

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel
Faculté des Sciences et de la Technologie

Cours d'électrochimie

Destiné aux étudiants de 3^{ème} année LMD

Proposé par :

Dr. Nora Benhamada

Maitre de Conférences B au Département du Génie des Procédés



Année universitaire 2018-2019

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Rappels sur les solutions électrolytiques

1. Introduction	2
2. La conductivité	2
3-La mobilité d'un ion.....	4
3-1-La relation entre la mobilité et la vitesse d'ion	4
3.2. La mobilité et le courant.....	6
3.3. Nombre de transport d'un ion	7
4- la conductivité de solution d'électrolytes forts et électrolytes faibles	7
4-1-Définition d'électrolytes.....	8
a. Electrolytes forts.....	8
b. Electrolytes faibles (Loi de dilution d'Ostwald)	8
4-2- Conductivité molaire d'électrolytes.....	8
4-2- Conductivité équivalente d'électrolytes	9
5- Relation de Kohlrausch	9
6- Titrages conductimétriques	12
6-1-Principe général	12
6-2-Exemple de titrage	12

Chapitre II

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

1. Introduction	15
2. Activité et coefficient d'activation d'un électrolyte en solution	15
3. Force ionique d'une solution.....	16
4. La théorie de Debye -Huckel	17
4.1. Le modèle d'atmosphère ionique	17
4.2. Application aux calculs des coefficients d'activation	18
4.3. Application de Debye –Huckel pour l'eau	20
5. Solvation et hydratation des ions.....	20
5.1. Eau comme solvant	20
5.2. Notion de solvation	21
5.3. Variation d'énergie lors de la dissolution	23
a. L'énergie de cohésion du solide	23
b. L'énergie de solvation	23
c. L'énergie de changement de structure du solide	23
5.4. Enthalpie de dissolution des solides ioniques	24
5.5. Nombre de solvation	25
6. Lois de Faraday- Ecart et rendements	26
6.1. Notion d'électrolyse	26
6.2. Théorie Faraday.....	27

a. Première loi de Faraday	28
b. Deuxième loi de Faraday.....	29
6.3. Exploitation de lois de Faraday	29
a. Calcul du poids théorique déposé.....	29
b. Rendement Faradique.....	30

Chapitre III

Thermodynamique des réactions électrochimiques

1. Définitions et rappels préliminaires	31
1.1. Le système électrochimique	31
1.2. Etapes réactionnelles d'une réaction à une électrode.....	31
a. la migration.....	31
b. la diffusion.....	31
c. la convection.....	31
d. le transfert de charges.....	31
1.3. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques.....	32
2. Notion de potentiel chimique	33
3. Tension d'électrode et potentiel d'équilibre.....	35
3.1. Noblesse d'un métal.....	35
3.2. Tension d'électrode et potentiel d'équilibre.....	36
a. Tension d'électrode	36
b. Tension absolue et relative d'électrode	37
c. Potentiel d'équilibre	38
4. Notion de la double couche électrochimique et modèle de Stern	39
4.1. Notion de la double couche électrochimique	39
4.2. Modèle de Stern	42
a. Double couche de Helmholtz	42
b. Couche diffuse de Gouy - Chapman	42
c. Double couche de Stern.....	43
4.3. Capacité de la double couche Stern.....	43
5. Relation de Nernst et ses applications.....	45
5.1. Potentiel Standard d'hydrogène E_{ENS}	45
5.2. Potentiel d'oxydoréduction-Potentiel d'électrode)	46
5.3. Force électromotrice.....	47
5.4. Potentiel standard d'oxydoréduction	48
5.5. Formule de la loi de Nernst	48
6. Prévion des réactions Redox.....	50
6.1. La constante d'équilibre et les potentiels Redox.....	50
6.2. Utilisation de l'échelle des potentiels Redox standards	51
6.3. Les représentations graphiques de l'oxydoréduction	52
a. Diagrammes de Latin	52
b. Diagrammes de Frost ou d'Ebsworth.....	53
6.4. Dosage d'oxydo-réduction	54
7. Différentes types d'électrodes.....	57
7.1. Définitions.....	57

7.2. Types des électrodes	58
a. Les électrodes premières type	58
b. Les électrodes deuxièmes type	61
c. Les électrodes troisièmes type.....	63
8. Piles électrochimiques et notions de tension de jonction(Loi d'Henderson).....	64
8.1. Piles électrochimiques.....	64
a. Notion d'une pile électrochimiques.....	64
b. Fonctionnement d'une pile.....	65
c. Le mouvement des porteurs de charges et passage du courant	66
d. la force électromotrice (f.e.m)	67
e. la capacité	67
8.2. Piles et accumulateurs	67
a. Types de piles.....	67
b. Exemples	68
b.1. La pile Daniell (primaire-bâton).....	68
b.2. Pile Leclanché (Primaire- bâton)	69
b.3. Pile alcaline (primaire-bâton, bouton).....	70
b.4. Les accumulateurs du plomb.....	70
b.5. Les piles à combustibles.....	72
b.6. Les piles électrolytiques	73
8.3. Notions de tension de jonction (Loi d'Henderson)	75
a. Notion d'une pile avec jonction	75
b. Calcul de potentiel de jonction-Loi d'Henderson	77

Chapitre IV

Cinétique des réactions Électrochimiques

1. Définitions	79
1.1. Introduction	79
1.2. Densité de courant.....	81
1.3. Polarisation et surtension	81
1-4. La chute ohmique.....	83
1.5. Surtension et potentiel d'électrode.....	84
2. Montages électrochimiques.....	85
3. vitesse d'une réaction électrochimique	87
3.1. Rappel cinétique	87
3.2. vitesse de réaction	89
4. Loi de Butler-Volmer	90
4.1. Intensité de courant et vitesse.....	90
4.2. Expression de la loi de Butler-Volmer (BV).....	91
4.3. Constante de vitesse standard.....	94
4.4. Expression de courant d'échange.....	95
5. Approximation de Tafel	95
5.1. Les droites de Tafel.....	95
5.2. Résistance de polarisation	98

6. Applications de la cinétique électrochimique aux réactions redox	99
6.1. Courbe intensité potentiel pour l'eau	99

Chapitre V

Méthodes et techniques Électrochimiques

1. Notions et définitions	101
a. introduction.....	101
b. Types et classements des méthodes électrochimiques	101
b. 1. Méthodes à potentiel imposé.....	101
b .2. Méthodes à courant imposé.....	102
c. Le dispositif électrochimique	102
d. courbes de polarisation potentiocinétiques Notions de tension de jonction	103
2. Voltampérométrie.....	105
2.1. Principe de voltampérométrie	105
2.2. Application de voltampérométrie.....	106
2.3. Exemple de voltampérométrie-polarographie classique-	108
3. Chronopotentiométrie.....	109
3.1. Principe de Chronopotentiométrie(Potentiostatique)	109
3.2. Expression de courant de diffusion	110
3.3. Application de chronopotentiométrie (Relation de SAND).....	111
3.4. Détermination expérimentale des temps de transitions.....	114

Références bibliographiques

Introduction Générale

L'électrochimie décrit les relations mutuelles de la chimie et de l'électricité ou, mieux, des phénomènes couplés à des échanges d'énergie électrique. Ainsi, la presque totalité de la chimie, du fait de l'importance de la distribution et de la variation des charges électriques dans la matière, peut relever de l'électrochimie.

Prise au sens le plus large, cette science ne peut apparaître comme une discipline spécialisée. Elle est de plus en plus de nature interdisciplinaire et comprend les transferts d'électrons à travers les membranes en chimie et en biologie, la formation et le comportement des matériaux, le stockage de l'énergie, les sciences de l'ingénieur, la synthèse, etc. En d'autres termes, la connaissance de l'électrochimie sera nécessaire à la compréhension des phénomènes à l'intérieur de phases le plus souvent à conduction ionique et des interfaces qui leur sont associées.

Classiquement, l'électrochimie se divise en deux sous-disciplines apparemment distinctes. Tout d'abord, l'électrochimie peut décrire les phénomènes de transport de charge et de matière ainsi que les réactions chimiques associées à une interface entre un conducteur ionique et un conducteur électronique. Cela constitue l'électrochimie dite aux électrodes ou électrochimie cinétique. D'autre part, l'électrochimie dite ionique a pour but essentiel l'étude des solutions électrolytiques. Les réactions sont souvent négligées et on ne prend en compte que les états d'équilibre. Cette discipline, appelée également thermodynamique des solutions électrolytiques.

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes les technologies et les techniques issues de travaux scientifiques, comme les travaux concernant l'électrolyse, la corrosion, les piles, les piles à combustibles, les accumulateurs, et l'électrodéposition.

Pour les étudiants, cette matière apporte les connaissances nécessaires pour mieux comprendre et résoudre d'une part les différents problèmes électrochimiques comme les équilibres électrochimiques et thermodynamiques dans les solutions électrolytiques et les interactions entre les molécules, celui de la destruction de la double couche métal-électrode, de transfert de charges, de transfert de matière, et d'autre part, de maîtriser la notion de la cinétique électrochimique, acquérir les notions de base et exploitation des méthodes et appareils électrochimiques nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimiques. Cette matière comporte cinq chapitres qui argumentent les différentes bases et concepts fondamentaux utiles pour l'étudiant.

Chapitre I

Rappels sur les solutions électrolytiques

1- Introduction

Le passage de courant est la capacité d'une solution, d'un métal ou d'un gaz-autrement dit de tous les matériaux à conduire les atomes et les électrons entre deux électrodes dans une solution électrolytique.

Dans une solution, ce sont les anions et les cations qui transportent le courant alors que dans un métal ce sont les électrons. Un certain nombre de facteurs entre en jeu pour qu'une solution conduise l'électricité :

- la concentration
- la mobilité des ions
- la valence des ions
- la température

Chaque substance possède un certain degré de conductivité. Pour les solutions aqueuses, le niveau de la force ionique s'étend des très faibles conductivités pour les eaux ultra pures jusqu'aux très fortes conductivités pour des échantillons chimiques concentrés.

Exemple de conductivité à 25 °C

- | | |
|--|--|
| •Eau pure 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ | •Eau déionisée 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| •Eau de pluie 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ | •Eau potable 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| •Eau de rejet industriel 5 mS/cm | •Eau de mer 50 mS/cm |
| •NaCl 1 mol/l 85 mS/cm | •HCl 1 mol/l 332 mS/cm |

2- La conductivité

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension (U) qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique **Figure 1**

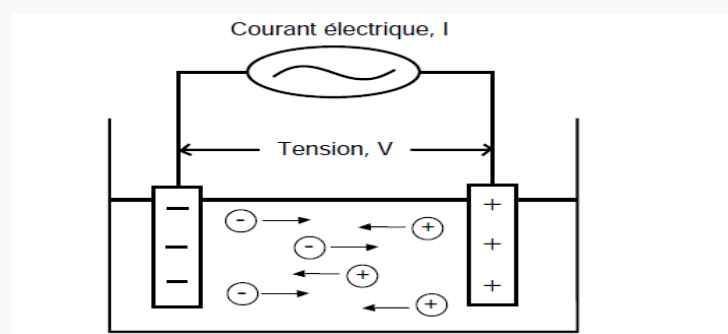


Figure 1 : Migration des ions en solution

Ce conducteur constitue un dipôle qui vérifie la loi d'Ohm :

$$R = \frac{V}{I}$$

- I étant l'intensité du courant, en ampères (A), traversant la résistance, et
- V la tension, en volts (V), entre ses bornes,
- R la résistance exprimé en ohms (Ω)

La résistance électrique traduit la propriété d'un conducteur à s'opposer au passage d'un courant électrique (l'une des causes de perte en ligne d'électricité). Mais comme son nom l'indique, ce conducteur sert à acheminer le courant d'un point à un autre. L'aptitude d'un conducteur à acheminer plus ou moins bien le courant s'appelle la conductance électrique. Un conducteur présente une conductance d'autant plus grande que sa résistance est faible. La conductance sera donc l'inverse de la résistance

Le symbole de la conductance est **G** et son unité est le Siemens (symbole **S**)

$$G = \frac{1}{R}$$

Pour caractériser la nature du conducteur on doit connaître la valeur de la résistivité ρ . Ce coefficient ρ (prononcer ro) s'appelle la résistivité. Plus cette valeur est faible, plus le matériau est conducteur. Par exemple, la résistivité du fer est environ six fois plus grande que celle du cuivre, on en déduit que le cuivre est six fois plus conducteur ; elle se mesure en Ohm.mètre et se calcul par la relation

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad \text{ou}$$

$$\rho = \frac{L}{G \cdot S}$$

Comme nous avons défini une résistivité, nous pouvons définir une conductivité σ (S.m^{-1}) qui est l'inverse de la résistivité. son unité est Siemens.mètre⁻¹ (S.m^{-1})

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La conductivité est une mesure qui permet de détecter la présence d'ions en solution mais n'est pas du tout une méthode sélective. Les applications de la conductivité englobent par exemple tout ce qui concerne la surveillance de la pureté de l'eau, l'eau potable et la qualité des eaux de fabrication. C'est également un moyen rapide et économique de déterminer la force

ionique d'une solution. La conductivité (κ) se calcule en utilisant la conductance G et la constante de cellule K

$$\sigma = K G$$

Sachant que la constante de cellule est le rapport :

$$K = \frac{L}{S}$$

Théoriquement, ce facteur est déterminé par la géométrie de la cellule mais pratiquement, on utilise des étalons dont la conductivité est connue, par exemple une solution de KCl 0,01M

Dans le Tableau 01 sont regroupées les quatre grandeurs que nous venons d'examiner. Pour chacune d'elles sont reportés l'unité, le symbole correspondant et les relations existant entre ces grandeurs

Grandeur électrique		Unité de mesure		Relations entre les grandeurs électriques
Appellation	Symbole	Appellation	Symbole	
Résistance	R	Ohm	Ω	$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$ $R = \frac{1}{G}$
Résistivité	ρ	Ohm-mètre	$\Omega \cdot m$	$\rho = \frac{R \cdot S}{L}$ $\rho = 1/\sigma$
Conductance	G	Siemens	S	$G = \frac{1}{R}$
Conductivité	σ (Λ ou κ)	Siemens/mètre	S/m ou $S \cdot m^{-1}$	$\sigma = \frac{1}{\rho}$

Tableau 1 : les différentes grandeurs électriques

3-La mobilité d'un ion

3-1-La relation entre la mobilité et la vitesse d'ion

Un ion de charge $\pm Ze$, placé dans un champ électrique E dans la direction Ox, subit une force colinéaire au champ électrique :

$$\vec{F}_e = \pm Z e \vec{E}$$

- Il subit une accélération constante (on suppose le champ électrique uniforme), il est ainsi animé d'un mouvement uniformément accéléré. Il se déplace donc dans l'espace environnant (milieu liquide, l'eau par exemple) animé d'une vitesse qui augmente de façon continue.

- Il subit également de la part du milieu une force de frottement visqueux due aux interactions soluté-solvant :

$$\vec{F}_v = - f \vec{v}$$

v : vitesse de déplacement de l'ion,

$$f = 6\pi \eta r$$

f : coefficient de frottement visqueux (loi de Stokes) pour un ion sphérique de rayon r se déplaçant dans un milieu de viscosité η .

Au bout d'un temps suffisamment long ($t \rightarrow \infty$), la force de frottement est égale et opposée à la force électrique, la résultante des forces est nulle, l'accélération devient nulle, on est alors en régime stationnaire, l'ion se déplace avec une vitesse constante v_L :

$$v_L = \frac{q}{f} E = \frac{Z \cdot e}{f} E = \frac{ZF}{fN} E$$

Le Faraday ($F = N \cdot e = 96500 \text{ C}$)

N_A , le nombre d'Avogadro

Soumis à ce champ électrique E , les ions se déplacent à la vitesse (v). On remarque expérimentalement que le rapport de $|v|$ sur $|E|$ est constant, ce qui amène à définir la notion de mobilité : U

$$U = \frac{v}{E}, \text{ son unité est } m^2 V^{-1} s^{-1}$$

Où v est la vitesse de déplacement de l'ion dans la solution soumise à une différence de potentiel V caractérisé par un champ électrique E

Certains auteurs utilisent le terme de "mobilité électrophorétique" de l'ion i)

$$U = \frac{v}{E} = \frac{Ze}{f} = \frac{ZF}{fN}$$

La mobilité U est une caractéristique de l'ion i (de rayon r) dans un solvant donné de viscosité η ; elle est proportionnelle à l'électrovalence de l'ion (+) ou (-) c'est une grandeur algébrique. Dans le système international, la mobilité ionique est mesurée par : $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La mobilité d'un cation est :

$$U^+ = \frac{v^+}{E} = \frac{Z^+ e}{f} = \frac{Z^+ F}{fN}$$

La mobilité de l'anion est :

$$U^- = \frac{v^-}{E} = \frac{Z^- e}{f} = \frac{Z^- F}{fN}$$

Il est remarquable de constater que les mobilités ioniques sont toutes comprises entre

$3 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à l'exception de celles des ions OH^- ($U^- = 2 \cdot 10^{-3}$) et

H^+ ($U^+ = 3 \cdot 10^{-3}$), comme l'indiquent les valeurs de mobilités données dans le tableau suivant

Cations	$U^+ (\text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Anions	$U^- (\text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$
H^+	$3,3 \cdot 10^{-3}$	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Li^+	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6,85 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$7 \cdot 10^{-4}$
K^+	$3,75 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Fe^{3+}	$4,6 \cdot 10^{-4}$	MnO_4^-	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Tableau 2 : Quelques valeurs de mobilités

3-2- La mobilité et le courant

Selon coulombs la densité de courant J est la quantité d'électricité (nombre de Coulombs) traversant l'unité de section droite par unité de temps, s'exprime en ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) .Il

correspond au produit : (flux de l'ion) \times (charge de l'ion).

$$J = \phi \cdot Z \cdot F = C \cdot v \cdot Z \cdot F = C \cdot U \cdot E \cdot Z \cdot F = \sigma \cdot E$$

$$\sigma = C \cdot U \cdot Z \cdot F$$

Le flux ionique est le nombre de l'espèce traversant l'unité de section droite par unité de temps, s'exprime en ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$$\Phi = C. v = C.U. \left(-\frac{dv}{dx} \right)$$

Si V est la différence de potentiel (ddp) appliquée entre deux électrodes de surface S et distantes de L , le courant traversant cette section est :

$$I = J.S = C. v.Z.F.S = C.U.E.Z.F.S$$

3-3-Nombre de transport d'un ion

-On définit le nombre de transport de chaque ion comme la fraction de l'intensité totale qu'il assure

*pour un cation :

$$t^+ = \frac{I^+}{I_t} = \frac{I^+}{I^+ + I^-} = \frac{U^+}{U^+ - U^-}$$

*pour un anion :

$$t^- = \frac{I^-}{I_t} = \frac{I^-}{I^+ + I^-} = \frac{U^-}{U^+ - U^-}$$

Avec, bien sûr :

$$t^+ + t^- = 1$$

Sachant que l'intensité de courant total est : $I = I^+ + I^-$

4- La conductivité de solutions d'électrolytes forts et d'électrolytes faibles

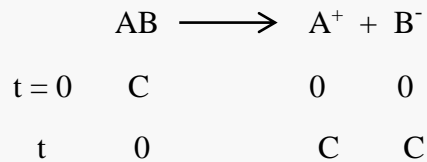
4-1-Définition d'électrolytes

Les électrolytes sont des solutions qui conduisent le courant par le déplacement d'espèces ioniques et qui ne sont pas électroactives. Elles sont obtenues par dissolution d'espèces ioniques appelées électrolytes dans un solvant plutôt ionisant (notion plutôt liée à la polarité de la molécule de solvant) et dissociant (notion plutôt liée à la valeur de la constante diélectrique du solvant). C'est pourquoi l'eau est un solvant de choix en électrochimie dans la mesure où la molécule d'eau possède un moment dipolaire important ($\mu_d = 1,86 \text{ D}$, $1 \text{ D (Debye)} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$) et une grande constante diélectrique ($k = 83,6$).

a-Électrolyte fort

Tout électrolyte qui se dissocie totalement dans l'eau (NaCl, NaOH, KOH, HCl)

Dans la solution on ne trouve que des ions majoritaires (apportés par la dissociation du cristal ou de la molécule) et les molécules du solvant.

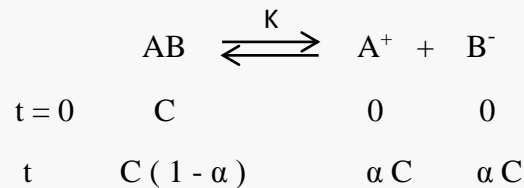


La solution électrolytique : Electrolyte fort + solvant = donne une forte conductivité électrique.

b-Électrolyte faible (Loi de dilution d'Ostwald)

Tout électrolyte qui se dissocie partiellement dans l'eau (CH₃COOH, HCN, NH₃, ...

L'ionisation du soluté est partielle. La solution contient donc les ions du soluté, des molécules du soluté et celles du solvant.



Pour cette équilibre la constante K se calcul avec la loi d'OWSTWALD

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

La solution électrolytique : Electrolyte faible + solvant = donne une faible conductivité électrique.

4-2-Conductivité molaire d'électrolytes

La conductivité d'une solution augmente avec le nombre d'ions qu'elle contient, c'est pourquoi il est intéressant de définir la conductivité molaire Λ_m .

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{C}$$

La conductivité molaire peut s'exprimer avec différentes unités. Tout d'abord, l'analyse

dimensionnelle de l'équation précédente donne les unités suivantes : $\text{S cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$. Cependant, la conductivité molaire est généralement rapportée en $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$, il faudra donc faire attention au facteur de conversion pour passer des litres aux centimètres cubes.

Si la conductivité électrique σ est en S/m , la concentration en $(\text{mol} / \text{m}^3)$ la conductivité molaire est exprimée en $(\text{S.m}^2\text{mol}^{-1})$.

Dans une solution la conductivité électrique σ est parfois notée par :

$$\sigma = \sum Z_i.C_i. \Lambda_i$$

Λ_i : c'est la conductivité molaire

4-2- Conductivité équivalente d'électrolytes

La conductivité équivalente caractérise le pouvoir conducteur intrinsèque d'un ion indépendamment de sa charge et de sa concentration.

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{C_{\text{eq}}} \quad C_{\text{eq}} = N \text{ (la normalité)}$$

Si σ est en (eq / m^3) la conductivité équivalente est exprimée en $(\text{S.m}^2/\text{eq})$

5- Relation de Kohlrausch

Pour les électrolytes forts, il serait logique de penser que la conductivité molaire ne dépend pas de la concentration, mais ce n'est pas exactement le cas. En réalité, à haute concentration les ions interagissent entre eux, ce qui a pour effet de diminuer leur capacité à transporter une charge. Les effets de paillage (attraction entre les ions de charges opposées) et de polarisation sont les principales causes qui mènent à cette perte de capacité à conduire le courant. Ainsi, la conductivité molaire est maximale lorsque les ions ne peuvent pas interagir entre eux, c'est pourquoi on fait fréquemment référence à la conductivité molaire à dilution infinie ($C \rightarrow \infty$) Cette valeur correspond tout simplement l'extrapolation de Λ_m pour une concentration nulle, c'est-à-dire dans le régime où les ions sont infiniment distancés les uns des autres.

Pour les solutions très concentrées, les interactions ioniques deviennent si importantes que la conductance (G) commence même à diminuer avec l'augmentation de la concentration alors que la conductivité molaire (Λ_m) tend vers 0, tel qu'illustré à la Figure 2

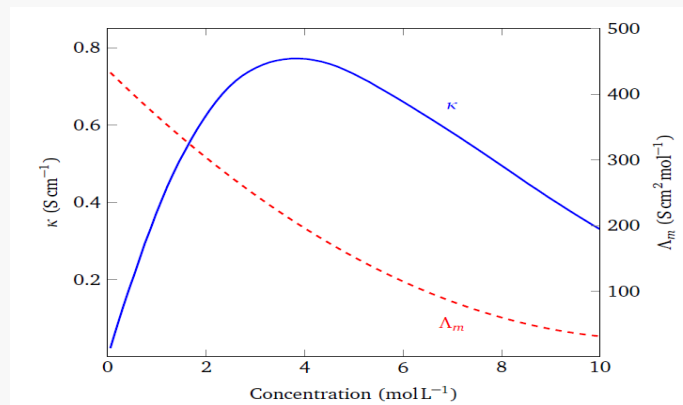


Figure 2 : Conductance G (ou K) et conductivité molaire (Λ_m) pour une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) en fonction de la concentration

La dépendance de la conductivité molaire par rapport à la concentration d'électrolyte est un phénomène étudié depuis longtemps. Dès 1874, **Friedrich Kohlrausch** menait des travaux qui l'ont amené à créer une relation empirique pour la conductivité molaire des solutions diluées

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - b \sqrt{C}$$

où b est une constante empirique qui dépend de plusieurs facteurs, dont la nature de l'électrolyte. Cette relation connue sous le nom de loi de Kohlrausch a été confirmée de façon théorique près d'un demi-siècle plus tard par Lars Onsager (prix Nobel de chimie, 1968) en s'appuyant sur la théorie de Debye-Hückel qui porte sur le comportement des ions en solution.

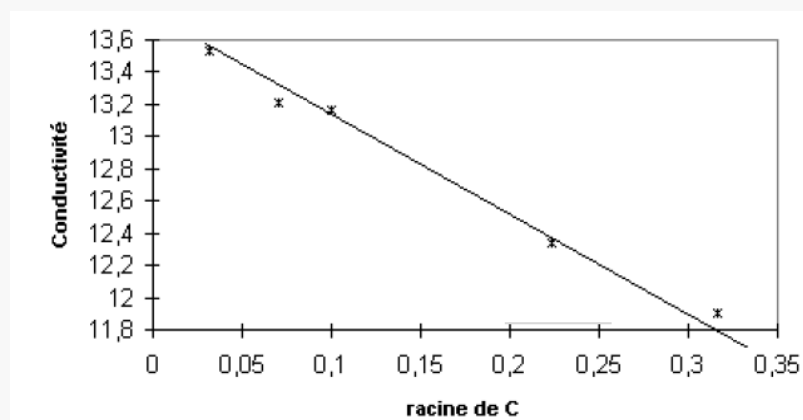


Figure 3 : La courbe de Kohlrausch pour KCl

Remarque importante : en électrochimie on parle fréquemment de conductivité équivalente qui correspond à la conductivité divisée par la normalité de la solution (eq/L). Donc on peut remplacer la conductivité molaire par la conductivité équivalente.

Le calcul de $\Lambda_{\infty}(\text{AB})$ pour un électrolyte par la loi d'additivité de Kohlrausch se fait selon :

$$\Lambda_{\infty}(\text{AB}) = \Lambda_{\infty}\text{A}^{+} + \Lambda_{\infty}\text{B}^{-}$$

La conductivité équivalente des électrolytes faibles est très petite pour les concentrations usuelles puisque les molécules ne sont pas ionisées et croît très vite aux grandes dilutions. On obtient des courbes du type Figure 4 :

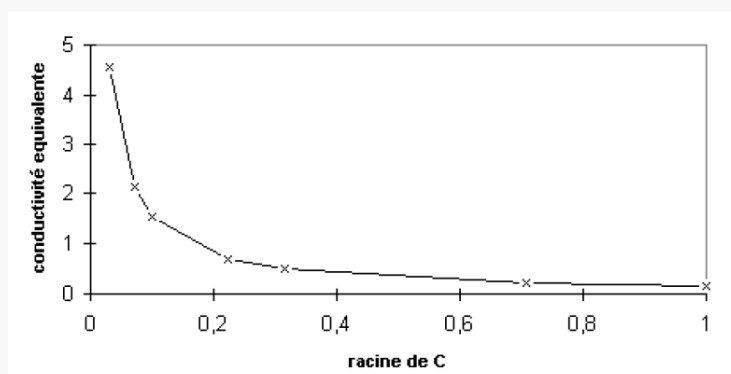


Figure 4 : La courbe de Kohlrausch pour CH_3COOH

Puisque les électrolytes faibles ne sont que partiellement dissociés en solution, leur contribution à la conductivité est plus faible que celle des électrolytes forts. Il sera généralement difficile d'extrapoler la conductivité molaire d'un électrolyte faible afin d'obtenir la conductivité molaire à dilution infinie Λ_{∞} . En revanche, grâce à la propriété d'additivité, il est possible d'obtenir Λ_{∞} à partir des données pour des électrolytes forts.

Par exemple, pour l'acide éthanóïque (CH_3COOH), il est possible de procéder avec les résultats obtenus successivement avec l'éthanoate de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, tous trois électrolytes forts.

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl})$$

Compte tenu des relations précédentes, et dans le cas d'un électrolyte monovalent du type CH_3COOH , la loi d'action de masse peut s'écrire sous la forme ci-dessous, connue aussi sous le nom de loi de dilution d'Ostwald :

$$K = \frac{[\text{A}^+].[\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)}$$

Sachant que le coefficient de dissociation α est égal :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

On peut réarranger la relation précédente de la façon suivante :

$$K = \frac{[\text{A}^+].[\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{C \cdot \Lambda^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)}$$

6-Titrages conductimétriques

6-1-Principe général

La conductimétrie permet de suivre le déroulement d'une transformation chimique à condition que les produits de la réaction présentent une contribution différente des réactifs initiaux, à la valeur de la conductivité ou de la conductance de la solution.

La conductimétrie permet donc de suivre des titrages acido-basiques, des titrages de précipitation, des titrages d'oxydoréduction, etc.

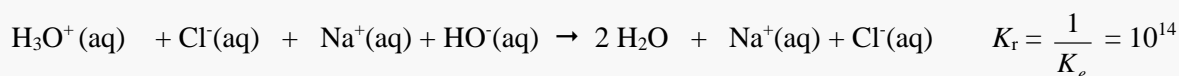
Au cours d'un titrage, la courbe donnant les variations de la conductance G (ou de la conductivité σ) en fonction du volume V de solution titrante versée est tracée.

La solution titrante doit être de 20 à 100 fois plus concentrée que la solution à titrer ; par exemple, pour une prise d'essai $V_i = 100,00 \text{ mL}$ de solution à doser, la solution titrante (50 fois plus concentrée) doit être ajoutée à l'aide d'une microburette de $5,00 \text{ mL}$ graduée tous les $0,01 \text{ mL}$ ou $0,02 \text{ mL}$.

6-2-Exemple de titrage : Etude du titrage acide «fort» - base « forte »

On se propose d'étudier le titrage d'un volume V_a d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_a par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude de concentration molaire C_b .

Pour prévoir l'allure de la courbe de ce dosage (Figure 5), il peut être pratique de dresser un tableau, après avoir écrit l'équation de la réaction support du titrage, sans oublier les ions spectateurs (ceux-ci contribuent à la variation de la conductance de la solution).



$$\Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,92 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

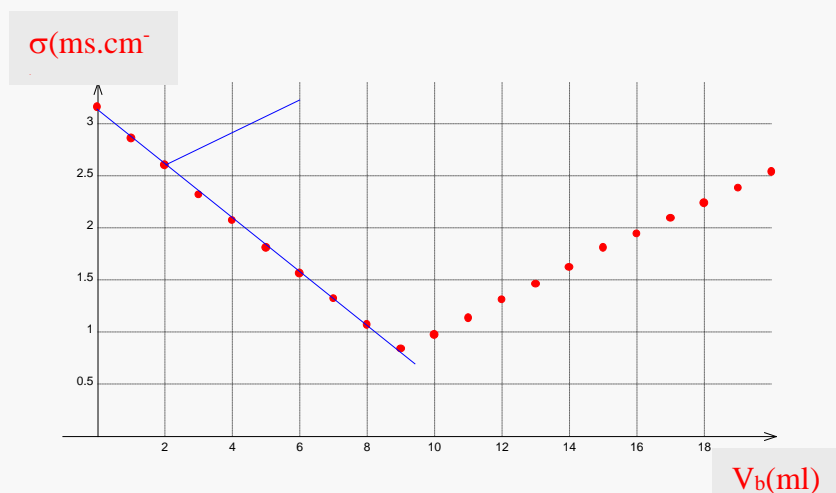


Figure 5: La courbe de tirage de l'acide chlorhydrique par la soude

Le tableau suivant donne les concentrations molaires des différents ions présents dans le bécher au cours du titrage. Les notations utilisées sont :

Concentration molaire initiale en acide chlorhydrique : $[\text{Cl}^-]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = C_a$

V_i est le volume initial de la solution à doser c'est à dire le volume d'acide prélevé V_a .

Au cours de titrage le volume total sera la somme de volume initial et le volume de titrant V_b ajouté dans chaque étape ($V_t = V_i + V_b = V_a + V_b$).

	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{Na}^+]$
$V_b = 0$	$\frac{c_a \cdot V_a}{V_i}$	$\frac{c_a \cdot V_a}{V_i}$	ε	0
$0 < V_b < V_e$	$\frac{c_a \cdot V_a - c_b \cdot V_b}{V_i + V_b}$	$\frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$	ε	$\frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b}$
$V_b = V_e$	10^{-7}	$\frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b} = \frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b}$	10^{-7}	$\frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b} = \frac{c_b \cdot V_e}{V_i + V_b}$
$V_b > V_e$	ε	$\frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$	$\frac{c_b \cdot V_b - c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$	$\frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b}$

Tableau 3 : Les concentrations de différentes espèces de la solution au cours de titrage

L'expression de la conductivité en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium versée peut être établie dans chaque domaine en considérant toutes les espèces ioniques en solution, ainsi : présentes

Pour $V_b = 0$ $\sigma = \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \cdot [\text{Cl}^-] + \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_a \cdot V_a}{V_i} \cdot [\Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} + \lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)}]$

Si $V_i = V_a$ on obtient $\sigma = C_a \cdot [\Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)}]$

- **Pour $0 < V_b < V_e$**

$\sigma = \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \cdot [\text{Cl}^-] + \Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \cdot [\text{Na}^+]$, ce qui donne :

$\sigma = \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot \frac{c_a \cdot V_a - c_b \cdot V_b}{V_i + V_b} + \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \cdot \frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b} + \Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \cdot \frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b}$, soit en regroupant certains termes dans la relation suivante :

$$\sigma = [\Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} - \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] \cdot \frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b} + [\Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] \cdot \frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$$

- **Pour $V > V_e$**

$\sigma = \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} \cdot [\text{OH}^-]$, ce qui donne :

$\sigma = \lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \cdot \frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b} + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \cdot \frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b} + \lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} \cdot \frac{c_b \cdot V_b - c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$, soit en regroupant certains termes dans la relation suivante :

$$\sigma = [\lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \lambda^\circ_{(\text{OH}^-)}] \cdot \frac{c_b \cdot V_b}{V_i + V_b} + [\lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} - \lambda^\circ_{(\text{OH}^-)}] \cdot \frac{c_a \cdot V_a}{V_i + V_b}$$

CHAPITRE II

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

1-Introduction

En thermodynamique, le potentiel chimique μ_i d'une espèce correspond à la variation d'enthalpie libre d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système, la température T et la pression P restant constants.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

La grandeur μ_i est fonction de la concentration de l'espèce A

$$\mu_i = \mu_A^0 + RT \ln \frac{m_A}{m_A^0}$$

où m_A la concentration molale de l'espèce A et m_A^0 la molalité standard = 1 mole.kg⁻¹

Cette relation est valable pour les solutions idéales, c'est à dire des solutions dans lesquelles il n'y a pas d'interaction ion - ion ou ion- solvant. Pour les solutions non idéales il vaut

$$\mu_i = \mu_A^0 + RT \ln \frac{m_A}{m_A^0} + RT \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_A^0}$$

$$\mu_i = \mu_A^0 + RT \ln \frac{a_A}{a_A^0}$$

avec γ_A et a_A sont respectivement le coefficient d'activité et activité de A tandis que γ_A^0 et a_A^0 représentent respectivement le coefficient d'activité et l'activité standard de l'espèce A qui sont unitaires ($\gamma_A^0 = 1$ $a_A^0 = 1$)

Si on utilise la concentration le potentiel sera :

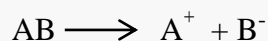
$$a_A = \gamma_A \cdot C_A$$

$$a_A^0 = \gamma_A^0 \cdot C_A^0 = 1$$

$$\mu_i = \mu_A^0 + RT \ln C + RT \ln \gamma_A$$

2- Activité et coefficient d'activité d'un électrolyte en solution

Si l'espèce M dissoute en solution est un électrolyte fort donnant deux espèces ioniques :



Les activités correspondantes à chaque espèce ionique sont données par :

$$a_{A^+} = \gamma_{A^+} \cdot C_{A^+} \text{ et } a_{B^-} = \gamma_{B^-} \cdot C_{B^-}$$

Leurs potentiels chimiques étant respectivement

$$\mu_{A^+} = \mu_{A^+}^{0+} + RT \ln C_{A^+} + RT \ln \gamma_{A^+}$$

$$\mu_{B^-} = \mu_{B^-}^{0-} + RT \ln C_{B^-} + RT \ln \gamma_{B^-}$$

Et comme

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+} + \mu_{B^-}$$

Alors

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+}^{0+} + \mu_{B^-}^{0-} + RT \ln a_{A^+} \cdot a_{B^-}$$

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+}^{0+} + \mu_{B^-}^{0-} + RT \ln C_{A^+} \cdot C_{B^-} + RT \ln \gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}$$

Expérimentalement, il ne sera pas possible de mesurer séparément les coefficients ioniques individuels γ_{A^+} et γ_{B^-} vu l'impossibilité de réaliser des solutions ne contenant qu'une seule espèce d'ions (uniquement des anions ou uniquement des cations).

Cela entraîne la nécessité de définir des activités moyennes pour un électrolyte complet et d'établir des relations entre ces activités moyennes et les activités anioniques ou cationiques; ces dernières sans être directement accessibles à la mesure sont néanmoins calculables par la théorie de Debye et Hückel.

Donc la relation sera :

$$\mu_{AB} = \mu_{A^+}^{0+} + \mu_{B^-}^{0-} + RT \ln C_{A^+} \cdot C_{B^-} + RT \ln \gamma_{+-}$$

avec γ_{+-} le coefficient d'activité moyen

3-Force ionique d'une solution

La force ionique d'une solution est définie en terme de quantité de substance dissoute (la concentration et exprimé en mole.L⁻¹ ou mole.kg⁻¹ de solvant). Elle s'exprime par

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i Z_i^2)$$

avec C_i la concentration de l'espèce i en mole.L⁻¹ ou en mole.kg⁻¹ de solvant

Z_i la charge de l'ion i

n le nombre d'espèces ioniques

4-La théorie de Debye-Hückel

4-1-Le modèle d'atmosphère ionique

La théorie de Debye-Hückel est un modèle destiné à expliquer l'écart à l'idéalité en solution, à travers le calcul des coefficients d'activité dans l'échelle des concentrations. Proposé par Peter Debye et Erich Hückel en 1923, cette théorie est basée sur le modèle de l'atmosphère ionique. L'écart à l'idéalité y est vu comme la conséquence de l'interaction électrostatique entre les sphères de solvation ioniques.

La théorie de Debye- Hückel est fondée sur ce que Peter Debye appelle l'atmosphère ionique. Autour d'un ion donné, on trouve un excès d'ions de charge opposée. Ainsi, pour respecter l'équilibre des charges, la charge globale du nuage ionique est l'opposé de celle de l'ion central.

Il faut de plus considérer 5 hypothèses pour que l'énoncé soit correct :

- Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles indéformables.
- On ne considère que des électrolytes forts, quel que soit la concentration.
- Les seules forces d'interactions considérées sont de nature électronique, les interactions de Van Derwaals sont négligées.
- Le solvant est considéré comme un fluide de constante diélectrique uniforme et égale à celle du solvant pur.
- L'énergie d'agitation thermique est grande devant celle issue des interactions électroniques.

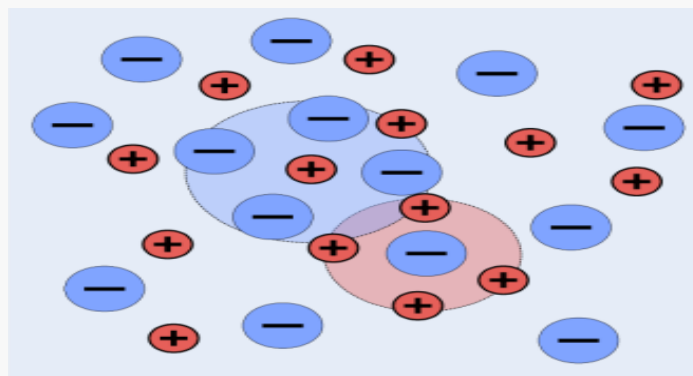


Figure 6 : Représentation de la répartition des ions d'un électrolyte- Atmosphère ionique de Debye- Hückel

4-2-Applications aux calculs des coefficients d'activité

La théorie de Debye et Hückel a conduit à reconnaître que la dissociation ionique des électrolytes forts est pratiquement totale en solutions diluées. Elle a permis de calculer les écarts au comportement idéal dûs aux seules actions électrostatiques entre ions. Cette théorie suppose que dans une solution d'électrolyte l'écart à l'idéalité vient du fait que les particules interagissent entre elles parce qu'elles sont chargées, et que sans ces interactions inter-ioniques (ions éloignés les uns des autres), la solution serait idéale.

Ceci n'est possible que pour les solutions diluées. L'écart à l'idéalité se traduit dans l'expression du potentiel chimique d'une espèce i par le terme $RT \ln \gamma_i$. Ce terme serait égal à 0 et donc $\gamma_i = 1$ en solutions infiniment diluées où les interactions électrostatiques sont négligeables. Si l'espèce i est un ion singulier le paramètre écart à l'idéalité γ_i appelé le coefficient d'activité de l'espèce i en solution non idéale de force ionique I est donné par la relation :

$$\text{Log } \gamma_i = -AZ_i^2\sqrt{I}$$

Avec
$$A = \frac{e^2}{2\epsilon KT} \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000\epsilon KT}}$$

ϵ est la constante diélectrique du solvant

Z_i est la charge ionique de l'espèce i , e la charge électronique.

K la constante de Boltzmann ($K = 1,38 \cdot 10^{-18} \text{ J. } ^\circ\text{K}^{-1}$).

L'équation constitue la loi limite de Debye-Hückel où A est une constante dépendant de la nature du solvant et de la température. Elle est exprimée en :

$$T^{-3/2} (\text{l.mole}^{-1/2})$$

A 25°C on obtient :

$$\text{Log } \gamma_i = -0,5Z_i^2\sqrt{I}$$

et pour une espèce moléculaire le coefficient d'activité moyen est donné par

$$\text{Log } \gamma_i = -0,5Z_+Z_-\sqrt{I}$$

Les deux équations sont appliquées pour des solutions diluées dont les concentrations d'électrolytes ne dépassent pas $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

Pour les solutions de concentration plus élevée allant jusqu'à $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$, les deux équations précédentes ne sont plus valables puisque l'hypothèse posée qu'un ion est ponctuel n'est plus

valable. Un paramètre r_i représentant le diamètre ionique est introduit et le coefficient d'activité est donné par la relation suivante :

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B r_i \sqrt{I}}$$

Pour une espèce moléculaire

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{A Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

Ces équations de Debye-Hückel donnent le coefficient d'activité moyen (molale et molaire) d'un électrolyte en solution. Il convient cependant de souligner que les valeurs calculées à l'aide de ces précédentes équations correspondent avec celles obtenues expérimentalement pour des solutions diluées jusqu'à 0.1 mole.l^{-1} à condition de connaître le paramètre r_i (le rayon ionique). Cette équation défaille pour les solutions plus concentrées et pour les polyélectrolytes.

Les raisons de cette défaillance sont :

- La théorie de Debye-Hückel suppose que l'électrolyte est complètement dissocié, ce qui est seulement le cas pour les électrolytes forts.
- La déduction mathématique suppose que l'énergie d'interaction électrostatique est négligeable devant l'énergie thermique. Cette condition n'est valable que pour les solutions diluées et pour les ions de petite valence.
- A grande concentration, la distance inter-ionique diminue, ce qui fait qu'à côté des forces électrostatiques les forces de Van der Waals agissent aussi.
- La constante B contient la constante diélectrique qui elle-même dépend de la concentration de l'électrolyte.

Au-delà de 0.1 mole.l^{-1} de concentration, il est nécessaire de faire une extension de cette équation :

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{A Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + B \cdot r_i \sqrt{I}} + b \cdot I$$

b est une constante difficile à déterminer et qui est ajustée pour correspondre le mieux possible aux expériences.

Similairement E.A. Guggenheim a établi une relation plus simple en prenant $r_i = 3.04 \text{ \AA}$ (à 25°C) et l'équation devient :

$$\text{Log } \gamma_i = - \frac{A Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + b.I$$

Avec ces deux équations étendues on peut calculer les coefficients d'activité des électrolytes pour des concentrations allant jusqu'à 1 mole.L⁻¹.

4-3-Application de Debye-Hückel pour l'eau

Dans le cas de l'eau comme solvant : $A = 0,5091 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$

$$B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$$

La théorie de Debye-Hückel, basée sur la notion d'atmosphère ionique, permet d'obtenir l'expression du coefficient d'activité en fonction de la force ionique dans le cas des électrolytes forts. Les résultats auxquels on arrive sont repris ci-après :

• $I < 0,01$: $\text{Log } \gamma_i = - 0,5 Z_i^2 \sqrt{I}$

• $0,01 < I < 0,1$: $\text{Log } \gamma_i = - \frac{0,5 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

• $I > 0,1$: $\text{Log } \gamma_i = - \frac{0,5 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI$

5-Solvatation et hydratation des ions

5.1 Eau comme solvant

Par définition, un solvant est un liquide dans lequel il est possible de dissoudre certaines espèces chimiques, désignées sous le terme générique de solutés. Ces derniers peuvent être solides, liquides ou gazeux. Le mélange entre un solvant et un soluté constitue une solution.

L'eau est le liquide le plus répandu de la terre et d'office le solvant le plus utilisé, la cause de la grande solubilité des électrolytes dans l'eau est qu'elle a une grande constante diélectrique (ϵ) due à la nature quadru-polaire de la molécule d'eau et à ses dimensions qui favorisent une structure tétraédrique. Dans ce tableau sont rassemblées quelques valeurs de cette constante pour différents solvants.

Solvant	ϵ
H ₂ O	78
H ₃ COH	31
H ₅ C ₂ OH	26
H ₇ C ₃ OH	22
(H ₃ C) ₂ O	5
(H ₅ C ₂) ₂ O	5.4
(H ₇ C ₃ O) ₂ O	3.4

Tableau 4 : Constantes diélectriques de quelques solvants

5-2-Notion de solvation

La solvation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant. Un ion est solvaté quand il est uniquement entouré de molécules de solvant. On parle d'hydratation si le solvant est l'eau.

Lors de l'introduction d'une espèce chimique initialement à l'état solide (sous forme de cristal ou bien amorphe), liquide ou gazeux dans un solvant. Les atomes, ions ou molécules de l'espèce chimique se dispersent dans la solution et interagissent avec les molécules de solvant. Cette interaction s'appelle la solvation. Elle est de différente nature suivant le soluté et le solvant et recouvre des phénomènes aussi différents que des interactions ion-dipôle (soluté = Na⁺, solvant = eau), des liaisons hydrogène (soluté alcool, solvant = eau) ou des liaisons de Van Der Waals (soluté méthane, solvant cyclohexane).

Quand le soluté est en phase condensée (liquide ou solide), la solvation entre dans le bilan énergétique qui met en jeu la séparation des molécules ou des ions dans le soluté avant sa dispersion dans le solvant. Le soluté ne se dissout que si les interactions soluté-solvant compensent la perte des interactions soluté-soluté et solvant-solvant du fait de la dissolution :

- soit par réaction chimique ;
- soit en affaiblissant suffisamment les liaisons (par exemple, l'eau divise les forces électrostatiques par environ 80)

Pour que la dissolution ait lieu, il faut que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité avec celles du soluté.

La solvation empêche les ions de se regrouper à nouveau. Les ions se dispersent dans toute la solution de manière plus ou moins rapide selon l'agitation.

Exemple : le sel NaCl dans l'eau, la solvation est due au caractère dipolaire de l'eau. Les ions positifs (cations) en solution attirent (interaction électrique) les molécules d'eau par leur partie négative. Il en résulte que chaque cation s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau.

Les ions négatifs (anions) en solution attirent les molécules d'eau par leur partie positive. Il en résulte que chaque anion s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau.

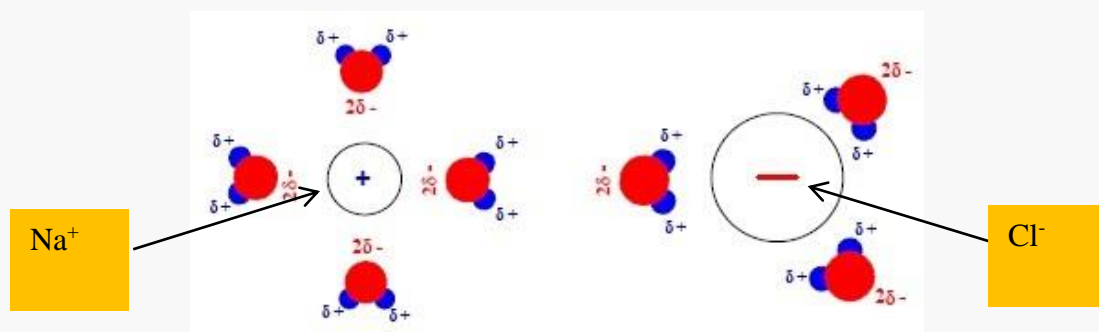
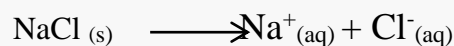
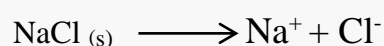


Figure 7 : Solvation ou hydratation de NaCl par des molécules d'eau

L'équation de solvation (dissolution) s'écrit sous cette forme :



ou plus simplement :



Pour rappeler que les ions Na^+ et Cl^- sont solvatés (liés à des molécules d'eau), on les écrit souvent Na^+ (aqueux) et Cl^- (aqueux) ou, plus simplement, Na^+ et Cl^- .

Il faut atteindre une température élevée (température de fusion $T_F = 801\text{ }^\circ\text{C}$ pour le NaCl) pour que le solide cristallin fonde en donnant un liquide dans lequel les ions sont devenus mobiles. Par contre, c'est à la température ordinaire (dans les Conditions usuelles de température et de pression ou CUTP, soit à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique de 1013 kPa), que la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau se produit.

5-3-Variations d'énergie lors de la dissolution

Les énergies mises en jeu dans la dissolution d'un solide sont :

a-L'énergie de cohésion du solide

On doit fournir de l'énergie pour vaincre cette cohésion. Dans le cas d'un solide ionique comme un sel alcalin, par exemple NaCl, l'enthalpie de sublimation du solide mise en jeu, n'est rien d'autre que $-U$, où U est l'énergie de réseau du solide.

Dans le cas d'un solide moléculaire qui, en se dissolvant, donne des molécules avec liaisons covalentes, l'interaction entre ces unités covalentes du solide étant du type Van der Waals, l'énergie requise pour vaincre la cohésion du solide est faible.

b- L'énergie de solvation

Elle est présente lors de l'attraction entre les entités dissoutes, porteuses soit de charges ioniques ou de dipôles induits, et les molécules plus ou moins polaires du solvant.

La solvation est toujours exothermique, et son enthalpie toujours négative. Elle est de grandeur comparable à l'énergie de cohésion de cristaux ioniques et peut ainsi permettre leur dissolution. Elle est faible dans le cas de la solvation de molécules covalentes issues d'un solide moléculaire, mais là aussi elle est généralement plus importante que l'énergie de cohésion associée aux forces de Van der Waals.

c-L 'énergie de changement de structure du solvant

Pour que les molécules de solvant puissent s'attacher aux entités dissoutes dans le processus de solvation, et pour que les molécules de soluté puissent même s'insérer dans la structure "molle" qui prévalait dans le solvant, il faut dissocier cette structure, aussi non-rigide soit-elle. Ceci demande une certaine énergie. C'est la grandeur de cette énergie qui régit surtout.

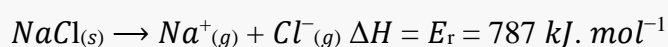
La solubilité des solides moléculaires. Elle limite la solubilité de composés covalents non-polaires. Dans le cas de composés polaires, les forces de cohésion dans le solide et les interactions soluté/solvant (énergie de solvation) sont plus grandes. Cette énergie liée au changement de structure du solvant devient moins importante, et la solubilité augmente. L'énergie de changement de structure du solvant est négligeable dans le cas des solides ioniques, étant complètement dominée par les deux premiers types d'énergie.

5-4-Enthalpie de dissolution des solides ioniques

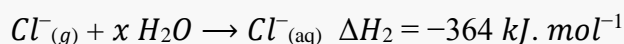
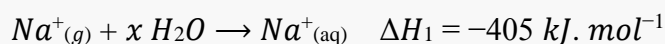
Les composés ioniques solides sont généralement très solubles dans l'eau à température ambiante, bien que leur cohésion interne soit très forte (E_R : l'énergie réticulaire élevée). Ainsi pour NaCl, la fusion du cristal nécessite beaucoup d'énergie ($T_F = 801^\circ\text{C}$), et pourtant le réseau des ions Na^+ et Cl^- se « disloque » très facilement dans l'eau (solubilité = 360 g.L^{-1}).

L'établissement d'un cycle de HESS va nous permettre de comprendre l'antagonisme entre ces deux phénomènes. La mise en solution aqueuse (dissolution) du cristal de NaCl nécessite deux étapes :

-Dissociation du cristal en ions libres gazeux :



-Action du solvant eau sur les ions (phénomène de solvation) :



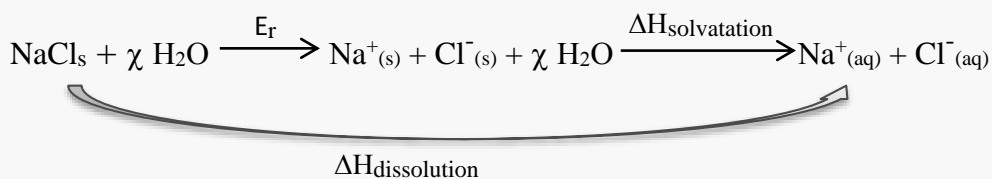
Ce phénomène de solvation (ou hydratation) est lié au fait que l'eau est un solvant très polaire ; les forces de cohésion dans le solide sont très nettement diminuées (environ 80 fois). C'est le phénomène d'interaction ion-dipôle. Enthalpie et énergie de la réaction chimique à refaire.

L'enthalpie de solvation des ions $\text{Na}^+_{(g)}$ et $\text{Cl}^-_{(g)}$

$$\Delta H_{\text{solvation}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -769 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Elle est très négative. Elle compense pratiquement l'énergie réticulaire du cristal de NaCl

L'enthalpie de dissolution sera donc très faible.



$$\Delta H_{\text{dissolution}} = E_r + \Delta H_{\text{solvation}} = 787 - 769 = 18 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La dissolution de NaCl dans l'eau, à température ambiante, est donc aisée car la réaction nécessite très peu d'énergie : l'énergie libérée par la solvation compense pratiquement l'énergie réticulaire. C'est le cas de pratiquement tous les halogénures alcalins.

Par contre pour les oxydes métalliques ioniques $MxOy$ l'énergie réticulaire est beaucoup plus grande (plusieurs milliers de kJ) ; l'énergie libérée par la solvation ne peut compenser l'énergie réticulaire ? Ces composés sont donc pratiquement insolubles dans l'eau à température ambiante

On peut utiliser aussi l'enthalpie libre de dissolution pour caractériser la précipitation et la solvation des composés de la manière suivante :

$$\Delta G_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{diss}} - T \cdot \Delta S_{\text{diss}}$$

$$\Delta S_{\text{diss}} = \sum S_{\text{ions solvatés}} - \sum S_{\text{cristal}}$$

Lorsque : $\Delta G_{\text{diss}} > 0$ il ya précipitation

$\Delta G_{\text{diss}} < 0$ il ya solvation (dissolution)

$\Delta G_{\text{diss}} = 0$ état d'équilibre

5-5-Nombre de solvation

Le nombre de solvation est le nombre (sans unité) de molécules de la première sphère de solvation ou, suivant les cas, le nombre total de molécules de solvant des deux couches de solvation. Le nombre de solvation dans la première sphère est une notion assez facile à définir, étant donnée la stabilité des interactions solvant-soluté. Dans le cas d'un aquacomplexe, ce nombre est la coordinence du cation central. C'est 6 pour un grand nombre d'ions, et en particulier pour tous les ions de transitions. Pour les petits alcalins, c'est moins, jusqu'à 4 pour l'ion lithium Li^+ .

Le nombre de solvation total, incluant les molécules de solvant de la seconde sphère de solvation, est plus délicat à définir. Il est le plus souvent défini par la méthode utilisée pour le mesurer. Cette disparité, qui peut paraître perturbante en première instance, traduit en fait l'importance de la notion de nombre de solvation dans des situations variées.

Les méthodes de détermination des nombres de solvation sont aussi variées que :

- les méthodes de diffraction (rayons X, neutrons) ;
- les calculs théoriques ;
- les dilutions isotopiques ;
- la RMN ;
- les spectroscopies raman, UV-visible ;
- les mesures thermodynamiques ; etc.

Les nombres de solvation par des molécules d'eau dans la première sphère sont (détermination par diffraction de rayons X ou de neutrons, les valeurs peuvent être dépendantes de la température) :

- 4 pour Li^+ , H_3O^+ , Be^{2+}
- 4 à 8 pour Na^+ , K^+ , Cs^+
- 6 pour Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , etc.
- 6 pour F^- , Cl^- , Br^-
- 6 à 7 pour I^-
- 6 à 9 pour NO_3^-
- 8 pour NH_4^+ , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , etc.
- 8 pour SO_4^{2-}
- 9 pour Pr^{3+} , Sm^{3+}

6-lois de Faraday- Ecart et rendements-

6-1-Notion d'électrolyse

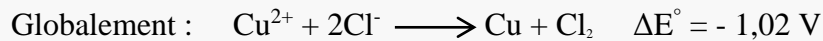
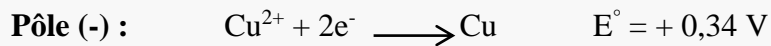
L'électrolyse est le processus par lequel de l'énergie électrique est utilisée pour produire une réaction chimique qui autrement n'aurait pas lieu. Il faut pour cela appliquer aux bornes de la cellule une force électromotrice externe, en opposition avec celle de la pile, et plus grande qu'elle. Tout le processus est alors inversé:

Le pôle + est donc l'anode (lieu de l'oxydation).

Le pôle - est la cathode (lieu de la réduction).

Exemple : Électrolyse de CuCl_2 .

Le champ électrique créé entre deux électrodes exerce une force sur les ions qui sont ainsi attirés par les électrodes. Une fois au contact des électrodes il se produit :

**6-2-Théorie Faraday**

En 1830, Faraday présenta la première théorie correcte de l'électrolyse, définissant au passage le vocabulaire actuel (ion, électrolyte, électrode, anode, cathode, termes suggérés par Whewell à la demande de Faraday):

- dissociation en ions de charges positives et négatives
- les ions sont attirés par les électrodes de signe opposé, auxquelles ils prennent ou cèdent des charges compensatrices (e^- les électrons)
- les ions redeviennent ainsi des « atomes » neutres

Les charges compensatrices de Faraday sont en fait les **électrons**, que la pile met en mouvement d'une électrode à l'autre quand le circuit électrique est refermé. Ce courant électrique est mesurable (par ses effets magnétiques entre autres). Par exemple:

- Electrolyse d'eau Figure 2

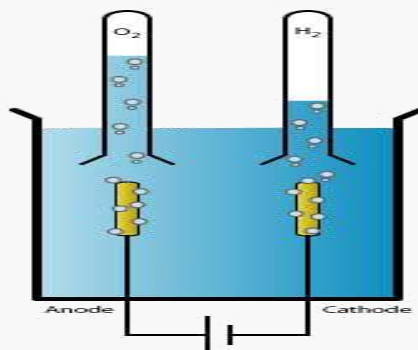


Figure 8 : Electrolyse de l'eau

$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (dans l'eau pure, c'est le cas de deux molécules sur un million)

A la cathode: $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$

A l'anode: $\text{OH}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{e}^-$

De même le chlorure d'argent AgCl se décompose en ions argent Ag^+ et en ions chlore Cl^- , l'ion argent est attiré par la cathode où il récupère un électron e^- et forme un dépôt d'argent métallique, l'ion chlore est attiré par l'anode où il cède un électron et forme du chlore gazeux.

Faraday effectua des séries de pesées et montra les éléments libérés par électrolyse sont toujours dans les mêmes proportions en masse. L'eau donne 8g d'oxygène par gramme d'hydrogène libéré, que ce soit par les méthodes chimiques de Lavoisier ou par électrolyse. Il était ainsi possible de définir une unité de charge électrique par dépôt d'une quantité donnée d'un élément à une électrode. Pour des raisons pratiques, l'argent fut choisi et le Faraday fut défini comme la quantité d'électricité qui déposait une mole (108g) d'argent à la cathode. La constante de Faraday relie cette quantité à l'unité de charge électrique, le coulomb :

$1\text{F} = 96485\text{C}$, $1\text{F} = 1\text{ Faraday} = \text{charge d'une mole d'électrons}$. On peut faire passer le courant pendant un temps plus ou moins long. La quantité de métal déposée dépend donc de l'intensité du courant ainsi que de temps de l'électrolyse.

Faraday (1791 - 1867) a énoncé les deux lois suivantes qui permettent de déterminer la grandeur de la charge électrique portée par les deux ions.

a -Première loi de Faraday

La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

$$P = K. I. t$$

P : quantité du corps

I : intensité du courant

t : temps

Sachant que : $Q = I.t$

b- Deuxième loi de Faraday

Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Il y a équivalence entre H^+ , Cl^- , Ag^+ , $1/2 Cu^{2+}$, $1/2 Fe^{2+}$, $1/3 Fe^{3+}$, $1/2 SO_4^{2-}$

L'équivalent d'argent Ag^+ vaut : $\frac{107,88}{1} g$

L'équivalent de cuivre Cu^{2+} vaut : $\frac{63,54}{2} g$

Cette seconde loi de Faraday permet de calculer la quantité d'électricité nécessaire pour produire un équivalent-gramme d'un élément quelconque.

Comme un Coulomb dépose 1,118 mg d'Ag (définition de l'unité de quantité d'électricité par convention internationale), un atome-gramme d'argent est déposé par :

$$\frac{107,88}{0,001118} = 96494 \text{ c'est la quantité d'électricité appelée le Faraday}$$

1 Faraday = quantité d'électricité nécessaire pour produire 1 équivalent-gramme. En réalité l'équivalent gramme dépend de la réaction envisagée et du nombre d'électrons échangés.

6-3-Exploitation des lois de Faraday**a-Calcul du poids théorique déposé**

On sait qu'il faut 96500C pour déposer un équivalent gramme d'un électrolyte quelconque .donc par la règle de trois, on peut tirer :

$$96500C \longrightarrow 1 \text{ équivalent gramme} = \frac{M}{n} \quad \swarrow \text{Nombre d'électrons échangés}$$

$$1C \longrightarrow \frac{M}{n} \cdot \frac{1}{96500}$$

Et nous avons : $Q = I.t$

Donc le poids déposé sera : $P_{th} = \frac{M.I.t}{96500.n}$

Pour un Faraday la charge se calcul : $F = N.e^- = 6,022.10^{23} \times 1,6.10^{-19} \approx 96500 \text{ C/mole}$

I : intensité du courant(A)

Q: la charge (la quantité d'électricité produite lors d'électrolyse)

t : durée d'électrolyse(S)

M : la masse moléculaire du métal

n : valence de l'ion déposée(ou le nombre d'électrons échangés)

P_{th} : le poids calculé par la loi de Faraday

b-Rendement Faradique

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur (la pile) ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement Faradique et inférieur à 1 (à 100%) on le définit comme suit :

Rendement Faradique :
$$\zeta_F = \frac{P_r}{P_{th}}$$

-Si on prend par exemple, le dépôt d'un métal :

P_r : le poids métallique réellement obtenu(g)

P_{th} : le poids calculé par la loi de Faraday(g)

-On définit aussi le rendement énergétique :

$$\zeta_w = \frac{W_{th}}{W_r}$$

W_r : énergie réelle

W_{th} : énergie théorique

L'énergie théorique E_{th} nécessaire pour réaliser l'électrolyse W_{th} :

$$W_{th} = \zeta_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t \quad \text{et}$$

L'énergie réellement obtenue pour réaliser l'électrolyse W_r, le rendement réel :

$$W_r = E_r \cdot I \cdot t$$

A partir des équations précédentes, on peut obtenir la relation suivante :

$$\zeta_w = \zeta_F \cdot \frac{E_{th}}{E_r} \quad , \quad \zeta_w : \text{Ecart de Faraday}$$

CHAPITRE III

Thermodynamique

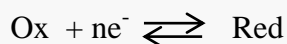
des réactions électrochimiques

1-Définitions et rappels préliminaires

1-1-Le système électrochimique

Un système électrochimique est constitué d'un couple rédox et d'une électrode.

Il peut se produire à la surface de l'électrode la réaction électrochimique suivante:



La circulation des électrons dans l'électrode se traduit par un courant électrique.

On fixe le signe de l'intensité dans l'électrode par convention :

Oxydation : $I > 0$, l'électrode est une anode

Réduction : $I < 0$, l'électrode est une cathode

1-2-Etapes réactionnelles d'une réaction à une électrode

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrochimiques sont de deux natures : le transfert de matière (TM) et le transfert de charges (TC) à l'interface électrode-solution (c'est l'échange électronique proprement dit)-le transfert de matière- : apport de réactif à l'électrode, départ de produit de l'électrode. Trois types de transfert de charges dans la solution:

a-La migration : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique.

b-La diffusion : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode ;

c-La convection : principalement par agitation mécanique de la solution.

d-Le transfert de charges : à la surface de l'électrode, des réactions chimiques éventuelles (complexation, échanges de protons. . .), réactions de surface (adsorption, désorption, croissance des cristaux).

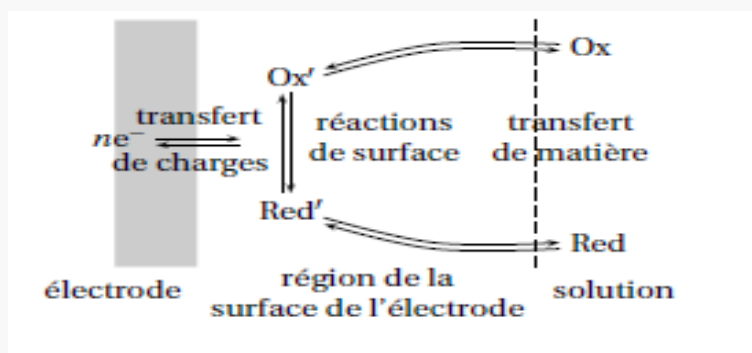


Figure 1 : Etapes élémentaires sur une électrode d'une réaction électrochimique

1-3-Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques

Dans tous les systèmes électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre. Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée **anode** et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée **cathode**. Ainsi, on parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode (Figure 2).

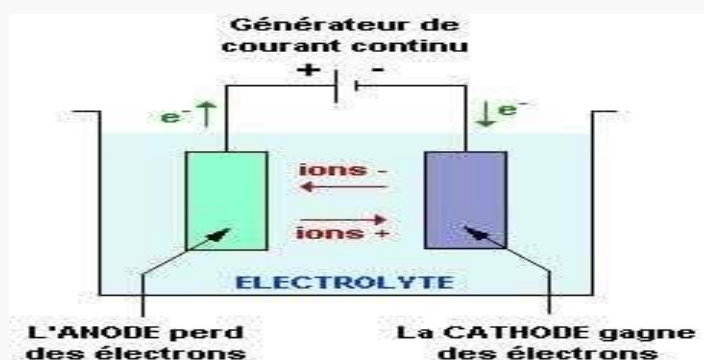


Figure 2 : Forme générale d'un système électrochimique

Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse.

On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une pile ou un électrolyseur.

L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée.

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille

Prenons l'exemple de l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes nobles de platine dans une solution d'acide sulfurique Figure 3.

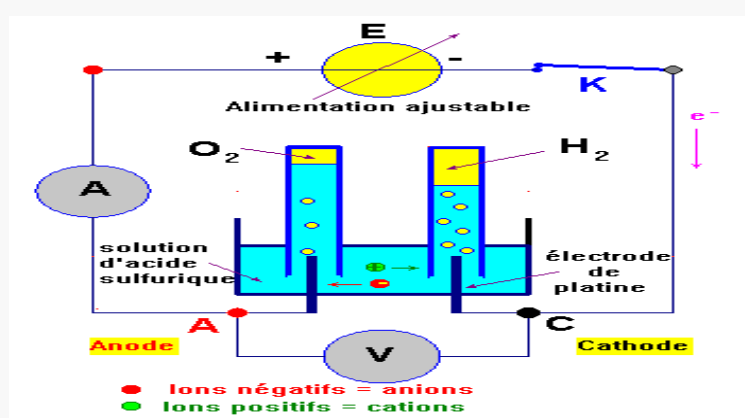
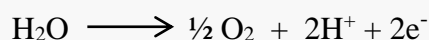


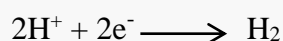
Figure 3 : Electrolyse de l'eau en solution acide sulfurique

Les deux réactions sont :

-A l'anode : Libération d'électrons c'est une oxydation



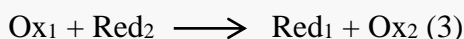
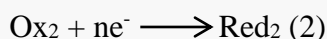
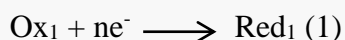
-A la cathode : capture d'électrons c'est une réduction



2-Notion de potentiel chimique

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 », $E_{\text{eq}1}$, est supérieur à

celui de l'électrode « 2 », E_{eq2} . 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 $E_{eq1} > E_{eq2}$, 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.

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



Cette réaction 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, ΔE_{th} , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule 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 :

$$-nF\Delta E_{th} = -nF(E_{eq1} - E_{eq2}) = \Delta_r G_3 = - \Delta_r G_4$$

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

$$\delta W = -\Delta E_{th} dq = -nF \Delta E_{th} d\xi$$

Cette grandeur est négative pour une transformation spontanée (dans une pile). L'avancement de la réaction, ξ , 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 :

$$\Delta_r G = -A = \sum n_i \mu_i = 0$$

A c'est l'affinité **et** $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ est le potentiel chimique

Il est ici pratique de définir le potentiel électrochimique d'ion, qui va regrouper le potentiel chimique et le travail électrique :

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

$\tilde{\mu}_i$ est le potentiel électrochimique, μ_i° le potentiel chimique standard, n_i le coefficient stœchiométrique, a_i l'activité et z_i la charge de l'espèce « i » ; Φ est le potentiel électrique de la phase considérée.

le potentiel électrochimique est une grandeur thermodynamique, en joules par mole, équivalent au potentiel chimique mais tenant compte des espèces électriquement chargées. Il ne faut pas confondre avec le potentiel d'électrode en volts. Cette notion est typiquement utilisée pour les processus chimiques où intervient la diffusion, notamment en biochimie où elle détermine le flux des ions à travers une surface donnée mais également pour la compréhension de la conduction dans les semi-conducteurs.

3-Tension d'électrode et potentiel d'équilibre

3-1-Noblesse d'un métal

Un métal qui ne s'oxyde pas spontanément à l'air est dit « noble ». Cette notion est directement liée au potentiel d'oxydoréduction du couple oxyde/métal : plus le potentiel est élevé, plus le métal est « noble ». Ceci intervient également dans la corrosion galvanique, le métal le moins noble se corrode alors que le métal le plus noble est protégé. Certains métaux considérés comme inoxydables sont en fait protégés par une couche d'oxyde compacte adhérente et surtout étanche à l'oxydant, comme l'aluminium et le titane : ils ne sont pas nobles, mais leur corrosion est très lente car les oxydes d'aluminium et de titane sont étanches à l'oxygène.

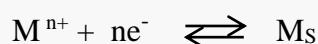
On peut donc classer les métaux du plus noble au moins noble :



3-2-Tension d'électrode et potentiel d'équilibre

a-Tension d'électrode

Considérons une lame de métal M que l'on trempe dans une solution contenant des ions M^{n+} du même métal. Deux phénomènes peuvent se produire à l'interface entre l'électrode et la solution. D'une part, des atomes métalliques peuvent perdre des électrons (qui restent dans le métal) et se dissoudre dans la solution. D'autre part, des ions de la solution peuvent au contraire récupérer des électrons au métal pour se déposer sur l'électrode. Au final, on a donc mise en place de l'équilibre suivant :



À l'équilibre (caractérisé par $\Delta_r G = 0$), on a apparition d'une ddp, appelée tension d'électrode Φ_{MS} , entre l'électrode (au potentiel Φ_M) et la solution (au potentiel Φ_S), défini par :

$$\Phi_{MS} = \Phi_M - \Phi_S$$

La mise en place de cette ddp s'accompagne de l'accumulation de charges de signe opposées de part et d'autre de l'interface électrode/solution. On parle alors de double-couche électronique. Dans le cas où l'équilibre est déplacé vers la droite (le dépôt des ions sur le métal est favorisée), on va avoir accumulation de charges positives sur le métal et de charges négatives dans la solution (ceci n'est évidemment acceptable que dans une faible proportion en raison de la condition d'électro-neutralité).

Cette répartition des charges va induire des phénomènes non faradiques, c'est-à-dire que le courant qui traverse le circuit (lorsque celui-ci est fermé) n'est pas uniquement dû à la réaction d'oxydo-réduction, mais également à une réorganisation des charges au voisinage de l'interface électrode/solution. Pour tenir compte de ces processus, il est nécessaire de se doter de modèles de l'organisation des charges. Au sein du métal, il ne peut y avoir d'excès de charge qu'en surface, de façon uniforme. En revanche, l'étude de la répartition des charges opposées au sein de la solution a donné lieu à la mise en place de différents modèles.

b-Tension absolue et relative d'électrode

En reprenant le cas du conducteur M_s au contact des ions M^{n+}

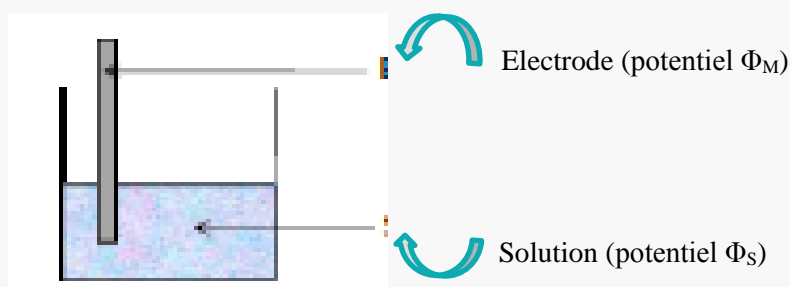


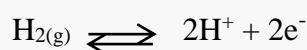
Figure 4 : Potentiel absolu d'une électrode : $E_{abs} = \Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$

Il est désormais possible d'exprimer la différence de potentiel $\Phi_M - \Phi_S$ en fonction de potentiels chimiques par :

$$\Phi_M - \Phi_S = \frac{\mu_{M^{+n}} + n \mu_{e^-} - \mu_M}{n F}$$

Cette différence de potentiel ($\Phi_M - \Phi_S$) est appelé la tension absolue d'électrode " ou tension Galvani et n'est pas mesurable. Par convention, cette tension est positive si $\Phi_M > \Phi_S$.

Pour mesurer la tension absolue d'électrode Un cas particulier retient l'attention : il s'agit du couple oxydant-réducteur H^+/H_2 engagé dans l'électrode standard à hydrogène. Lorsque l'équilibre :



est réalisé à la surface d'une électrode de platine, le potentiel est fourni par la relation :

$$\Phi_{Pt} - \Phi_S = \frac{2\mu_{H^+} + 2\mu_{e^-Pt} - \mu_{H_2}}{2 F}$$

Dans le cas où les participants sont dans leur état standard respectif, il vient :

$$\Phi_{Pt} - \Phi_S = \frac{2\mu_{H^+}^\circ + 2\mu_{e^-Pt}^\circ - \mu_{H_2}^\circ}{2 F} = \frac{\mu_{e^-Pt}^\circ}{F}$$

Puisque par convention on pose $\mu_{H_2}^\circ = 2 \mu_{H^+}^\circ$ quelle que soit la température

Les tensions absolues d'électrode ne peuvent être mesurées. Par contre, on peut former une pile en mettant l'électrode en contact avec une électrode de référence (ex: électrode normale d'H₂). On mesure alors la **tension relative d'électrode** :

$$E = \Phi_M - \Phi_{H_2}$$

M désigne le conducteur métallique à la surface duquel a lieu la réaction d'échange Electronique.

Remarque

L'électrode de référence présente un saut de potentiel constant avec la solution où Ox et Red désignent les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur, n indique toujours le nombre d'électrons échangé dans la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple étudié et écrite sous la forme : $Ox + n e^- \longrightarrow Red$

c-Potentiel d'équilibre

Dans une pile, on aura toujours une réaction globale et deux réactions partielles, Pour une réaction globale, on peut écrire que l'affinité vaut :

$$\begin{aligned}\tilde{A} &= -\sum \sum V_i^{\alpha} \tilde{\mu}_i^{\alpha} \\ \tilde{A} &= -\sum \sum V_i^{\alpha} n_i F \Phi^{\alpha} = A - nFE \\ &= A - nFE(\Phi^B - \Phi^A)\end{aligned}$$

A et B sont les bornes de la pile formée

A l'équilibre, on a:

$$\tilde{A} = A - nFE = 0$$

Donc

$$E_{eq} = \frac{A}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF} = \frac{-\Delta_r G}{nF} \quad \text{Relation fondamentale de la pile}$$

Si $E > 0$, A est positif ($\Delta_r G < 0$) et la réaction globale est spontanée

Pour éviter toute confusion, on conviendra de calculer la f.e.m de pile E ($E = E_{eq}$) selon:

$$E = \Phi_{droite} - \Phi_{gauche}$$

Exemple: la pile de Daniell est schématisée dans la figure suivante :

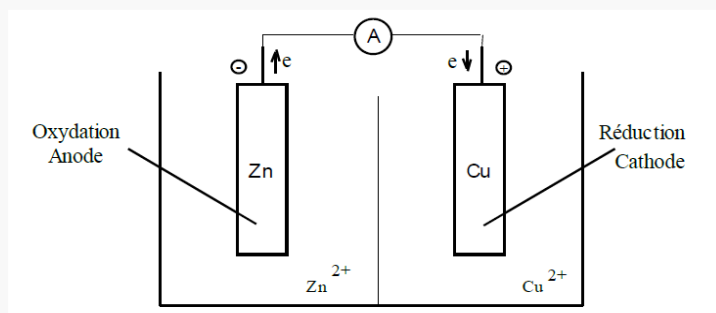


Figure 5: Pile Daniel

$$E = \Phi_{\text{droite}} - \Phi_{\text{gauche}} = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Dans ces conditions, la réaction globale est spontanée si l'électrode de droite correspond à une réduction et l'électrode de gauche à une oxydation.

4- Notion de la double couche électrochimique et modèle de Stern

4-1-Notion de la double couche électrochimique

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs:

- propriétés électroniques du solide ,
- adsorption de molécules d'eau, de cations hydratés ,
- chimisorption d'anions ,
- chimisorption de molécules organiques

On appelle double couche (DC) électrochimique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents.

La neutralité électrique globale reste toujours une condition nécessaire

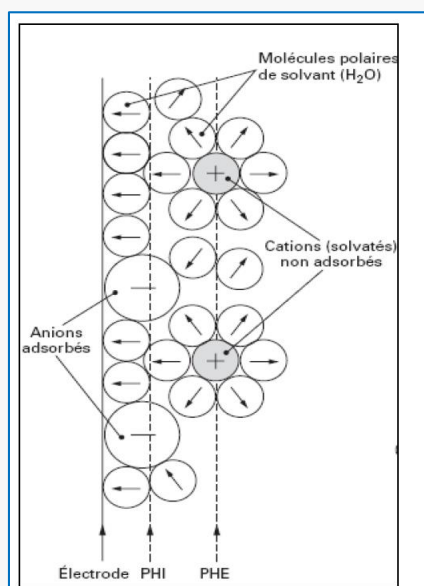


Figure 6 : Présentation d'un modèle complet de double couche -L'interface métal/solution

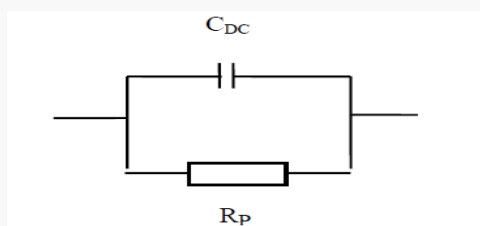
On observe:

- La présence d'une couche mono moléculaire d'eau dont les propriétés sont différentes de celles du solvant classique, l'orientation de ces dipôles dépend du potentiel. Près du potentiel appelé potentiel de charge nulle EPCN ($q_m = q_s = 0$), il n'y aurait pas de tendance à l'orientation.
- La présence de cations généralement hydratés dont la distance d'approche minimale est le rayon de l'ion hydraté (quelques Å).
- La possibilité d'adsorption "spécifique" d'anions déshydratés (ce qui complique les phénomènes).
- Certaines molécules organiques telles que les alcools peuvent également être adsorbées spécifiquement et remplacent partiellement le diélectrique que constituent les molécules d'eau.

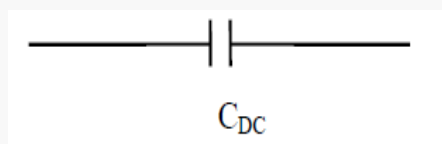
La neutralité électrique exige qu'en valeur absolue, la charge portée par le métal par unité de surface q_m soit égale à celle de l'électrolyte adjacent et donc:

$$q_m + q_s = 0$$

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance de polarisation qui dépend du mécanisme de la réaction électrochimique étudiée (exemple: résistance de transfert de charges R_t), cette résistance de polarisation varie avec le potentiel et n'est donc pas une résistance pure.



Si R_p (la résistance de polarisation) tend vers l'infini, l'électrode est dite idéalement polarisable et on a schématiquement



On peut, dans ce cas, charger l'interface sans provoquer de transfert de charges à travers de celle-ci: c'est un cas intéressant pour les études de structure de double couche.

Avant d'aborder l'étude de modèles de la double couche, il est bon de préciser ce que l'on entend par capacité différentielle et capacité intégrale.

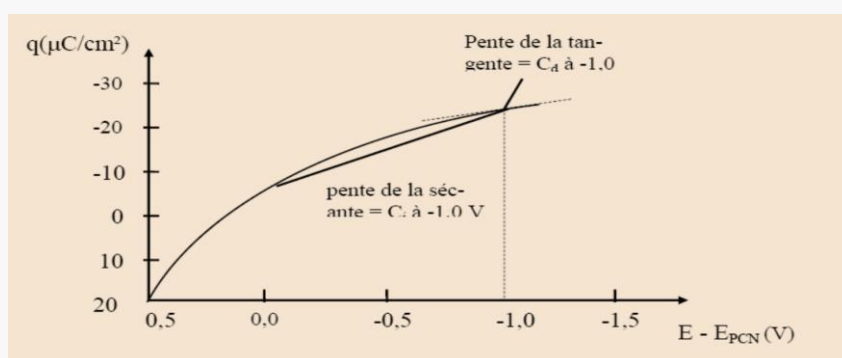


Figure 7 : Calcul de capacité différentielle et capacité intégrale

La **capacité différentielle** est la pente en tout point de la courbe donnant la densité de charge q_m en fonction du potentiel E de l'électrode :

$$C_d = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)$$

La capacité intégrale vaut :

$$C_i = \frac{q}{(E - E_{PCN})}$$

Le potentiel d'électrode pour lequel il n'y a pas de charges à l'interface est appelé potentiel de charge nulle, il joue un rôle important en électrochimie.

4-2-Modèle de Stern

a – Double couche de Helmholtz

Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à Helmholtz (1879), Mathématiquement, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface.

Suivant le potentiel appliqué à l'électrode, la charge de la surface interne du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. Les molécules du solvant eau étant dipolaires, elles vont, lors de leur adsorption, s'orienter. Les ions dissous de charge opposée à la charge du métal sont généralement hydratés. Ils ne peuvent donc pas approcher la surface d'une distance inférieure au rayon de leur sphère d'hydratation. Il se forme alors une double couche d'épaisseur d de l'ordre du nanomètre.

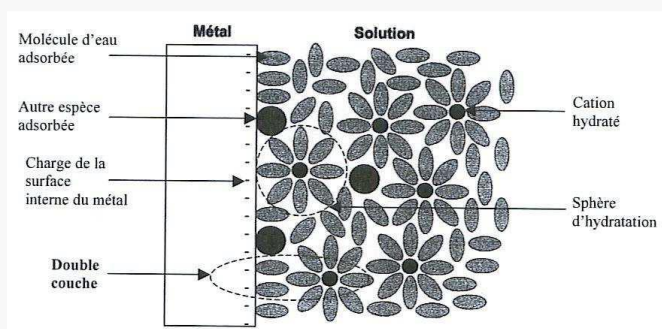


Figure 8 : Formation de double couche selon Helmholtz

b – Couche diffuse de Gouy-Chapman

Le modèle de Gouy – Chapman (1910) intègre l'agitation thermique des espèces de la solution aux phénomènes électriques, seuls pris en compte dans le modèle de Helmholtz.

Les réactions électrochimiques appauvrissent la solution en la forme réagissante (Red ou Ox) au voisinage de l'électrode (exemple ci-contre pour une anode).

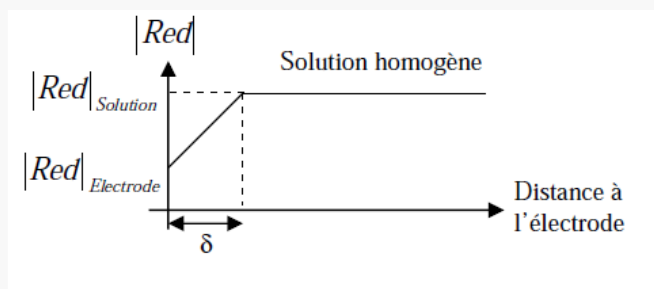


Figure 9 : Formation de double couche selon Gouy-Chapman au voisinage d'une électrode

La couche dans laquelle existe un gradient de concentration s'appelle couche diffuse. Son épaisseur δ , appelée longueur de Debye, dépend de la concentration et de l'intensité des interactions électrostatiques entre charges. Elle est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Au-delà, la solution est homogène.

c – Double couche de Stern

Stern, en 1924, a proposé d'associer les modèles de Helmholtz et de Gouy – Chapman et le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

Les approximations notables de ce modèle sont les suivantes :

- *Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles.
- *Seules les interactions coulombiennes sont significatives.
- *La permittivité électrique est constante à l'intérieur de la double couche.
- *Le solvant est uniforme à l'échelle atomique.

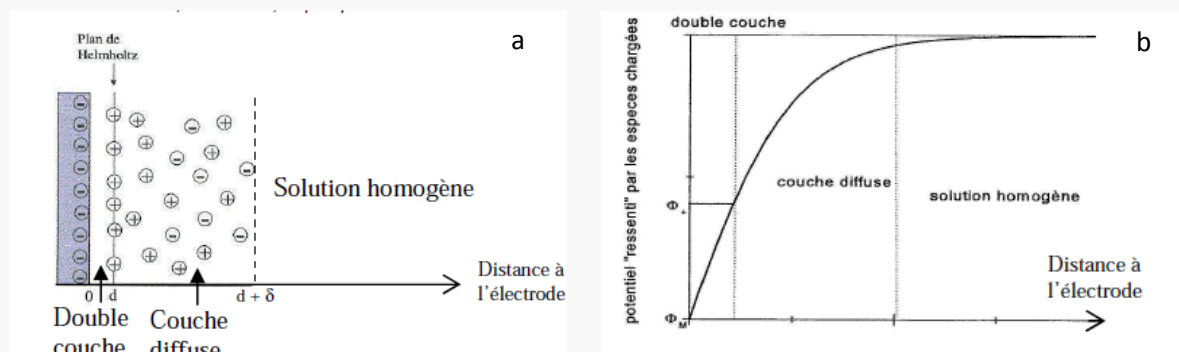


Figure 10 : a-Modèle Stern-Association de Helmholtz et de Gouy-Chapman

b-La distance entre l'électrode et double couche Stern

4-3-Capacité de la double couche Stern

Dans un électrolyte non sollicité par des actions extérieures, les charges positives et négatives qu'il contient sont équitablement réparties dans toute la solution : c'est l'équilibre thermodynamique naturel de l'électrolyte. L'introduction d'une phase solide, par exemple une électrode, rompt localement l'état d'équilibre de la solution et en modifie l'organisation.

Les charges proches de la phase solide se réorganisent pour atteindre un nouvel état d'équilibre. L'excès de charge qui en résulte côté électrolyte est compensé par un excès de charge de signe opposé dans l'électrode, restituant la neutralité électrique de l'interface électrode-électrolyte. Cette séparation de charges à l'interface est appelée double-couche électrochimique. Un supercondensateur est doté de deux électrodes que l'on peut polariser en appliquant une différence de potentiel entre ces deux bornes. Une électrode va se charger négativement.

Un super condensateur est doté de deux électrodes que l'on peut polariser en appliquant une différence de potentiel entre ces deux bornes. Une électrode va se charger négativement.

Par injection d'électrons, l'autre va se charger positivement par extraction d'électrons, les charges respectives s'accumulant le long de l'interface avec l'électrolyte. L'électrolyte est alors soumis à un champ électrostatique poussant les charges de la solution à se réorganiser pour retourner localement à la neutralité. A chacune des deux interfaces électrode-électrolyte se crée une double-couche électrochimique : l'excès de charge de chaque électrode est compensé par une charge équivalente mais de signe opposé d'ions côté électrolyte.

La modélisation théorique du phénomène de double-couche électrochimique a été initiée dans les années 1870 avec les travaux de Helmholtz , puis complétés par les travaux de Gouy, Chapman et Stern .Le modèle suppose une répartition des charges selon un plan dans l'électrode et une répartition des ions selon deux couches : une couche dense dont l'épaisseur est de l'ordre du demi-diamètre des ions et une couche diffuse dans laquelle les ions ont une distribution décroissante avec la distance à l'interface comme schématisé sur la Figure 11.

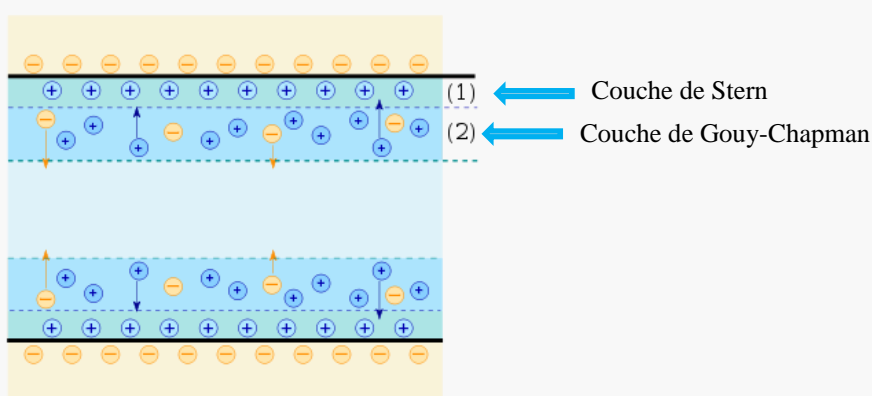


Figure 11 : Modèle de la double couche électrique- Gouy-Chapman-Stern

La capacité C_s du double-couche électrochimique est donc modélisée grâce à deux condensateurs de capacités C_H (double-couche compacte) et C_{GH} (double-couche diffuse) en série :

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GH}} \right)^{-1}$$

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e s_{EH}}$$

$$C_{GH} = (2\epsilon_0 \epsilon_r F^2 Z^2 C^0 / RT)^{1/2} \cos\left(\frac{-ZF U}{2RT}\right)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité électrique du solvant, $e s_{EH}$ est l'épaisseur de la couche compacte et S la surface de la section d'interface considérée. Z est la valence des ions, F la constante de Faraday et R la constante des gaz parfaits. T est la variation de température et C^0 est une constante égale à la concentration d'espèces ioniques loin des électrodes. U est le potentiel dans la solution.

Grahame a confirmé expérimentalement la validité de ce modèle en considérant également le phénomène de désolvatation des ions qui peut se produire sur certains ions adsorbés. Un super condensateur électrochimique en cours de fonctionnement forme donc deux double-couches se comportant chacune comme un condensateur de capacité C_s . La capacité totale du super condensateur est équivalente à l'association en série de ces deux condensateurs.

5-Relation de Nernst et ses applications

5-1-Potentiel Standard d'hydrogène E_{EHS}

L'électrode standard à hydrogène (EHS) est une électrode virtuelle en platine, plongée dans une solution de pH=0 et entourée de dihydrogène gazeux à la pression 1 bar. Elle réalise donc toutes les conditions standard, d'où son appellation de Standard son couple redox est H_3O^+/H_2 (ou H^+/H_2 ou H_2O/H_2) donnant la réaction.

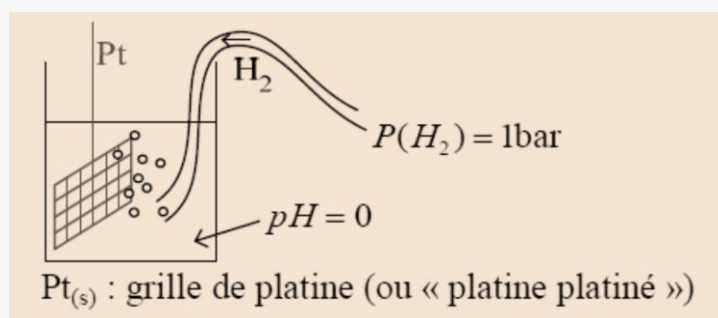
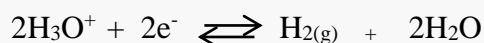


Figure 12 : Représentation d'une électrode de référence ENS

Par convention $E_{\text{ENH}} = 0\text{V}$ (quelle que soit la température)

5-2-Potentiel d'oxydoréduction-Potentiel d'électrode)

Considérons maintenant un système **Figure 13** constitué par l'association d'une électrode *ESH* et d'une électrode *M* mettant en jeu le couple Ox/Red (par exemple, une électrode de platine plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red). Dans cette pile une réaction d'oxydo-réduction se déroule au voisinage d'électrode.

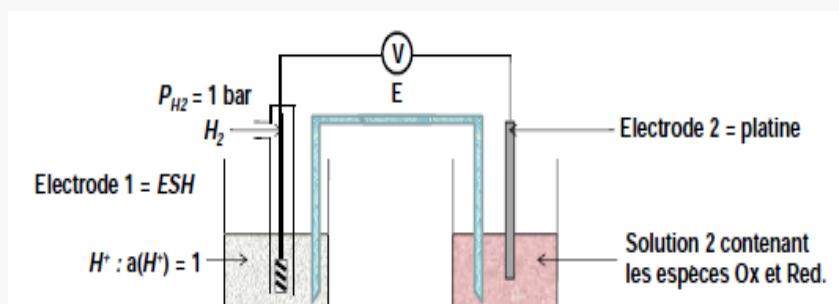


Figure 13 : Potentiel redox du couple Ox/Red

La pile de ce système est formée d'une demi-pile du couple Ox/Red considéré et de la demi-pile à hydrogène standard, par définition :

$E_{\text{Ox/Red}} = (E_M - E_{\text{ESH}})_0$ (tension à vide). Deux cas peuvent se présenter :

$E_{\text{Ox/Red}} > 0$, l'électrode métallique du couple Ox/Red constitue le pôle positif

* à l'électrode du couple : $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red} (+)$ de la pile

* à l'E.S.H. : $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^-$

b) $E_{\text{Ox/Red}} < 0$, l'électrode métallique du couple Ox/Red constitue le pôle négatif

* à l'électrode du couple : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^- (-)$ de la pile :

* à l'E.S.H. : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Donc on constitue une pile avec :

- la demi-pile standard à hydrogène (E.S.H)
- la demi-pile réalisée avec le couple Ox/Red étudié

Le potentiel d'oxydoréduction du couple étudié est égal à la différence de potentiel aux bornes de la pile ainsi constituée en circuit ouvert :

$$E_{\text{Ox/Red}} = (E_M - E_{\text{ESH}})_0$$

- Le potentiel d'oxydoréduction $E_{\text{Ox/Red}}$ d'un couple s'exprime en volt (V).
- Le potentiel d'oxydoréduction $E_{\text{Ox/Red}}$ peut être positif ou négatif.
- La valeur de potentiel $E_{\text{Ox/Red}}$ dépend peu de la température et de la concentration des solutions.
- Un couple Ox/Red a un potentiel d'oxydoréduction positif si l'oxydant de la demi-pile du couple est plus fort que les ions H_3O^+ de la demi-pile E.S.H.
- Un couple Ox/Red a un potentiel d'oxydoréduction négatif si l'oxydant de la demi-pile du couple est moins fort que les ions H_3O^+ de la demi-pile ESH.

5-3-Force électromotrice

La f.e.m. E d'une pile est la tension (d.d.p.) qui existe entre ses bornes en circuit ouvert. On peut dire que l'origine de cette f.e.m. réside dans la "non-satisfaction" des tendances naturelles du système. L'oxydant du pôle positif ne peut pas capter les électrons que le réducteur du pôle négatif est prêt à lui céder. Cette tension sera d'autant plus forte que l'oxydant du pôle positif et le réducteur du pôle négatif seront plus forts.

On peut donc utiliser la f.e.m. d'une pile pour mesurer la différence de pouvoir oxydant entre deux cations des demi-piles concernées. Dans la pratique, on associe les différentes demi-piles à une demi-pile de référence. La demi-pile de référence est la demi-pile standard à hydrogène, ou électrode standard à hydrogène (ESH).

Avec un voltmètre électronique, nous pouvons mesurer la tension U_{PN} aux bornes de la pile. Le courant étant nul, on a $U_{\text{PN}} = E$, f.é.m. de la pile ou tension à vide.

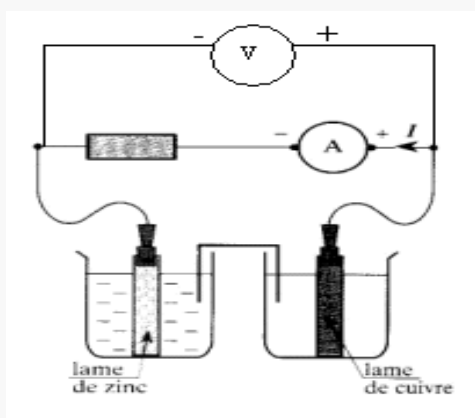


Figure 14 : Mesure de la f.e.m (E) ou tension à vide (U_{PN})

Lorsque les concentrations des solutions des deux demi-piles sont égales, nous trouvons :

$$E = 1,10 \text{ V}$$

Quand une pile est utilisée en générateur :

- le réducteur le plus fort est présent dans la demi-pile de la borne négative (-). Il fournit les électrons au circuit extérieur : il est oxydé.
- l'oxydant le plus fort est présent dans la demi-pile de la borne positive (+). Il capte des électrons au circuit métallique extérieur : il est réduit.

La force électromotrice de la pile est égale à la tension à vide à ses bornes :

$$E = U^+ - U^- = U_{\text{PNO}}$$

5-4- Potentiel standard d'oxydoréduction

Par convention, le potentiel d'oxydoréduction standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est égal à zéro à toute température : $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$.

- le pH de la solution acide est nul
- la pression du dihydrogène est de $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

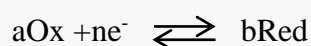
A 25°C (298 K), le potentiel d'oxydoréduction d'un couple Ox/Red est le potentiel standard d'oxydoréduction, noté $E^\circ_{\text{ox/red}}$ si :

- les concentrations molaires des solutions qui interviennent sont toutes de 1 mol.L^{-1} ,
- la pression dans les gaz qui interviennent dans les couples est $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,
- le PH de la solution est nul, lorsque des ions hydroniums interviennent.

5-5- Formule de la loi de Nernst

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

Soit l'équilibre redox suivant :



Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue :

Pour un équilibre chimique on a : $\Delta_r G = -A = \sum n_i \mu_i = 0$

et
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + \frac{RT}{nF} \ln K = \Delta_r G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^b}{a_{\text{Ox}}^a}$$

Tout en considérant que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

Pour un équilibre électrochimique on a :

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G^0 = -nFE^\circ$$

La combinaison entre les trois équations donne :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Ce potentiel E calculé est égal à la force électromotrice (f.é.m.) algébrique de la pile associant l'électrode ESH et l'électrode objet de l'étude.

- Le potentiel standard E° du couple redox c'est une constante à rechercher dans le schéma
- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- T est la température exprimée en kelvin (K)
- F est la constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$
- $[\text{Ox}]$ et $[\text{Red}]$ représentent respectivement les concentrations des espèces Ox et Red dans les solutions diluées et remplacées par leurs activités dans les solutions réelles.
- n représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

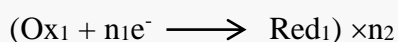
	OXYDANTS	E°	REDUCTEURS	(en V)	
	$F_2(g)$	↑	F^-	+ 2,87	
	$S_2O_8^{2-}$	↑	SO_4^{2-}	+ 2,01	
	$Cl_2(g)$	↑	Cl^-	+ 1,36	
	$Cr_2O_7^{2-}$	↑	Cr^{3+}	+ 1,33	
	$O_2(g)$	↑	H_2O	+ 1,23	
	NO_3^-	↑	$NO_2(g)$	+ 0,84	
	Ag^+	↑	Ag	+ 0,80	
	Fe^{3+}	↑	Fe^{2+}	+ 0,77	
	$I_2(aq)$	↑	I^-	+ 0,62	
	Cu^{2+}	↑	Cu	+ 0,34	
croissante	CH_3CHO	↑	C_2H_5COH	+ 0,19	force croissante
oxydants	H_3O^+	↑	H_2	0,00	des réducteurs
	CH_3COOH	↑	CH_3CHO	- 0,12	
	Pb^{2+}	↑	Pb	- 0,13	
	Sn^{2+}	↑	Sn	- 0,14	
	Ni^{2+}	↑	Ni	- 0,23	
	Fe^{2+}	↑	Fe	- 0,44	
	Zn^{2+}	↑	Zn	- 0,76	
	Al^{3+}	↑	Al	- 1,66	
	Mg^{2+}	↑	Mg	- 2,37	
	Na^+	↑	Na	- 2,71	
	K^+	↑	K	- 2,92	

Schéma 1 : Potentiel standard E° de quelques couples redox

6-Prévision des réactions Redox

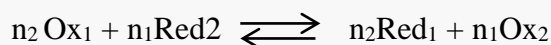
6-1-La constante d'équilibre et les potentiels Redox

Soit les deux réactions d'oxydoréduction



On suppose que Ox_1 oxyde Red_2 , les deux systèmes sont opposés

L'équation-bilan de deux réactions est :



Ecrivons les expressions du potentiel redox de chacun des couples redox :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Puis introduisons le quotient réactionnel Q de bilan de la réaction globale

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ - \frac{0,059}{n_1 n_2} \ln Q$$

A l'équilibre thermodynamique $\Delta E = 0$ et $Q = K$. On obtient :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ - \frac{0,059}{n_1 n_2} \ln K = 0$$

On peut donc calculer une constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction à l'aide des potentiels standard d'oxydo-réduction

$$\ln K = \frac{n_1 n_2}{0,059} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

6-2-Utilisation de l'échelle des potentiels Redox standards

Tout couple redox oxyde un couple redox de potentiel inférieur.

Exemple : Que se passe-t-il si on plonge une lame de cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre.

$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$ et $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,4\text{V}$ le couple de cuivre est oxydant vis-à-vis de celui du cadmium les demi-réactions d'oxydoréduction seront :



Dans le cas inverse où on trempe une lame de cuivre dans une solution qui contienne les ions Cd^{2+} , il ne se passe rien, le Cadmium étant déjà sous sa forme oxydée.

La position relative de deux couples dans l'échelle des potentiels peut renseigner sur la spontanéité d'une réaction redox :

Le zinc est attaqué par tous les acides ; le cuivre ne l'est que par l'acide nitrique.

En cas de compétition entre différentes espèces, il y a :

- Oxydation de l'espèce la plus oxydable ($E_{ox} \max$)
- Réduction de l'espèce la plus réductible ($E_{red} \max$)

6-3-Les représentations graphiques de l'oxydoréduction (Diagrammes de Latimer et de Frost)

a-Diagrammes de Latimer

Les diagrammes de Latimer sont utilisés en oxydo-réduction; ils représentent le long d'un axe chaque état d'oxydation d'une espèce chimique.

Exemple du manganèse. On porte sur un axe de gauche à droite toutes les espèces par cinq degré d'oxydation croissant :

Degré d'oxydation	0	+II	+III	+IV	+VI	+VII
Forme	Mn	Mn^{2+}	Mn^{3+}	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-

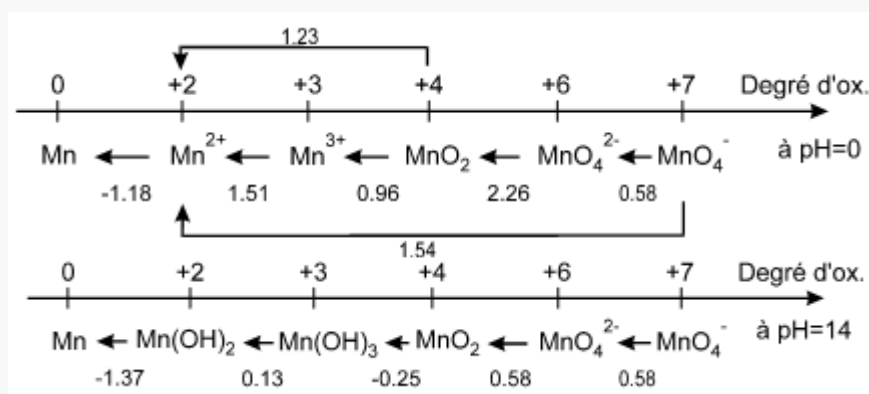


Figure 15 : Degré d'oxydation de manganèse en fonction de pH

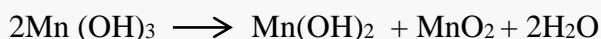
A partir de Figure 15, on peut calculer le potentiel d'un couple à partir des valeurs déjà connues en utilisant la relation 5

$$E_j = \sum \frac{n_i E_i}{n_j}$$

Où n_i, n_j représentent les électrons échangés

On a dismutation si l'espèce située à droite a un potentiel inférieur :

Par exemple à pH = 14, Mn^{3+} , n'est pas stable :



b-Diagrammes de Frost ou d'Ebsworth

Le diagramme de Frost permet de prévoir rapidement la stabilité des différentes formes redox d'un élément chimique.

Dans le diagramme de Frost ou d'Ebsworth : On trace $\Delta G^* = f(\text{Degré d'oxydation})$, Avec

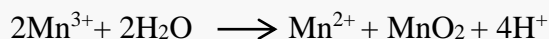
$$\Delta G^* = \Delta G^0/F = -nE^\circ$$

Plus la pente est élevée, plus le couple correspondant est oxydant.

Les degrés d'oxydation qui sont à une valeur minimum de ΔG^* correspondent aux espèces les plus stables en solution aqueuse (ici à pH=0: Mn^{2+} , MnO_4^{4-}).

Dismutation pour les degrés conduisant à un $\Delta G^* < 0$ si l'on joint les voisins immédiats.

Par exemple à pH=0, Mn^{3+} se dismute suivant la réaction



On peut constater que MnO_2^{4-} est stabilisé en milieu basique, mais une acidification par un acide faible (CO_2 air) provoque sa dismutation suivant la réaction :

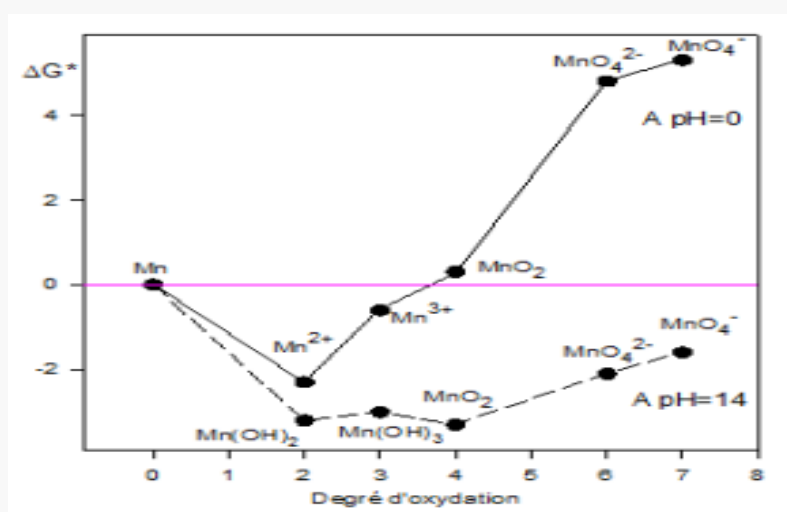
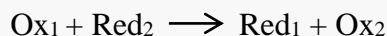


Figure 16 : Présentation graphique de formes redox de manganèse selon Frost

6-4-Dosage d'oxydo-réduction

Imaginons que l'on ajoute progressivement à une solution d'un réducteur Red₂ des quantités croissantes d'une solution d'un oxydant Ox₁, tel que la réaction :



est pratiquement totale de gauche à droite. La concentration de Red₂ va diminuer progressivement, tandis que celle d'Ox₂ augmentera. La variation inverse se produira pour le couple Ox₁/Red₁. Pour des solutions suffisamment diluées ($\gamma \approx 1$), la loi de Nernst, appliquée aux deux couples redox 1 et 2, donne pour expressions:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Comme les deux couples sont mélangés dans la même solution, il résulte que le potentiel de demi-pile de la solution réactionnelle sera:

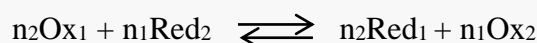
$$2E = E_1 + E_2 = E_1^\circ + E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

Comme dans les dosages acide-base, il est possible de construire une courbe de titrage, qui donne la variation du potentiel E du couple Ox₂/Red₂ en fonction du volume (ou du nombre de moles) d'oxydant introduit. Au point d'équivalence, c'est à dire lorsqu'on aura ajouté une quantité d'Ox₁ équivalente à celle de Red₂ initialement présente, les concentrations [Ox₁] et [Red₂] ne sont pas nulles. Elles ont une valeur très faible, déterminée par l'équilibre avec les produits de la réaction. De par la stœchiométrie, on aura toutefois:

[Ox₁] = [Red₂] et [Red₁] = [Ox₂] , et par substitution dans l'équation précédente :

$$E = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$$

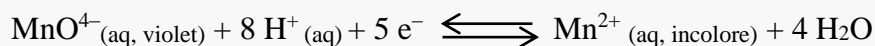
Pour une réaction générale :



on obtiendra de façon analogue:
$$E = \frac{n_2 E_1^\circ + n_1 E_2^\circ}{n_2 + n_1}$$

Le titrage peut être effectué en traçant la courbe de titrage $E = f(\xi)$, (ξ est le degré d'avancement de la réaction). Pour ce faire, on mesure le potentiel d'une électrode inerte de Pt en équilibre avec la solution, par rapport à celui d'une électrode de référence (ESC par exemple).

Le point d'équivalence peut également être détecté par l'emploi d'une solution titrante colorée, comme le permanganate de potassium (violet), dont un léger excès est facilement visible. L'emploi d'indicateurs redox colorés permet de généraliser la méthode.



Exemple : Titrage potentiométrique NaCl **par** AgNO₃

La mesure du potentiel d'électrode permet d'évaluer la concentration des analytes impliqués. Une pile électrochimique peut être décrite comme la succession d'une électrode de référence, d'une jonction électrolytique, d'une solution d'analyte et d'une électrode indicatrice (Figures ci-dessous). L'ensemble est relié à un Voltmètre qui permettra de mesurer les différences de potentiel.

Le potentiel de pile électrochimique est ainsi fonction de ses constituants ainsi que de leur concentration. Il est alors possible de déterminer un point équivalent, comme cela se fait au cours d'un titrage pH-métrique.

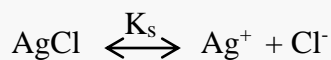
Pour le titrage de 10 ml de NaCl (0,01M) **par** AgNO₃ (0,01 M), on prend un fil d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Cl⁻. La concentration d'argent métallique est égale à 1M. On mesure le potentiel de cette demi-pile par rapport à une électrode référence au sulfate de mercure dont le potentiel reste constant et est de + 0,656 V. Cette électrode est utilisée au lieu de l'électrode au calomel car cette dernière contient des ions chlorures Cl⁻ qui interfèrent avec la solution à doser. Nous avons alors :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} - 0,656$$

Sachant que $[\text{Ag}] = 1\text{M}$ et $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ(\text{ENH}) = 0,8\text{V}$ donc le potentiel sera

$$E = 0,144 + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} \quad (*)$$

En présence des ions Cl⁻, la concentration de Ag⁺ est régie et limitée par la concentration de Cl⁻, à cause de la faible solubilité de AgCl selon la dissolution suivante.



La constante de solubilité égale à : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

Donc

$$E = 0,144 + 0,059 \log K_s + 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

Lors du titrage on ajoute une solution de Ag^+ qui précipite sous forme de AgCl(s) . Si la solution contenait y moles de Cl^- au début du titrage, après l'addition de x moles de Ag^+ , on a :

Le nombre de moles de : $n_{\text{Cl}^-} = y - x$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{[y-x]}{[V_t]} \quad \text{avec} \quad V_t = V_0 + V_{\text{ajouté}}$$

Au point équivalent : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = K_s$

Après le point équivalent, tout le Cl^- a été précipité. $[\text{Ag}^+]$ est alors donné par : $[\text{Ag}^+] = \frac{[x-y]}{[V_t]}$ et le potentiel est calculé à partir de l'équation (*).

Ensuite on porte les résultats obtenus sur des graphes pour déterminer le point d'équivalence et la constante de solubilité selon la figure suivante.

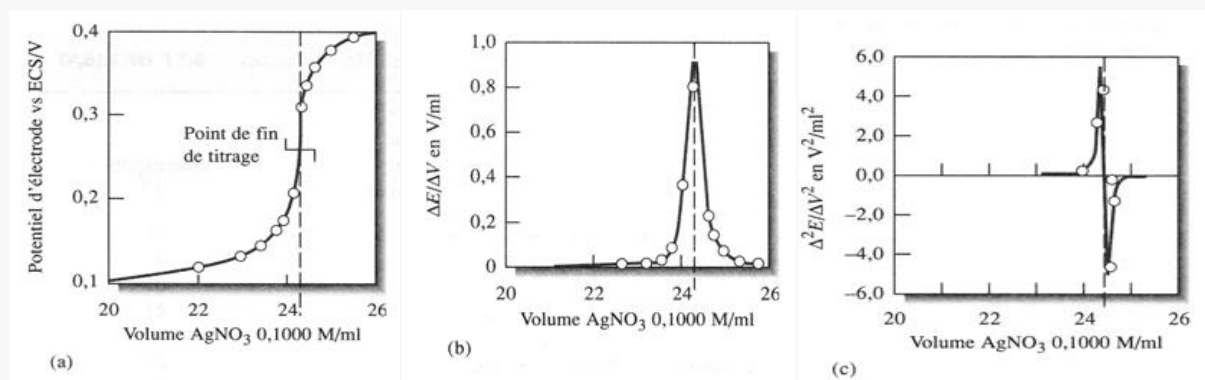


Figure 17 : Détermination de point d'équivalence

La détermination du point équivalent peut être réalisée par trois méthodes Figure 14. La première consiste à estimer le point d'inflexion de la courbe décrivant le potentiel d'électrode en fonction du volume ajouté (Figure a). La deuxième méthode consiste à déterminer le maximum de la courbe reportant la variation de potentiel $\Delta E / \Delta V$ par unité de volume titrant, maximum qui correspond au point d'inflexion précédent (Figure b). La troisième méthode consiste à déterminer le changement de signe de la dérivée seconde $\Delta^2 E / \Delta V^2$ lorsqu'elle est reportée en fonction du volume ajouté (Figure c). Cette dernière méthode est utilisée dans certains titrateurs automatiques.

7-Différentes types d'électrodes

Le système électrochimique simple est formé d'un conducteur électronique métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur dite électrode, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte.

7-1-Définitions

- ***Electrode***

L'électrode est formée de plusieurs phases conductrices (électroniques, ioniques) connectées en série, et les phases terminales sont nécessairement: l'une un métal, l'autre une solution électrolytique

- Electrode de première espèce: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.
- Electrode de seconde espèce: $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$

- ***Pile (ou chaîne galvanique)***

Une pile est constituée de deux électrodes mises en contact par leurs solutions électrolytiques respectives. Si ces solutions sont identiques, on a une pile dite "sans jonction liquide".

Exemple : $\text{Pt} / \text{H}_{2,\text{gaz}} / \text{HCl}_{\text{aq}} / \text{AgCl} / \text{Ag}$

Si les solutions électrolytiques sont différentes et mises en contact par l'intermédiaire d'une paroi poreuse ou analogue, on a une pile dite "avec jonction liquide"

Exemple : $\text{Cu} / \text{CuSO}_4 / \text{ZnSO}_4 / \text{Zn}$

La pile peut être le siège d'une réaction chimique globale et on l'appellera pile chimique (exemple: la pile de Daniell Cu-Zn), mais on peut également rencontrer des piles dites "de concentration" où la différence de potentiel proviendra de la différence de concentrations (d'activités) soit dans l'électrolyte ou même dans les électrodes. Ces piles pourront également comporter ou non une jonction liquide.

Exemple : Ag / AgCl / HCl (C1) / HCl (C2) / AgCl / Ag

7-2- Types des électrodes

Les électrodes indicatrices sont classées en trois types

a) Les électrodes premières type

Elles sont constituées d'un métal en contact avec l'un de ses sels. Le métal attaquant est en équilibre avec l'ion correspondant de ce métal tel que Ag^+/Ag ou à un complexe de ce métal tel que $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Dans le cas général : $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$

$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \quad \text{Sachant que } a_{\text{M}} = 1 \text{ (le métal est un solide)}$$

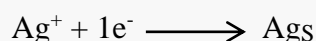
$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + \frac{0,059}{n} \log a_{\text{M}^{n+}}$$

Exemple :

- *Electrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+*

Prenons une électrode d'argent dans une solution complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

Pour l'argent seul dans la solution la réaction de son réduction est



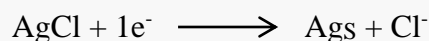
Son potentiel est donné par la loi de Nernst :

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

Comme $a_{\text{Ag}} = 1$ (c'est un solide) donc

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

Si l'argent est complexé dans ce cas la réaction de réduction sera



Est le potentiel de cette réaction sera :

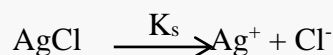
$$E_2 = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,059 \log \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Comme $a_{\text{AgCl}} = 1$ et $a_{\text{Ag}} = 1$

Et la relation donne de potentiel donne :

$$E_2 = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,059 \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

On a :



$$K_s(\text{AgCl}) = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

Comme ($a_{\text{AgCl}} = 1$)

$$K_s(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \longrightarrow a_{\text{Cl}^-} = \frac{K_s}{a_{\text{Ag}^+}}$$

On remplace les deux précédentes équations on obtient :

$$E_2 = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log K_s + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

Le même potentiel pour E_1 et E_2 ce qui donne

$$E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log K_s + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

Et :
$$E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_s = E^{\circ'}$$

$E^{\circ'}$ est le potentiel apparent (conditionné) résulte de la précipitation de sel (AgCl).

Remarque

Le même cas est donné par une électrode d'argent dans une solution complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ dans lequel la complexation entraîne un déplacement du potentiel de l'électrode de première espèce (électrode d'argent) vers des valeurs plus négatives.

Le potentiel apparent est liée à la constante de complexation par :

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ag}(\text{CN})_2/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_d$$

Cet effet est souvent utilisé dans les applications pratiques, notamment dans l'électro-dépôt des métaux.

- **Electrode gazeux (Exemple : Electrode de référence ENH)**

L'électrode d'hydrogène $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) (1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (a=1)$ Figure 18, est le système de référence universel ($E^{\circ} = 0.00 \text{ V}$) (par définition) Par contre, l'électrode standard d'hydrogène (ESH) n'est pas pratique à employer (barbotage de $\text{H}_2(\text{g})$). Aussi lui préfère-t-on souvent.

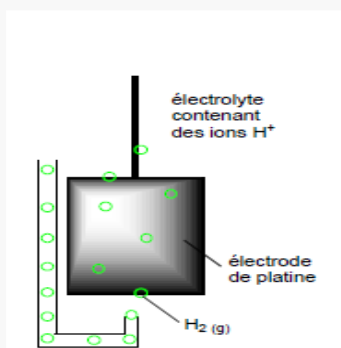


Figure18 : Electrode à gaz d'hydrogène (Electrode de référence)



L'électrode à hydrogène est dite normale (ENH) dans des conditions idéales telles que l'activité du proton dans la solution acide et la fugacité du hydrogène dans la phase gazeuse au contact de cette solution soient égales à un ainsi que les coefficients d'activité et de fugacité respectifs. Selon la concentration d'hydrogène H^+ la formule de Nernst donne :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \log a_{\text{H}^+}/p_{\text{H}_2}$$

-Si $a_{\text{H}^+} = 1$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$E_{\text{ENH}} = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ Par convention internationale on prend $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$

-Si $a_{\text{H}^+} \neq 1$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ le potentiel sera

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}$$

Le potentiel d'électrode dépend du pH et appelée potentiel apparent.

D'autres électrodes plus adaptées à un usage particulier sont utilisées comme électrodes de référence.

b-Electrodes deuxièmes type

Ce sont des électrodes constituées d'un métal en contact avec l'un de sel peu soluble et d'un sel à anion commun.

Parmi les plus utilisées on rencontre les électrodes :

- *Electrode au calomel*

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} (\text{ENH}) = 0,244 \text{ V}$

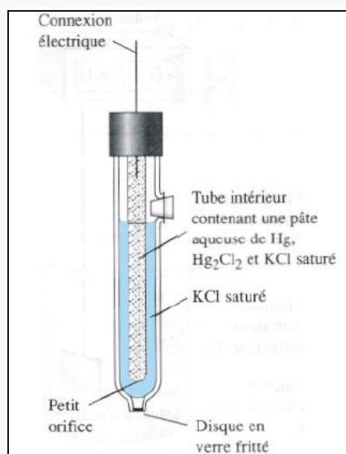
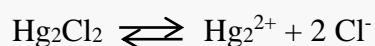


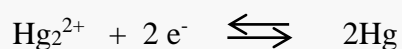
Figure 19: Electrode au calomel saturé

Le calomel est le chlorure mercureux, très insoluble:



$$K_s = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = 6,42 \cdot 10^{-18} \dots\dots\dots (*)$$

Pour obtenir le potentiel de l'électrode au calomel, on part de l'électrode:

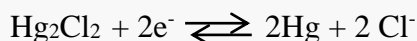


Pour laquelle : $E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}^2}$

$a_{\text{Hg}} = 1$ donc

Pour laquelle : $E_1 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Hg}_2^{2+}}$

La formule du calomel est Hg_2Cl_2 car l'ion mercure Hg^+ n'existe que sous forme dimère Hg_2^{2+} . C'est un solide blanc peu soluble dans l'eau, qui réagit selon l'équation.



Et le potentiel sera

$$E_2 = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}}^2 = 1)$$

De la même que précédemment (le cas d'argent) et avec l'équation (*) le potentiel avec la présence de sel prend l'équation suivante :

$$E_2 = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ - \frac{0,059}{2} \log K_s + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

Par comparaison entre les deux potentiels E_1 et E_2 , le potentiel apparent est :

$$E^{\circ'} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + 0,0295 \log K_s$$

A 25°C, si la solution de KCl est effectivement saturée (238 g.L⁻¹ à 20°C), on obtient le potentiel de 0,2412 V. L'utilisation d'une solution saturée (= présence de cristaux dans le tube) et donc la concentration en Cl^- est fixée :

$$E_{\text{ENH}} = E^{\circ'} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ = 0,24 \text{ V}$$

- **Electrode au chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_s$)**

Une électrode d'argent plongée dans une solution de KCl forme une électrode de seconde espèce que l'on représente par $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$.

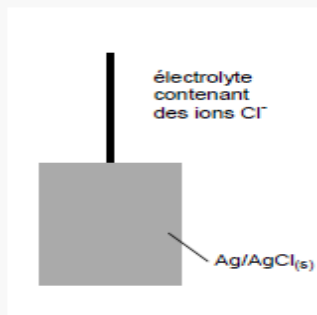
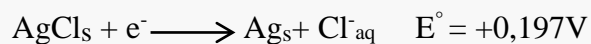


Figure 20: Electrode au chlorure d'argent: Ag/AgCl/KCl_s

Le potentiel dans cette électrode est liée à la précipitation de sel AgCl (à la constante de solubilité de sel). Son potentiel apparent est :

$$E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_s$$

Et le potentiel de l'électrode sera

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

Une électrode de seconde espèce est donc une électrode indicatrice d'anions, c'est l'activité des anions dans la solution qui fixe son potentiel. Ce sont des électrodes utilisées comme électrodes de référence.

-Une électrode de référence doit avant tout avoir un potentiel constant et connu par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

-L'électrode de référence doit aussi être chimiquement réversible afin que son potentiel de repos (zéro courant) soit constant (stable).

c - Les électrodes troisièmes type

Une électrode de platine (métal noble inattaquable) plongée dans une solution électrolytique contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple redox est indicatrice du potentiel d'oxydo-réduction du système. Elles sont utilisées si les deux espèces du couple redox sont en solution.

Le métal prend le potentiel du couple dans lequel il est plongé. Sa valeur est calculée grâce à la relation de Nernst.

- *Electrode de platine dans la solution redox de fer*

Le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable, exemple du platine immergé dans une solution contenant des espèces redox de même métal. Prenons une électrode Pt plongeant dans une solution contenant $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Figure 21.

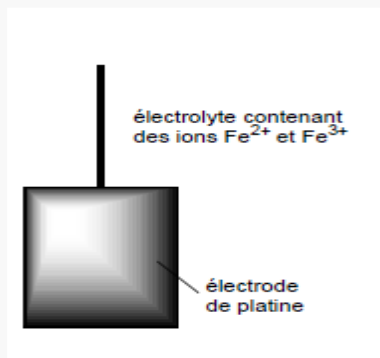
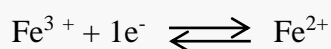


Figure 21 : Electrode redox $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Le couple redox est $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ donnant le potentiel

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

pour la réaction d'oxydoréduction



8-Piles électrochimiques et notions de tension de jonction(Loi d'Henderson)

8-1-Piles électrochimiques

a-Notion d'une pile électrochimique

Par définition, une pile électrique est un dispositif qui transforme l'énergie développée par une réaction chimique (appelée oxydoréduction) en énergie électrique. Son invention date de 1800 et est attribuée au physicien italien Alessandro Volta (1745-1827).

On appelle demi-pile l'ensemble constitué par une plaque de métal et les ions correspondant à son conjugué en général en solution. Une demi-pile est donc celle d'un couple redox M^{n+}/M et met en présence les deux conjugués.

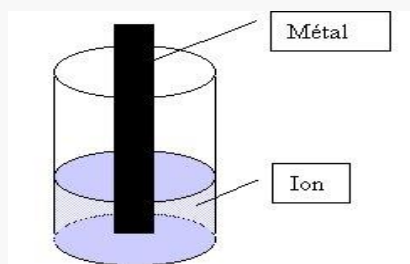


Figure 22 : Représentation d'une demi-pile

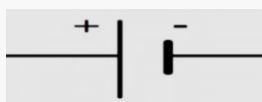
Une pile est formée de l'association de deux demi-piles différentes reliées entre elles pour permettre le passage des ions. Une pile renferme deux électrodes, l'anode (généralement des métaux, voire de l'hydrogène) et la cathode (du soufre, des halogènes ou des oxydes métalliques capables de fixer des électrons), qui baignent dans l'électrolyte (une solution conductrice). Ces trois éléments combinés permettent l'oxydoréduction.

Dans le langage courant, le mot « pile » désigne également les batteries (au demeurant un assemblage de piles ou d'accumulateurs) ainsi que divers générateurs électrochimiques (pile à combustible, accumulateur électrique).

b-Fonctionnement d'une pile

Les piles sont des dipôles, elles possèdent deux bornes : une borne positive (+) et une borne négative (-).

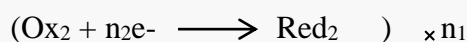
Symbole normalisé d'une pile



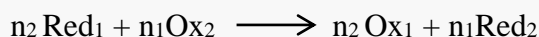
A la borne négative (-) anode, il se produit l'oxydation du réducteur 1 :



A la borne positive (+) cathode, il se produit la réduction de l'oxydant 2 :



Le bilan électrochimique est alors : (pas d'électrons dans ce bilan)



Les piles sont généralement constituées de trois éléments :

- cathode (soufre, halogène, oxyde métallique, ...)
- anode (métaux : plomb, fer, zinc, ...)
- électrolyte, substance dans laquelle baignent la cathode et l'anode. C'est le lieu du transfert des charges électriques (acide sulfurique, potasse, sulfate de Cuivre, de Zinc ou de Nickel, ...).

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.

- Cas de couples de la forme M^{n+} / M (M métal servant d'électrode)



- Cas de couples sans métal



c- Le mouvement des porteurs de charges et passage du courant

Dans les piles le passage du courant est assuré par le mouvement des porteurs de charges, Lorsque la pile se débite ces porteurs se déplaçant de deux sortes :

- Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et dans les conducteurs de la borne négative vers la borne positive (le sens conventionnel du courant est alors de la borne positive vers la borne négative).
- Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin est tel que les solutions restent électriquement neutre. Dans la demi-pile qui s'enrichit en cations (électrode négative) le pont salin apporte d'anions et dans la demi-pile qui s'appauvrit en cations (électrode positive) le pont salin apporte des cations

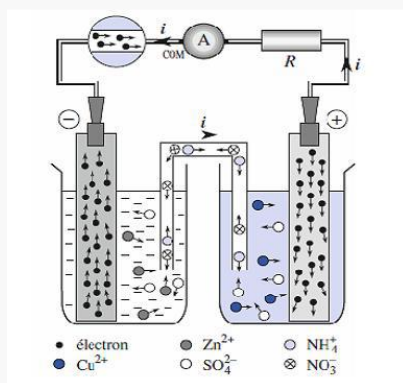


Figure 22 : Déplacement des porteurs de charges et passage du courant

d- la force électromotrice (f.e.m)

E est appelée force électromotrice (f.e.m) de la pile .Elle se mesure en Volt .C'est la tension aux bornes de la pile. Pour la mesurer il suffit de brancher un voltmètre aux bornes de la pile lorsqu'elle n'est pas reliée à un circuit .E est alors égale à la valeur absolue de la valeur affichée par le voltmètre.

Exemple

la f.e.m. des piles salines et alcalines est de 1,5 V (sauf association de cellules, dans ce cas, le voltage est plus important), tandis que celle des piles au lithium varie de 1,5 à 3,6 V.

e- la capacité

Exprimée en ampère-heure ou le milliampère-heure (voire en coulomb, l'unité de mesure préférée par les spécialistes), la capacité « est la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir au cours de sa décharge ; elle dépend de la quantité d'électrolyte et d'électrode, mais aussi des conditions de décharge (intensité du courant de décharge, tension de coupure de l'appareil, température d'utilisation).

8-2- Piles et accumulateurs

Les piles, accumulateurs et batteries sont des générateurs électrochimiques utilisés comme source d'énergie principale ou secondaire dans de nombreux appareils aussi bien par les industries que les ménages. Ils contiennent différents métaux (**plomb, fer, zinc, mercure, nickel, cadmium...**) dont certains représentent un fort **danger pour l'homme et l'environnement** si leur élimination n'est pas contrôlée.

- Une pile est utilisable une fois : c'est une pile primaire.
- Un accumulateur est utilisable plusieurs fois car rechargeable : c'est une pile secondaire.
- Une batterie est un assemblage de piles ou d'accumulateurs.

a) Types de piles

On distingue deux grandes catégories de piles : les piles jetables (ou piles primaires), et celles qui se rechargent (de 200 à 1000 fois) : les accumulateurs ou piles rechargeables (piles secondaires). On parlera plus souvent d' « accu » ou de « batterie » pour les éléments spécifiques à un appareil (ordinateur portable, tablette.....) et de « pile rechargeable » pour les accumulateurs de forme standard.

Les piles varient également de par leur forme : il y a les piles cylindriques, rectangulaires (9V) et les grosses piles carrées plates. Toutes les trois sont appelées piles « bâtons » afin de les distinguer des toutes petites piles rondes et plates : les piles « boutons ».

b) Exemples

b-1- La pile Daniell (primaire-bâton)

Une pile d'étude traditionnelle, la pile de Daniel. Elle est constituée de deux demi-piles. La première est formée d'une solution contenant des ions Zn^{2+} et d'une électrode de zinc. La seconde est occupée par une électrode de cuivre plongée dans une solution d'ions Cu^{2+} .

Une paroi poreuse sépare les deux solutions et les électrodes sont reliées par un fil conducteur sur lequel est disposé une résistance et un ampèremètre. Celui-ci permet d'observer le passage d'un courant dans le circuit extérieur, de l'électrode de cuivre vers celle de zinc.

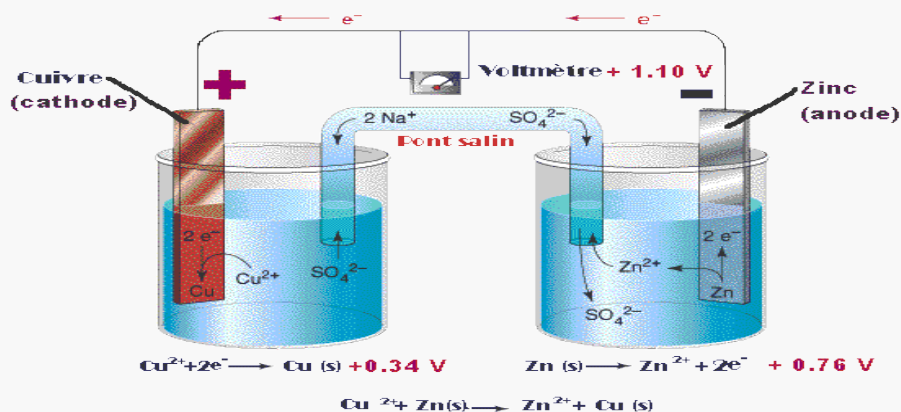
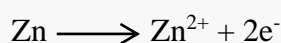


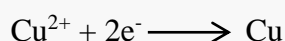
Figure 23 : Pile Daniel sans jonction

La borne négative est constituée par le zinc qui est donc un donneur d'électrons



A la borne négative il se produit une oxydation (perte d'électrons) de Zn en Zn^{2+}

La borne positive est constituée par le cuivre. Dans cette demi-pile Cu^{2+} reçoit les électrons cédés par le zinc



A la borne positive il se produit une réduction de Cu^{2+} en Cu

Le bilan électrochimique de la pile est



que l'on trouve essentiellement dans les appareils auditifs

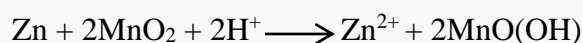
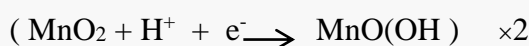
b-2- Pile Leclanché (primaire-bâton)

La pile Leclanché a été inventée par Georges Leclanché. Ainsi, cette pile porte aussi le nom de « Pile saline ». Elle a une capacité de stockage limitée et ne peut être utilisée que dans des appareils qui ne consomment pas beaucoup d'énergie (radio, calculatrice, télécommande, réveil...). De plus, il arrive qu'elle coule. Cette pile est dite "sèche" car elle ne contient pas de solution aqueuse mais un gel qui évite la pile de couler.

La pile Leclanché est constituée de :

- Le pôle négatif est constitué par le zinc métallique Zn qui est en contact avec du chlorure de zinc ZnCl_2 en solution aqueuse. Cet ensemble met en jeu le couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.
- Le pôle positif est une électrode inerte de carbone (ne participe pas à la réaction). Cette électrode est au contact du dioxyde de manganèse qui est l'oxydant du couple $\text{MnO}_2 / \text{MnO(OH)}$.
- L'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl , il se présente sous la forme d'un gel afin que la pile ne coule pas.
- Des grains de graphite assurent une meilleure conduction

Les demi-équations redox aux électrodes et le bilan électrochimique sont



Cette pile a une force électromotrice voisine de 1,5V. Le réactif en défaut est le dioxyde de manganèse.

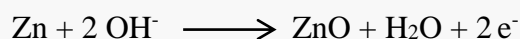
b-3-Pile alcaline (primaire-bâton, bouton)

Les piles alcalines, ou piles Mallory, ont été développées pendant la seconde guerre mondiale et mises en vente dès 1959. Très performante, avec une grande capacité de stockage,

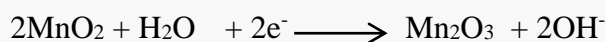
A une longue durée de vie. Elle est particulièrement adaptée pour les lampes de poche, les flashes, les appareils photos qui utilisent encore des piles ou tout autre utilisation « intensive.

La cathode est formée par un tube en acier, il contient du dioxyde de manganèse à du carbone. L'anode est constituée par une pointe reliée à la borne négative, et entourée de poudre de zinc noyée dans un électrolyte, la potasse KOH qui rend le milieu basique (PH = 13). L'ancien terme pour désigner un milieu basique était alcalin. Cela a donné le nom de pile alcaline.

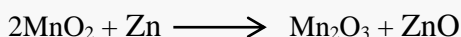
Entre l'anode et la cathode se trouve une séparation qui laisse passer les ions mais empêche l'anode et la cathode de se mélanger. Au niveau de l'anode, le zinc s'oxyde, selon la demi-équation.



Il y a libération d'électron dans le circuit électrique : l'anode est la borne négative. Au niveau de la cathode, le dioxyde de manganèse est réduit.



Les électrons sont consommés : la cathode constitue la borne positive. L'équation globale de la réaction qui a lieu dans la pile est :



Bien entendu, les H₂O et les OH⁻ sont éliminées.

La force électromotrice de la pile alcaline est de 1,5 V comme pour la pile saline. Par contre, les piles alcalines sont plus performantes : durée de vie plus longue et autorisent des courants électriques plus importants. Actuellement en France, les piles alcalines représentent environ les trois quart des ventes de piles électrochimiques.

b-4-Les accumulateurs du plomb

Les batteries au plomb sont très utilisées pour cette application. Leur invention date de 1859, par Gaston Planté. Elles sont composées de plaques munies d'alvéoles. Les plaques reliées à la borne négative sont remplies de plomb poreux, sous forme de pâte, et les plaques reliées à la borne

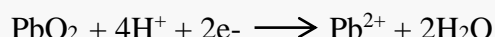
positive sont remplies de dioxyde de plomb PbO_2 . Ces plaques baignent dans une solution concentrée d'acide sulfurique H_2SO_4 (concentration de l'ordre de 50 mol/l).

- **En décharge**, le plomb au niveau de la borne négative s'oxyde selon la demi-équation



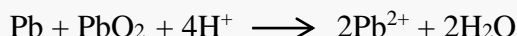
Du fait de cette réaction d'oxydation, la borne négative est l'anode. Les électrons sont injectés dans le circuit électrique auquel la batterie est reliée.

Du côté de la borne positive, le dioxyde de plomb est réduit :



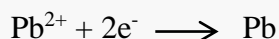
-La borne positive est la cathode.

-La réaction globale de décharge de la batterie s'écrit comme.



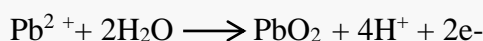
Il s'agit d'une réaction spontanée : elle peut avoir lieu sans apport d'énergie extérieur. Les couples redox intervenant sont Pb^{2+}/Pb et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$. Aussi, Pb^{2+} intervient à la fois comme réducteur et comme oxydant, ce qui fait de lui un ampholyte.

- **En charge**, Au niveau de la borne –, ils sont réduits afin de redonner du plomb sous forme solide

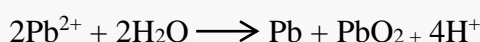


Le fait que la réaction soit une réduction signifie que la borne – est la cathode durant la charge de la batterie. Les électrons consommés sont ceux associés au courant électrique engendré par le chargeur.

Au niveau de la borne positive, le dioxyde de plomb se reforme selon la réaction d'oxydation.



La borne positive est l'anode, la réaction globale de charge de la batterie est



Cette réaction n'est pas spontanée : elle a besoin de l'énergie électrique du chargeur pour se

produire. On la qualifie de réaction forcée. C'est la réaction inverse de la réaction de décharge. Ainsi, une batterie peut être chargée et déchargée plusieurs fois.

La tension entre deux plaques plomb/dioxyde de plomb est $E = 2,08 \text{ V}$. Dans une batterie, plusieurs éléments comme celui du dessin sont branchés en série. Pour les véhicules ordinaires, la tension est de 12 V (6 éléments). Elle vaut 24 V (12 éléments) pour les batteries de poids lourd et les véhicules militaires.

b-5-Les piles à combustibles

Une pile à combustible assure la conversion d'énergie chimique à l'énergie électrique et thermique. Comme une pile électrique classique, elle produit du courant électrique continu, cependant, elle utilise un combustible et un comburant afin de produire directement l'électricité. Bien qu'elle ait été découverte au début de l'année 1839 mais n'été pas employée que dans les années 50-60, afin d'alimenter les ordinateurs embarqués lors des missions spatiales Gemini et Apollo de la NASA.

Une pile à combustible se compose d'un assemblage de plusieurs éléments, d'où le terme de pile. On a représenté ci-dessous un élément de pile à combustible utilisant le dihydrogène H_2 comme combustible (*pile à combustible à membrane d'échange de protons*).

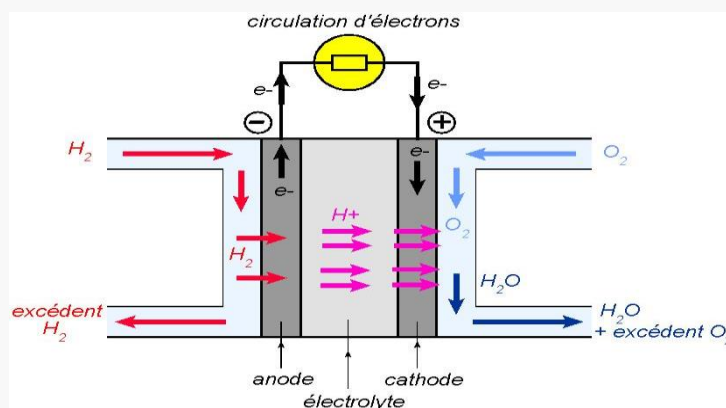
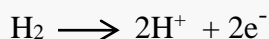
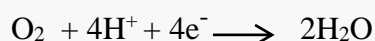


Figure 24 : Représentation d'une pile à combustible

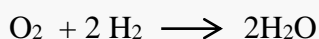
Au niveau de l'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-équation



Au niveau de la cathode le dioxygène qui y est injecté est réduit



La réaction globale a le même aspect que la combustion du dihydrogène dans le dioxygène



L'eau produite par la pile à combustible ne constitue bien entendu aucune source de pollution, ce qui fait de la pile une source d'énergie propre.

Mais, un point faible d'une pile à combustible est le platine utilisé comme catalyseur, cher et polluant. Des études récentes cherchent à diminuer sa présence ou à le remplacer.

Une autre difficulté se situe en amont, pour produire le dihydrogène. Il s'obtient par hydrolyse de l'eau (très coûteuse énergétiquement), ou par des combustibles fossiles mais au prix de rejets de CO_2 . Aussi, le dihydrogène est moins facilement liquéfiable que le méthane, ce qui nécessite de le transporter sous la forme de gaz sous pression (fuites).

D'autres modèles de piles à combustibles utilisent d'autres combustibles, comme des alcools, des sucres et des enzymes.

b-6-Les piles électrolytiques

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié les piles galvaniques. Ces piles ont la particularité de convertir l'énergie chimique en énergie potentielle. On peut mesurer expérimentalement le potentiel de la pile ou le calculer en utilisant le tableau de demi-réactions de potentiel standard.

On peut comparer le flux d'électrons du circuit extérieur de la pile galvanique à une chute d'eau s'écoulant vers le bas. L'eau s'écoule normalement vers le bas. Par contre si l'on veut ramener l'eau en haut de la chute, il faut la pomper ce qui nécessite un apport d'énergie au système dans ce cas la pile formée est la pile électrolytique avec une consommation de l'énergie au lieu de la fournir. C'est un dispositif qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique.

La pile électrolytique est l'opposé de la pile galvanique. La pile électrolytique consomme de l'énergie pour déplacer les électrons d'un niveau d'énergie à un autre. On appelle ce processus électrolyse. La réaction globale dans une pile électrolytique est non spontanée.

La pile électrolytique est constituée d'électrodes, d'un électrolyte et d'un circuit extérieur, Elle a besoin d'une source d'électricité extérieure appelée tension extérieure ou source de courant. La réaction d'oxydoréduction est forcée (non spontanée). Sans la source de courant, elle ressemblerait beaucoup à la pile galvanique. Les signes + et - sont inversés par rapport à la pile galvanique c'est-à-dire que la cathode est la borne négative et l'anode est la borne positive.

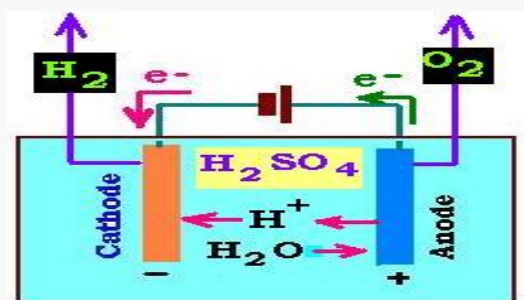
Dans le schéma ci-dessus, on a un exemple d'application d'une pile électrolytique. C'est l'électrolyse de l'eau. Ce système permet de séparer l'eau H_2O en ses constituants soit les gaz H_2 et O_2 .

L'eau pure est très faiblement conductrice. Pour faire son électrolyse, la présence d'ions est nécessaire pour avoir une solution aqueuse ionique. On utilise donc une solution acide, basique ou neutre.

Selon l'électrolyte utilisé il se produit deux réactions différentes pour l'électrolyse d'eau.

- ***Électrolyse de l'eau en solution acide***

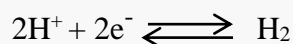
Les électrodes sont généralement en platine et la pile à une tension de 4.5 Volts. Pour la solution d'acide, on utilise l'acide sulfurique: H_2SO_4 . Ainsi, les espèces chimiques présentes en solution sont l'eau H_2O et les ions H^+ .



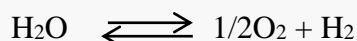
- ***Sur l'anode*** : d'où partent des électrons, il se produit une oxydation: l'eau est oxydé en dioxygène en fournissant des électrons:



- ***Sur la cathode*** : les électrons y parviennent à partir de la pile fournissant l'énergie électrique nécessaire. Sur la cathode les ions H^+ de l'acide présent dans l'eau réagissent avec ces électrons pour former des molécules de dihydrogène H_2 . C'est la réaction de réduction. L'ion H^+ est réduit en H_2 en captant des électrons.

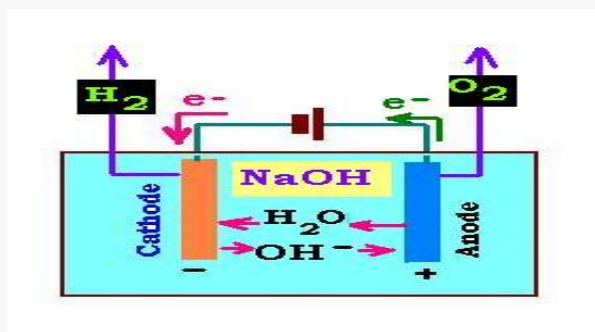


Donnant l'équation bilan :

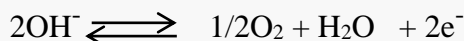


- *Électrolyse de l'eau en solution alcaline*

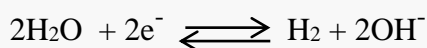
Pour la solution basique, on utilise la solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Ainsi, les espèces chimiques présentes en solution sont l'eau H_2O et les ions Na^+ et OH^- provenant de la dissociation de NaOH : $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$



- **Sur l'anode:** d'où partent des électrons, il se produit une oxydation: l'ion hydroxyde OH^- est oxydé en dioxygène en fournissant des électrons:



- **Sur la cathode :** l'eau H_2O recueilli dans l'anode passe à la cathode où il est réduit en captant les électrons en provenance de la pile débitrice pour former des molécules de dihydrogène H_2 et des ions hydroxyde OH^- . C'est la réaction de réduction.



Donnant l'équation bilan: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$

8-3-Notions de tension de jonction (Loi d'Henderson)

a-Notion d'une pile avec jonction

Une pile est constituée de deux électrodes mises en contact par leurs solutions électrolytiques respectives. Si ces solutions sont identiques, on a une pile dite "sans jonction liquide".

Exemple : Pt / H₂ (p) / HCl(aq) / AgCl / Ag

Si les solutions électrolytiques sont différentes et mises en contact par l'intermédiaire d'une paroi poreuse ou analogue, on a une pile dite "avec jonction liquide".

L'exemple simple correspond à la pile de Daniell pour laquelle les solutions de sulfate de cuivre et de zinc sont séparées par une paroi poreuse Figure 25.

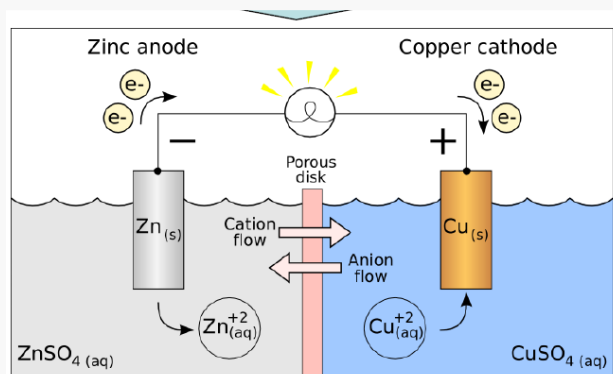


Figure 25 : Représentation d'une pile de jonction-Pile Daniel-

La tension de la pile devient :

$$E = \Phi_{\text{droite}} - \Phi_{\text{gauche}} = (\Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{Cu}^{2+}}) - (\Phi_{\text{Zn}} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}}) + (\Phi_{\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}})$$

$(\Phi_{\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}})$ est appelé potentiel de jonction liquide E_j et peut s'élever à quelques dizaines de millivolts.

Remarque

- Si en première approximation, on tient compte de la jonction liquide, on indiquera dans la représentation schématique de la pile, la séparation des deux électrolytes par un seul trait.

Exemple : Zn/Zn²⁺/Cu²⁺/Cu

- On peut négliger le potentiel de jonction liquide en plaçant un pont salin et la pile sera schématisée par deux traits séparant les deux électrolytes.

Exemple : Zn/Zn²⁺//Cu²⁺/Cu

b-Calcul de potentiel de jonction-Loi d'Henderson

Des différences de potentiel se créent à chacune des interfaces de la chaîne électrolytique. C'est donc le cas à l'interface entre deux liquides de compositions différentes. Son origine est due à la différence de mobilité à travers la membrane poreuse des anions et des cations. Il en résulte une répartition inégale des charges créant un **potentiel de jonction**.

Le potentiel de jonction liquide peut s'élever à quelques dizaines de mV. Afin de minimiser son importance, on utilise un pont électrolytique (pont salin), le plus souvent une solution de KNO_3 à 1 mol/L.

La représentation de la différence de ce potentiel est liée aux différences de concentrations entre deux liquides Schéma02 :

- La phase α la plus concentrée et

-la phase β la plus diluée

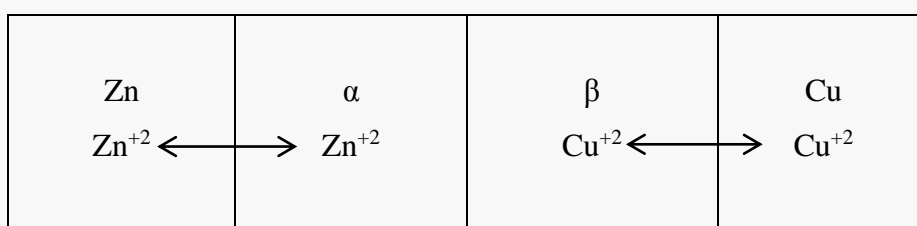


Schéma 2 : Répartition des phases selon la concentration de jonction

Selon les deux phases α et β , on classe les jonctions liquides en 3 types:

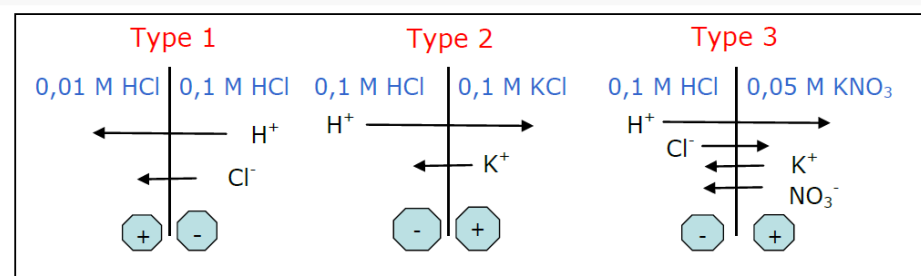


Schéma 3 : Différents types de jonctions liquides

Les flèches indiquent le sens de déplacement des ions, les longueurs étant proportionnelles aux mobilités; le sens du potentiel de jonction est indiqué par des charges + et -

La formule générale qui donne l'expression du potentiel de jonction est la formule d'Henderson. Sa démonstration est assez complexe, mais pour un électrolyte (1,1), ce potentiel peut s'écrire:

$$E_j = \frac{RT}{F} (t^+ - t^-) \ln \frac{a^\alpha}{a^\beta}$$

t^+ et t^- : nombres de transport du cation et de l'anion impliqués pour les jonctions de type 1 et 2

a^α dans la phase α la plus concentrée, a^β dans la phase β la plus diluée. La différence de potentiel de jonction est d'autant plus faible que les nombres de transport de l'anion et du cation sont proches et que a^α est voisine de a^β .

L'existence d'un potentiel de jonction entre deux électrolytes complique souvent l'exploitation des résultats expérimentaux, c'est pourquoi on s'efforce de le rendre aussi faible que possible en espérant qu'il reste constant.

CHAPITRE 04

Cinétique des réactions Électrochimiques

1-Définitions

1-1-Notion de la cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique est la discipline qui étudie la vitesse qui produit des procédés électrochimique, comprenant: la synthèse électrochimique, la production électrochimique de métaux et de leurs procédés de raffinage électrolytique, la corrosion et la production d'électricité à partir de cellules galvaniques ou son accumulation dans des accumulateurs.

La cinétique chimique est concerné par l'étude de la vitesse de réaction des deux réactions acide-base de Lewis selon que des réactions d'oxydation-réduction (redox), qui se produisent in situ, la cinétique électrochimique est plutôt impliquée dans l'étude de la vitesse de réaction dans le domaine électrochimique, soit quand un processus de réduction (réduction d'électrode de semiréaction) et un procédé d'oxydation (oxydation de l'électrode de semiréaction) se produisent simultanément par le mouvement des électrons dans un circuit électrique à l'extérieur.

L'électrochimie cinétique ou l'électrochimie dite aux électrodes décrire les phénomènes de transport de charge (TC) et de matière (TM) ainsi que les réactions chimiques associées à une interface entre un conducteur ionique et un conducteur électronique. Ce transfert de charge et de matière provoque une perturbation de la nature chimique de l'interface d'électrode.

La réaction d'électrode est composée de plusieurs étapes élémentaires dont l'une au moins est un transfert de charges. D'une manière générale (Figure 1), on a successivement :

- * Un transfert électronique à la surface de l'électrode

- * Des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique ex : protonation, dimérisation, complexation (processus homogènes), décomposition catalytique à la surface de l'électrode (processus hétérogènes).

- * D'autres réactions à la surface de l'électrode telles que l'adsorption, désorption ou cristallisation (électrodépôt).

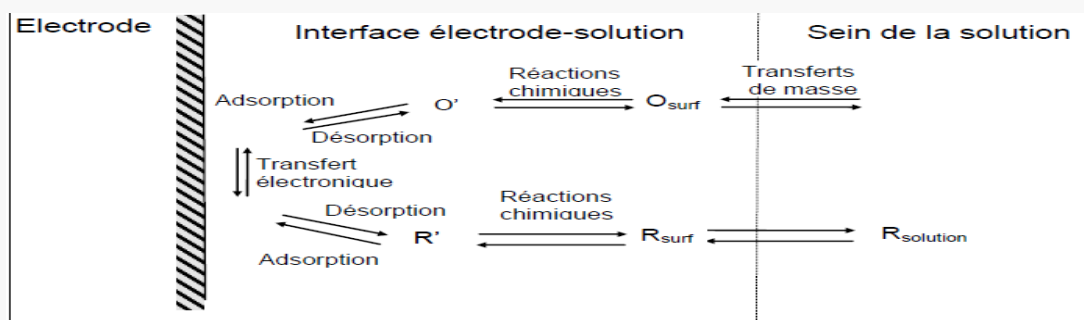


Figure 1 : Présentation de différentes étapes d'une réaction d'électrode

La réaction globale étant une succession de plusieurs étapes élémentaires, et chaque étape étant caractérisée par sa propre vitesse, la vitesse globale de la réaction est imposée par l'étape la plus lente; cette dernière est appelée "**étape déterminante**". Il est clair que les étapes les plus faciles sont alors effectuées à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale. Chaque étape introduit une résistance au passage du courant.

$$\Delta E = RI$$

R : est la résistance de la réaction globale qui englobe toutes les résistances pour chaque étape

La vitesse (v) de la réaction globale est en relation directe avec le courant circulant dans le circuit, on peut imposer que :

$$I = nFv$$

où n est le nombre d'électrons échangés. Et la constante de Faraday : $F = N \cdot e = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ est la charge d'une mole de charges élémentaires.

V est la vitesse de la réaction électrochimique s'exprime habituellement en $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$.

La vitesse de la réaction électrochimique dépend de deux facteurs :

- la vitesse d'échange des électrons au niveau de la surface de l'électrode.
- la vitesse à laquelle sont renouvelées les espèces de la solution vers l'électrode.

L'étude cinétique des phénomènes des réactions électrochimiques en fonction de la tension E appliquée aux électrodes nécessite des courbes $I = f(E)$. Ces courbes sont appelées «courbes intensité-potentiel » ou « courbes de polarisation électrochimique ». Pour cette étude on utilise des conventions de signe particulières :

* l'intensité est comptée positivement lorsque l'électrode reçoit des électrons de la solution. Il y a alors oxydation et l'électrode est appelée anode.

* l'intensité est comptée négativement lorsque l'électrode fournit des électrons à la solution. Il y a alors réduction et l'électrode est appelée cathode.

Le point de fonctionnement, caractérisé par une intensité uniforme dans le circuit électrique fermé, est alors défini par la relation : $I_a = - I_c$ (I_a est le courant anodique et I_c est le courant cathodique).

1-2- Densité du courant

En régime continu permanent, l'intensité **I** du courant à travers un conducteur est constante, et l'on peut écrire :

$$I = \frac{dq}{dt}$$

En pratique, comme le courant est proportionnel à la surface de l'électrode, il est souvent plus pertinent d'utiliser la **densité du courant surfacique** pour pouvoir comparer des systèmes avec des électrodes de surface différentes :

$$J = \frac{I}{S}$$

L'unité de densité du courant est l'Ampère par mètre carré (Am^{-2}).

La densité de courant représente donc le nombre d'Ampères passant par mètre carré de section du conducteur, ou encore la valeur de la charge qui traverse en une seconde un mètre carré de section du conducteur. Pour un conducteur de nature donnée, la charge qu'il peut transporter par unité de surface sans s'échauffer de manière notable est une constante caractéristique du matériau du conducteur. Quand un électricien choisit le calibre de ses fils en fonction de l'ampérage" (c'est à dire l'intensité maximum prévue) qu'il doit transmettre, il raisonne donc sans le savoir en termes de densité de courant.

1-3- Polarisation et Surtension

Au niveau de l'électrode les réactifs se déplacent selon trois mécanismes : la diffusion, la convection, la migration.

***La diffusion** : est due au gradient de concentration lorsque l'on se rapproche de l'électrode. La consommation ou production d'espèces au niveau de l'électrode modifie localement (couche de quelques nanomètres) leur concentration. Dans le cas d'un dépôt de cuivre, l'espèce Cu^{2+} s'appauvrit lorsque l'on se rapproche de l'électrode. Il y a donc diffusion depuis le cœur de la solution vers l'électrode.

***La convection** : est le déplacement des espèces en solution par un moyen mécanique comme l'agitation par exemple.

***La migration** : est le phénomène de déplacement des espèces chimiques sous l'action d'un champ électrique.

Ces trois phénomènes sont à l'origine de la polarisation : s'ils ne parviennent pas à transporter suffisamment de réactifs, la tension à appliquer devient supérieure à la valeur théorique et on atteint une valeur de courant limite. Ce dernier est généralement proportionnel à la concentration en réactif.

A noter qu'il existe également une polarisation cinétique dû au transfert électronique entre les réactifs et les électrodes.

Les cellules électrochimiques sont soumises à un autre phénomène appelé **surtension** et noté η . Comme cela a été vu sur la fiche concernant la chute ohmique, la tension U' est proportionnelle à l'intensité. Si l'on trace l'intensité en fonction de la tension, on s'attend donc à avoir une droite de pente R . Ceci est valable pour les faibles tensions, mais dès que celle-ci augmente, la cellule se **polarise** et l'on obtient plus une droite (courbe bleue). Il faut donc appliquer une tension supérieure à la théorie. La différence s'appelle la surtension.

La relation de la tension s'écrit donc :

$$U' = U + RI + \eta$$

Avec : I : l'intensité, R la résistance de la cellule

U : la tension thermodynamique (obtenue par la relation de Nernst)

U' : la tension à appliquer

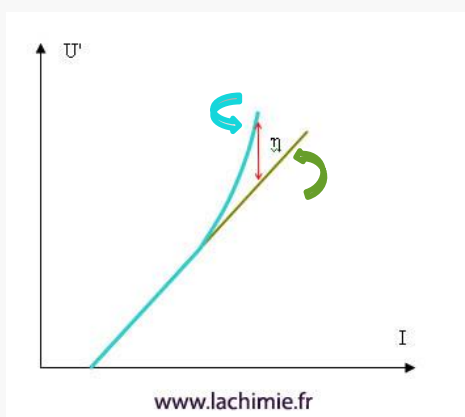


Figure 2 : Evaluation de surtension dans la cellule polarisée

La polarisation peut fortement varier d'une électrode à une autre selon la nature de l'électrolyte, le type de l'électrode et l'intensité du courant.

1-4-La chute ohmique

Une cellule électrochimique a une certaine résistance ohmique plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte, de la distance des électrodes. Cette résistance est appelée "chute ohmique". La chute ohmique peut être mise en évidence en appliquant un courant aux bornes de la cellule de façon à "annuler" le courant débité par la pile (mode électrolyse). La tension affichée par le voltmètre ne sera celle donnée par les couples redox mais supérieure en raison de la chute ohmique, la tension U' est calculée par la relation précédente.

Lorsqu'un courant circule dans la cellule, une partie de la surtension peut être directement reliée au fait que cette cellule présente une résistance, dite interne, R_{int} non nulle. Une différence de potentiel E_{Ω} égale à $R_{int}.i$ apparaît nécessairement.

La chute de potentiel ou surtension, η , contient alors un terme qui n'est pas directement dépend des processus irréversibles électrochimiques. Ce terme $R_{int}.i$ n'est dû qu'au montage. Ce terme correspond à de l'énergie (chaleur) dissipée par effet joule qui est toujours positive et irréversible. On écrira donc de la manière la plus générale :

$$\eta = |\eta_a| + |\eta_c| + |R_{int}I|$$

On suppose implicitement que R_{int} n'est pas une fonction de I ($R_{int}=cte$) ce qui n'est pas le cas de η_a et de η_c . Autrement dit R_{int} est une résistance ohmique pure. Avec cette définition η_a et de η_c ne sont associés qu'aux phénomènes irréversibles directement liés aux réactions redox. η_a et de η_c sont aussi appelées polarisation d'électrodes (anodique ou cathodique).

Pour minimiser la résistance interne, il faut utiliser des solutions ioniques concentrées. Les dispositifs de type pont salin qui séparent les compartiments font également croître la résistance interne.

La résistance interne se calcule à partir de la courbe qui présente la variation de tension en fonction de courant.

$$U = U^{\circ} - R_{int}I$$

U° : la tension à courant nul ($I = 0$)

U : la tension à courant nul ($I \neq 0$)

1-5-Surtension et potentiel d'électrode

Le potentiel d'une électrode dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant est différent de celui en l'absence de courant. Lorsque le système est à l'abandon (courant nul), l'équilibre électrochimique est réalisé, et le potentiel de l'électrode est déterminé par la loi de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$$

Lorsque l'on impose un potentiel $E \neq E_{\text{éq}}$, le système n'est plus à l'équilibre, et l'on provoque une réduction ou une oxydation. On appelle **surtension** η l'écart de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre :

$$\eta = E - E_{\text{éq}}$$

* $E > E_{\text{éq}}$: oxydation, l'électrode est une anode.

* $E < E_{\text{éq}}$: réduction, l'électrode est une cathode.

La surtension anodique est positive ($\eta_a > 0$), la surtension cathodique négative ($\eta_c < 0$).

Par convention le courant cathodique I_c , ou courant de réduction, est négatif et le courant anodique I_a , ou courant d'oxydation, est positif.

En résumé

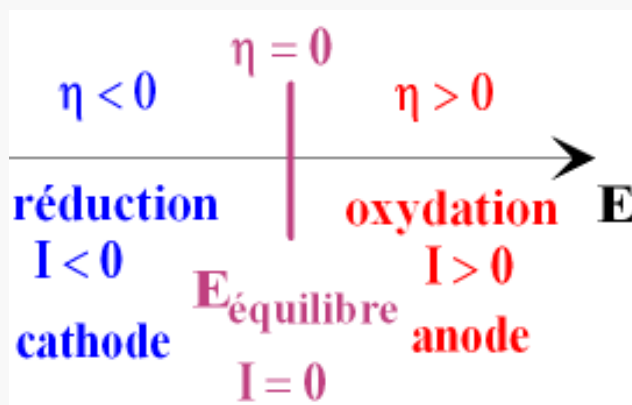


Schéma 1: variation de surtension et courant en fonction de potentiel

2-Montages électrochimiques

Le montage classique à deux électrodes reliées à un générateur se prête assez mal à l'étude d'une transformation électrochimique bien définie, en raison des phénomènes parasites se déroulant d'une part sur la seconde électrode (une autre réaction électrochimique) et, d'autre part, au sein de la solution par suite de la chute ohmique de potentiel, de la migration des ions,

Un montage à trois électrodes (**Figure 3**) est alors mis en œuvre. Il comporte

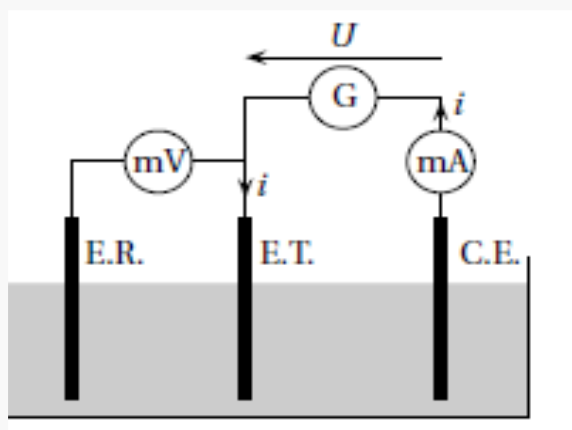


Figure 3 : Dispositif d'enregistrement de courbes intensité-potentiel

- T est l'électrode étudiée, mise en contact avec les espèces du couple redox étudié ;

on l'appelle **électrode de travail** ;

- CE est la **contre-électrode**: constituée d'un métal inerte, on ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y produisent ;

- $E_{\text{réf}}$ est une **électrode de référence**, par exemple ESH de potentiel nul ; cette électrode ne participe pas à la réaction, mais permet de connaître le potentiel de l'électrode de travail

* Si $E_T - E_{CE} = 0$, le courant I entrant dans la solution par T est nul et le système est à l'équilibre ; E_T est donné par la formule de Nernst (thermodynamique : système est à l'équilibre, ou proche de $E_{\text{éq}}$);

* Si $E_T - E_{CE} > 0$, le courant I entrant dans la solution par T est positif ; le système n'est pas à l'équilibre : il se produit une oxydation sur T qui joue le rôle d'anode ;

* Si $E_T - E_{CE} < 0$, le courant I entrant dans la solution par T est négatif ; le système n'est pas à l'équilibre : il se produit une réduction sur T qui joue le rôle de cathode.

On fait varier la tension délivrée par l'alimentation, et on mesure les valeurs de l'intensité I et de la tension $E - E_{\text{réf}}$. Connaissant $E_{\text{réf}}$, on trace ensuite $I = f(E)$ ou $I = f(\eta)$.

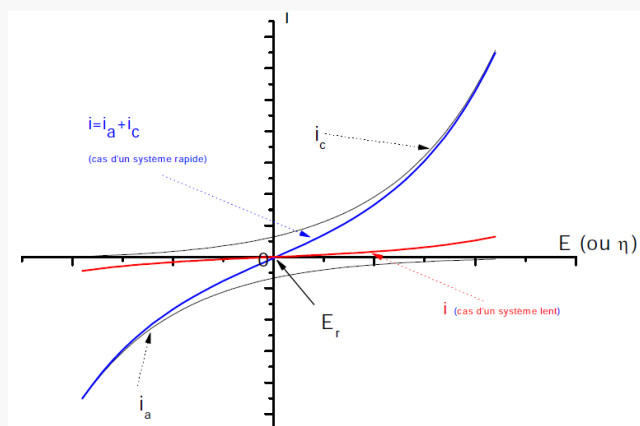


Figure 4 : La courbe de polarisation $I = f(E)$ ou $I = f(\eta)$ pour un couple redox

L'oxydation au-dessus de l'axe des abscisses ($I > 0$), la réduction en-dessous ($I < 0$).

les deux courbes se rejoignent nécessairement sur l'axe des abscisses en la valeur E_{Nerst} ($E_{\text{éq}}$) du potentiel car celui-ci est le potentiel d'équilibre thermodynamique, qui par définition correspond à $I = 0$ (réaction ne se fait pas).

Remarque importante

*il est plus intéressant de tracer $J = f(E)$ avec $J = I/S$ le courant surfacique, pour s'affranchir de la dépendance (peu intéressante) du courant avec la surface S de contact électrode/solution

* L'allure des courbes $I = f(E)$ ou $\eta = f(E)$ permet de préciser les caractéristiques des systèmes électrochimiques mis en jeu à un type d'électrode donné, on distingue :

a-Système rapide

Un système est dit **rapide** si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière, Il est caractérisé par une intensité importante dès que $E = E_{\text{éq}}$ (Figure 5).

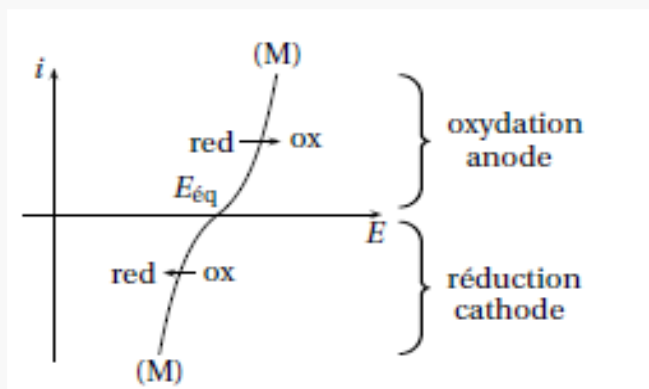


Figure 5 : L'allure d'une courbe de polarisation pour un système rapide

Un système rapide correspond généralement à un faible changement de structure entre ox et red, tel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

b-Système lent

Un système est dit **lent** si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge. Il est caractérisé par une surtension anodique $I_a > 0$ ou cathodique $I_c < 0$:

- il faut appliquer un potentiel $E > E_{\text{éq}} + \eta_a$ pour observer une intensité anodique non nulle ;
- faut appliquer un potentiel $E < E_{\text{éq}} + \eta_c$ pour observer une intensité cathodique non nulle ;
- l'intensité reste quasiment nulle sur une plage de tension autour de la tension d'équilibre.

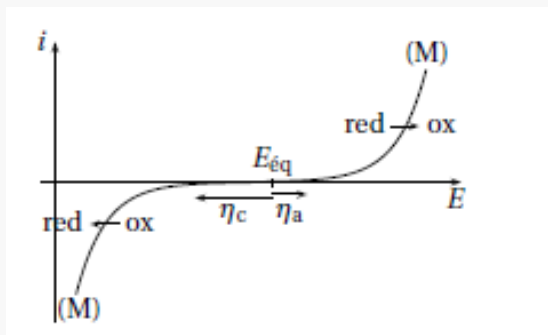


Figure 6 : L'allure d'une courbe de polarisation pour un système lent

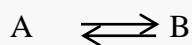
-Si la réaction électrochimique se traduit par une importante modification de structure entre l'oxydant ox et le réducteur Red, le système est en général lent.

-Le caractère lent ou rapide d'un système dépend du couple redox mais aussi de l'électrode.

3-vitesse d'une réaction électrochimique

3-1-Rappel cinétique

Soit une réaction en solution entre deux espèces A et B, résultant de deux réactions élémentaires en sens inverse.



La vitesse de cette réaction v résulte de la combinaison des vitesses des deux réactions élémentaires :



$$v = v_a - v_b$$

$$\text{Soit : } v = k_a C_a - k_b C_b$$

k_i est la constante de vitesse de la réaction i , C_i la concentration de l'espèce i .

La théorie du complexe activé introduit la notion d'énergie d'activation Δ^*G , c'est la différence d'enthalpie libre entre l'état activé, (état intermédiaire de plus haute énergie), et l'état stable considéré.

La constante de vitesse k s'exprime :

$$k = k^0 \exp(-\Delta^*G / RT)$$

$$\text{Donc} \quad k_a = k^0 \exp(-\Delta^*G_a / RT)$$

$$\text{Et} \quad k_b = k^0 \exp(-\Delta^*G_b / RT)$$

La variation d'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$ est reliée aux variations d'enthalpie libre d'activation par la relation :

$$\Delta_r G = \Delta^*G_b - \Delta^*G_a$$

D'où la représentation classique :

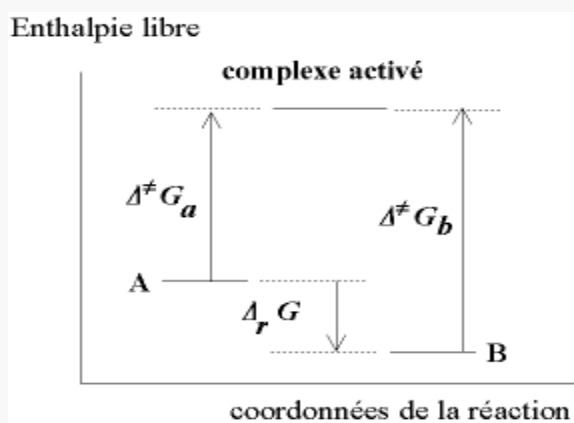


Schéma 2 : Variation d'enthalpie libre pour une réaction

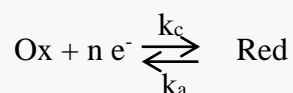
« L'entropie n'est pas une fonction directement utilisable puisqu'il est impossible de mesurer l'entropie de l'Univers ».

$$\Delta G_{\text{système}} = \Delta H_{\text{système}} - T \Delta S_{\text{système}}$$

La variation d'enthalpie libre de Gibbs mesure la partie de la variation d'énergie d'un système qui est utile.

3-2-vitesse de réaction

La demi-équation électronique associée à un couple redox ne correspond pas à un processus réel dans la solution car les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Cependant, cet échange d'électron peut être réalisé à la surface d'un conducteur solide qui permet la circulation des électrons. On parle dans ce cas de réaction électrochimique donnée par l'équation suivante.



Les vitesses de cette réaction dans le sens direct ou dans le sens inverse peuvent définir :

$$v_{\text{Red}} = -\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{d[\text{Red}]}{dt} \quad \text{et} \quad v_{\text{Ox}} = \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = -\frac{d[\text{Red}]}{dt}$$

On utilisant les constantes k_c et k_a les vitesses seront

$$v_{\text{Red}} = k_c [\text{Ox}] \quad \text{et} \quad v_{\text{Ox}} = k_a [\text{Red}]$$

Pour le bilan global, on peut définir un avancement de réaction $\xi(t)$ caractérisant chaque état du système au cours du temps. La vitesse de réaction correspondante est :

$$v_{\text{Red}} = \frac{d\xi(t)}{dt} = v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}}$$

Si le bilan global est une réduction, la vitesse v est positive, elle sera négative pour une oxydation

4-Loi de Butler-Vollmer

4-1-Intensité de courant et vitesse

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement varie de $d\xi$ est

$$dn = n \cdot \xi(t)$$

Il lui correspond la charge électrique

$$dq = n d\xi N_e$$

En introduisant la constante de Faraday qui égale

$$F = N_e \cdot e = 96485 \text{ C.mol}^{-1}, \text{ il vient}$$

$$dq = -nFd\xi = -nF \frac{\xi(t)}{dt} dt = -nFvdt$$

Le bilan est écrit dans le sens de la réduction donc cette charge traverse algébriquement l'interface dans le sens métal-solution.

Avec la convention précédente, on peut écrire.

$$dq = I dt$$

d'où

$$I = nFv$$

ou encore

$$I = nF(v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}})$$

L'intensité I qui traverse l'interface métal-solution d'une électrode est proportionnelle à la vitesse V du processus électrochimique qui s'y déroule.

- si I est **positive**, l'électrode est globalement le siège d'une réaction d'oxydation: elle fonctionne en **anode**.
- si I est **négative**, l'électrode est globalement le siège d'une réaction de réduction: elle fonctionne en **cathode**.

La mesure de l'intensité du courant qui circule dans une électrode permet donc d'étudier la cinétique d'un processus redox.

4-2-Expression de la loi de Butler-Volmer (BV)

On exprime les vitesses de réactions cathodique et anodique en fonction des constantes de vitesse et de la concentration des espèces, ainsi que les courants correspondants on obtient.

$$v_a = k_a[\text{Red}]_{\text{in}} = \frac{I_a}{nFS} = \frac{J_a}{nF}$$

$$v_c = k_c[\text{Ox}]_{\text{in}} = - \frac{I_c}{nFS} = - \frac{J_c}{nF}$$

à v_a correspond le courant d'oxydation

$$I_a = nFSv_a = nFS k_a [\text{Red}]_{\text{in}}$$

à v_c correspond le courant de réduction

$$I_c = nFSv_{\text{re}} = - nFS k_c [\text{Ox}]_{\text{in}}$$

L'intensité globale étant $I = I_a + I_c$, k_a et k_c sont les constantes de vitesse des réactions, elles dépendent du potentiel appliqué à l'électrode.

$$I = (I_a + I_c) = nFS [v_a - v_c] \Rightarrow J_a + J_c = nF [v_a - v_c]$$

$$J_a + J_c = nF k_a [\text{Red}]_{\text{in}} - nF k_c [\text{Ox}]_{\text{in}}$$

I_c étant négatif et I_a positif, I est positif ($I > 0$) quand $I_a > |I_c|$ c'est à dire quand l'oxydation l'emporte sur la réduction, respectant ainsi **la convention** de signe sur le courant.

Si on modifie cette différence de potentiel en ajoutant une surtension η , le système est hors d'équilibre.

$$\Delta G^* = nF\eta$$

D'après Arrhénius

$$k = Ae^{\frac{-\Delta G^*}{RT}}$$

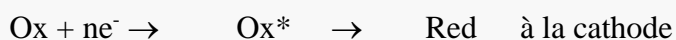
où ΔG^* est l'énergie libre d'activation du complexe activé réduit, pour la réaction d'oxydation ou oxydé pour la réaction de réduction.



avec $\{ \Delta G^*_a \text{ pour un potentiel } E \text{ quelconque}$

$\{ \Delta G^*_{eq} \text{ pour le potentiel d'équilibre } E_{eq}$

Cas de la réaction de réduction



avec $\{ \Delta G^*_c \text{ pour un potentiel } E \text{ quelconque}$

$\{ \Delta G^*_{eq} \text{ pour le potentiel d'équilibre } E_{eq}$

On admet que l'influence de η se traduit sur les énergies d'activation anodique (réaction d'oxydation) et cathodique (réaction de réduction) par :

$$\Delta G^*_a = \Delta G^*_{eq} - \alpha nF\eta$$

$$\Delta G^*_c = \Delta G^*_{eq} + (1-\alpha)nF\eta$$

α est le coefficient de transfert anodique de charge

et β , le coefficient de transfert cathodique de charge $\beta = 1 - \alpha$

Ce qui peut être représenté dans la figure suivante

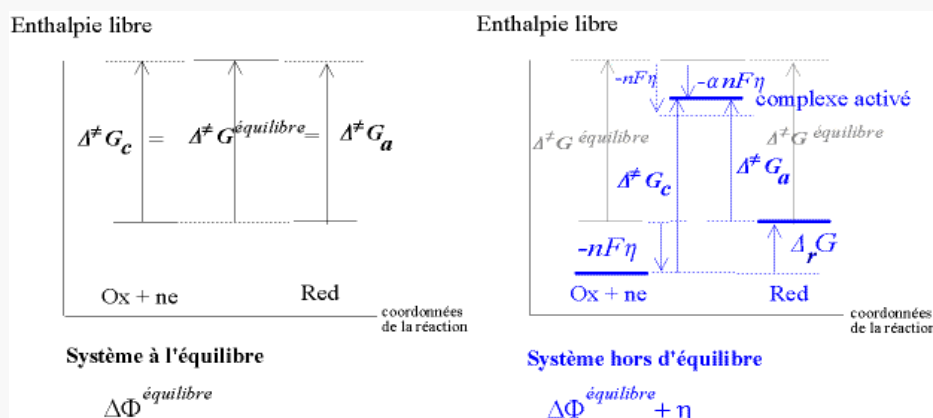


Schéma 3: Variation d'enthalpie libre en fonction de surtension en équilibre et hors équilibre

En exprimant η à partir des potentiels d'électrode : $\eta = E - E_{eq}$ on obtient pour l'expression des constantes de vitesse :

$$k_a = A_a e^{\frac{-\Delta G^*_a}{RT}} = k_a^0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right]$$

$$k_c = A_c e^{\frac{-\Delta G^*_c}{RT}} = k_c^0 \exp \left[\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right]$$

On établit ensuite la relation générale liant le courant global aux caractéristiques du système :

- I_0 courant d'échange, dépendant des concentrations en solution
- $[C]_{in}$ les concentrations à l'interface
- $[C]_{\infty}$ les concentrations au sein de la solution

$$I = I_0 \left[\frac{[Red]_{\infty}}{[Red]_{in}} \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \frac{[Ox]_{in}}{[Ox]_{\infty}} \exp \left[\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] \right]$$

Si les concentrations à l'interface sont très peu différentes des concentrations dans le sein de la solution (transfert de masse dans la solution très rapide) et si on peut considérer que les concentrations restent constantes (quantité de matière consommée négligeable) on obtient l'équation dite de Butler-Volmer (BV).

$$I = I_0 \left[\exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right]$$

Si l'état de transition est exactement entre Ox et Red $\alpha = 0,5$, si l'état de transition est proche de la forme réduite $\alpha < 0,5$, si l'état de transition est proche de la forme oxydée $\alpha > 0,5$.

Remarque : Parfois on utilise β le coefficient de transfert cathodique sachant que

$$\alpha + \beta = 1$$

4-3- Constante de vitesse standard

On se place dans le cas particulier où les espèces en solution sont à l'état standard (les solutions sont idéales c-à-d les coefficients d'activité sont égaux à l'unité).

$$C_{\infty}(\text{Ox}) = C_{\infty}(\text{Red}) = 1$$

et où le potentiel d'équilibre est égal au potentiel standard ($E_{eq} = E^{\circ}$).

Si on peut considérer également que les concentrations à l'interface diffèrent très peu des concentrations au sein de la solution, on écrira :

$$C_{\infty}(\text{Ox}) = C_{in}(\text{Ox}) = 1 \text{ et } C_{\infty}(\text{Red}) = C_{in}(\text{Red}) = 1$$

Or

$$v_{ox} = v_a = k_a [\text{Red}]_{in} \quad \text{et} \quad v_{red} = v_c = k_c [\text{Ox}]_{in}$$

et, à l'équilibre $v_a = v_c$

Il en résulte donc que $k_a = k_c = k^0$ **constante de vitesse standard**.

Nous avons vu que la constante de vitesse s'exprime, dans le cas général :

$$k_a = k_a^0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right]$$

$$k_c = k_c^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right]$$

Dans la condition standard $E = E^{\circ}$, on peut donc établir les relations suivantes :

$$k^0 = k_a^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F E^\circ}{RT}\right]$$

$$k^0 = k_c^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n F E^\circ}{RT}\right]$$

Soit

$$k_a^0 = k^0 \exp\left[\frac{-\alpha n F E^\circ}{RT}\right]$$

$$k_c^0 = k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F E^\circ}{RT}\right]$$

4-4-Expression de courant d'échange

A l'équilibre, pour une tension $E = E_{eq}$, on a $I = 0 \Rightarrow I_a = |I_c|$, cette valeur commune est appelée densité de courant d'échange est notée I_0 .

$$I_0 = I_a = |I_c|$$

$$I_0 = n F k_a [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha n F E_{eq}}{RT}\right) = n F k_c [\text{Ox}] \exp\left(\frac{-\beta n F E_{eq}}{RT}\right)$$

et le courant total sera

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F [E - E_{eq}]}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F [E - E_{eq}]}{RT}\right) \right]$$

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right]$$

5-Approximation de Tafel

5-1-Les droites de Tafel

Les droites de Tafel permettent de remonter à la valeur de I_0 et α . En effet, le courant est largement dominé par une des deux exponentielles lorsque le potentiel est suffisamment éloigné du potentiel de Nernst.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{Si } \frac{\alpha n F \eta}{RT} \gg 1$$

$$I = -I_0 \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \quad \text{Si } \frac{-\beta n F \eta}{RT} \ll 1$$

Le tracé de : $I = f(\eta)$ ou $\log I = f(\eta)$ donne des courbes de l'allure suivante

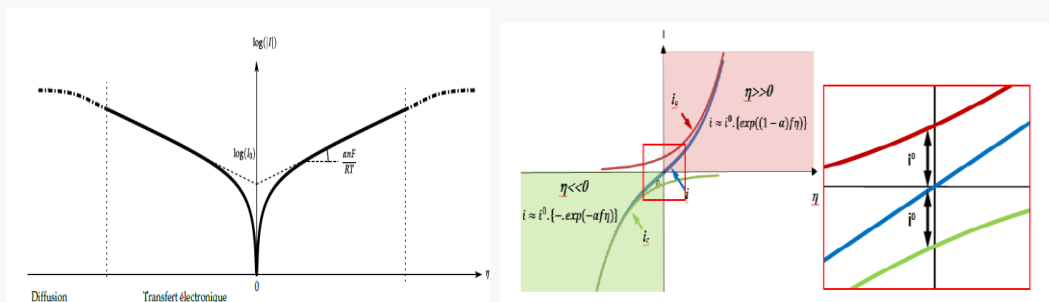


Figure 8 : Évolution des densités de courant en fonction de la surtension

Sur les deux branches permet alors de remonter à la valeur de I_0 qui correspond à l'intersection des asymptotes en ($\eta = 0$) ainsi qu'à α qui est lié à la pente des asymptotes (Figure 8). Ces asymptotes étant les droites de Tafel. Il faut utiliser les points de la courbe où le courant est contrôlé par le transfert électronique pour que l'expression obtenue ci-dessus soit valable. En particulier, il ne faut pas utiliser les points sur un palier de diffusion.

Pour des valeurs de surtension élevées, positives ou négatives, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation de Butler Volmer devient rapidement négligeable. Ceci est illustré dans les deux cas suivants :

* Premier cas

-Dans le cas d'une surtension η_a anodique, $\eta > 0$ assez grand afin que $-I_c \ll I_a$:

$$\text{on aura : } I = I_a = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{Soit} \quad \ln I = \ln I_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

$\ln I$ est une fonction linéaire croissante

$$\text{On trouve ainsi la loi de Tafel : } \eta = a + b \log(i) \quad \text{avec : } a = - (2,3 RT/\alpha n F) \log I_0 \text{ et } b = 2,3 RT/\alpha n F$$

b : constante (ou pente) anodique de Tafel

-Dans le cas η_c cathodique, $\eta < 0$ assez grand en valeur absolue afin que $-I_c \gg I_a$:

$$I = I_c = -I_0 \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad \text{Soit} \quad \ln(-I) = \ln I_0 - \frac{\beta n F}{RT} \eta$$

$\ln(-I)$ est une fonction linéaire décroissante de η

On trouve ainsi la loi de Tafel : $\eta = a' + b' \log(-I)$ avec : $a' = (2,3 RT/\beta n F) \log I_0$ et

$$b' = -2,3 RT/\beta n F$$

Dans ces deux relations on peut définir les *coefficients de Tafel* anodique et cathodique par

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{\beta n F}$$

On a dans ce cas

$$\eta_a = -\beta_a \ln I_0 + \beta_a \ln I_a$$

$$\eta_c = \beta_c \ln I_0 - \beta_c \ln I_c$$

Les représentations graphiques de ces deux relations sont dites : *droites de Tafel*.

qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer.

La représentation $\log |J|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques J_0 , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel et qui correspond à :

$$|J_a| = |J_c| = |J_0|$$

et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E=E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la Figure 9. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les *domaines de Tafel* anodique et cathodique.

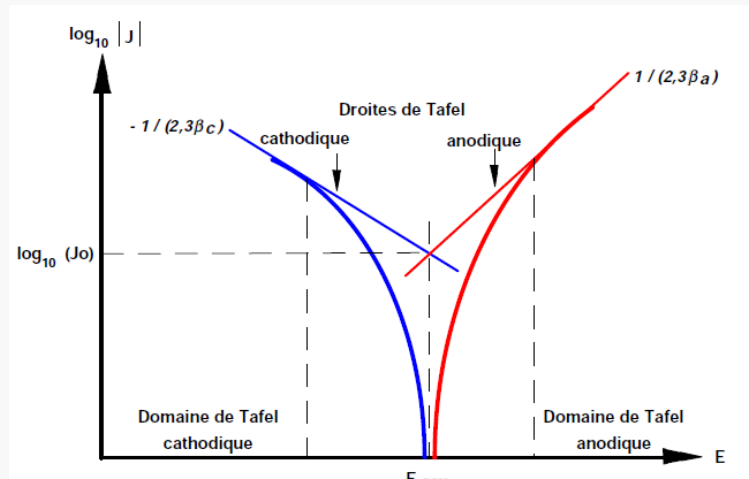


Figure 9 : Représentation schématique du Courbe $\log |J| = f(E)$ et droites de Tafel

5-2- Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation de Butler Volmer par leurs développements limités au premier ordre.

$$e^x = 1 + x \quad \text{et} \quad e^{-x} = 1 - x \quad \text{et}$$

Ce qui donne les relations suivantes

$$I = I_0 \left[\left(1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \right]$$

Soit

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm on définit une résistance de polarisation **Rp**.

$$R_p = \frac{1}{I_0} \frac{RT}{ZF}$$

Z : nombre d'électrons échangés

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion.

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l' Ω/cm^2 . La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

6-Applications de la cinétique électrochimique aux réactions redox

6-1-Courbe intensité potentiel pour l'eau

Pour l'eau il y a deux demi-couples : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, la courbe totale sera donc l'addition des deux courbes courant-tension pour chaque demi-couple. Pour une électrode de platine platiné, la surtension associée à la réduction du proton est de l'ordre de 70mV et celle associée à l'oxydation de l'eau de l'ordre de 770 mV. Pour une solution de pH égal à 1, le potentiel pour lequel il y a réduction est donc :

$$E_{\text{red}} = -0,06 - 0,07 = -0,13 \text{ V}$$

et l'oxydation a lieu pour un potentiel égal à :

$$E_{\text{ox}} = 1,23 - 0,06 + 0,07 = 1,94 \text{ V}$$

L'allure attendue est donc celle donnée dans la figure suivante

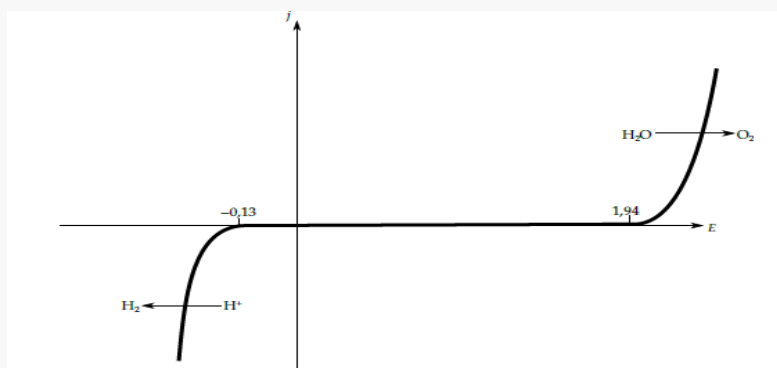


Figure 10 : L'allure de la courbe intensité potentiel pour l'eau

Comme il n'y a pas de limitation par la diffusion, en dessous de E_{red} et au-dessus de E_{ox} , il n'est plus possible d'observer la cinétique des couples autres que l'eau. En fait, l'allure est plus complexe que cela, en effet, sans précaution particulière, il y a du dioxygène dissous, et donc il est possible d'observer la vague de réduction du dioxygène dissous dans l'eau (Figure 11).

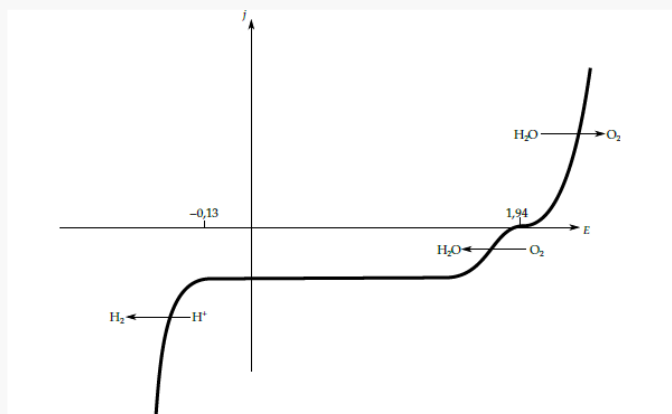


Figure 11 : Allure de la courbe intensité potentiel pour l'eau en présence de dioxygène dissous

Pour éviter d'observer la réduction du dioxygène, il est possible de faire buller du diazote pendant une dizaine de minutes, la concentration en dioxygène est alors très faible et la vague de réduction n'est plus observée. Il faut également conserver le balayage lors de la mesure afin d'empêcher la re-dissolution du dioxygène.

CHAPITRE V

Méthodes et techniques

Électrochimiques

1-Notions et définitions

a-introduction

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée.

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus électrochimique. Nous avons principalement étudié deux méthodes électrochimiques : voltampérométrie et chronopotentiométrie .

Ces méthodes électrochimiques permettent d'obtenir des informations thermodynamiques et cinétiques sur les réactions d'insertion ou d'absorption mises en jeu lors du fonctionnement électrochimique. De nombreux paramètres sont accessibles tels que potentiel de travail, potentiel d'équilibre, variation d'entropie, capacité spécifique, réversibilité électrochimique, cinétique de diffusion (Li, Na, H), conductivité ionique, durée de vie en cyclage, impact de la densité de courant.

b-Types et classements des méthodes électrochimiques

On peut distinguer deux familles de méthodes électrochimiques suivant que les phénomènes observés dépendent ou non du temps.

b-1-Méthodes à potentiel imposé

Il s'agit de méthodes où le potentiel de l'électrode est contrôlé par un **potentiostat**. On distingue deux catégories :

- la **chronoamperométrie** où l'on impose un potentiel et où l'on suit le courant en fonction du temps.
- les différents types de **voltammétries** où l'on suit le courant en fonction du potentiel de l'électrode. Dans le cas de l'utilisation d'une électrode de mercure on emploie le qualificatif de **polarographie** à la place de voltamétrie.

b-2-Méthodes à courant imposé

Dans la catégorie des méthodes à courant impose, l'intensité du courant est impose au moyen d'un amperostat ou galvanostat et le potentiel de l'électrode est mesure en fonction du temps. On qualifie, donc, ces méthodes par le terme de chronopotentiometrie. Leur traitement mathématique est plus simple que celui des méthodes à potentiel impose parce que le flux de matière à la surface de l'électrode est constant.

Les courbes du potentiel en fonction du temps sont, en général, moins bien définies que les chronoamperogrammes ou les voltammogrammes. D'autre part, la compensation du courant capacitif est difficile car il varie en fonction du potentiel.

c- Le dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique généralement utilisé peut être schématisé comme le montre la Figure 1. Ce type de montage peut être utilisé dans les expériences à potentiel contrôlé ou à courant Contrôlé.

Dans le premier cas, on utilise la fonction potentiostat du potentiostat/galvanostat. Elle va Permettre d'ajuster la différence de potentiel U imposée entre entre la contre électrode et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_T - E_{R\epsilon}$), afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur. Ce montage permet de s'affranchir des réactions parasites qui pourraient avoir lieu à la contre-électrode et qui causeraient une dérive de la différence de potentiel imposée. On enregistre l'évolution en fonction du temps du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Dans le deuxième cas, on utilise la fonction galvanostat de l'appareil. On impose l'intensité du courant i qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_T - E_{R\epsilon}$). Bien que l'asservissement en courant ne nécessite pas l'utilisation d'une électrode de référence, il est préférable de lire le potentiel par rapport à celle-ci afin de pouvoir comparer des expériences différentes. En effet, l'électrode de référence nous donne un repère en potentiel.

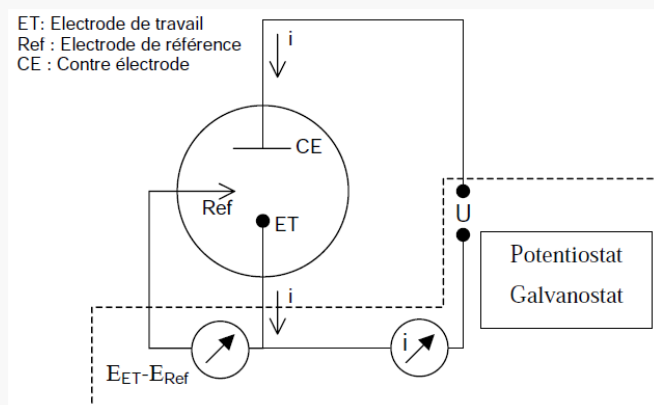


Figure 1: Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique

d-courbes de polarisation potentiocinétiques

La vitesse d'une réaction d'électrode, c'est-à-dire la densité de courant qui traverse l'interface électrode-solution, peut être limitée soit par le transfert d'électrons, soit par le transport de matière. C'est en réalité l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale. Cette limitation de la vitesse à la nature de transfert de charge ou de transfert de matière comporte en général plusieurs étapes et donne plusieurs formes de courbes potentiocinétiques illustrées à la Figure 2.

- **Limitation par le transfert de charges (surtension d'activation)**

Si le transfert de charges est l'étape la plus lente on peut montrer que la densité de courant augmente exponentiellement avec la surtension η .

Dans le cas de la réduction prise comme exemple, la densité de courant augmentera d'autant plus que le potentiel E_i sera négatif par rapport à E_{eq} . Le tracé correspondant ainsi que la loi de Tafel ($\eta = a + b \log |i|$) qui en découle sont représentés aux Figures 2(a et b). Ce cas se rencontre pour des réactions à cinétique lente (constante de vitesse faible), et pour des réactions où la vitesse de transport de matière est très élevée.

- **Limitation par le transport de matière (surtension de diffusion)**

Lorsque l'on utilise des solutions diluées et en l'absence d'agitation importante de la solution, le transport de matière peut limiter la vitesse globale de la réaction d'électrode.

La vitesse de disparition de l'espèce électroactive qui normalement augmente avec la surtension η , devient alors pour une certaine valeur de la tension E_i , égale à la vitesse de diffusion donnée par une loi de Fick.

A ce moment, l'augmentation de surtension η n'entraîne plus d'augmentation de la vitesse d'échange d'électrons et on atteint le régime de diffusion limite caractérisé par un courant I_{lim} (Figure 2/C). Ce phénomène étant lié au gradient de diffusion, la vitesse de diffusion limite (et donc I_{lim}) est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive et au nombre d'électrons échangés. Cette propriété est exploitée dans de nombreuses applications.

- **Limitation simultanée par le transport de matière et par le transfert d'électrons**

Même si le transport de matière est important, si on s'écarte trop de E_{eq} , c.à.d pour des surtensions η grandes, on risque d'être limité à la fois par le transfert d'électrons et par le transport de matière (Figure 2/d). La limite dépend essentiellement des concentrations en espèces électroactives, du régime hydrodynamique et d'autres paramètres tels que la pression et la température.

La forme de la courbe de polarisation potentiocinétique relevée expérimentalement permet le plus souvent de donner une indication sur l'étape limitante.

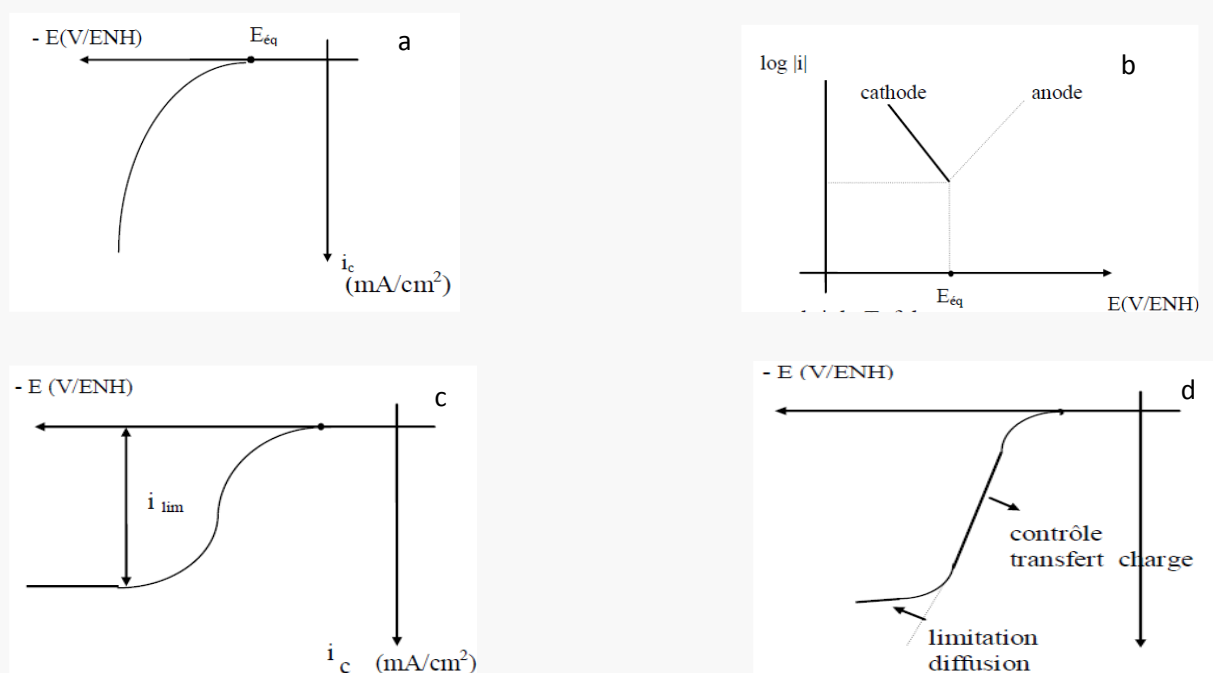


Figure 2 : Formes caractéristiques des courbes de polarisation potentiocinétiques

(a,b) Contrôle par le transfert de charges ; (c) Contrôle par le transport de matière

(d) Contrôle mixte

2-Voltampérométrie

2-1-Principe de voltampérométrie

Dans les méthodes voltampérométriques, on suit le courant qui résulte d'une réaction électrochimique qui a lieu à l'interface d'une électrode et d'une solution en fonction du potentiel appliqué sur cette électrode.

La polarographie a été la première méthode voltampérométrique mise en œuvre (1922). Depuis, l'étude de nouveaux modes de polarisation et les progrès de l'électronique ont permis la réalisation d'autres méthodes plus performantes.

Les techniques voltampérométriques s'appliquent à :

- L'analyse. La limite de concentration pouvant être détectée dépend essentiellement du rapport courant faradique sur courant capacitif. Certaines méthodes permettent d'atteindre des concentrations de l'ordre de 10^{-8} M (soit environ 1 ppb = 1 part par 10^9 parts en masse). Cette limite devient encore plus faible, 10^{-11} M (soit 1 ppt = 1 part par 10^{12} parts) pour des cations métalliques dont la réduction sur une électrode de mercure de faible volume conduit à la formation d'amalgame. Après une étape de préconcentration électrolytique de l'amalgame à un potentiel cathodique, on suit le courant de redissolution du métal en effectuant un balayage de potentiel anodique.
- L'étude des réactions électrochimiques.
- L'étude des réactions chimiques couplées aux réactions électrochimiques à l'électrode.
- L'étude des phénomènes de surface (adsorption, électrocristallisation) qui sont liés aux réactions électrochimiques.

Toutes les méthodes voltampérométriques sont réalisées en présence d'un large excès d'électrolyte support qui supprime la migration des espèces électroactives et maintient constants leurs coefficients de diffusion.

Les électrodes habituellement utilisées sont :

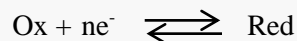
- L'électrode liquide à goutte de mercure, statique ou tombante.
- Les électrodes solides d'or, de platine et de carbone.

L'usage veut que l'on emploie le terme polarographie lorsque les mesures sont effectuées à l'aide d'une électrode à goutte de mercure et voltammetrie (abréviation de voltampérométrie) dans le cas de toute autre électrode.

2-2-Application de voltampérométrie

Dans le cas de réactions réversibles, un régime transitoire est utilisé, afin d'établir les expressions du courant en fonction du potentiel.

La réaction qui se déroule à la surface d'une électrode et dans une solution électrolytique très saturée se trouve à l'équilibre selon la réaction.



La variation de la concentration C en fonction de la distance x à partir de la surface d'une électrode plane, est montrée sur la Figure 3.

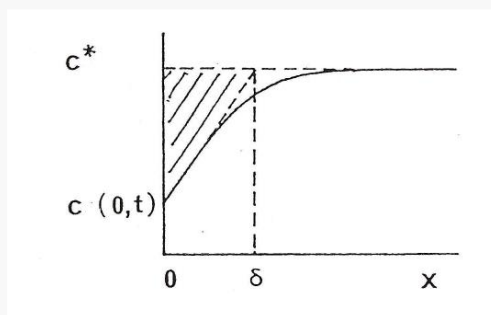


Figure 3 : la courbe de $C_{\text{Ox}} = f(x)$

La tangente à cette courbe à $x = 0$, interpole la valeur C^* à la distance δ qui représente l'épaisseur de la couche de diffusion de l'espèce Ox.

$$\Delta C = C^* - C_0$$

Le flux de l'espèce oxydante J , à la surface de l'électrode plane est donnée par :

$$J = \frac{-dN}{S dt} = -D \frac{\Delta C}{\delta}$$

où dN est le nombre de moles qui diffusent à travers la surface S dans un intervalle infinitésimal de temps dt .

L'espèce Red formée à l'électrode diffuse également. Une accumulation de matière à la surface de l'électrode n'ayant pas lieu, les flux de Ox et de Red sont opposés lorsque les deux espèces sont solubles en solution, tandis qu'ils sont égaux lorsque l'espèce Red forme un amalgame.

En utilisant la convention qu'un courant de réduction est négatif, le courant I traversant l'électrode est :

$$I = nFSJ$$

où n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique et F la constante de Faraday. Pour établir l'expression du courant il est nécessaire de calculer l'épaisseur de la couche de diffusion et la concentration surfacique d'Ox en fonction du temps.

La diminution du nombre de moles de l'espèce Ox, contenues dans le volume $S\delta$ au temps t est égale au nombre de moles transformées à la surface de l'électrode. On a :

$$N = S \int_0^\delta \left(\Delta C - \frac{\Delta C}{\delta} x \right) dx = \frac{1}{2} S \Delta C \delta$$

Par conséquent, N est proportionnel à l'aire du triangle hachuré sur la Figure 3. Par différentiation de l'expression précédente on obtient

$$dN = \frac{1}{2} S \Delta C d\delta$$

On remplaçant cette différentiation de nombre de moles dans le flux on obtient

$$D \int_0^t dt = \frac{1}{2} \int_0^\delta \delta d\delta$$

D'où

$$\delta = \sqrt{4Dt}$$

Pour une réaction réversible, les concentrations d'Ox et Red à la surface de l'électrode obéissent à la loi de Nernst

$$x = 0, t > 0, \frac{C}{C_{\text{Red}}} = \lambda$$

λ : la conductivité ionique

Sachant que

$$\lambda = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ)\right]$$

où E° est le potentiel standard du système redox, les autres symboles ayant leur signification habituelle.

2-3-Exemple de voltampérométrie-polarographie classique-

En polarographie classique, on utilise une électrode à goutte de mercure tombante. Le potentiel varie d'une goutte à l'autre et décrit le domaine d'électroactivité de l'espèce étudiée pendant la durée de vie de la goutte de mercure le potentiel reste constant, La courbe représentant la variation du courant en fonction des potentiels appliqués entre les électrodes représente « le polarogramme ».Le polarogramme permet de déterminer les grandeurs caractéristiques de la méthode qui sont :

-L'intensité limite I_L

-Le potentiel de demi- vague $E_{1/2}$

L'allure générale d'un polarogramme se trouve sur la Figure 4

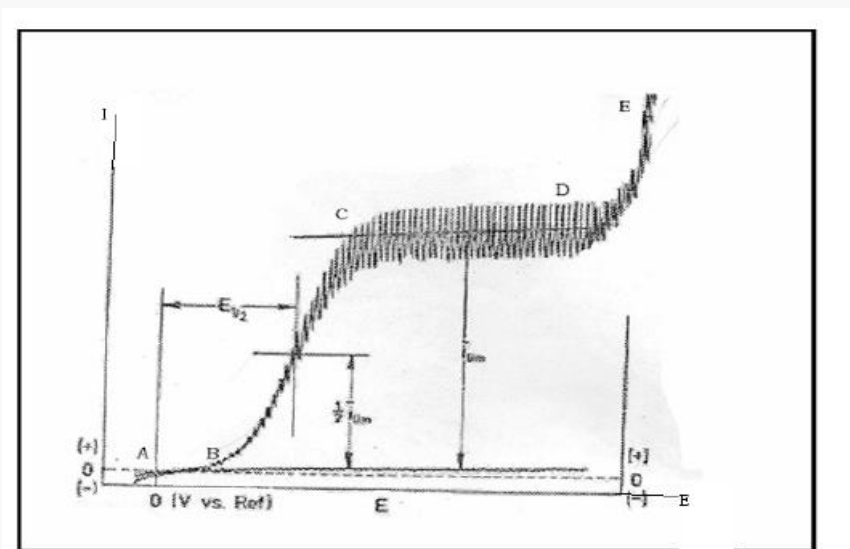


Figure 4 : Allure générale d'un polarogramme

***La portion A-B :** on n'enregistre pas de valeur concernant le courant car le potentiel n'est pas assez négatif (l'intensité du courant est faible $< 1\mu A$).

***La portion B-C :** l'intensité du courant croît et elle est limitée par la vitesse du transfert de charge.

***La portion C-D :** dans cette partie la vitesse de réduction est limitée par la diffusion du substrat d'où on observe un courant i_d qui est proportionnel à la concentration de la substance électroactive ainsi qu'au nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'électrode.

***La portion D-E :** l'intensité du courant croît très fortement sans atteindre de limite, cette partie représente la décharge.

Compte tenu des expressions précédentes le courant en fonction du temps (Figure 4) est donné par :

$$I = -nFSD \frac{\Delta C}{\sqrt{((3/7)\pi Dt)}}$$

Si on tient compte de m le débit massique du capillaire (débit de mercure en mg.s^{-1}) et d , la masse volumique du mercure le courant est donné par :

$$I = -nKD^{1/2}m^{2/3}\Delta Ct^{1/6}$$

Le potentiel de la vague polarographique sera dans l'équation suivante

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{L(\text{Red})} - I}{I - I_{L(\text{Ox})}}$$

$E_{1/2}$ est le potentiel de demi vague polarographique, qui correspond à : $I = (I_c + I_a)/2$

Donc

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D}$$

Le plus souvent, une seule espèce Ox ou Red est initialement présente en solution, auquel cas, un des termes $I_{L(\text{Red})}$ ou $I_{L(\text{Ox})}$ est nul dans l'expression de potentiel total de la vague polarographique .

3-Chronopotentiométrie

3-1-Principe de Chronopotentiométrie(Potentiostatique)

La chronopotentiométrie concerne l'étude des variations chronométriques de la tension d'une micro-électrode indicatrice opérant à intensité constante .On l'appelle encore Voltammétrie

galvanostatique. Cette technique est élaborée par Sand dès 1901, et ceci, bien avant l'introduction de la plupart des autres techniques d'électroanalyse.

Il s'agit d'effectuer un saut de potentiel et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le terme potentiostatique vient du fait que le potentiel est maintenu constant pendant le temps d'observation. Le potentiel de l'électrode est initialement fixé à une valeur E_1 où le courant faradique est pratiquement nul. Au bout d'un temps t_1 le potentiel est brusquement porté à une valeur E_2 où la réaction électrochimique a lieu. On enregistre la courbe du courant i en fonction de la durée. Figure 5 : $\Delta t = t - t_1$

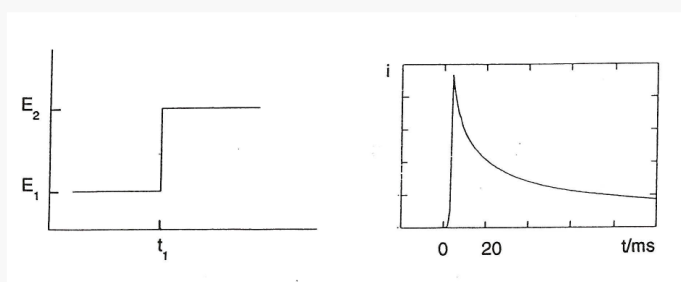


Figure 5 : Représentation d'une courbe Chronopotentiométrique

Le résultat serait le même si aucun potentiel n'était appliqué avant t_1 et que le système se trouve à l'équilibre.

Cette variante est appelée : **-méthode de l'enclenchement potentiostatique-**

3-2-Expression de courant de diffusion

Le courant observé est pratiquement contrôlé par la diffusion si

$$k^0 S_2 \sqrt{\Delta t} > 4 \quad \text{et} \quad S_2 = \lambda^{\frac{\alpha-1}{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D}} + \lambda_2 / \sqrt{D_R} \right)$$

où λ_2 est la valeur de λ au potentiel E_2 donnée par la relation

$$\lambda = \exp(nF(E - E^\circ)/RT)$$

λ est la conductivité ionique

D_R est le coefficient de diffusion de l'espèce Red formée à l'électrode. Par conséquent, la réversibilité d'une réaction dépend à la fois du potentiel E_2 et du temps d'observation. Pour $\alpha = 0,5$ et $D = D_R$, S_2 passe par un minimum au potentiel standard E° du système qui est égale à $2\sqrt{D}$. Ainsi à $E_2 = E^\circ$ la condition de réversibilité devient

$$k^0 \sqrt{\Delta t / D} > 2$$

En adoptant la convention qu'un courant de réduction est négatif, le courant diffusionnel, I_D , est donnée par l'expression

$$I_D = -nFS\sqrt{D} \frac{C^*}{1 + \lambda_2 \sqrt{D/D_R}} \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta t}}$$

S est la surface de l'électrode et

C^* la concentration initiale de l'espèce Ox

Le courant dû à la réaction électrochimique (Faradique) est affecté par le courant de charge de la double couche électrode-solution. Le courant capacitif augmente avec l'amplitude du saut de potentiel et décroît rapidement avec le temps. Son influence ne peut être négligeable que pour :

$$\Delta t > 5 \text{ ms}$$

La méthode du saut potentiostatique ne présente pas d'intérêt analytique mais elle sert aux études de cinétique des réactions électrochimiques. En particulier, elle permet de mettre en évidence des réactions chimiques homogènes couplées à la réaction électrochimique ou des phénomènes de surface comme l'adsorption.

3-3-Application de chronopotentiométrie (Relation de SAND)

On maintient la densité de courant constante, c'est-à-dire que cela revient à maintenir le variant $(\text{grad } C)_{x=0}$ constant, en intégrant l'équation de Fick, on obtient à l'interface, pour $x=0$:

$$I = \text{Cste} = - \frac{nF}{v_\gamma} D_\gamma (\text{Grad } C_\gamma)_{x=0}$$

v_γ : vitesse ou flux en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

D_γ : coefficient de diffusion de l'espèce en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

Lorsque l'on impose un courant $I(t)^*$ connu aux bornes de la cellule électrochimique, le flux de matière à l'électrode est donné par :

$$\frac{I(t)}{nFA} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Afin de connaître les profils de concentration dans la solution, il faut résoudre les deux équations précédentes. Cette résolution se fait par l'utilisation de la transformation de Laplace. L'expression pour $x = 0$ des concentrations à l'électrode s'écrit alors :

$$C_{Ox}(0,t) = C_{Ox}^* - \frac{2It^{1/2}}{nFAD_{Ox}^{1/2}\pi^{1/2}}$$

$$C_{Red}(0,t) = C_{Red}^* - \frac{2It^{1/2}}{nFAD_{Red}^{1/2}\pi^{1/2}}$$

La Figure 6 représente la forme des profils de concentration de l'espèce Ox en fonction de la distance x à l'électrode. On constate d'après l'équation précédente pour la variation de concentration C_{Ox}^* , et aux vues de ces courbes, qu'il existe un temps pour lequel la concentration à l'interface s'annule.

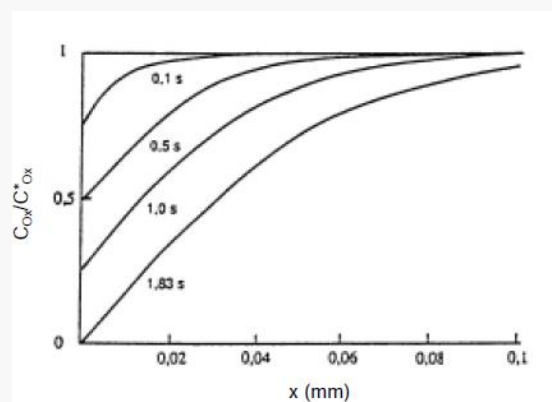


Figure 6 : Profil de concentration en fonction de la distance x à l'électrode

L'évolution de la concentration en fonction de la distance x à l'électrode prend un temps. Pour une substance Ox réduite à l'électrode, ce temps τ est appelé temps de **SAND** et a pour expression :

$$\tau = \frac{(nFA)^2 D_{Ox} C_{Ox}^{*2}}{4I^4}$$

Cette équation nous permet d'écrire que :

$$C_{Ox}(0,t) = C_{Ox}^* \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$C_{Red}(0,t) = C_{Ox}^* \left(1 - \sqrt{\frac{D_{Ox} t}{D_{Red} \tau}} \right)$$

On peut alors déterminer, à partir de ces expressions, la forme de la réponse en potentiel du système étudié en fonction des paramètres cinétiques. Toutefois, on remarque qu'à partir du temps τ , le flux de l'espèce Ox vers la surface de l'électrode ne sera plus suffisant pour consommer le courant $I(t)$ imposé. Il se produira alors une variation brutale du potentiel qui correspondra à la production d'une autre réaction électrochimique permettant la consommation du courant $I(t)$.

L'expression de calcul des variations du potentiel en fonction du temps est montrée selon les deux systèmes suivants.

- ***Le système est rapide***

Un système rapide sera défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

Dans ce cas, la loi de Nernst s'applique, il suffit de remplacer dans celle-ci les concentrations interfaciales par leurs expressions, On obtient :

$$E(t) = E'^{\circ} - \frac{RT}{2nF} \ln \left[\frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right] - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right]$$

- ***Le système est lent***

A l'inverse de la situation précédente, un système sera considéré comme lent lorsque le transfert de charge est lent par rapport au transport des espèces. Ici, la loi de Nernst ne peut être utilisée. On utilise la relation courant/potentiel modifiée du fait que la concentration de l'espèce Red n'intervient pas (réaction de réduction seule).

On a alors :

$$I = nFk^0 A [-C_{Ox}(0,t) \exp\left\{-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E'^{\circ})\right\}]$$

De même que précédemment, on remplace $C_{Ox}(0,t)$ par son expression. On obtient :

$$E(t) = E'^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{2k^0}{(\pi D_{\text{Ox}})^{1/2}} \right] + \frac{RT}{\alpha nF} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

La Figure 7, représente la forme théorique des chronopotentiogrammes dans les deux cas présentés ci-dessus. La forme de ces deux courbes est relativement similaire. Cependant, on voit que pour le système lent on assiste à un décalage de la courbe vers les potentiels plus négatifs. Enfin, la divergence du potentiel lorsque $t = \tau$ correspond au fait que nous n'avons pas introduit dans nos calculs un autre couple redox permettant de consommer les charges injectées par l'imposition du courant I .

Cette technique électrochimique semble relativement simple à interpréter dans le cas de la diffusion semi-infinie. Toutefois, elle présente un certain nombre de contraintes expérimentales. Ainsi, la variation continue du potentiel durant l'expérience entraîne une variation du courant de charge de la double couche. De ce fait, le courant i total imposé ne reste pas constant au cours du temps. Par ailleurs, la chute ohmique liée à la résistance de la solution peut également fausser la lecture du potentiel.

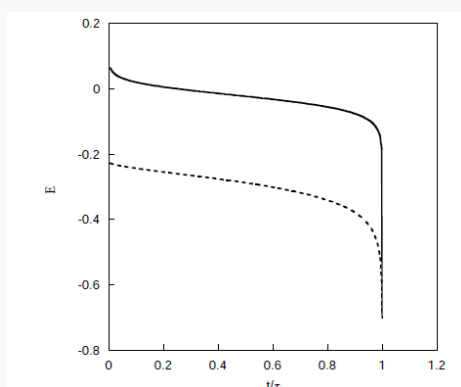


Figure 7: Chronopotentiométrie théorique relatifs à : (—) un système rapide, $k^{\circ} = 1 \text{ cm.s}^{-1}$
(...) un système lent, $k^{\circ} = 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$

3-4- Détermination expérimentale des temps de transitions

Lorsque la courbe expérimentale $E=f(t)$ démarre de la valeur du potentiel d'équilibre de la réaction (si Red^* non nul par exemple) ou avec une asymptote verticale et qu'elle possède au moment de la transition également une asymptote verticale, la détermination graphique du temps de transition s'avère aisée. C'est également le cas lorsqu'existent des asymptotes parallèles : le temps de transition est le temps qui sépare ces deux asymptotes au même potentiel.

Mais bien souvent, les courbes n'obéissent pas aux critères précédents et diverses méthodes graphiques ont été envisagées pour déterminer les temps de transition à partir des courbes expérimentales. Ces méthodes graphiques ne sont pas universelles et il convient de les manier avec précautions sous peine d'obtenir des écarts importants sur la valeur des temps de transition.

Si nous prenons le cas où la charge de la capacité de double couche n'est pas négligeable, la Figure 8 montre quelques-unes de ces méthodes : le temps de transition est en général donné par l'écart entre les deux asymptotes initiales et finales. Reste à savoir où prendre la valeur de τ .

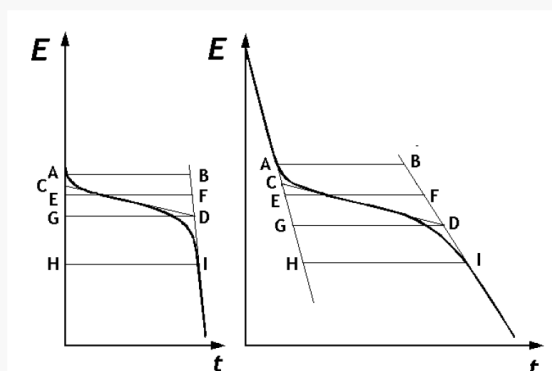


Figure 8 : Corrections graphiques de la charge de double couche

Pour Delahay et Mamantov c'est le segment **HI** pris au moment où la courbe rejoint l'asymptote finale. Reinmuth prend le segment **GD**, **D** étant l'intersection de la tangente à la courbe dans sa pente la plus faible et de l'asymptote finale (**D**).

Plus tard, Delahay et Mattax, considérant les valeurs obtenues par les segments **GD** et **HI** trop élevées, ont proposé de prendre le segment **EF** tel que la courbe le coupe au quart de sa longueur qui correspond à $E\tau/4$. Se fondant sur les chronopotentiogrammes théoriques calculés par De Vries, Deroo, Guitton et Besson ont montré de façon empirique, que dans ce cas précis, le temps de transition avait la valeur de la durée du segment **AB**. Il n'est pas anormal de prendre l'horizontale au point A puisque c'est à ce moment-là que le courant cesse d'être purement capacitif pour être également utilisé par la réaction d'électrode.

Ils ont également montré que cette méthode graphique, simple, donnait une valeur de τ identique à celle, obtenue par Laity et Mc-Intyre qui utilisent diverses approximations de la courbe $E=f(t)$.

Considérant le fait que le courant capacitif est fonction de la pente de la courbe dE/dt en

tout point, Laity et McIntyre ont proposé en premier lieu d'approximer la partie **AI** en trois segments AC, CD et DI de pente P_0 , P_1 et P_2 et de durée τ_0 , τ_1 et τ_2 . L'élimination du courant capacitif pour chaque segment permet d'accéder au temps de transition de la réaction d'électrode proprement dite.

L'expression du temps de transition est la suivante :

$$\sqrt{\tau} = \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)\sqrt{\tau_1 - \tau_2} - \left(\frac{P_2}{P_0} - \frac{P_1}{P_0}\right)\sqrt{\tau_2}$$

Cette méthode peut être généralisée à une décomposition de AI en n segments. L'expression obtenue est alors la suivante :

$$\sqrt{\tau} = \frac{1}{P_0} \sum_{j=1}^n (p_{j-1} - p_j) \sqrt{\sum_{k=j}^n \tau_k}$$

Et si n tend vers l'infini :

$$\sqrt{\tau} = - \frac{1}{P_0} \int_{t=0}^{t=\tau_{\text{obs}}} \left(\frac{dp}{dt}\right) (\sqrt{\tau_{\text{obs}} - t}) dt$$

où τ_{obs} est le temps à l'abscisse du segment AI. Il semble que trois segments seulement pour modéliser la partie AI suffisent pour obtenir une valeur suffisamment proche de la valeur de τ que l'on obtiendrait sans contribution capacitive pour se limiter à ces trois segments.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Léon Guilet, Précis D'électrochimie et D'électrometallurgie, Librairie J.-B. Baillière et Fils, 1903.
- [2] Allen J. Bard, Electrochimie, principes, méthodes et applications, Masson, 1983.
- [3] De Christine Lefrou, Pierre Fabry et Jean-Claude Poignet, Electrochimie. Concepts fondamentaux illustrés, EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences - 2^e édition - mai 2013
- [4] Jean-Paul Diard, Bernard Le Gorrec, Claude Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, 1997.
- [5] Bernard Le Gorrec, Claude Montella, Jean-Paul Diard, Equilibres chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, Physique-chimie - IUT, licence, Capes, agrégation, 2007.
- [6] François COEURET, Alain STORCK, *Elément de Génie Electrochimique*, Technique Documentation-LAVOISIER, (1993).
- [7] Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, 2005.
- [8] Gerhard Kreysa, *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Hardcover – March 19, 1999.
- [9] Brenet, Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre, Masson, 1980.
- [10] Jean-Claude Poignet, L'électrochimie Fondamentaux avec exercices corrigés, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2009.
- [11] Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault, Électrochimie - 3^e édition Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés, 2014.
- [12] G. Milazo, Electrochimie, Dunod, 1969.
- [13] F. Cœuret, A. Stock, Eléments de génie électrochimique, Lavoisier Tech. & Doc, 1993.
- [14] Trémillon, Bernard, Electrochimie analytique et réactions en solution, réaction et méthodes électrochimiques, Paris : Masson, 1993.
- [15] Girault, Hubert H, Electrochimie physique et analytique, 2e éd. revue et augmentée, 2007
- [16] Brenet, Jean, Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre [texte imprimé], Paris : Masson, 1980.
- [17] Jean Besson, Manipulations d'électrochimie introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique [texte imprimé], Paris : Masson, 1972.
- [18] Déportes, Charles Duclot, Michel Fabry, Pierre, Electrochimie des solides, Paris : Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [19] Browninc D.R, Méthodes électrochimiques d'analyse, Paris : Masson, 1972.
- [20] Aronica, Christophe, Thermodynamique et cinétique électrochimique [texte imprimé] : des modèles aux pratiques expérimentales, Paris : Ellipses, 2010.

Références bibliographiques

Autres références (site web):

- (1): https://fr.wikipedia.org/wiki/Hubert_Girault.
- (2): <https://www.rsc.org/>.
- (3): (1): https://fr.wikipedia.org/wiki/Hubert_Girault.
- (4): <https://laboutique.edpsciences.fr/>.
- (5): <https://www.amazon.com/>.
- (6): <https://books.google.dz/>.