

# Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques

## Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels

Didier Devilliers et Éric Mahé

### Summary

#### Electrochemical cells: thermodynamics and kinetics of electrochemical reactions

In an electrochemical cell, when the current flows, two phenomena take place: electrode reactions and transport of species in the electrolyte. In this paper, fundamental concepts are recalled, about thermodynamics and kinetics of electrochemical reactions. The concept of equilibrium cell potential and the transport processes are illustrated with examples of industrial cells: primary and secondary batteries with aqueous or non aqueous electrolyte, electrolyzers.

### Mots-clés

Électrochimie industrielle, cellules électrochimiques, générateurs, électrolyseurs, processus de transport.

### Key-words

Industrial electrochemistry, electrochemical cells, batteries, electrolyzers, transport processes.

## Rappels de concepts fondamentaux

### La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique [1]. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre). Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur. On ne parlera que des cellules monopolaires. Ce type de cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode (ou un jeu d'anodes au même potentiel) et une cathode (ou un jeu de cathodes), chacune étant en contact avec un électrolyte. L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs). C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs). La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides, quoique nous donnerons des exemples d'électrolytes solides. Si

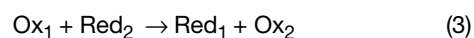
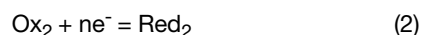
l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant l'écoulement du courant, essentiellement par migration ionique (voir ci-après).

### Réactions aux électrodes

#### Aspects thermodynamiques

Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox  $Ox_1/Red_1$  intervenant à l'électrode « 1 » et un couple  $Ox_2/Red_2$  intervenant à l'électrode « 2 ». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre d'électrons « n » par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode « 1 »,  $E_{eq_1}$ , est supérieur à celui de l'électrode « 2 »,  $E_{eq_2}$ .

La réaction-bilan (3) qui a lieu dans la cellule résulte de la combinaison des deux demi-réactions redox (1) et (2) :  
(3) = (1) – (2) de façon à équilibrer le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse  $E_{eq_1} > E_{eq_2}$ , cette réaction-bilan (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative  $\Delta_r G_3 < 0$ . Elle tend à avoir lieu spontanément, de la gauche vers la droite, dans un générateur. En revanche, dans un électrolyseur, on peut

théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive :  $\Delta_r G_4 = -\Delta_r G_3$ .

Ces variations d'enthalpie libre de réaction sont liées à la tension thermodynamique de cellule à courant nul,  $\Delta E_{\text{th}}$ , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule [2] et définie comme la grandeur positive résultant de la différence entre les potentiels d'équilibre (calculables par la relation de Nernst) des deux électrodes de la cellule :

$$-n F \Delta E_{\text{th}} = -n F (\text{Eeq}_1 - \text{Eeq}_2) = \Delta_r G_3 = -\Delta_r G_4 \quad (5)$$

Rappelons que lorsqu'une charge infinitésimale  $dq$  s'écoule, le système échange avec l'extérieur un travail électrique  $\delta W$ , qui est égal à la variation d'enthalpie libre de la réaction réversible qui s'opère à pression et température constante :

$$\delta W = -\Delta E_{\text{th}} dq = -n F \Delta E_{\text{th}} d\xi \quad (6)$$

Cette grandeur est négative pour une transformation spontanée (dans une pile). L'avancement de la réaction,  $\xi$ , s'exprime en mol. Par convention,  $d\xi$  est positif lorsque la cellule fonctionne en générateur.

Ce résultat se retrouve aussi en écrivant la condition d'équilibre sous une forme qui fait intervenir l'enthalpie libre électrochimique  $\tilde{G}$  :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (7)$$

avec :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \Phi \quad (8)$$

$\tilde{\mu}_i$  est le potentiel électrochimique,  $\mu_i^\circ$  le potentiel chimique standard,  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique,  $a_i$  l'activité et  $z_i$  la charge de l'espèce «  $i$  » ;  $\Phi$  est le potentiel de la phase considérée.

Dans un électrolyseur, lorsque plusieurs réactions peuvent avoir lieu à une électrode en raison de la présence de plusieurs espèces électroactives, la question que l'on se pose est de savoir laquelle (ou lesquelles) a (ont) effectivement lieu.

Il faut d'abord rappeler qu'à l'anode peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être oxydées. Il peut s'agir :

- d'anions ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$  dans une cellule chlore/soude),
- d'espèces non chargées ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- de cations ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ).

Dans certains manuels scolaires, cette dernière possibilité n'est pas envisagée, du fait que les cations, espèces chargées positivement, ne sont pas « attirés » par l'anode, pôle positif de la cellule. Ce raisonnement est bien sûr complètement faux : certes, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne peuvent arriver à l'anode par migration, mais le flux de ces espèces vers l'anode aura pour origine la diffusion et la convection (voir ci-après).

De même, à la cathode, peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être réduites. Il peut s'agir :

- de cations ( $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  ;  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ ),
- d'espèces non chargées ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$  au cours de l'électrolyse de l'eau en milieu basique),
- d'anions ( $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}$  dans le procédé d'argenture par électrodéposition).

Dans ce dernier cas, on peut faire une remarque similaire à celle faite sur l'oxydation des cations à l'anode.

Supposons que l'inventaire des espèces susceptibles de réagir nous indique que, d'une part, deux espèces  $\text{Red}_A$  et  $\text{Red}_B$  sont susceptibles de réagir à l'anode et que, d'autre part, deux espèces  $\text{Ox}_C$  et  $\text{Ox}_D$  sont susceptibles de réagir à la cathode. Supposons également que les potentiels d'équilibre des quatre couples redox mis en jeu sont tels que :

$$\text{Eeq}_D < \text{Eeq}_C < \text{Eeq}_B < \text{Eeq}_A.$$

La thermodynamique nous permet d'effectuer les prévisions suivantes :

- A l'anode, si on applique un potentiel d'électrode  $E < \text{Eeq}_B$ , il ne peut rien se passer ; si on a  $\text{Eeq}_B < E < \text{Eeq}_A$ , seul  $\text{Red}_B$  devrait être oxydé ; enfin, si  $E > \text{Eeq}_A$ ,  $\text{Red}_B$  et  $\text{Red}_A$  devraient être oxydés. Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins élevé.

- A la cathode, si on applique un potentiel d'électrode  $E > \text{Eeq}_C$ , il ne peut rien se passer ; si on a  $\text{Eeq}_D < E < \text{Eeq}_C$ , seul  $\text{Ox}_C$  devrait être réduit ; enfin, si  $E < \text{Eeq}_D$ ,  $\text{Ox}_D$  et  $\text{Ox}_C$  devraient être réduits. Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins faible.

Ainsi, la tension thermodynamique,  $\Delta E_{\text{th}}$ , devrait avoir la valeur la plus faible possible, c'est-à-dire ( $\text{Eeq}_B - \text{Eeq}_C$ ) dans notre exemple. Toutefois, certaines réactions qui sont attendues suite à l'étude thermodynamique du système sont caractérisées par une cinétique très lente, de telle sorte qu'elles ne sont pas observées expérimentalement. Pour les réactions qui ont effectivement lieu, la valeur de  $\Delta E_{\text{th}}$  prend alors une valeur plus élevée. Nous verrons de tels exemples dans le paragraphe « Applications aux électrolyseurs industriels ».

Ainsi, dans l'eau, la réduction de cations tels que  $\text{Zn}^{2+}$  ne devrait pas être possible car la réduction des protons ou des molécules d'eau est thermodynamiquement attendue. Pourtant, il est possible d'électrodéposer le zinc à partir d'une solution de sulfate de zinc (voir ci-après) car la cinétique de cette réaction est très rapide, comparée à celle du dégagement d'hydrogène. De la même façon, la réduction de cations alcalins dans l'eau est caractérisée par un potentiel d'équilibre très négatif. Cette réaction a pourtant lieu sur cathode de mercure ; on forme en effet un amalgame du métal alcalin car la réaction de dégagement d'hydrogène, thermodynamiquement prévisible est bloquée à cause de sa cinétique très lente sur mercure. Cette propriété est mise à profit dans la technique électroanalytique appelée polarographie et dans les cellules d'électrolyse chlore/soude.

Dans un générateur, les réactions qui ont lieu aux électrodes sont fonction des matières actives (anodique et cathodique) qui ont été introduites. On montrera, dans le paragraphe « Applications aux générateurs électrochimiques », qu'il existe des générateurs en milieu aqueux dont la tension thermodynamique de cellule (appelée aussi force électromotrice et notée f.e.m. ci-après) est anormalement élevée. En d'autres termes, certains composés trop réactifs ne devraient pas pouvoir être observés dans le solvant choisi. Ici encore, les considérations cinétiques sont déterminantes.

### Aspects cinétiques

Le sens d'évolution spontanée du système électrochimique symbolisé par la réaction-bilan conventionnelle (3)

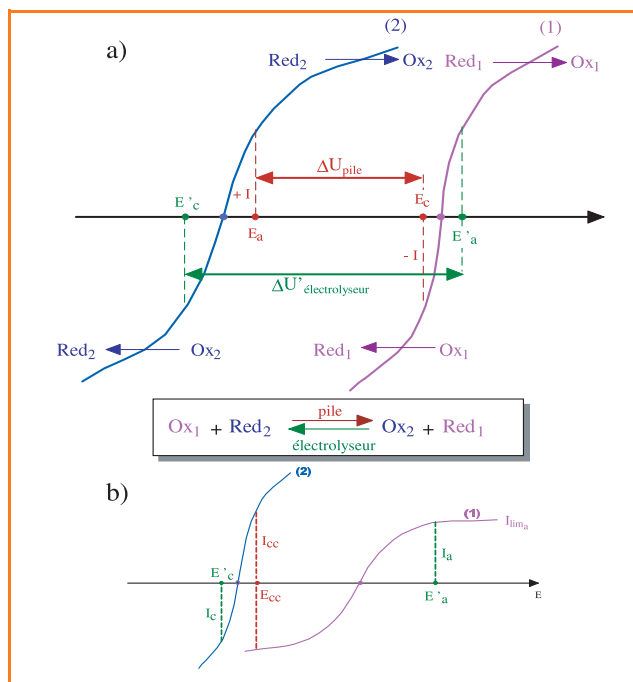


Figure 1 - Courbes intensité-potential pour les deux électrodes d'une cellule électrochimique.

a) Visualisation de la différence de potentiel aux bornes (chutes ohmiques négligées).

b) Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur et d'un courant de court-circuit dans une pile.

correspond à l'oxydation de l'espèce  $\text{Red}_2$  à l'anode et à la réduction de l'espèce  $\text{Ox}_1$  à la cathode. La vitesse d'une réaction s'écrit :  $v = \frac{d\xi}{dt}$ .

L'intensité du courant électrique qui circule dans la cellule permet d'avoir accès directement à la vitesse de la réaction électrochimique :  $I = n F v$ . Par convention :  $I > 0$  pour une oxydation et  $I < 0$  pour une réduction. Dans un électrolyseur, l'anode est le siège d'un courant  $+I$ , tandis que le courant  $-I$  s'écoule à la cathode.

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction, son potentiel  $E(I)$  dépend du courant qui s'écoule. La surtension de l'électrode,  $\eta$ , est une fonction de  $I$  qui est définie comme la différence entre le potentiel  $E(I)$  et le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst :  $\eta(I) = E(I) - E_{eq}$ . Les surtensions sont des termes liés à la cinétique des réactions aux électrodes qui fait intervenir le transfert de charge et le transport de matière. Dans certains cas, la relation de Tafel est vérifiée ; on a alors, par exemple pour la surtension anodique :  $\eta_a = b_a \log I/I_0$ , où  $b_a$  est la pente de Tafel anodique et  $I_0$  le courant d'échange. Quel que soit le type de cellule électrochimique (générateur ou électrolyseur), la surtension anodique est positive et la surtension cathodique est négative, ainsi que le montre l'inégalité de Pourbaix-De Donder :  $\eta \geq 0$  [3].

### Différence de potentiel aux bornes d'une cellule en fonctionnement

Pour un électrolyseur, la différence de potentiel  $\Delta U'$  aux bornes, lorsqu'il s'écoule un courant  $I$ , est donnée par la relation (9) :

$$\Delta U' = \Delta E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + \sum R_i I. \quad (9)$$

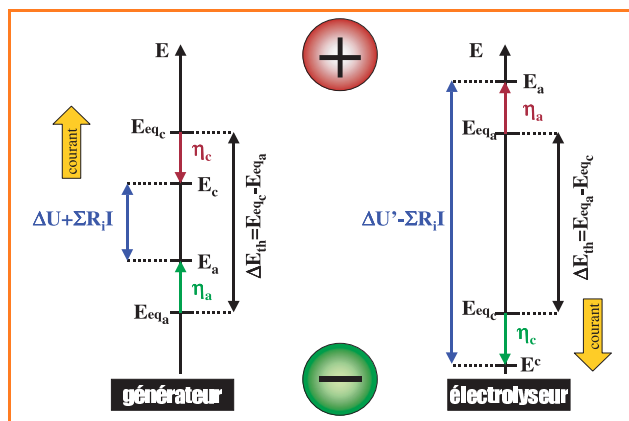


Figure 2 - Différence de potentiel aux bornes d'un générateur ou d'un électrolyseur ( $\eta_a$  et  $|\eta_c|$  ont été prises arbitrairement égales). La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule.

Le premier terme est le potentiel thermodynamique de la cellule (différence de potentiel à courant nul), visible sur la figure 1a et sur la figure 2, et qui se calcule grâce à la connaissance des potentiels d'équilibre des deux réactions aux électrodes.  $\eta_a$  et  $\eta_c$  sont les surtensions anodique et cathodique, respectivement. Enfin, le terme de chute ohmique inclut les pertes par effet Joule dans l'électrolyte, les électrodes et le séparateur éventuel.

Les deux types de contributions (thermodynamique et cinétique) sont visibles sur la figure 1a, sur laquelle on a reporté les courbes intensité-potential correspondant à des réactions ayant lieu aux électrodes « 1 » et « 2 », avec l'hypothèse arbitraire  $E_{eq1} > E_{eq2}$ . Les chutes ohmiques ne sont pas visualisées sur cette figure.

En pratique, dans un électrolyseur, le courant est limité à cause de la cinétique de transfert de matière. Cette situation est décrite sur la figure 1b, pour laquelle on a émis l'hypothèse qu'il existait un courant limite anodique  $I_{lim_a}$ .

Un électrolyseur peut être caractérisé par deux grandeurs adimensionnelles : le rendement faradique,  $\phi$ , est défini comme le rapport de la charge théorique nécessaire pour faire la réaction-bilan souhaitée et de la charge totale écoulée ; le rendement en tension,  $\gamma$ , est tel que :  $\gamma = \phi \Delta E_{th} / \Delta U'$ . On notera que  $\Delta E_{th} / \Delta U'$  est égal au rapport de l'énergie électrique minimale théoriquement nécessaire à la réaction et de l'énergie électrique consommée.

Un industriel souhaite que la réaction bilan qui l'intéresse possède un rendement faradique élevé, proche de 1. En revanche, si le rendement faradique est très inférieur à 1, ceci signifie qu'il existe une ou des réaction(s) concurrente(s) ayant lieu à une vitesse comparable à celle de la réaction souhaitée. La cellule ne peut plus être caractérisée par une valeur unique de  $\Delta E_{th}$ .

En résumé, bien que  $\Delta E_{th}$  soit une grandeur thermodynamique, son utilisation pour décrire le système nécessite de connaître les réactions qui ont effectivement lieu (à une vitesse suffisante) et non simplement celles qui sont favorisées par la thermodynamique.

Pour un générateur, la différence de potentiel délivrée  $\Delta U$  s'écrit :

$$\Delta U = \Delta E_{th} - \eta_a - |\eta_c| - \sum R_i I. \quad (10)$$

Cette fois, les termes cinétiques et les chutes ohmiques se retranchent de la tension thermodynamique de cellule (voir figure 2). Lorsque l'intensité du courant  $I$  augmente, les

surtensions et les chutes ohmiques augmentent, donc  $\Delta U$  diminue. La valeur maximale du courant est obtenue lorsque le potentiel de l'anode est égal au potentiel de la cathode. Les deux électrodes sont alors en court-circuit et le courant prend la valeur maximum  $i_{cc}$  (voir *figure 1b*). En pratique, il n'est évidemment pas recommandé, lorsque l'on utilise un générateur, d'atteindre ce cas extrême, mais cette situation de pile en court-circuit se rencontre dans le cas de la corrosion électrochimique. La réaction anodique est alors l'oxydation d'un métal, la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dissous ou des protons ; le courant de court-circuit est appelé courant de corrosion et le potentiel mixte mis en jeu est le potentiel de corrosion. On définit dans ce cas une nouvelle grandeur : la polarisation de l'électrode (différence entre son potentiel lorsqu'il s'écoule un courant  $I$  et son potentiel à courant nul). Ce phénomène de pile en court-circuit est également mis en jeu dans le cas de la réduction de l'eau par un amalgame de sodium dans un « décomposeur d'amalgame », dispositif utilisé dans l'électrolyse chlore/soude en relation avec des électrolyseurs à cathode de mercure (voir ci-après).

### Transport de matière

Dans un électrolyte (conducteur ionique), le courant est transporté par les ions (principalement phénomène de migration). Les ions positifs s'écoulent selon le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse. La fraction du courant,  $I_i$ , transportée par l'ion «  $i$  » est appelée nombre de transport  $t_i$  de cet ion. C'est une grandeur adimensionnelle :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{total}}} = \frac{u_i C_i |z_i|}{\sum_k u_k C_k |z_k|} \quad \text{avec} \quad \sum_k t_k = 1. \quad (11)$$

Dans cette formule, qui fait intervenir tous les ions «  $k$  » de la solution,  $u$  représente la mobilité,  $z$  la charge et  $C$  la concentration. Deux cas particuliers retiendront notre attention :

- en présence d'un électrolyte support très concentré par rapport à l'ion électroactif «  $i$  »,  $t_i$  tend vers 0 car le dénominateur est très grand par rapport au numérateur ;
- en présence d'un seul électrolyte, les deux nombres de transport pour le cation et l'anion s'écrivent respectivement  $t^+$  et  $t^-$  et les relations (11) se simplifient :

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \quad \text{et} \quad t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-} \quad \text{avec} \quad t^+ + t^- = 1. \quad (12)$$

S'il y a un séparateur dans la cellule, celui-ci sera traversé par des ions qui assurent le passage du courant. Il existe des séparateurs particuliers qui ne se laissent traverser que par un seul type d'ions. Ainsi, les membranes échangeuses de cations, telles que le Nafion qui est utilisé dans les cellules chlore/soude à membrane, ne sont perméables qu'aux cations ( $t^+ \approx 1$  et  $t^- \approx 0$ ). Les membranes échangeuses d'anions ne se laissent traverser que par les anions. De même, les céramiques en oxyde de zirconium dopé à l'yttrium possèdent une conductivité ionique par les ions  $O^{2-}$  qui est remarquable à très haute température (de l'ordre de 1 000 °C). Elles sont utilisées en tant qu'électrolytes solides dans les piles à combustible de type SOFC.

Intéressons-nous à la matière électroactive qui est consommée à une électrode plane et qui doit être renouvelée en permanence. Elle est apportée à l'électrode par trois modes possibles : migration, diffusion et convection.

Le flux d'une espèce «  $i$  »,  $J_i$ , est une grandeur vectorielle qui s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i$  et de la vitesse d'écoulement du liquide,  $v$  :

$$\vec{J}_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + C_i \vec{v}. \quad (13)$$

$D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce,  $a_i$  son activité et  $C_i$  sa concentration. Dans l'espace cartésien, l'opérateur  $\vec{\nabla}$  est :  $\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$ .

Considérons que  $a_i = C_i$  (pour les solutions suffisamment diluées) et que le transport de matière vers l'électrode plane est unidirectionnel selon l'axe des  $x$ . Par convention, l'axe des  $x$  est orienté de la surface de l'électrode vers le cœur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement. La relation (13) devient :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i \vec{v}(x). \quad (14)$$

Dans l'expression (14), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration et le troisième à la convection. L'équation (14) est difficile à résoudre, mais peut être simplifiée dans certains cas. Par exemple, le terme lié à la migration s'annule pour des espèces électroactives non chargées ; de même, en présence d'un « électrolyte support » qui assure le transport du courant, la migration des espèces électroactives est négligeable et on peut adopter le modèle de la couche de Nernst. On a alors un régime de diffusion convective stationnaire avec gradient linéaire de concentration de l'espèce électroactive dans une zone de l'espace, d'épaisseur  $\delta$ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (voir *figure 3*). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection.

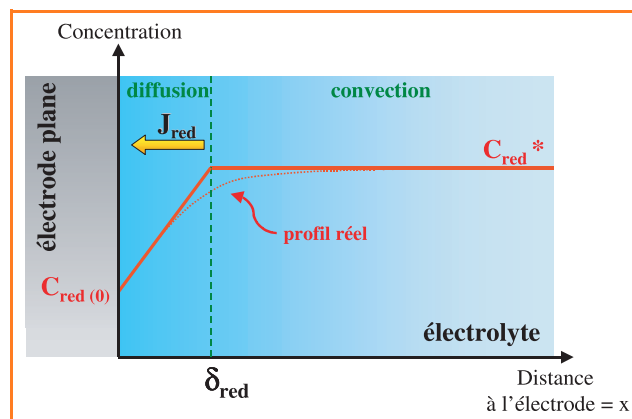


Figure 3 - Couche de Nernst : régime de diffusion convective stationnaire (cas d'un courant d'oxydation).

Dans le cas où une espèce Red (telle que  $Fe^{2+}$ ) est consommée à l'électrode (courant d'oxydation), la concentration de cette espèce au cœur de la solution  $C_{red}^*$  est supérieure à celle à l'interface  $C_{red(0)}$  ; le flux stationnaire de cette espèce au voisinage de l'électrode (en se limitant au phénomène de diffusion) est :

$$J_{red} = -D_{red} \text{grad} C_{red} \quad (15)$$

avec :

$$\text{grad} C_{red} = \frac{C_{red}^* - C_{red(0)}}{\delta_{red}}. \quad (16)$$

Tableau I - Bilans partiels (pour 2 faradays écoulés) dans les compartiments anodique et cathodique d'un électrolyseur avec séparateur comportant une anode et une cathode en cuivre ; électrolyte :  $\text{CuSO}_4$ .

Dans une telle cellule, le bilan global en  $\text{CuSO}_4$  est nul.

Compartiment anodique	Compartiment cathodique
<b>Réaction :</b> $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ gain de 1 mole de $\text{Cu}^{2+}$	<b>Réaction :</b> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ perte de 1 mole de $\text{Cu}^{2+}$
<b>Migration :</b> perte de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ gain de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$	<b>Migration :</b> gain de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ perte de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$
<b>Bilan partiel :</b> gain de $t^-$ mole de $\text{CuSO}_4$	<b>Bilan partiel :</b> perte de $t^-$ mole de $\text{CuSO}_4$

Le gradient de concentration est positif,  $J_{\text{red}}$  est donc négatif, ce qui montre que l'espèce consommée par la réaction est acheminée du cœur de la solution vers l'électrode. C'est le cas des espèces  $\text{Fe}^{2+}$  qui interviennent dans les boucles redox.

La valeur maximale du gradient de concentration est obtenue lorsque  $C_{\text{red}(0)} = 0$ . On atteint alors le courant limite anodique :  $I_{\text{lim}_a} = n F S D_{\text{red}} C_{\text{red}}^* / \delta_{\text{red}}$ .

Nous verrons comment intervient le transport de matière dans le bilan de matière dans un électrolyseur.

### Bilan de matière dans un électrolyseur

Lorsque l'on s'intéresse au bilan de matière dans un électrolyseur qui ne comporte pas de séparateur, il suffit de tenir compte des réactions qui ont lieu aux électrodes. En revanche, lorsqu'un séparateur est présent, il faut faire les bilans partiels dans le compartiment anodique et le compartiment cathodique. On tient alors compte du processus de migration ionique à travers le séparateur (en général, on néglige la diffusion et la convection). Nos propos seront illustrés grâce à trois exemples.

#### Électroraffinage du cuivre : procédé à anode soluble

Soit un électrolyseur avec séparateur qui contient une solution de sulfate de cuivre de même concentration initiale dans les compartiments anodique et cathodique. Les deux électrodes sont en cuivre. Le bilan de matière pour le passage de 2 faradays est donné dans le *tableau I*.

En tenant compte des contre-ions, on vérifie bien que la neutralité électrique est respectée dans chaque compartiment.

Les bilans partiels font apparaître une variation du nombre de mole de  $\text{CuSO}_4$ , donc de la concentration de l'électrolyte, dans chacun des compartiments. Grâce à cette propriété, on peut tirer une méthode de détermination des nombres de transport : il suffit de mesurer par dosage la variation de la concentration  $\Delta C$ , qui résulte du passage du courant (dans cet exemple  $\Delta C$  est proportionnelle à  $t^-$ ). Dans le *tableau I*, par souci de simplicité, les bilans ont été déterminés pour une charge écoulee égale à 2 faradays, soit presque  $2 \times 10^5 \text{ C}$ . En pratique, il conviendra de réaliser les expériences avec des charges  $q$  plus raisonnables, qui engendreront des variations des nombres de mole de sulfate de cuivre,  $\Delta n$ , plus faibles :

$$\Delta n = q t^- / 2F. \quad (17)$$

Le bilan global dans cet électrolyseur est nul car les bilans partiels se compensent. C'est un électrolyseur très particulier dans lequel il n'y a pas de réaction-bilan car la réaction qui a lieu à l'anode est l'opposée de celle qui a lieu

à la cathode. On a alors  $\Delta E_{\text{th}} = 0 \text{ V}$ . Ce type d'électrolyseur est utilisé dans un procédé d'hydrométallurgie : la purification du cuivre par le procédé à anode soluble (voir ci-après). En pratique, on ne met pas de séparateur et l'électrolyte est constitué par un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre. Si l'on s'intéresse à la consommation de matière au voisinage de la cathode, on constate que la réaction consomme 1 mole de  $\text{Cu}^{2+}$  pour 2 F écoulés ; or, la migration n'en amène que  $t^+$  mole (pour  $\text{CuSO}_4$ , on a :  $t^+ = 0,4$  et  $t^- = 0,6$ ). Le complément ( $t^-$  mole) est amené par diffusion.

#### Électrodéposition du cuivre : procédé à anode insoluble

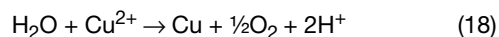
Dans un électrolyseur avec séparateur tel que celui considéré précédemment, on utilise le même électrolyte, le même matériau cathodique (cuivre) mais l'anode est inattaquable (en platine, par exemple). Le bilan de matière dans le compartiment cathodique pour le passage de 2 F est inchangé : perte de  $t^-$  mole de  $\text{CuSO}_4$  (voir *tableau II*).

Tableau II - Bilans partiels (pour 2 faradays écoulés) dans les compartiments anodique et cathodique d'un électrolyseur avec séparateur comportant une anode en platine et une cathode en cuivre ; électrolyte :  $\text{CuSO}_4$ .

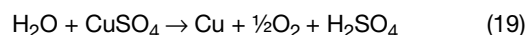
Compartiment anodique	Compartiment cathodique
<b>Réaction :</b> $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ gain de 2 moles de $\text{H}^+$	<b>Réaction :</b> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ perte de 1 mole de $\text{Cu}^{2+}$
<b>Migration :</b> perte de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ gain de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$	<b>Migration :</b> gain de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ perte de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$
<b>Bilan partiel :</b> gain de 1 mole de $\text{H}_2\text{SO}_4$ et perte de $t^+$ mole de $\text{CuSO}_4$	<b>Bilan partiel :</b> perte de $t^-$ mole de $\text{CuSO}_4$

En revanche, à l'anode, la réaction est différente : un dégagement de dioxygène a lieu et l'on gagne deux moles de  $\text{H}^+$ . Les termes de migration sont inchangés si on estime que les compartiments sont suffisamment grands pour que les ions  $\text{H}^+$  créés à l'électrode, loin du séparateur, n'aient pas le temps d'atteindre celui-ci et de le traverser. Le bilan partiel dans le compartiment anodique est : gain de 2 moles de  $\text{H}^+$ , perte de  $t^+$  mole de  $\text{Cu}^{2+}$  et gain de  $t^-$  mole de  $\text{SO}_4^{2-}$  (c'est-à-dire  $1-t^+$  mole de  $\text{SO}_4^{2-}$ ). On a donc un gain de 1 mole de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et une perte de  $t^+$  mole de  $\text{CuSO}_4$ .

Le bilan global dans la cellule est alors un gain de 1 mole de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et une perte de  $t^+ + t^- = 1$  mole de  $\text{CuSO}_4$ , ce qui était prévisible compte tenu de la réaction-bilan (18) qui ne tient compte que des réactions aux électrodes :



qui s'écrit aussi :



Ce type de cellule est aussi utilisé industriellement (mais avec un matériau anodique moins coûteux que le platine) pour préparer du cuivre par électrodéposition à partir de solutions de sulfate de cuivre. Il s'agit du procédé à anode insoluble. La tension thermodynamique de cellule est alors différente de 0 ; elle vaut :

$$\Delta E_{\text{th}} = E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}).$$

Cet exemple nous montre que la nature des matériaux d'électrode a une grande influence sur les réactions aux

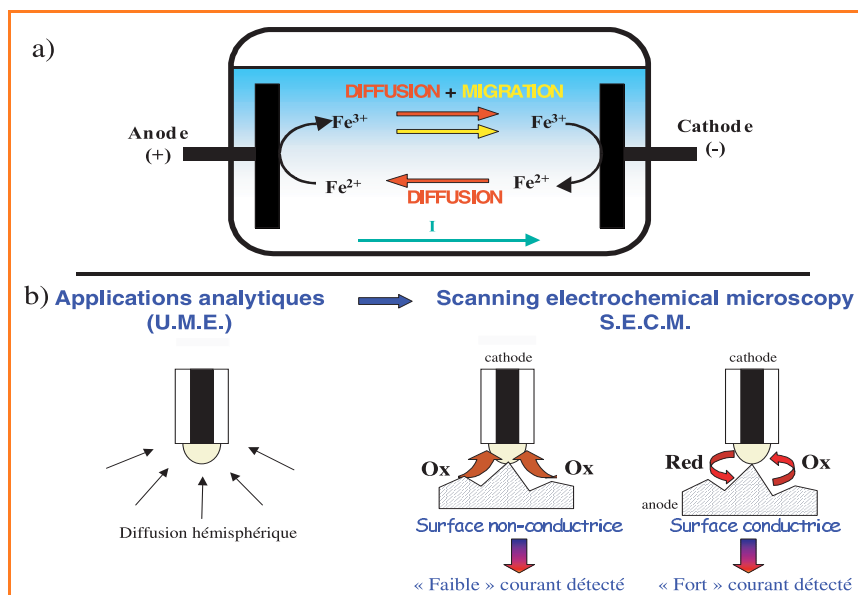


Figure 4 - Boucles redox : a) dans un électrolyseur, b) application analytique à la microscopie électrochimique à balayage (SECM).

électrodes (un matériau d'électrode peut participer à la réaction) et donc sur le bilan de matière qui a lieu dans un électrolyseur.

#### Notion de « boucle redox »

Dans un électrolyseur, lorsque l'électrolyte contient des impuretés  $\text{Fe}^{2+}$  et lorsque les valeurs des potentiels d'électrode le permettent, on peut avoir oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  à l'anode, engendrant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui peuvent être réduits à la cathode, pour former à nouveau des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , et ainsi de suite (voir figure 4a). Une partie du courant s'écoule donc en pure perte à cause de cette réaction parasite qui peut se dérouler indéfiniment. On dit que la cellule est le siège d'une boucle redox, appelée aussi navette électrochimique, qui contribue à l'abaissement du rendement faradique de la réaction-bilan souhaitée. L'apport de substance électroactive  $\text{Fe}^{3+}$  à la cathode a lieu par diffusion et migration tandis que l'apport de  $\text{Fe}^{2+}$  à l'anode n'a lieu que par diffusion.

Les boucles redox n'ont pas que des aspects négatifs : elles sont mises à profit dans la technique moderne d'investigation des propriétés locales des matériaux d'électrode appelée SECM pour « scanning electrochemical microscopy », ce que l'on peut traduire par microscopie électrochimique à balayage. Une sonde conductrice de type ultramicroélectrode (UME), i.e. un disque de rayon,  $r$ , de l'ordre du micromètre, est utilisée pour effectuer une cartographie d'un substrat [4] plongé dans une solution contenant une espèce Ox. Avec une UME, la matière électroactive est apportée à l'électrode par diffusion hémisphérique (et non par diffusion plane comme il a été vu précédemment). L'UME est d'abord placée dans la solution électrolytique à une distance,  $d$ , très éloignée du substrat. Le potentiel qui lui est appliqué est tel que le courant limite  $I_{lim_c}$  en réduction est atteint (il vaut  $-4\pi r D_{Ox} C_{Ox}^*$ ). On a donc  $I/I_{lim_c} = 1$  pour  $d/r \gg 1$ . Lorsque l'UME est approchée à une très faible distance d'un substrat isolant ( $d/r < 1$ ), la diffusion des espèces Ox vers l'électrode est gênée et le rapport  $I/I_{lim_c}$  décroît fortement. Au contraire, si le substrat est conducteur et s'il est porté à un potentiel adéquat pour que puisse s'y dérouler la réaction d'oxydation, le courant détecté est amplifié par « effet de feedback »

(voir figure 4b). On a alors  $I/I_{lim_c} > 1$  pour  $d/r < 1$ . Il est ainsi possible de détecter les zones électrochimiquement actives et celles qui ne le sont pas à la surface d'un matériau.

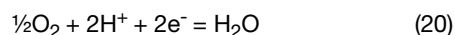
En conclusion de ce paragraphe, nous dirons que, dans les cellules comportant un séparateur, les bilans partiels dans les compartiments anodique et cathodique doivent être pris en compte ; ces bilans dépendent fortement de la nature des matériaux d'électrode.

Nous allons maintenant donner des exemples d'applications des concepts énoncés ci-dessus à des cellules industrielles (générateurs et électrolyseurs).

## Applications aux générateurs électrochimiques

### Générateurs en milieu aqueux

L'eau participe aux couples redox (20) et (21) soit en tant qu'espèce Red (couple 20), soit en tant qu'espèce Ox (couple 21 ou 22) :



ce dernier pouvant s'écrire, en milieu basique :



Les potentiels standard des couples (20) et (21) valent respectivement  $E^\circ_{20} = 1,23 \text{ V}$  et  $E^\circ_{21} = 0 \text{ V}$ . Sur tous les diagrammes potentiel-pH figurent les deux droites parallèles d'équations :  $E_{20} = E^\circ_{20} - 0,06 \text{ pH}$  et  $E_{21} = -0,06 \text{ pH}$ . Elles délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, dont la largeur est de 1,23 V quel que soit le pH (voir figure 5). Tout couple redox caractérisé par la demi-équation :



dont le point représentatif se situe, sur le diagramme de Pourbaix, au-dessus du domaine de stabilité de l'eau comporte une espèce Ox qui doit réagir sur le solvant  $\text{H}_2\text{O}$  selon :

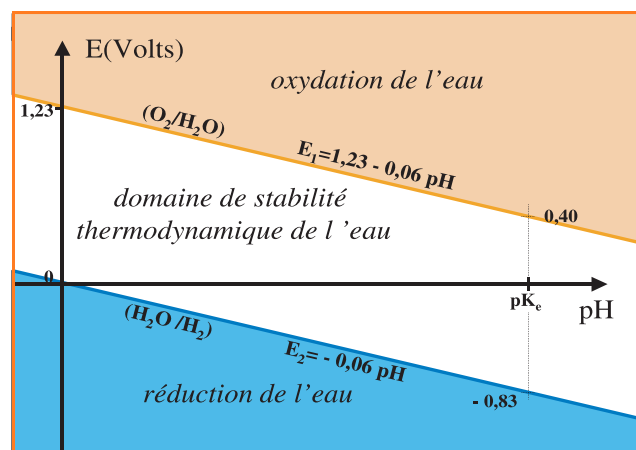
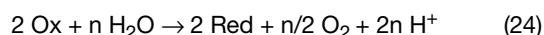
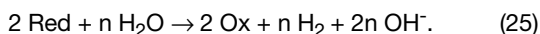


Figure 5 - Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sur un diagramme potentiel-pH à 25 °C.

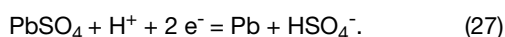
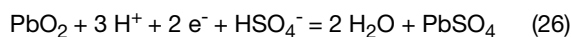
De la même façon, tout couple dont le point représentatif se situe, sur le diagramme de Pourbaix, au-dessous du domaine de stabilité de l'eau comporte une espèce Red qui doit réagir sur le solvant H<sub>2</sub>O selon :



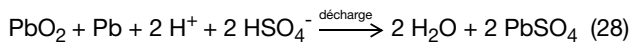
La conséquence de ceci est que, dans l'eau, la force électromotrice des générateurs devrait toujours être inférieure à 1,23 V. S'il existe néanmoins des générateurs à électrolyte aqueux qui possèdent une f.e.m. supérieure à cette valeur, c'est grâce à des raisons cinétiques.

Ainsi, les piles Leclanché et les piles alcalines ont une f.e.m. égale à 1,5 V. La masse active négative dans ces deux piles est le zinc. Ce métal, caractérisé par une valeur très négative du potentiel standard du couple Zn<sup>2+</sup>/Zn (-0,76 V) devrait réduire l'eau selon la réaction (25) et engendrer un dégagement de dihydrogène. Toutefois, la cinétique de cette réaction est ralentie grâce à l'emploi d'un inhibiteur de sorte que la corrosion du métal est lente. Il n'empêche qu'elle est inévitable ; ceci explique le phénomène d'autodécharge de ce type de générateur. Pour reprendre le slogan d'une ancienne publicité, il s'agit en fait de piles qui s'usent même si l'on ne s'en sert pas.

La situation est voisine pour l'accumulateur au plomb, pour lequel les demi-équations redox font intervenir le couple Pb<sup>IV</sup>/Pb<sup>II</sup> à la « positive » et le couple Pb<sup>II</sup>/Pb<sup>0</sup> à la « négative » :



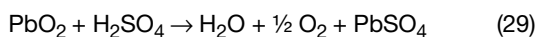
La réaction-bilan renversible (28) a lieu au cours de la décharge de l'accumulateur. La réaction opposée a lieu au cours de sa recharge.



Le potentiel thermodynamique de la cellule est bien supérieur à 1,23 V ; il s'écrit :

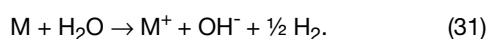
$$\Delta E_{\text{th}} = E_{\text{eq}}(\text{Pb}^{\text{IV}}/\text{Pb}^{\text{II}}) - E_{\text{eq}}(\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}^{\text{0}}) \approx 2 \text{ V.}$$

Cette valeur très élevée laisse présager qu'au moins l'une des masses actives est instable dans le solvant. En réalité, à la fois la masse active négative (le plomb) et la masse active positive (le dioxyde de plomb) sont instables dans l'électrolyte (solution aqueuse d'acide sulfurique). Les réactions (29) et (30) ont lieu à la « positive » et à la « négative » respectivement, et sont responsables de l'autodécharge de l'accumulateur :



### Générateurs en milieu non aqueux

Le lithium est un métal caractérisé par un potentiel standard très négatif pour le couple Li<sup>+</sup>/Li (-3 V), d'où l'idée d'associer ce couple redox à un autre possédant une valeur élevée de E° afin de disposer d'un générateur de grande valeur de f.e.m. Par ailleurs, la faible masse molaire du lithium permettrait de disposer d'un générateur de grande énergie spécifique. Toutefois, en milieu aqueux, le lithium, comme tous les métaux alcalins M, réagit vivement selon la réaction (31) :



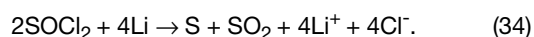
On devra donc choisir un électrolyte non aqueux. Ceci ne signifie pas que le lithium est incapable de réduire le solvant

non aqueux en question ; en fait, cette réaction est lente grâce à la formation, à la surface du métal, d'une couche passive qui protège celui-ci d'une attaque en profondeur.

Une des meilleures illustrations de ces propos est certainement l'exemple de la pile Li/SOCl<sub>2</sub>. Dans cette pile, qui a donné lieu à un important développement industriel, la f.e.m. est voisine de 3,5 V. L'électrolyte est une solution de tétrachloroaluminate de lithium dans le chlorure de thionyle. Les demi-réactions suivantes sont mises en jeu :



de telle sorte que la réaction-bilan non-renversible ayant lieu au cours de la décharge correspond à la réduction du solvant par le lithium :

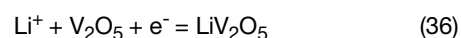


Compte tenu du fait que la masse active cathodique est liquide (il s'agit du solvant lui-même), cette pile est dite pile à cathode liquide. Un collecteur d'électrons en carbone est nécessaire à la « positive ».

Au contact du solvant, le lithium s'oxyde instantanément, se recouvrant d'une fine couche passivante de chlorure de lithium, suffisamment compacte pour le protéger d'une attaque profonde. Lorsque la pile est sollicitée, la couche se laisse traverser par les ions Li<sup>+</sup>. Elle se comporte en quelque sorte comme un conducteur ionique ; au besoin, elle se fissure si le courant qui doit s'écouler est très important, et se reconstitue lorsque la pile n'est plus sollicitée. Par conséquent, dans cet exemple, c'est grâce à la cinétique lente de réduction du solvant par le lithium que ce type de générateur performant peut exister.

Après avoir donné un exemple de générateur au lithium non rechargeable (pile), donnons maintenant un exemple de générateur rechargeable : l'accumulateur lithium-ion. Le lithium métallique ne convient pas comme masse active anodique car, à la recharge, se forment des dendrites qui occasionnent des courts-circuits. Aussi, le carbone lithié Li<sub>x</sub>C est utilisé en tant que matériau anodique. Il s'agit d'un composé d'intercalation du lithium dans le carbone ; la stoechiométrie maximum est de un lithium pour six atomes de carbone lorsque le matériau hôte est le graphite. On a alors x = 1/6. Des valeurs supérieures peuvent être obtenues avec du carbone amorphe [5-6].

Le matériau cathodique est aussi un composé d'intercalation du lithium, de type oxyde métallique. Dans les accumulateurs lithium-ion développés par Sony au Japon, il s'agit de CoO<sub>2</sub>, mais l'utilisation de Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, voire de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est possible ; au cours de la décharge, les ions Li<sup>+</sup> pénètrent dans la structure du matériau hôte ; ils peuvent se désintercaler au cours de la recharge [7]. L'électrolyte est une solution d'un sel de lithium (LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>...) dans un solvant non aqueux tel que le carbonate de propylène ou un mélange de solvants du même type. Les demi-réactions sont, par exemple dans le cas où le matériau cathodique est V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :



et la réaction-bilan au cours de la décharge est :



On remarquera qu'au cours de la réaction (37), l'insertion d'un ion lithium s'accompagne de la variation du nombre

d'oxydation de l'un des ions vanadium dans la structure hôte (+V  $\rightarrow$  + IV), de sorte que l'entité reste électriquement neutre. Dans ce générateur, on observe qu'à la première charge, la quantité d'électricité mise en jeu est supérieure à celle observée au cours des charges suivantes. Ce phénomène est lié à la formation d'une couche passivante à l'interface carbone lithié/électrolyte. Cette couche est appelée quelquefois SEI pour « solid electrolyte interphase ». Sa composition est souvent mal connue ; elle résulte de la réaction de réduction du solvant par la matière active anodique.

### Piles à combustible

Les piles à combustible sont des générateurs de type ouvert, dans lesquels on introduit un combustible et un comburant afin de réaliser une réaction non-renversible de combustion à  $\Delta_r G$  négatif. L'énergie chimique de cette réaction est convertie en énergie électrique. De grands espoirs reposent actuellement sur l'utilisation du dihydrogène en tant que combustible [8] ; le comburant est le dioxygène (pur ou contenu dans l'air) et la réaction s'écrit :



engendrant ainsi une f.e.m. de 1,23 V si l'on travaille à 25 °C. Il existe plusieurs types de piles à combustible basés sur cette réaction-bilan ; ils se distinguent par la nature de l'électrolyte et des matériaux d'électrode et par la température de fonctionnement. Sans entrer dans les détails, nous nous bornerons à illustrer les phénomènes de transport qui ont lieu dans deux types de générateurs.

#### La pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Elle est appelée PEMFC pour « proton exchange membrane fuel cell » [9]. L'électrolyte est un polymère de type Nafion, de sorte que le transport du courant est essentiellement assuré par les ions  $\text{H}^+$  qui migrent en son sein. On a alors  $t^+ \approx 1$ . La température de fonctionnement est inférieure à 100 °C.

#### La pile à combustible à oxyde solide

Dans ce type de générateur appelé SOFC pour « solid oxide fuel cell », l'électrolyte solide est une céramique en zirconium yttrée [10] qui est un conducteur ionique à haute température par les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$ . On a alors  $t^- \approx 1$ . La température de fonctionnement est comprise entre 750 et 1 000 °C.

## Applications aux électrolyseurs industriels

Nos propos seront illustrés par deux exemples déjà cités brièvement ci-dessus : l'hydrométallurgie et la préparation électrochimique du chlore et de la soude, car ces deux procédés présentent un grand intérêt économique [11].

### Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie regroupe l'ensemble des procédés métallurgiques faisant intervenir une étape d'électrolyse en milieu aqueux. On distingue, d'une part, le procédé d'électroraffinage (qui ne concerne que le cuivre) et, d'autre part, les procédés de préparation des métaux par électrolyse de solutions aqueuses de sels métalliques. Ces dernières sont obtenues par exemple par traitement à l'acide

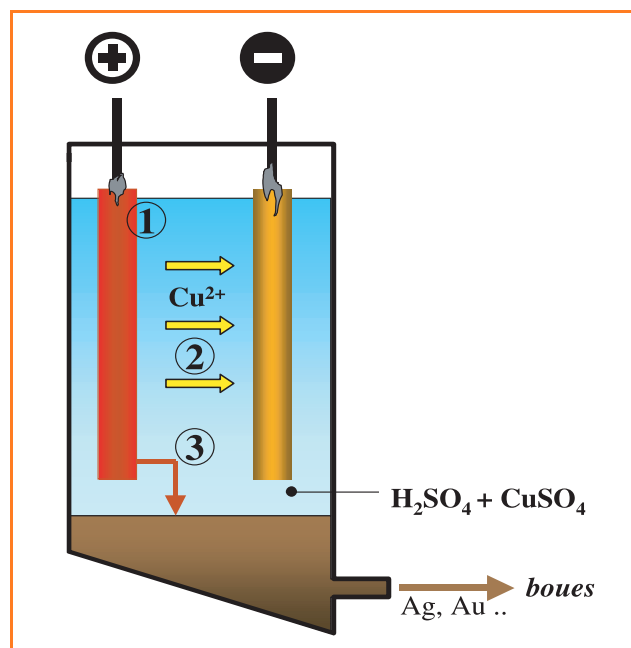


Figure 6 - Électroraffinage du cuivre :

- 1) les métaux moins nobles que le cuivre passent en solution et ne se déposent pas à la cathode ;
- 2) le cuivre se dissout et se dépose à la cathode ;
- 3) les métaux plus nobles que le cuivre sédimentent au fond de la cellule.

sulfurique du produit de grillage des minerais se présentant sous forme de sulfures.

L'électroraffinage du cuivre est réalisé à l'échelle industrielle. Ce procédé électrolytique consiste à porter l'anode de cuivre impur à un potentiel anodique suffisant pour que le cuivre et les métaux moins nobles que ce dernier soient oxydés (étain, plomb) et passent en solution dans l'électrolyte (voir figure 6). Toutefois, ce potentiel est insuffisant pour que les impuretés constituées de métaux plus nobles que le cuivre (argent et or) puissent être oxydées. Elles tombent alors au fond de la cellule et constituent la boue anodique qui est valorisée au cours d'une étape ultérieure. Le potentiel de la cathode est tel que le cuivre est le seul métal qui puisse se déposer. L'électrolyte est une solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique.

Dans ce type d'électrolyseur, la tension thermodynamique est nulle (voir précédemment). La différence de potentiel aux bornes  $\Delta U'$  se résume aux surtensions (relativement faibles) et aux chutes ohmiques. Elle ne dépasse pas 0,4 V pour une densité de courant de 3 A/dm<sup>2</sup> [12].

Il est également possible, à partir du même électrolyte, de produire du cuivre par électrolyse avec des anodes insolubles en Pb/PbO<sub>2</sub>, sur lesquelles a lieu un dégagement de dioxygène. Le cuivre se dépose à la cathode. La tension thermodynamique de cellule vaut alors 0,9 V, et la différence de potentiel aux bornes de la cellule est supérieure à 2 V pour une densité de courant de l'ordre de 1,3 A/dm<sup>2</sup>.

De la même façon, 80 % du zinc est aujourd'hui produit par un procédé hydrométallurgique à anode insoluble. L'électrolyte est une solution de sulfate de zinc et d'acide sulfurique. L'anode est de type Pb/PbO<sub>2</sub>.

D'un point de vue thermodynamique, le dépôt de zinc sur cathode de zinc n'est pas favorisé car le potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  est très inférieur à  $E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ . Au contraire, le



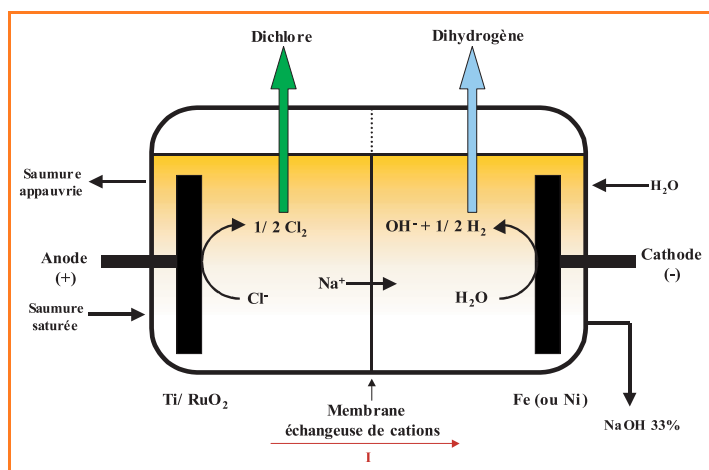


Figure 7- Électrolyseur chlore/soude à membrane.

dépôt de cuivre sur cuivre du procédé précédemment étudié, pour lequel on avait  $E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) > E_{eq}(H^+/H_2)$ , était un phénomène thermodynamiquement favorisé. Il n'empêche, le dépôt de zinc est possible pour des raisons cinétiques : dans les conditions expérimentales ci-dessus, la densité de courant d'échange pour le couple  $Zn^{2+}/Zn$  est  $10^{10}$  fois plus élevée que celle correspondant au couple  $H^+/H_2$  sur électrode de zinc [11].

### Électrolyseurs chlore/soude

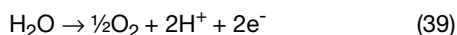
La production de dichlore et de soude par électrolyse de solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium (concentration voisine de  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la production d'aluminium en milieu fondu sont les deux plus importants procédés d'électrochimie préparative [13].

Pour le procédé chlore/soude, trois sortes de cellules d'électrolyse sont actuellement utilisées, qui comportent toutes des anodes en titane recouvertes d'une couche électrocatalytique d'oxyde de ruthénium et d'oxyde de titane. Les cellules à cathode de mercure ne comportent pas de séparateur. Les cellules à diaphragme comportent des cathodes en acier et un séparateur microporeux en amiante ; les cellules à membrane comportent également des cathodes en acier, mais le séparateur est une membrane échangeuse de cations (voir figure 7).

Sans entrer dans le détail de fonctionnement de ces électrolyseurs, décrit par ailleurs [11], nous focaliserons notre intérêt sur les deux points suivants qui constituent le fil directeur de cet article :

- Le transport du courant dans les cellules à membrane, qui est essentiellement assuré par les cations  $Na^+$ . La membrane sépare le compartiment anodique, qui contient une solution concentrée de chlorure de sodium acidifié, à pH voisin de 3 afin d'éviter la dismutation du dichlore produit, et le compartiment cathodique, qui contient une solution d'hydroxyde de sodium concentré ( $pH > 14$ ).

- La tension thermodynamique de cellule, qui dépend du type de cellule. A l'anode, deux réactions sont en compétition :



Compte tenu des valeurs des potentiels standard des deux couples mis en jeu et des activités des espèces

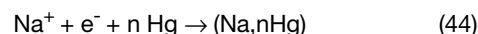
électroactives, on a :  $E_{eq}(O_2/H_2O) < E_{eq}(Cl_2/Cl^-)$ . La thermodynamique prévoit donc que le dégagement de dioxygène est favorisé. Toutefois, la cinétique de dégagement de  $O_2$  est lente sur beaucoup de matériaux, en particulier sur  $Ti/TiO_2$ - $RuO_2$ , matériau électrocatalytique vis-à-vis du dégagement de dichlore. C'est donc cette dernière réaction qui a lieu, et  $E_{eq}(Cl_2/Cl^-)$  doit être pris en compte pour le calcul de la tension thermodynamique de cellule. Le dégagement de dioxygène, bien que très lent, est inévitable, de sorte que le dichlore produit contient toujours des traces de dioxygène. Si la cathode est en acier, il se forme du dihydrogène selon la réaction (41) :



En effet, la réduction des ions sodium pour engendrer un dépôt métallique de sodium selon (42) n'est pas observée en milieu aqueux :



En revanche, si la cathode est en mercure, la solution de chlorure de sodium en contact avec l'électrode est à  $pH = 3$  et on doit envisager, d'une part, la réduction des ions  $H^+$  selon (43) et, d'autre part, la réduction des ions sodium conduisant à la formation d'un amalgame selon l'équation (44) :



La notation  $(Na,nHg)$  dans la réaction (44) symbolise un alliage liquide sodium/mercure à faible teneur en sodium et non un composé à stoechiométrie définie. Les potentiels standard des deux couples  $E^\circ(Na^+/Na,nHg)$  et  $E^\circ(Na^+/Na)$  diffèrent légèrement, mais les potentiels d'équilibre que l'on calcule en connaissant les activités des espèces électroactives sont tels que  $E_{eq}(Na^+/Na,nHg) \ll E_{eq}(H^+/H_2)$ . Bien que la réaction de dégagement de dihydrogène soit considérablement favorisée par la thermodynamique, cette réaction est si lente sur électrode de mercure que c'est la formation d'amalgame de sodium qui est observée (cette propriété est aussi mise à profit en polarographie pour étudier sur cathode de mercure la réduction de divers cations métalliques sans être gêné par la réduction de l'eau). Ainsi, la tension thermodynamique de cellule s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E_{th} &= E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(Na^+/Na,nHg) = 1,31 - (-1,85) \\ &= 3,16 \text{ V} \end{aligned}$$

pour les cellules à cathode de mercure, et :

$$\Delta E_{th} = E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(H_2O/H_2) = 1,31 - (-0,84) = 2,15 \text{ V}$$

pour les cellules à cathode d'acier (à membrane ou à diaphragme).

Cette différence de l'ordre de 1 V se répercute aussi par une différence de l'ordre de 1 V sur la différence de potentiel totale  $\Delta U'$  aux bornes de ces deux types de cellules, dans les conditions habituelles de fonctionnement.

Enfin, pour illustrer les propos précédents par un dernier exemple, nous évoquerons la décomposition des amalgames de sodium dans le procédé chlore/soude à cathode de mercure. Dans les cellules à cathode d'acier, la soude et le dihydrogène sont directement produits dans le compartiment cathodique de l'électrolyseur. Au contraire, dans une cellule à cathode de mercure, on forme à la cathode un amalgame liquide de sodium. Ce dernier est pompé en continu et traité par l'eau dans un réacteur annexe appelé décomposeur (voir figure 8a). On y introduit la quantité d'eau

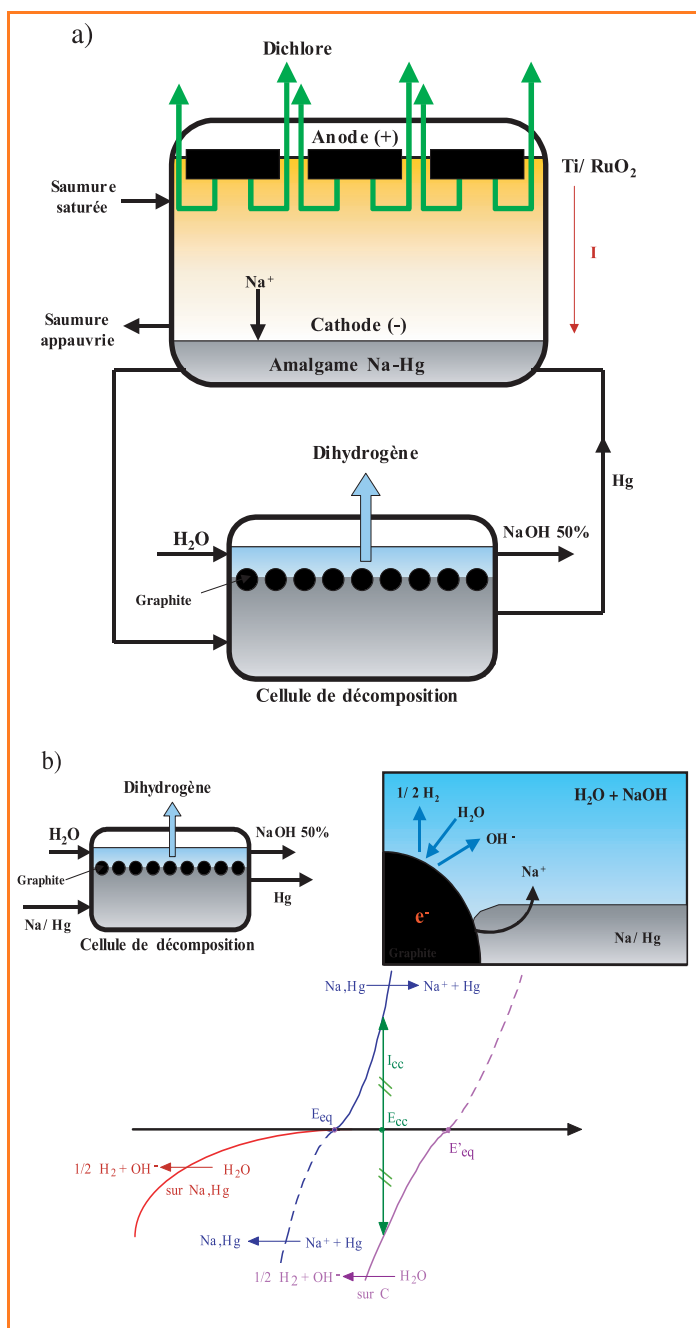
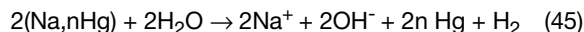


Figure 8 - Électrolyseur chlore/soude à cathode de mercure. a) Dispositif complet : cellule + décomposeur d'amalgame. b) Principe de fonctionnement du décomposeur d'amalgame.

nécessaire et suffisante pour obtenir de la soude à 50 % directement commercialisable. La réaction globale mise en jeu (45) résulte de la combinaison des réactions (41) et (44) :



Toutefois, un amalgame de sodium ne réagit pas violemment avec l'eau comme le sodium métallique car cette réaction provoque un dégagement de dihydrogène sur mercure, et nous savons que ce phénomène est doté d'une cinétique très lente. C'est pourquoi le réacteur est rempli de sphères de graphite qui « catalysent » la décomposition. En pratique, la cinétique de dégagement de H<sub>2</sub> est considérablement plus rapide sur graphite que sur mercure (voir figure 8b) ; l'eau se réduit donc facilement sur ce matériau tandis que le sodium s'oxyde par ailleurs. Le décomposeur se comporte dès lors

comme une pile court-circuitée, dans laquelle le « courant de corrosion » lié à la décomposition de l'amalgame est très intense ; ceci est une condition nécessaire pour le recyclage en continu du mercure dans la cellule d'électrolyse.

## Conclusion

Nous avons illustré, grâce à des exemples mettant en jeu des électrolyseurs, que le calcul de la tension réversible de cellule,  $\Delta E_{\text{th}}$ , grandeur thermodynamique, nécessitait la connaissance de la cinétique des réactions pouvant avoir lieu aux électrodes, car ne seront observées (et prises en compte pour le calcul de  $\Delta E_{\text{th}}$ ) que les réactions qui ont lieu avec une vitesse suffisante.

La préparation par électrolyse de certains composés (tels que le dichlore), bien que non-favorable d'après les prévisions thermodynamiques, est rendue possible en jouant sur le fait que la réaction thermodynamiquement favorable est très lente (dégagement de dioxygène).

Nous avons aussi montré que l'existence même de certains générateurs de force électromotrice élevée était due au fait que les masses actives (anodique ou cathodique) ne réagissaient que très lentement sur le solvant.

La prise en compte simultanée de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique est donc une nécessité.

Enfin, nous avons également insisté sur le fait que le transport des espèces électroactives jouait un rôle fondamental, et que la migration n'était pas le seul mode d'apport de matière à l'électrode.

## Références et notes

- [1] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 40.
- [2] Encore appelé « potentiel de cellule à circuit ouvert » (cf. P.W. Atkins, *Chimie Physique*, 6<sup>e</sup> éd., De Boeck Université, Paris, 2000, p. 258).
- [3] Besson J., *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Ellipses, Paris, 1984, p. 248.
- [4] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods*, 2<sup>e</sup> éd., J. Wiley, New York, 2001, p. 669.
- [5] Scrosati B., *Modern batteries*, 2<sup>e</sup> éd., C.A. Vincent et B. Scrosati (eds.), Arnold, Londres, 1997, p. 198.
- [6] Kaplan B., thèse de doctorat (université Paris VI), 2002.
- [7] Kaplan B., Grout H., Kumagai N., Komaba S., Lantelme F., *Electrochemistry*, 2001, 69, p. 592.
- [8] Dupont-Roc G., Schulz P., Borg P., Fouré M., Le Breton D., *L'Actualité Chimique*, déc. 2001, p. 11.
- [9] Alleau T., Barbier F., *L'Actualité Chimique*, déc. 2001, p. 48.
- [10] Fauvarque J.-F., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. 1992, p. 87.
- [11] Vignes J.-L., André G., Kapala F., *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7<sup>e</sup> éd., Centre de ressources pédagogiques en chimie, Union des Physiciens, Société Française de Chimie, 1997-98 (disponible sur le site web www.sfc.fr).
- [12] Devilliers D., Tillement O., Vogler M., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. 1992, p. 5.
- [13] Mahé É., *Revue du Palais de la Découverte*, N° 266, 1999.

Cet article fait suite à la conférence présentée à l'occasion des 19<sup>e</sup> JIREC (La Baume les Aix, 14-17 mai 2002), et a été publié dans le Bulletin de l'Union des Physiciens de décembre 2002.



D. Devilliers

Didier Devilliers<sup>1</sup> est professeur et Éric Mahé<sup>2</sup> est maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie\*.



E. Mahé

\* Laboratoire LI2C-Électrolytes et électrochimie UMR CNRS 7612, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél : 01 44 27 36 77. Fax : 01 44 27 38 56.

<sup>1</sup> E-mail : devill@ccr.jussieu.fr  
<sup>2</sup> E-mail : mahe@ccr.jussieu.fr