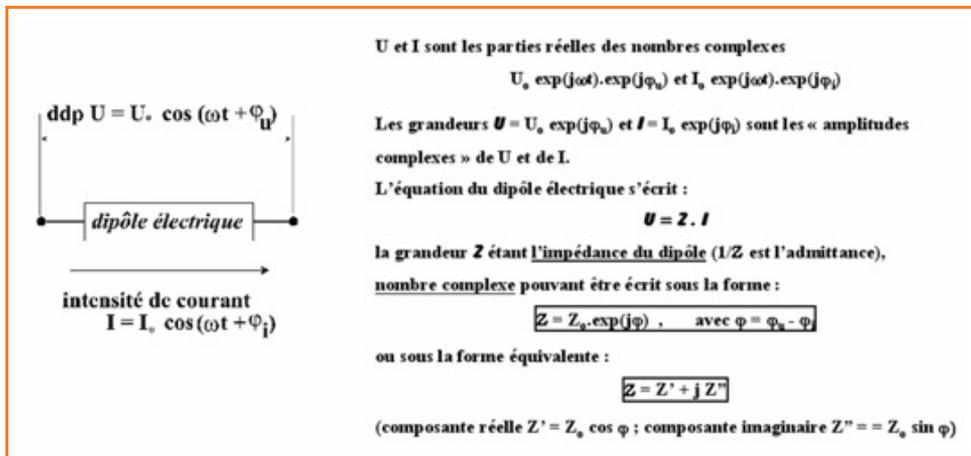


Figure 5 - Impédance complexe.

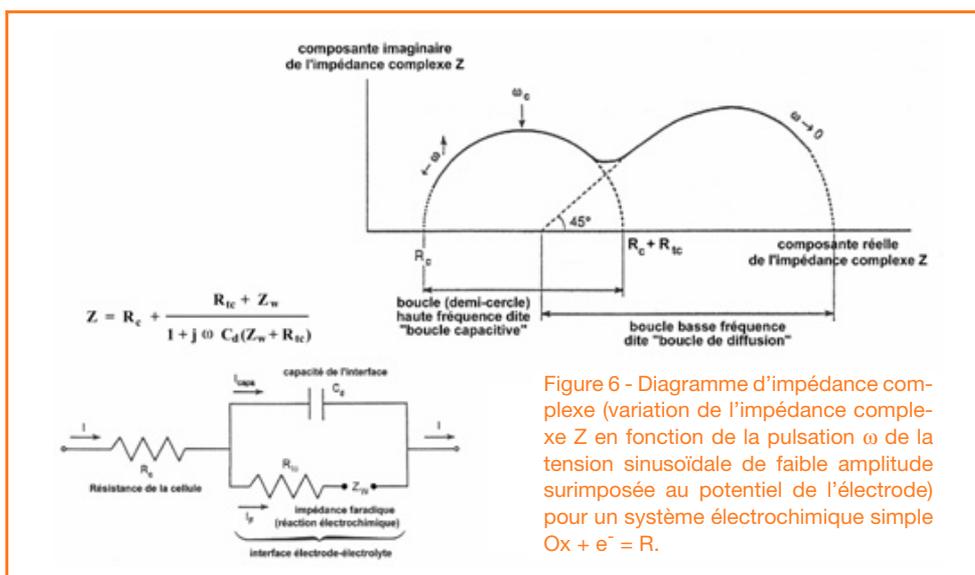


Figure 6 - Diagramme d'impédance complexe (variation de l'impédance complexe Z en fonction de la pulsation ω de la tension sinusoïdale de faible amplitude surimposée au potentiel de l'électrode) pour un système électrochimique simple $Ox + e^- = R$.

étant exprimée par un nombre complexe, le principal mode de représentation des résultats consiste à inscrire dans un plan la composante imaginaire en ordonnée et la composante réelle en abscisse, un point du plan correspondant ainsi à une fréquence donnée (figure 5). En joignant les points obtenus à différentes fréquences, on obtient une courbe qui constitue le spectre d'impédance du processus (figures 6 et 6'). Cette méthodologie conduit à l'établissement de circuits électriques (composés de résistances, capacités, selfs) équivalents à la cellule mise en œuvre, et par déduction de circuits électriques équivalents aux différents systèmes électrochimiques. La finalité est la traduction des caractéristiques de circuit équivalent en termes de processus aux électrodes, notamment sur le plan des mécanismes réactionnels, en modélisant le processus postulé et en établissant, à partir de la relation courant-potential et par une procédure de calcul mathématique, l'expression théorique de l'impédance complexe dont les paramètres sont ajustés pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il s'agit d'une méthode efficace et puissante depuis que les microordinateurs facilitent l'ajustement évoqué, mais la difficulté majeure réside dans le fait qu'il arrive que plusieurs mécanismes réactionnels différents conduisent à un même type de circuit électrique équivalent. Cette technique est donc à mettre en œuvre avec une certaine circonspection.

L'électrochimie, pour quoi faire

Puisque la formation scientifique doit avoir en perspective la finalité d'exploiter des connaissances, ce tour d'horizon de l'électrochimie doit être complété par un aperçu de ses domaines d'application. Il convient naturellement de placer en tête les applications de ce que l'on appelle l'électrolyse préparative, c'est-à-dire l'élaboration de produits et de matériaux au moyen de courant électrique (celui-ci se substituant, comme déjà dit, à l'utilisation de réactifs chimiques). Citons à titre d'exemples, à l'échelle industrielle : la soude, le chlore, les hypochlorites et chlorates, le permanganate, divers produits organiques, des métaux mais aussi d'autres matériaux comme des semiconducteurs (voir encadré 1). La préparation électrolytique de l'aluminium, selon le procédé Hall-Héroult, reste l'application industrielle la plus représentative de l'électrolyse préparative depuis plus d'un siècle. L'intérêt de se passer de réactifs chimiques, qu'il faut eux-mêmes préalablement fabriquer, transporter et stocker dans l'attente de leur consommation, et d'utiliser du courant électrique, de transport commode et de mise en œuvre propre et aisée, est un facteur favorable à l'électrochimie. De toute façon, la formation électrochimique est la seule manière d'obtention des oxydants les plus forts (le fluor) comme des

réducteurs les plus puissants (les métaux alcalins et alcalino-terreux). A l'électrolyse préparative, on peut associer les séparations et purifications par électrolyse, dont le raffinage électrolytique industriel des métaux constitue l'illustration la plus caractéristique.

L'autre grand secteur d'application tout à fait spécifique de l'électrochimie repose sur l'existence, grâce au choix approprié des deux systèmes électrochimiques introduits dans une cellule, de l'électrolyse spontanée lorsque les deux électrodes de cette cellule sont mises en court-circuit. Dans ce cas, à l'inverse de l'électrolyse forcée (par imposition d'une tension d'électrolyse) qui réalise les transformations électrochimiques en consommant de l'énergie électrique, il devient possible de produire du courant électrique à partir de transformations électrochimiques s'effectuant spontanément dans la cellule, donc de fournir de l'énergie électrique à d'autres systèmes connectés électriquement à la cellule. Nous sommes ainsi en présence de générateurs de courant, que l'usage est de dénommer « batteries électrochimiques ». On sait qu'il en existe de deux sortes : les batteries primaires, plus couramment appelées piles, dont l'exemple le plus répandu est la pile Leclanché (aujourd'hui avec un électrolyte alcalin), et les batteries secondaires, plus communément appelées accumulateurs et dont l'exemple le plus courant est l'accumulateur Planté

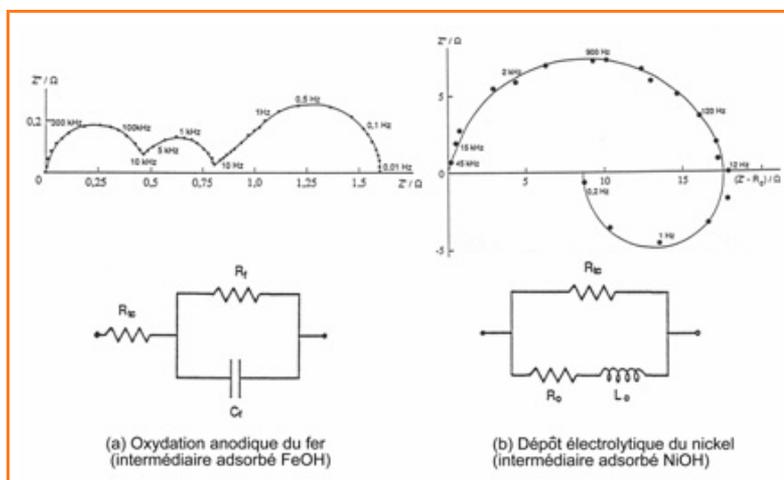


Figure 6' - Deux exemples de diagrammes d'impédance complexe faisant apparaître une boucle intermédiaire supplémentaire (à moyenne fréquence), attribuée au passage par la formation d'un intermédiaire réactionnel transitoire adsorbé sur l'électrode. Les dipôles électriques équivalents sont placés en correspondance (d'après des résultats expérimentaux de Epelboin *et al.*, 1975).

Encadré 1

Principales électrolyses préparatives industrielles

1 - Préparation du chlore par oxydation des ions chlorure (« saumures » de NaCl à 35 %) à une anode désignée sous le sigle DSA (« dimensionally stable anode ») et constituée de titane revêtu de dioxyde de ruthénium RuO_2 contenant d'autres oxydes de métaux de transition tels que Co_3O_4 . Pour obtenir du chlore, une cathode de mercure permet seule d'opérer avec une cellule sans séparateur, grâce à la formation d'amalgame de sodium au lieu de celle d'ions OH^- (tension d'électrolyse de 4,5 V, dont $\sim 1,2$ V de chute ohmique, pour une ddc de ~ 1 A/cm²). L'amalgame de sodium formé est ensuite décomposé catalytiquement pour obtenir de la soude (à 50 %) et H_2 . Pour éviter le mercure (pollution de l'environnement), en le remplaçant par de l'acier, il est nécessaire d'opérer dans une cellule comportant un séparateur (membrane) (tension d'électrolyse de 3,5 V, dont $\sim 1,3$ V de chute ohmique, pour une ddc optimale de 0,5 A/cm²).

En l'absence de séparateur et avec une cathode d'acier, de l'**hypochlorite** ClO^- est obtenu par dismutation du chlore anodique sous l'action des ions hydroxyde cathodiques. En maintenant le pH à 6 et sous une ddc de 0,2 à 0,3 A/cm² (tension $\sim 3-4$ V), ClO^- se dismute également en formant du **chlorate** ClO_3^- .

2 - Préparation électrolytique de métaux (électrometallurgie) par réduction cathodique : dépôt soit à partir de solutions aqueuses [Cu, Zn, principalement], soit à partir de sels fondus (électrolyse « ignée ») [aluminium, à partir d'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 , à 970 °C (avec anode de carbone $\rightarrow \text{CO}_2$, tension d'électrolyse de 4,3 V, dont environ 2,6 V de chute ohmique (moitié dans l'électrolyte, moitié dans les électrodes), pour une ddc de 1 A/cm² ; également Na, Mg, Li, à partir de leurs chlorures fondus].

La formation électrolytique de **revêtements métalliques** de faible épaisseur sur d'autres métaux (plaquage électrolytique) est une activité industrielle importante également : dépôts de Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Ag, Au, et d'alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-Cr, principalement (ddc de quelques dizaines de mA/cm²).

3 - Préparation anodique du fluor par électrolyse d'un électrolyte fondu constitué du mélange KF - 2 HF (anode de carbone, température de 90 à 110 °C, tension d'électrolyse d'environ 10 à 14 V, dont plus des trois quarts pour la chute ohmique, pour une ddc de 0,1 - 0,2 A/cm²).

4 - Préparation cathodique de l'hydrogène par électrolyse de l'eau (électrolyte : solution concentrée de KOH ou de NaOH à 80 °C, cathode en alliage de nickel divisé, anode d'acier revêtu de nickel contenant des métaux précieux catalyseurs de la formation de O_2 ; tension d'électrolyse de 1,8 V, dont 0,3 V de chute ohmique, pour une ddc de 1 A/cm²).

5 - Diverses préparations d'autres substances inorganiques : dichromate et chromate (par oxydation de Cr^{3+} à une anode de PbO_2 , en milieu H_2SO_4 3 M, ddc de 0,1 - 0,2 A/cm²), **dioxyde de manganèse** pour batteries (par oxydation de Mn^{2+} en milieu H_2SO_4 1 M à 90-100 °C, tension d'électrolyse de 2,2 à 3 V, pour une ddc de ~ 10 mA/cm²), etc.

6 - Électrosynthèses organiques : hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en **adiponitrile**, utilisé pour la synthèse du nylon 6.6 (par réduction d'une émulsion aqueuse d'acrylonitrile à 7 % + Na_2HPO_4 15 % + divers additifs, à une cathode en acier recouvert de cadmium, anode en acier, tension d'électrolyse de 3,8 V, dont 0,5 V de chute ohmique, pour une ddc de 0,2 A/cm²) ; préparation de **plomb-tétraéthyle** par oxydation de EtMgCl à une anode de PbO_2 (électrolyte non-aqueux) ; préparation de **produits perfluorés** par oxydation à une anode de nickel en milieu HF ; diverses préparations par oxydation indirecte : **anthraquinone** à partir d'anthracène via l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI), **acide gluconique** à partir de glucose via l'oxydation anodique de Br^- en BrO^- , etc.

Quelques autres électrosynthèses organiques ont atteint un stade de développement à l'échelle pilote, telles que la réduction du nitrobenzène en **phénylhydroxylamine** (cathode de cuivre), l'oxydation du benzène en **benzoquinone** en milieu sulfurique (anode de plomb), etc.

ou accumulateur au plomb ; mais il en existe bien d'autres exemples, produits aussi commercialement (voir encadré 2). Les batteries secondaires sont rechargeables, c'est-à-dire qu'une fois déchargées, par épuisement de la majeure partie de la matière électroactive qu'elles contiennent, elles

peuvent être régénérées par reconstitution de celle-ci par électrolyse des produits de la décharge. Le dispositif fonctionne donc par succession de cycles charge-décharge, un très grand nombre de fois jusqu'à ce que son usure devienne rédhibitoire. Au contraire, les batteries primaires,

Encadré 2

Quelques batteries commercialisées

• Batteries primaires

- **Pile alcaline au dioxyde de manganèse (pile Leclanché alcaline)**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : MnO₂

Électrolyte : KOH (30 %) (+ ZnO)

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Zn + 4OH^- - 2e^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

cathode : $MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$
 $[MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow MnO + 2OH^-]$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 225

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 100

- **Pile « bouton » à l'argent**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : Ag₂O

Électrolyte : KOH ou NaOH

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Zn + 2OH^- - 2e^- \rightarrow Zn(OH)_2$

cathode : $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,6 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 180

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 80

- **Pile zinc-air**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : O₂ (air)

Électrolyte : NaOH

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Zn + 4OH^- - 2e^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

cathode : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,4 V

Capacité massique : théorique : 800 Ah/kg de matières électroactives

Pratique : ~ 200 Ah/kg de batt.

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 340

- **Piles au lithium**

1) Matière électroactives : anode (-) : Li
cathode (+) : MnO₂

Électrolyte : solvant organique (CP + DME) + LiClO₄

Réactions électrochimiques (décharge) : anode : $Li - e^- \rightarrow Li^+$

cathode : $MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMnO_2 [Mn(III)]$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 3,0 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 280

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 290

2) Matière électroactives : anode (-) : Li
cathode (+) : SOCl₂ (chlorure de thionyle)

Électrolyte : LiAlCl₄ dissous dans SOCl₂

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Li + Cl^- - e^- \rightarrow LiCl$

cathode : $2SOCl_2 + 4e^- \rightarrow S + SO_2 + 4Cl^-$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 3,6 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 400

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 300 à 480 (~ 800 Wh/dm³)

- **Pile à combustible (à électrolyte acide)**

Matières électroactives : anode (-) : H₂
cathode (+) : O₂ (air)

Électrolyte : H₃PO₄ concentré, à 200 °C

Réactions électrochimiques (décharge) : anode : $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$

cathode : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,16 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 2 975

• Batteries secondaires

- **Accumulateur au plomb (Planté, 1859)**

Matières électroactives : anode (-) : Pb
cathode (+) : PbO₂

Électrolyte : H₂SO₄ 40 % (16 % en fin de décharge)

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Pb + HSO_4^- - 2e^- \rightarrow PbSO_4 + H^+$

cathode : $PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 2,15 V (2,0 en fin de décharge)

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 120

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 30 (60 Wh/dm³)

- **Accumulateur nickel-cadmium (1899)**

Matières électroactives : anode (-) : Cd
cathode (+) : NiO(OH)

Électrolyte : KOH 20 - 28 %

Réactions électrochimiques (décharge) :

anode : $Cd + 2OH^- - 2e^- \rightarrow Cd(OH)_2$

$Cd + 3OH^- - 2e^- \rightarrow Cd(OH)_3^-$

cathode : $NiO(OH) + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$

F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,3 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 180

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 35

les piles, ne sont pas rechargeables (pour cause d'irréversibilité des systèmes électrochimiques mis en jeu) et deviennent donc inutilisables dès la fin de leur décharge unique ; d'où l'importance, sur le plan économique, de ne faire appel qu'à des dispositifs bon marché. Durant ces dernières décennies, les batteries électrochimiques ont fait l'objet de recherches très intenses en vue d'en développer de nouvelles de plus en plus performantes ou d'améliorer les performances de celles existant, car il s'agit dans la pratique de la source de courant électrique mobile la plus simple d'emploi et la plus aisée à miniaturiser, pour les nombreux appareils d'usage courant de la vie moderne qui requièrent une telle source d'énergie électrique. On peut voir aussi dans les batteries secondaires le dispositif le plus « versatile », au sens anglais du terme, pour stocker transitoirement de l'énergie électrique, prélevée à une source fixe pour être

restituée en temps différé à un système consommateur mobile ou trop éloigné d'une source fixe.

À côté de ces deux domaines d'application typiques, les processus électrochimiques sont exploités dans un certain nombre d'autres domaines de la science appliquée et de la technique : traitements de surface, usinage, affichage, récupération et recyclage, dépollution, etc. Le plus notable de ces domaines est celui de la corrosion des métaux et de la lutte contre celle-ci. La corrosion des métaux relève de la métallurgie appliquée, mais le processus de base qui conduit à cet effet étant une réaction d'oxydoréduction entre le métal réducteur et un oxydant, principalement l'oxygène ou l'ion H⁺ (réaction qui se produit à l'interface entre le métal et un liquide ou un film liquide à sa surface), on peut considérer ce processus comme la résultante de deux processus électrochimiques simultanés de sens de transfert de charge

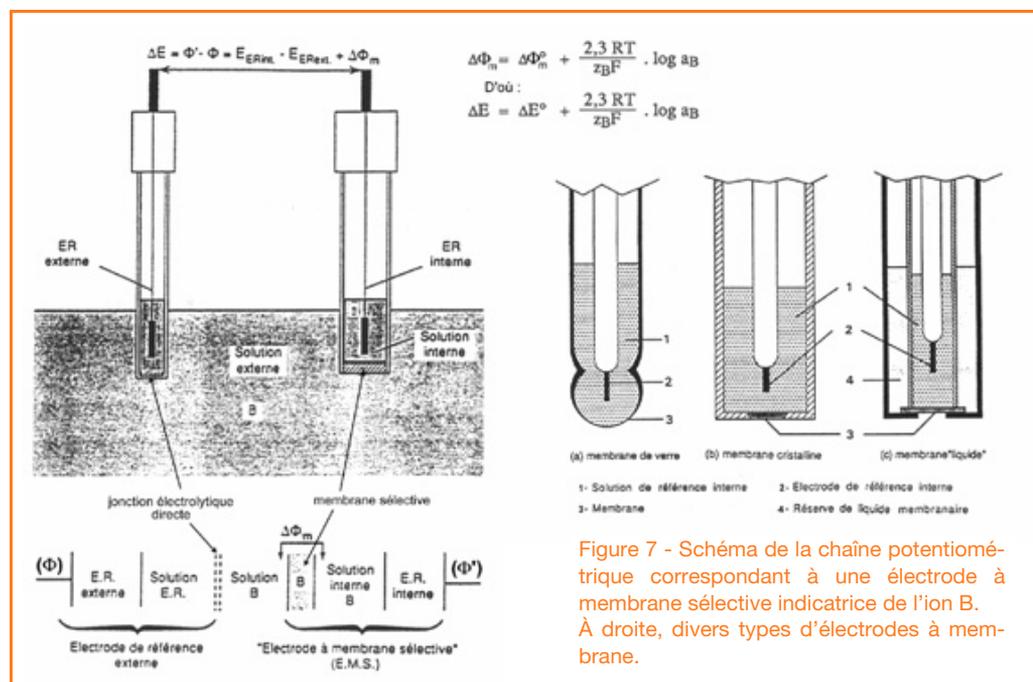


Figure 7 - Schéma de la chaîne potentiométrique correspondant à une électrode à membrane sélective indicatrice de l'ion B. À droite, divers types d'électrodes à membrane.

opposés et dont les effets en valeur de courant se compensent exactement (le courant vers l'extérieur étant nul). Dès lors, les connaissances et les moyens de l'électrochimie (associés à ceux de la métallurgie) permettent l'analyse du phénomène et de définir des moyens d'action en vue d'annihiler ou tout au moins de restreindre les effets de corrosion. Il faut souligner ici le rôle essentiel de la présence dans le liquide jouant le rôle d'électrolyte de diverses substances non oxydantes mais pouvant intervenir comme réactifs des ions résultant primitivement de l'oxydation du métal (un réactif à action complexante étant un facteur de corrosion, un réactif susceptible de former un composé insoluble pouvant avoir à l'inverse un effet passivant). Un autre point à souligner est que l'utilisation des méthodes d'étude électrochimiques pour la prévision de la corrosion ou de l'anti-corrosion a ses limites du fait que des courants d'échange quasi indécélérables par ces méthodes peuvent tout de même se traduire, à l'échelle de temps qui est celle de la corrosion, c'est-à-dire après des délais de plusieurs années voire de siècles, par des effets de corrosion non négligeables. Aussi, l'étude de la corrosion et la lutte contre celle-ci restent-elles forcément notablement soumises à des procédures empiriques. Mais l'électrochimie permet néanmoins une approche méthodologique rationnelle indispensable.

Dans les diverses applications de l'électrochimie, il convient de faire une place spéciale à son exploitation dans le domaine de la chimie analytique, l'analyse chimique étant, depuis les origines de la chimie, un problème crucial sur le plan de l'aide à la connaissance aussi bien fondamentale que relative à des problèmes liés aux activités pratiques. Au début du XX^e siècle, l'électrochimie a fourni à la chimie analytique les moyens de commencer sa modernisation avec l'introduction, après la potentiométrie simple, de la polarographie inventée par le pragois Jaroslav Heyrovsky (invention qui lui valut l'attribution du prix Nobel de chimie en 1958). Juste retour des choses, la polarographie, dont l'utilisation première a été son application à l'analyse, a constitué le point de départ de l'électrochimie moderne en permettant, à l'aide des multiples techniques expérimentales qui en dérivèrent par la suite, l'approfondissement de la

connaissance des processus électrochimiques et des réactions chimiques qui peuvent leur être associés.

Sur le plan de l'analyse chimique, les méthodes électrochimiques ont atteint un haut degré de performance mais, faute de rapidité d'exécution et difficilement adaptables à un appareillage presse-bouton comme on l'exige aujourd'hui dans les laboratoires d'analyse, elles ont été supplantées par d'autres techniques et n'ont plus la même universalité d'emploi qu'il y a une trentaine d'années. Un secteur est resté cependant très vivant, sans doute parce qu'il échappe aux défauts qui viennent d'être indiqués et qu'il correspond le mieux au rêve de tout analyste de disposer d'un instrument simple et bon marché qu'il suffit de plonger dans le liquide à analyser pour mesurer instantanément la teneur précise en une espèce donnée quelles que soient les autres en présence : c'est celui des « capteurs » potentiométriques basés sur l'existence des différences de potentiel de membranes ioniques à perméabilité sélective, différences de potentiel qui permettent d'envisager la constitution d'électrodes indicatrices sélectivement, sinon spécifiquement, de certaines espèces ioniques (dites « électrodes à membrane sélective », ou même, abusivement, « électrodes spécifiques ») (figure 7).

Une formation efficace en électrochimie

Après ce tour d'horizon des caractéristiques générales et principales de l'électrochimie, venons-en maintenant à la stratégie de formation que j'ai annoncée en introduction sous la forme des questions : comment donner à l'étudiant la capacité de résoudre les problèmes concrets en exploitant ses connaissances, quelles connaissances lui fournir et de quelle façon les enseigner pour arriver à cet objectif le plus efficacement possible ?

C'est, je crois, une évidence que l'important pour bien apprendre est d'abord la motivation et que celle-ci naît de la conviction tirée très rapidement de l'enseignement que ce que l'on apprend va permettre réellement d'agir, c'est-à-dire

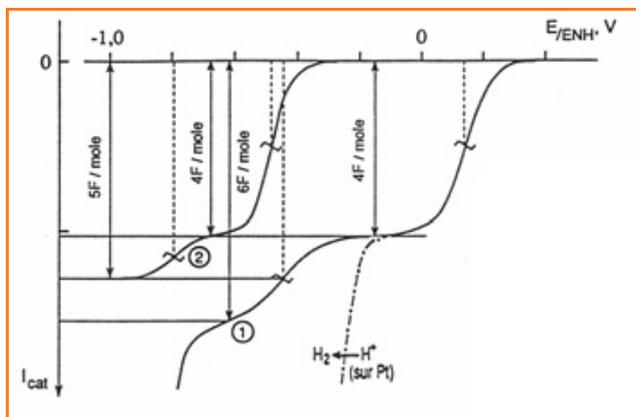


Figure 8 - Voltampérométrie de réduction du nitrobenzène à une électrode de mercure en milieu acide, pH 1,3 (courbe 1) et en milieu basique, pH 9 (courbe 2).

En milieu acide, réduction en deux stades, d'abord en Ph-NHON (4 F/mole de PhNO_2), puis en aniline PhNH_2 (6 F/mole).

La réduction s'arrête à la phénylhydroxylamine en utilisant une électrode de platine ou de monel (barrière de potentiel due à la réduction de H^+).

En milieu basique, réduction en deux stades également, mais le premier conduit à l'azobenzène $\text{PhN} = \text{NPh}$ (4 F/mole également) et le second à l'hydrazobenzène PhNH-NHPh (5 F/mole de PhNO_2).

de maîtriser les choses et de pouvoir en tirer parti pour atteindre des buts précis. Pour cela, la meilleure stratégie consiste à appuyer l'enseignement sur ce que Ilya Prigogine et Isabelle Stengers ont appelé le dialogue expérimental (dans « *La nouvelle alliance* », Gallimard, 1979, p. 11), qui « renvoie à deux dimensions des rapports homme-nature : comprendre et modifier... L'expérimentation exige une interaction entre théorie et manipulation pratique, qui implique une véritable stratégie. Un processus naturel se trouve arraisonné comme clef possible d'une hypothèse théorique ; et c'est en tant que tel qu'il est alors préparé, purifié, avant d'être interrogé dans le langage de cette théorie ».

L'enseignement de l'électrochimie offre une exceptionnelle opportunité de mettre en pratique cette démarche. J'ai précédemment souligné que les caractéristiques courant-potential d'électrode des systèmes électrochimiques apparaissent comme le pivot de cette science. L'obtention instrumentale de ces caractéristiques, après introduction des quelques définitions et lois préliminaires indispensables pour comprendre la méthodologie à mettre en œuvre, constitue donc le fait expérimental à aborder d'emblée dans cet enseignement. Ce fait expérimental peut alors être « arraisonné », suivant le terme des auteurs cités ci-dessus, avec le premier objectif de comprendre : c'est l'analyse des courbes voltampérométriques qui fournit la mise en évidence expérimentale de l'intervention dans le processus exploré des différents phénomènes fondamentaux (processus aux interfaces électrode-électrolyte, transport de matière aux abords des électrodes), dont le traitement théorique justifie (avec plus ou moins de précision) l'allure de ces courbes et permet de déterminer les divers facteurs qui influent sur cette allure et dont on peut jouer pour modifier, dans un sens prédéterminé, ces caractéristiques. L'entraînement de l'étudiant va consister à lui faire éprouver sa compréhension en lui faisant, d'une part réaliser lui-même l'analyse de caractéristiques courant-potential qu'on lui soumet, d'autre part prévoir à partir des données théoriques

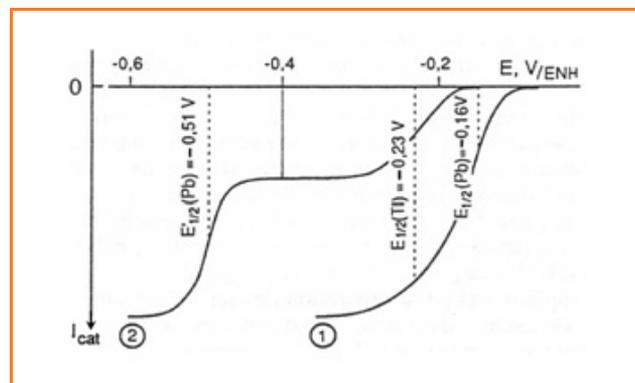


Figure 9 - Voltampérométrie à une électrode de mercure d'une solution diluée de Pb(II) et de Tl(I) .

Courbe 1 : en milieu HNO_3 1 M, les cations Pb^{2+} et Tl^+ se réduisent (en amalgames de Pb et de Tl) à des potentiels trop voisins pour pouvoir être séparés par électrolyse (dépôt non sélectif).

Courbe 2 : en milieu NaOH 1 M, la séparation par dépôt électrolytique sélectif devient possible, en raison de la complexation sélective des cations Pb^{2+} par OH^- sous forme d'anions Pb(OH)_3^- , qui déplace la vague de réduction du plomb(II) sans déplacer celle de Tl(I) .

et expérimentales nécessaires les courbes courant-potential devant caractériser des systèmes proposés.

Prévoir les modifications qui peuvent être imposées à ces courbes par la modification de certains facteurs fait aborder le second volet de la stratégie de formation : apprendre à agir. Les facteurs d'action sont nombreux – nature et état de la surface d'électrode, nature et composition de l'électrolyte, facteurs modifiant le processus de transport de matière, etc. – et doivent être envisagés méthodiquement.

Au-delà de cet objectif que constitue la maîtrise des caractéristiques courant-potential des systèmes électrochimiques, apprendre à agir c'est aussi naturellement apprendre à s'en servir en vue des applications, puisque c'est en effet à partir des courbes intensité-potential, expérimentales (voltampérométries) ou construites théoriquement, que toutes les applications relevant de l'électrochimie peuvent être, soit interprétées, soit prévues par la détermination des conditions expérimentales de leur réalisation : tension électrique à imposer à la cellule pour une électrolyse forcée, caractéristiques électriques de décharge pour un générateur, vitesse d'attaque des métaux pour la lutte anti-corrosion de ceux-ci...

J'insiste à nouveau fortement sur l'intérêt de savoir exploiter les ressources immenses de la chimie des solutions. En jouant du pH de l'électrolyte, de la présence de divers réactifs (notamment des ions métalliques), on peut changer les produits préparés aux électrodes, résoudre les problèmes de sélectivité essentiels dans le cas des séparations, discerner la cause de l'attaque d'un métal ou y mettre un frein par la formation d'un composé insoluble passivant, inversement empêcher cette passivation par action d'un agent complexant ou acidification, etc. Pour illustrer cette affirmation, considérons, à l'aide des figures 8 à 10, trois exemples simples. Le premier est celui de la réduction électrolytique du nitrobenzène, dont les caractéristiques courant-potential (figure 8) montrent qu'en milieu acide elle peut être arrêtée au stade de la phénylhydroxylamine, molécule qui subit par acidification plus forte un réarrangement en p-aminophénol, produit d'intérêt industriel. En milieu basique, ce sont d'autres produits de réduction qui sont obtenus, notamment

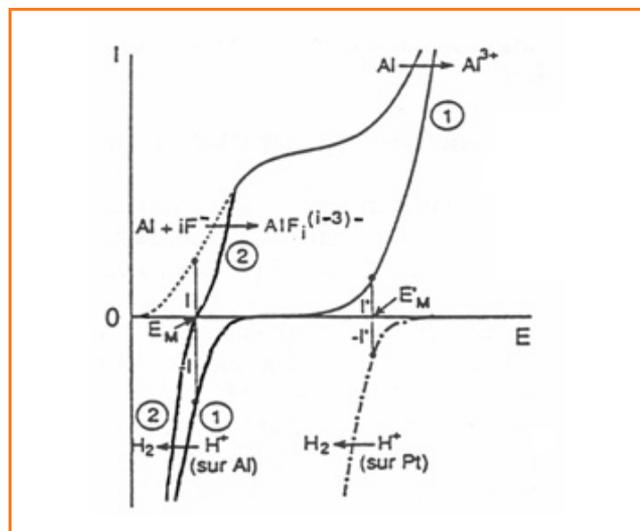


Figure 10 - Voltampérommes à une électrode d'aluminium en solution acide, pH = 1 (courbe 1), puis après addition d'acide fluorhydrique dilué (courbe 2, traduisant l'oxydabilité plus facile de Al par suite de la complexation des cations Al^{3+} par les anions fluorure F^-): l'aluminium devient alors attaqué par H^+ , alors qu'il ne l'est pas sans HF.

Le contact d'un fil de platine avec l'aluminium provoque une catalyse de l'attaque de Al par H^+ (avec dégagement d'hydrogène sur le platine).

l'hydrazobenzène qui subit également par acidification une transposition en benzidine, produit important de l'industrie des colorants. Le deuxième exemple a trait à une séparation électrolytique par dépôt de métaux, que les caractéristiques courant-potential (*figure 9*) montrent impossible en milieu acide (où les cations métalliques sont à l'état libre, uniquement solvatés) en raison de la trop grande proximité des potentiels de réduction, mais au contraire réalisable en milieu fortement alcalin en raison du déplacement important de potentiel de dépôt de l'un des métaux par complexation sélective du cation métallique correspondant. Le troisième exemple est relatif à l'attaque d'un métal, en l'occurrence l'aluminium, par les acides dilués. Bien que la prévision thermodynamique indique que ce métal très réducteur devrait être oxydé par les ions H^+ , les courbes courant-potential expérimentales (*figure 10*) montrent qu'il n'en est rien et que le métal reste passif (pour des raisons cinétiques : lenteur des deux systèmes électrochimiques Al/Al^{3+} et H^+/H_2 sur Al). En revanche, l'addition d'un peu de fluorure, qui facilite notablement l'oxydation de Al par suite de la complexation consécutive des ions Al^{3+} , permet de déclencher l'attaque du métal à une vitesse non négligeable. Une autre manière de provoquer cette attaque consiste à mettre au contact de l'aluminium un métal sur lequel le système de l'hydrogène est moins lent que sur Al, le platine par exemple. La *figure 10* montre que, bien que la courbe d'oxydation de l'aluminium ne subisse aucune modification, l'attaque se trouve alors déclenchée, l'hydrogène se formant cette fois à la surface du platine. On sait qu'à l'inverse il serait possible de protéger le métal de toute attaque, ou tout au moins rendre celle-ci plus faible, par le contact avec un autre métal plus facile à oxyder et qui subirait, lui, l'attaque par les ions H^+ en protégeant le premier (protection dite par « anode réactive »).

Ainsi, le savoir-faire de l'électrochimiste comprend, autant que la maîtrise des processus aux électrodes, celle de ce moyen d'action aux possibilités quasi infinies que constitue

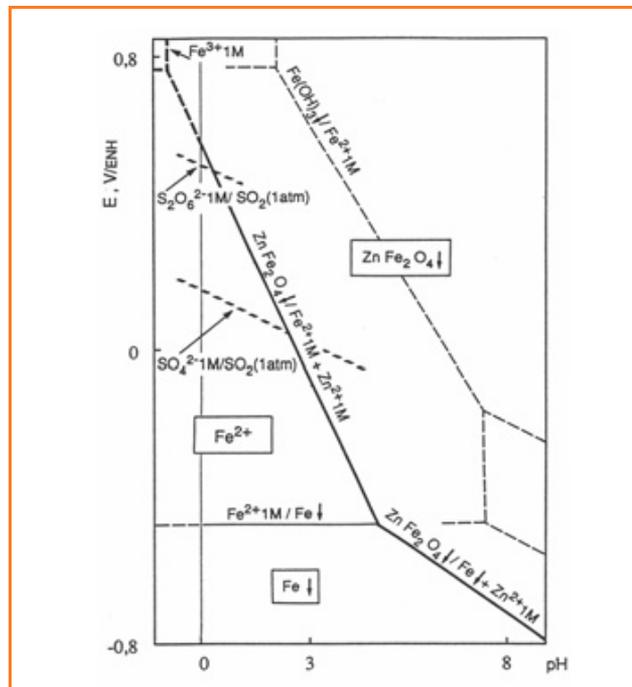


Figure 11 - Diagramme potentiel-pH des systèmes redox du fer en présence d'ions Zn^{2+} (solution résultant de l'attaque du minerai de zinc), expliquant pourquoi la solubilisation du ferrate de zinc (oxyde mixte Fe_2O_3 , ZnO) insoluble nécessite, même en milieu très acide, l'action d'un réducteur, en l'occurrence le dioxyde de soufre.

l'ajustement de la composition de l'électrolyte en tant que milieu réactionnel (comprenant le choix du solvant et celui de solutés réactifs). De là, ce savoir-faire s'étend à tout le vaste domaine des applications des réactions en solution, notamment dans le secteur des procédés, et plus particulièrement de ceux de l'hydrométallurgie. L'exemple auquel correspond la *figure 11* en est une illustration. Le minerai de zinc, la blende naturelle, contient du fer(III) qui, après le grillage du minerai et sa mise en solution, se retrouve dans celle-ci sous forme d'un insoluble qui est une combinaison de l'oxyde ferrique avec l'oxyde de zinc (ferrate de zinc) et qui reste inattaquable même en milieu acide extrêmement concentré. Sa solubilisation, recherchée dans le procédé industriel car une fraction notable du zinc y est engagée, passe alors nécessairement par la mise en jeu d'une réaction d'oxydoréduction. D'où l'intérêt de consulter le diagramme potentiel-pH du fer construit en tenant compte de la présence dans la solution de Zn^{2+} (concentré) et de la forme insoluble ZnFe_2O_4 du fer(III), même en sachant que ce diagramme ne traduit que les propriétés d'équilibre.

Cette consultation rend évident le fait que la solubilisation du composé est irréalisable par la seule action d'un acide fort, mais est réalisable par le passage du fer(III) à l'état de fer(II) au moyen d'un réactif réducteur de force suffisante. Celui qui apparaît intéressant du point de vue de l'économie du procédé, car il est lui-même issu de l'étape de grillage du minerai, est le dioxyde de soufre dont le pouvoir réducteur est variable avec le pH comme il est représenté sur la figure (selon que le produit d'oxydation est l'ion sulfate, comme le prédit la thermodynamique, ou l'ion dithionate $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$). Le diagramme de la figure justifie son emploi puisque la présence de SO_2 impose bien une valeur du potentiel redox de la solution située dans le domaine de prédominance des ions Fe^{2+} .

Conclusion : intérêts de l'électrochimie dans une formation scientifique

Je vais conclure cet exposé en essayant de répondre à cette dernière question annoncée par le titre, à savoir : quel intérêt cette formation en électrochimie peut-elle présenter dans le cadre d'une formation scientifique plus générale ?

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour ne pas considérer l'électrochimie comme une sous-discipline secondaire ou marginale de la chimie. En premier lieu, je placerai l'ampleur et la diversité des applications qui en découlent, jusqu'à l'échelle industrielle, ou qui font intervenir ses processus. En dehors du secteur industriel spécifique que constitue l'industrie des générateurs électrochimiques, en continue évolution, l'électrochimie joue un rôle majeur sur le plan des procédés industriels d'élaboration et de purification de nombreux produits et matériaux (métaux non ferreux surtout). La corrosion des matériaux et notamment celle des métaux est aussi l'un des problèmes capitaux qui se posent dans l'ensemble des domaines techniques et l'électrochimie tient une place essentielle dans la lutte contre cette action extrêmement dommageable notamment sur le plan économique. Cela peut même toucher au domaine artistique, avec la restauration de pièces endommagées par la corrosion, comme dans ce cas abondamment médiatisé il y a quelques années d'une restauration partielle d'objets métalliques ferreux (des canons anciens par exemple) largement oxydés par une longue immersion marine, au moyen d'un procédé d'électrolyse mis au point dans les laboratoires de recherche d'EDF.

En deuxième lieu, le caractère interdisciplinaire du contenu théorique de l'électrochimie, ainsi que je l'ai décrit précédemment, en faisant appel à des concepts et des lois

de la thermodynamique, de la cinétique chimique, de l'électricité et de l'électronique, de l'hydrodynamique, et même, à un niveau plus approfondi, de la mécanique quantique et de la physique du solide, apparaît comme un facteur de décloisonnement des disciplines que l'étudiant a généralement de la difficulté à réaliser dans son esprit.

Mais, en fin de compte, l'aspect formatif qui me paraît le plus important à souligner dans l'enseignement de l'électrochimie tel que j'ai tenté de vous le présenter est que l'on peut en faire avant tout une formation d'esprit irremplaçable, consistant en une aptitude à aborder les problèmes pratiques et à les résoudre méthodiquement à l'aide du raisonnement analytique basé sur des données mises sous une forme adaptée à son application.

Cet article correspond à la conférence d'introduction des 19^e JIREC (La Baume les Aix, 14-17 mai 2002)



Bernard Trémillon

est professeur honoraire et ancien directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Adresse personnelle : 44 rue de Gometz,
91440 Bures-sur-Yvette.

Tél. : 01 69 07 12 43.

E-mail : bernard.tremillon@wanadoo.fr