

# Électrochimie

## Présentation générale

par **Bernard TRÉMILLON**

Ingénieur ESPCI

Professeur honoraire des universités

Ancien directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

et **Gérard DURAND**

Docteur ès sciences

Professeur à l'École Centrale Paris

Directeur du Laboratoire de Chimie et Génie des Procédés de l'ECP

Notations et symboles .....	J 1 600 - 2
1. Naissance et évolution de l'électrochimie .....	— 3
2. Principe de la mise au point d'un procédé électrochimique .....	— 4
3. Plan de l'exposé relatif aux processus électrochimiques .....	— 4
Pour en savoir plus.....	Doc. J 1 610

**S**cience moderne, l'électrochimie a offert à l'industrie de transformation de la matière, depuis plus d'un siècle, un grand nombre de procédés irremplaçables.

Par définition, un procédé électrochimique de transformation de la matière se distingue d'un procédé chimique par le fait que, au lieu de réactifs chimiques, **c'est le courant électrique qui est utilisé pour obtenir la transformation**. Le terme d'**électrolyse**, signifiant étymologiquement **décomposition par l'électricité**, a été introduit pour caractériser ce type de transformation chimique. L'opération s'effectue dans une **cellule d'électrolyse**, dans laquelle est placée la substance à transformer, en général dissoute dans un liquide pouvant être traversé par le courant et qu'on appelle **électrolyte**, et dans laquelle aboutit le circuit électrique permettant l'entrée et la sortie du courant au moyen de deux **électrodes** au contact de l'électrolyte.

Le fait d'**éviter la mise en œuvre de réactifs chimiques** (hormis ceux servant à la constitution de l'électrolyte) constitue a priori sur le plan industriel un avantage indéniable du point de vue de la commodité de fonctionnement, de la sécurité (pas de transport et de stockage de produits chimiques en dehors de celui à transformer et de ses produits de transformation), voire de l'économie (dans la mesure où seule la consommation d'énergie électrique, et non ses moyens de transport par lignes électriques, est à prendre en compte). En revanche, les processus et la technologie des **réacteurs électrolytiques** présentent une plus grande complexité, dont il peut résulter, d'une part, un coût d'investissement plus élevé que celui des réacteurs chimiques et, d'autre part, des difficultés à faire fonctionner en continu un tel réacteur dans certains cas.

À l'inverse de l'**électrolyse « forcée »** (en imposant le passage du courant électrique) qui consomme de l'énergie électrique pour produire une transformation chimique, des **transformations électrolytiques spontanées dans une cellule constituée de manière adéquate sont productrices d'énergie électrique**. Ces cellules constituent des sources de courant et/ou de tension électriques : on les a appelées couramment « **piles** » électriques ou « **accumulateurs** » de courant, mais on les regroupe aujourd'hui sous l'appellation de « **générateurs électrochimiques** » ou encore plus usuellement de « **batteries** » électrochimiques (avec une distinction entre batteries primaires, non rechargeables, et batteries secondaires, rechargeables).

Notations et symboles		
Symbole	Unité (1)	Définition
$A$	$m^2$	aire d'une électrode
$a_i$		activité (relative) de l'espèce $i$
$(C)$	$F \cdot m^{-2}$	capacité intégrale de double couche électrochimique
$C_d$	$F \cdot m^{-2}$	capacité différentielle de double couche électrochimique
$c_i$	$mol \cdot L^{-1}$	concentration de l'espèce $i$ (encore désignée par la formule entre [ ])
$D_i$	$m^2 \cdot s^{-1}$	coefficient de diffusion de l'espèce $i$
$d_m$	$m$	distance minimale d'approche de deux ions
$E$	$V$	potentiel d'électrode relatif (par rapport à une électrode de référence) – (suivant le contexte)
$E$	$V \cdot m^{-1}$	champ électrique (suivant le contexte)
$E^\circ$	$V$	potentiel (relatif) standard ou normal d'un système électrochimique
$E^{o'}$	$V$	potentiel normal conditionnel d'un système électrochimique
$E_{1/2}$	$V$	potentiel de demi-vague
$F$	$C \cdot mol^{-1}$	constante de Faraday
$I$	$A$	intensité de courant d'électrolyse
$I_c$	$mol \cdot L^{-1}$	force ionique d'une solution
$J_i$	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	densité de flux de l'espèce $i$
$j$	$A \cdot m^{-2}$	densité de courant à une électrode
$j_i$	$A \cdot m^{-2}$	densité de courant de migration porté par l'ion $i$
$K$	$mol^x \cdot L^{-x}$	constante d'équilibre chimique
$K_A$	$mol \cdot L^{-1}$	constante de dissociation d'un acide (constante d'acidité)
$k_a, k_c$	$m \cdot s^{-1}$	constantes de vitesse des processus anodique et cathodique
$k^\circ$	$m \cdot s^{-1}$	constantes de vitesse standard d'un système électrochimique

(1) Des multiples ou sous-multiples étant fréquemment utilisés (cm,  $\mu m$ , nm, ou mV, mA,  $\mu A$ ,  $\mu F$ , kJ, M $\Omega$ , etc., par exemple).

Notations et symboles		
Symbole	Unité (1)	Définition
$k_i^d$	$m \cdot s^{-1}$	vitesse de diffusion de l'espèce $i$
$n$		nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique
$P$	bar	pression partielle d'un gaz (1 atm = 1,01325 bar)
$Q$	C	charge électrique, quantité d'électricité
$q_H$	$C \cdot mol^{-1}$	charge électrique du proton
$R$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K$	constante molaire des gaz ( $R = 8,31441 J \cdot mol^{-1} \cdot K$ )
$R_{cell}$	$\Omega$	résistance électrique interne de la cellule
$R_{tc}$	$\Omega$	résistance de transfert de charge d'un système électrochimique
$R_e$		nombre de Reynolds
$T$	K	température thermodynamique
$t$	s	temps
$t_i$		nombre de transport de l'ion $i$
$U$	V	potentiel d'électrode absolu
$u_i$	$m \cdot s^{-1} / (V \cdot m^{-1})$	mobilité électrique de l'ion $i$
$V$	V	tension d'électrolyse
$Z_i$		nombre de charge de l'espèce $i$ (> ou < 0)
$\alpha_a, \alpha_c$		coefficients de transfert de charge anodique et cathodique
$\alpha_{M(L)}$		coefficient de complexation de l'ion métallique $M$ par le ligand $L$
$\beta_i$	$mol^{-i} \cdot L^i$	constante de formation globale du complexe $ML_i$
$\delta_N$	m	épaisseur de la couche-limite de diffusion de Nernst
$\delta_P$	m	épaisseur de la couche-limite de Prandtl
$\epsilon$		permittivité relative par rapport au vide

(1) Des multiples ou sous-multiples étant fréquemment utilisés (cm,  $\mu m$ , nm, ou mV, mA,  $\mu A$ ,  $\mu F$ , kJ, M $\Omega$ , etc., par exemple).

Notations et symboles		
Symbole	Unité (1)	Définition
$\phi^\alpha$	V	potentiel électrique interne, ou potentiel de Galvani, de la phase $\alpha$
$\gamma$	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	énergie ou tension interfaciale ou superficielle
$\gamma_i$		coefficient d'activité de l'espèce $i$ en solution
$\eta$	V	surpotentiel ou surtension à une électrode
$\kappa$	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	conductivité d'un électrolyte
$\Lambda$	$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	conductivité molaire d'un électrolyte en solution
$\lambda_i$	$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	conductivité molaire de l'ion individuel $i$ en solution
$\lambda_i^\infty$	$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	conductivité molaire limite à dilution infinie de l'ion $i$ en solution
$\mu_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	potentiel chimique de l'espèce $i$
$\tilde{\mu}_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	potentiel électrochimique de l'espèce chargée (ionique) $i$
$\nu_i$		coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$ dans une réaction
$\theta$	°C	température
$\Delta G^\circ$	J	variation d'enthalpie libre standard d'une réaction

(1) Des multiples ou sous-multiples étant fréquemment utilisés (cm,  $\mu\text{m}$ , nm, ou mV, mA,  $\mu\text{A}$ ,  $\mu\text{F}$ , kJ, M $\Omega$ , etc., par exemple).

Notations et symboles		
Symbole	Unité (1)	Définition
$\Delta H^\circ$	J	variation d'enthalpie standard d'une réaction
$\Delta S^\circ$	$\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$	variation d'entropie standard d'une réaction
$\Delta\phi$	V	différence de potentiel de Galvani entre deux phases en contact
$\Delta\phi_j$	V	potentiel de jonction électrolytique
$e$		symbole de l'électron
[X]		désigne la concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'espèce dont la formule est X
=		indique la définition d'un système électrochimique, par exemple $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$
$\rightarrow$ (parfois $\leftarrow$ )		désigne une réaction (chimique ou électrochimique) pouvant se produire dans le sens indiqué
$\rightleftharpoons$		désigne un système (chimique ou électrochimique) à l'état d'équilibre
$^\circ$		indique une grandeur correspondant à des constituants à l'état standard (normal)
$^\infty$		indique une grandeur correspondant à des constituants à dilution infinie ( $c \rightarrow 0$ )

(1) Des multiples ou sous-multiples étant fréquemment utilisés (cm,  $\mu\text{m}$ , nm, ou mV, mA,  $\mu\text{A}$ ,  $\mu\text{F}$ , kJ, M $\Omega$ , etc., par exemple).

## 1. Naissance et évolution de l'électrochimie

C'est durant l'année 1800 que l'électrochimie est née, de deux expériences fondamentales. Tout d'abord, Alessandro Volta réalise à Pavie la première pile capable de produire une tension et un courant électriques, c'est-à-dire la première vraie source d'électricité. Cette pile est aussitôt reproduite, à des tailles variées, en Angleterre et Anthony Carlisle et William Nicholson se servent d'une telle source de courant pour électrolyser l'eau en produisant de l'hydrogène et de l'oxygène (confirmant ainsi après Lavoisier et d'autres que l'eau est bien un corps composé).

Dans les années qui suivirent, diverses autres expériences d'électrolyse furent tentées, notamment pour l'obtention de dépôts métal-

liques (celui du cuivre, par exemple, en 1803). En 1807, Humphrey Davy réalise sa célèbre expérience de formation de métaux alcalins (Na, K) par électrolyse de la soude ou de la potasse fondues. Les perspectives ouvertes par ces résultats sont telles que, pendant une grande partie du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux chimistes (anglais, surtout, au début) ont considéré la naissance de l'électrochimie comme la véritable révolution chimique ouvrant l'ère de la chimie moderne (plutôt que les travaux de Lavoisier, dont il faut bien admettre que la consécration comme père de la chimie moderne fut l'œuvre de ses disciples français et resta longtemps surtout française).

Pour transformer ces différents essais de laboratoire en procédés électrolytiques industriels, possibilité très vite envisagée en Angleterre, il a cependant fallu attendre le développement de sources d'électricité plus exploitables que les piles électriques, même lorsque la pile de Volta fut supplantée par la pile Leclanché puis par l'accumulateur Planté (conçus tous deux en France, la première en 1857 et le second en 1859 — mais rechargeable couramment

seulement après 1870), c'est-à-dire plusieurs décennies après les débuts évoqués ci-dessus. C'est l'invention de la dynamo (par Pacinotti, en 1860) et son développement commercial à partir de 1870 qui ont été le vrai point de départ pour la faisabilité de procédés électrolytiques industrialisables.

Hormis le raffinage électrolytique du cuivre, qui fut conçu par J.B. Elkington en 1865 et donna naissance à une première petite usine établie près de Swansea en 1869, puis à une première usine à grande échelle près de Hambourg en 1871, les grands procédés électrolytiques industriels sont nés à peu près tous au cours des années 1880. Ainsi :

- la production d'aluminium selon le procédé conçu (simultanément et indépendamment) par P. Héroult en France et par C.M. Hall aux États-Unis en 1886 (le raffinage électrolytique de l'aluminium fut, bien plus tard, réalisé industriellement grâce à un procédé dit « à trois couches » imaginé par Hoopes aux États-Unis en 1925 et par Gadeau en France en 1934) ;

- la production de sodium suivant le procédé proposé par H.Y. Castner, en 1886 également (au départ, en vue de réduire le chlorure d'aluminium en aluminium selon la procédure utilisée par Sainte Claire De Ville) ;

- l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium à l'échelle industrielle qui, après avoir fait l'objet d'un premier brevet (pour la production de soude caustique) en 1851, a été réalisée en grand, en vue de la production de chlore, en 1886 par Malthes et Webe, au moyen de cellules avec un diaphragme d'asbeste, et en 1889 par Castner, au moyen de cellules à cathode de mercure en supprimant le diaphragme (la première production industrielle de chlore datant de 1888).

En ce qui concerne les batteries, il a fallu pratiquement atteindre le début du XX<sup>e</sup> siècle pour voir proposées commercialement des substitutions à la pile Leclanché d'une part, pour les batteries primaires, et à l'accumulateur Planté d'autre part, pour les batteries secondaires (ainsi par exemple la batterie nickel-cadmium, produite à partir de 1899).

Comme cela est arrivé fréquemment pour des innovations importantes, le développement technologique, y compris à l'échelle industrielle, a précédé, en l'occurrence très nettement, la connaissance théorique des processus mis en œuvre. Hormis la loi de Faraday, que celui-ci a établie en 1834, la première loi fondamentale d'électrochimie constituée par la non moins célèbre relation de Nernst (loi thermodynamique de l'électrochimie) a été introduite en 1893. Sur le plan de la cinétique, l'Allemand J. Tafel établit expérimentalement en 1905, à propos de la décharge cathodique de l'ion hydrogène, la première relation cinétique entre le courant d'électrolyse et la *surtension*, dont le concept venait d'être introduit par W.A. Caspari (1899). Mais le corps conceptuel permettant la description théorique de la cinétique électrochimique ne commença à se constituer que près de vingt ans plus tard, grâce aux travaux fondamentaux de Butler (1924), Erdey-Gruz et Volmer (1930, introduction du concept de *coefficient de transfert de charge*), puis Horiuti et Polanyi (1935, introduction du concept de *état de transition activé*). Gurney proposa, en 1931, le transfert d'électron par *effet tunnel*, mais cette idée ne fut réexploitée qu'à partir de 1958 (Christov). À signaler encore que la corrélation essentielle entre la cinétique de réaction à une électrode et la structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution — établie selon le modèle de Gouy et Chapman (1913) modifié par Stern (1924) — fut reconnue par Frumkin dès 1934. L'ampleur des travaux théoriques et expérimentaux qui se sont effectués à travers le monde depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, et qui se sont traduits par un nombre considérable d'ouvrages de synthèse, a finalement conduit à une connaissance actuelle très approfondie des processus et des mécanismes de l'électrochimie, dont la mise au point de procédés par cette voie peut tirer le meilleur parti.

## 2. Principe de la mise au point d'un procédé électrochimique

Compte tenu des connaissances théoriques et des données correspondantes dont on dispose à l'heure actuelle, l'empirisme et le tâtonnement des débuts ne sont plus de mise dans la conception et la mise au point d'un procédé utilisant l'électrolyse, ces dernières s'effectuant au contraire d'une manière raisonnée et systématique à partir des caractéristiques des processus physico-chimiques qui interviennent dans la cellule d'électrolyse. Ces processus sont de mêmes natures que ceux qui se produisent dans les micellules mises en œuvre dans les applications de l'électrochimie à la caractérisation et à l'analyse, dans le cadre de ce que l'on désigne par « *électrochimie analytique* ».

Il s'ensuit que la procédure de conception et de mise au point d'un procédé électrolytique — comme d'un système de batterie — consiste à prédéterminer au moyen d'une étude électroanalytique (à l'échelle du laboratoire d'étude) les caractéristiques des processus mis en jeu dans le procédé envisagé, d'en déduire les conditions optimales de leur mise en œuvre, avant de faire intervenir les moyens du « génie électrochimique » pour passer de l'échelle « analytique » de l'étude à celle d'un procédé exploitable industriellement.

La méthodologie de l'étude électroanalytique (voltampérométries, coulométrie, spectrométrie d'impédance électrochimique...), avec ses bases théoriques et ses conditions techniques de mise en œuvre, se trouve décrite d'une manière détaillée dans le traité Analyse et caractérisation de notre collection auquel il est renvoyé pour en prendre connaissance et pour une utilisation dans l'optique des articles Electrochimie.

## 3. Plan de l'exposé relatif aux processus électrochimiques

L'ensemble qui, dans cet ouvrage, va traiter des principes sur lesquels sont fondés les procédés électrolytiques est, conformément à la conception ci-dessus, subdivisé en quatre articles, en décrivant dans un premier temps [J 1 602] les différents processus qui interviennent d'une façon générale dans les cellules électrolytiques ; ensuite, dans un deuxième temps [J 1 604], les lois physico-chimiques régissant ces différents processus ; puis sera décrite la caractérisation théorique globale de ces processus par les caractéristiques courant-potentiel [J 1 606], à partir desquelles peut être effectuée une prévision des conditions de réalisation d'un procédé [J 1 608]. Une évocation des plus notables applications qui sont exploitées à l'heure actuelle permet d'illustrer sur des cas concrets (domaines de la synthèse de produits et de matériaux, de la métallurgie, des générateurs autonomes de courant électrique, de la dépollution) les raisonnements généraux développés au cours de ces articles.