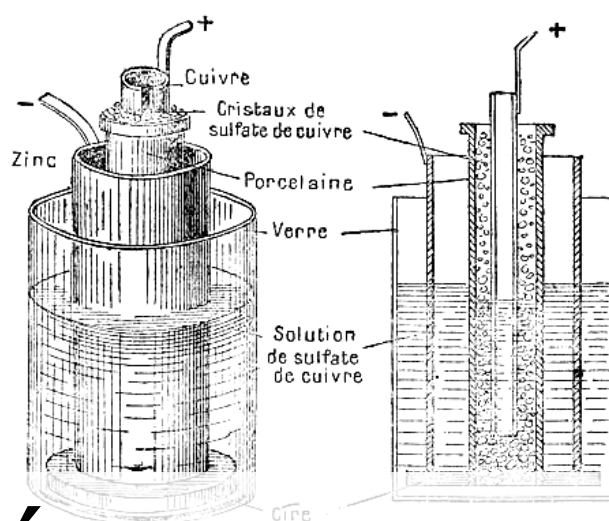




Électrochimie

L'électrochimie à l'agrégation de Chimie

1. Oxydoréduction et électrochimie à l'écrit

	2019	2018	2017	2016	2015
Concepts et outils					
Thermodynamique électrochimique	■ (C)	■ (A)	■ (C)	■ (C)	■ (A & C)
dont Diagrammes E-pH	■ (C)	■ (A)			■ (A)
dont Théorie de Debye-Hückel				■ (C)	
Cinétique électrochimique				■ (C)	■ (A)
dont Courbes intensité-potentiel					■ (A)
dont Voltampérométrie cyclique				■ (C)	

TABLE 1 – Sommaire thématique des sujets de composition de chimie (A) et de problème de chimie (C) entre 2015 et 2019. ■ (A) abordé par au moins une question de l'épreuve A.

Remarque. Les compositions de physique (B) prennent également appui sur la modélisation des systèmes électrochimiques, à l'image de la composition de physique de 2019 intitulée *Autour de l'interface électrochimique* ou encore de la composition de physique de 2005.

2. Oxydoréduction et électrochimie à l'oral

A. Leçons de chimie - Thèmes classés par importance relative (★, ★★ ou ★★★)

- Transfert d'électrons en chimie (★★★);
- Du laboratoire aux procédés (★★);
- Principes thermodynamiques appliqués à la chimie (★);
- Aspects cinétiques de la réactivité en chimie (★);
- Méthodes d'analyse en chimie (★);
- Autour de la classification périodique (★);
- Chimie dans la matière vivante (★).

Si le thème central reste bien évidemment *Transfert d'électrons en chimie*, certains aspects peuvent être traités sous différents thèmes, ce qui justifie la diversité des thèmes en lien avec l'oxydoréduction et l'électrochimie. Ainsi, par exemple, un titre tel que *Thermodynamique électrochimique* pourrait très bien entrer dans le cadre de *Transfert d'électrons en chimie* ou de *Principes thermodynamiques appliqués à la chimie*.

B. Montages de chimie - Thèmes classés par importance relative (★, ★★ ou ★★★)

- Électrochimie (diagramme potentiel-pH, potentiométrie, voltamétrie, conductimétrie, électrolyse, batteries,...) (★★★);
- Analyses quantitatives (calibrations, dosages, titrages, spectres, potentiels d'oxydo-réduction,...) (★★);
- Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques (★★);
- Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...) (★);

Je tiens à remercier Martin VÉROT, qui m'a transmis ses éléments de cours destinés aux étudiants de la préparation à l'agrégation externe de Physique-Chimie - option Physique - et dont ce document est inspiré.

Première partie

Introduction à l'électrochimie

L'électrochimie s'inscrit au cœur des problématiques scientifiques actuelles, des énergies nouvelles avec les batteries ou les cellules solaires à la chimie verte ou aux nanosciences. À l'interface entre la physique et la chimie et avec pour objet d'étude les **transferts électroniques entre une espèce électrochimique et un matériau conducteur**, l'électrochimie s'attache à en décrire la thermodynamique et la cinétique. De fait, l'intrication entre atomistique, thermodynamique et cinétique des processus chimiques et phénomènes de transport prend tout son sens lors de la description des processus électrochimiques.

1. Oxydants, réducteurs et réactions d'oxydoréduction

Le transfert électronique entre deux espèces chimiques ou entre une espèce chimique et un matériau conducteur est orienté, à l'image du transfert de protons, dans le cadre d'une transformation acido-basique, orienté de l'espèce acide vers l'espèce basique.

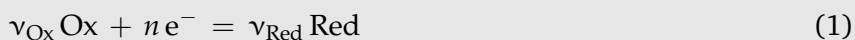
A. Oxydants et réducteurs

Le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est relatif à un échange d'électron(s) entre une espèce acceptrice et une espèce donneuse.

Par définition, un **oxydant** est une espèce acceptrice d'électrons et un **réducteur** est une espèce donneuse d'électrons.

En conséquence, l'**oxydation**, associée à la formation d'un oxydant à partir d'un réducteur, correspond à une perte d'électron(s) subie par le réducteur. À l'inverse, la **réduction** correspond à un gain d'électron(s) subi par un oxydant, formant de fait un réducteur.

Cet échange électronique entre un oxydant, noté Ox, et un réducteur, noté Red, peut s'écrire selon une **demi-équation d'oxydoréduction** :



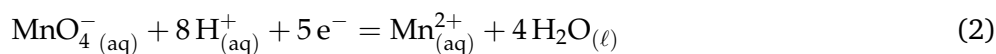
où ν_i correspond au coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i et n au nombre total d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur.

Le transfert électronique peut être mis en parallèle avec le transfert de protons dans le modèle de l'acido-basité de Brønsted. Par analogie aux couples acide/base, on définit donc des couples oxydant/réducteur, que l'on représente génériquement sous la forme Ox/Red : l'oxydant est noté à gauche tandis que le réducteur à droite.

Exemples. $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$; $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}/\text{Ag}_{(\text{s})}$; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$; $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2(\text{g})}$; $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction.

Considérons le couple $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ dont l'oxydant et le réducteur correspondent respectivement à l'ion permanganate $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$ et à l'ion manganèse $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit en milieu acide :



La principes de conservation de la charge ainsi que de conservation des éléments doivent être vérifiés. Ainsi, pour équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction, il faut :

1. équilibrer l'élément principal, en l'occurrence l'élément manganèse Mn ;
2. équilibrer les autres éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène ;
3. équilibrer l'élément oxygène, par ajout de molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$;

4. équilibrer l'élément hydrogène, par ajout d'ions hydronium $H_{(aq)}^+$;
5. équilibrer la charge avec des électrons, en gardant en mémoire le fait que les électrons doivent toujours être du côté de l'oxydant du couple, dans la mesure où l'oxydant est l'accepteur d'électrons.

Illustration sur le couple $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} / Cr^{3+}_{(aq)}$.

Demi-équation d'oxydoréduction en milieu basique

Si la demi-équation d'oxydoréduction doit refléter la nature basique du milieu, il est préférable de commencer par écrire l'équation en milieu acide par ajout d'ions hydronium $H_{(aq)}^+$ et d'ajouter ensuite autant d'ions hydroxyde $HO_{(aq)}^-$ pour qu'il n'y ait plus d'ions hydronium $H_{(aq)}^+$ dans le bilan.

Entre deux espèces d'un élément principal identique, le degré d'oxydation est un outil permettant de décrire l'état d'oxydation des espèces et donc de conclure qualitativement sur leurs propriétés oxydantes et/ou réductrices.

B. Degré d'oxydation

Le **degré d'oxydation (d.o.)** – ou **nombre d'oxydation (n.o.)** – est un outil qui permet de décrire l'**état d'oxydation d'un élément**, qu'il soit soit ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique. De fait, il permet d'expliciter la nature oxydante ou réductrice d'une transformation mettant en jeu un transfert électronique.

Le **degré d'oxydation**, relatif à un élément au sein d'une entité, correspond à la **charge fictive** portée par l'élément en question, en attribuant les électrons de liaison aux éléments les plus électronégatifs.

Par définition, le degré d'oxydation d.o. de l'élément X dans une espèce, en tant que grandeur algébrique, correspond à la différence entre le nombre d'électrons $n_{X, \text{espèce}}$ attribués sur des critères d'électronégativité comparée des éléments et le nombre d'électrons Z_X de l'élément X neutre

$$\text{d.o.} = -(n_{X, \text{espèce}} - Z_X) \quad (3)$$

Le degré d'oxydation est noté en chiffres romains pour éviter toute confusion avec une charge réelle d'une espèce.

Degré d'oxydation et liaison chimique.

Le degré d'oxydation s'inscrit en contradiction avec le modèle de la mise en commun d'électrons à l'origine de la liaison chimique.

De fait, pour déterminer le degré d'oxydation d'un élément d'un édifice, il faut établir la représentation de LEWIS de l'édifice, attribuer les électrons de liaison selon à l'atome le plus électronégatif de la liaison et faire un bilan des charges. Pour autant, cette approche montre des limites pour les espèces conséquentes ou pour des solides cristallins.

Illustrations pour NH_3 , NO_3^- et $Cr_2O_7^{2-}$.

Des règles, communément admises, permettent d'aborder plus aisément la détermination de degrés d'oxydation :

- **Règle 1.** Le degré d'oxydation d'un élément, en tant que corps pur simple, est nul.
- **Règle 2.** Pour une espèce monoatomique, le degré d'oxydation à la charge algébrique de cette espèce.
- **Règle 3.** Dans le cas où l'élément oxygène est associé à un élément moins électronégatif, le degré d'oxydation de l'oxygène vaut $(-II)$. Dans le cas où l'élément hydrogène est associé à un élément plus électronégatif, le degré d'oxydation de l'hydrogène vaut $(+I)$. En revanche, les hydrures et les peroxydes présentent des degrés d'oxydation de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, de $(-I)$ et de $(-I)$.

Illustrations pour NH_3 , NO_3^- et H_2O_2 .

Degré d'oxydation et chimie organique. Dans le cas des molécules organiques, l'atome d'oxygène (resp. d'hydrogène) est bien souvent l'élément le plus électronégatif considéré (resp. le plus électropositif). Ainsi, une molécule organique gagnant un atome d'oxygène ou perdant un atome d'hydrogène subit donc une oxydation. Par opposition, une molécule organique perdant un atome d'oxygène ou gagnant un atome d'hydrogène subit une réduction.

Par conservation de la charge, il en découle, à l'échelle d'une espèce composée d'éléments notés X :

$$\sum_{X \in \text{espèce}} \text{d.o.}(X) = z \quad (4)$$

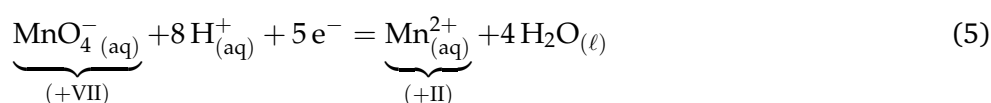
où z désigne la charge totale de l'espèce en question.

Degrés d'oxydation extrêmes d'un élément. Les degrés d'oxydation extrêmes correspondent au remplissage complet des électrons de valence – associé au degré d'oxydation le plus faible – ou à l'absence totale d'électrons de valence – associé au degré d'oxydation le plus élevé.

Degrés d'oxydation moyens. Le degré d'oxydation d'un élément est généralement entier. Pour autant, il peut être parfois fractionnaire, comme dans le cas de la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ où le degré d'oxydation de l'élément fer vaut $\text{d.o.}(Fe) = \frac{8}{3}$. On parle d'un degré d'oxydation moyen, dans le sens où il traduit la présence de sites oxygénés de nature différente et donc de degrés d'oxydation différents, c'est-à-dire deux sites de fer à l'état $(+III)$ et un site de fer à l'état $(+II)$.

Interprétation d'une demi-équation d'oxydoréduction à l'aide des degrés d'oxydation. Au cours d'une oxydation, le réducteur perd des électrons pour former un oxydant. Le nombre d'électrons perdus par le réducteur correspond à la différence de degré d'oxydation entre l'oxydant formé et le réducteur initial.

🔑 Revenons sur l'exemple du couple $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ de demi-équation d'oxydoréduction :



En passant du degré d'oxydation $(+VII)$ au degré d'oxydation $(+II)$, l'élément manganèse subit une réduction mettant en jeu un transfert de $\Delta \text{d.o.}(Mn) = 5$ électrons.

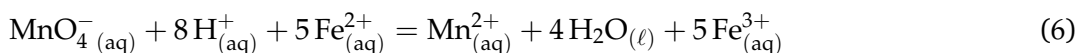
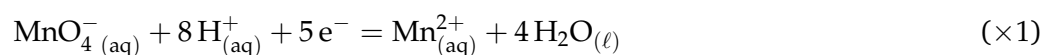
C. De la demi-réaction à la réaction d'oxydoréduction

Les demi-équations d'oxydoréduction traduisent un équilibre hétérogène, dans la mesure où l'électron n'est pas présent dans la même phase que l'oxydant et le réducteur, sauf si le réducteur constitue le matériau d'électrode. De fait, la réaction de transfert électronique n'est envisageable que dans deux cas :

- **Cas 1.** À l'interface entre un conducteur électronique et le milieu électrolytique contenant les espèces chimiques oxydantes et/ou réductrices. On parle de **réaction électrochimique**.
- **Cas 2.** En présence d'un autre couple d'oxydoréduction réalisant un échange électronique analogue en sens inverse. On parle de **réaction d'oxydoréduction**.

Équilibrer une équation de réaction d'oxydoréduction. Dans le cas des réactions d'oxydoréduction, la conservation de la charge impose que la perte d'un électron par une espèce se traduit nécessairement par le gain d'un électron par une autre espèce. Ainsi, l'oxydation d'une espèce d'un couple est indissociable de la réduction d'une autre espèce d'un autre couple. De fait, l'équation de la réaction d'oxydoréduction se déduit donc de la combinaison de deux demi-équation d'oxydoréduction, l'une étant écrite dans le sens de la réduction et l'autre dans le sens de l'oxydation, tout en s'assurant qu'il n'y ait pas de consommation ou de production nette d'électrons.

🔑 Exemple de l'équation de la réaction de titrage des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ par les ions permanganate $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$.



➡ Les basiques - 1. Histoire de piles et d'accumulateurs

2. Mesures électrochimiques et électrodes

En électrochimie, le potentiel d'électrode permet d'avoir accès à des informations sur le système électrochimique étudié, à l'image du potentiel hydrogène, noté pH, dans le cas des équilibres acido-basiques.

A. Électrodes et potentiel d'électrode

L'**électrode** est composée un *conducteur électrique* (métal, semi-conducteur), au contact d'un *conducteur ionique* (solution, gel, polymère chargé) appelé électrolyte.

On parle aussi de *demi-pile* pour désigner une électrode.

Le potentiel pertinent pour décrire le système électrochimique correspond au *potentiel absolu d'électrode*.

Le **potentiel absolu d'électrode** E est défini à partir du potentiel du conducteur en contact avec la solution et du potentiel de la solution ϕ_{sol} au voisinage du conducteur métallique.

$$E = \phi_{\text{cond}} - \phi_{\text{sol}} \quad (7)$$

On considèrera que le potentiel du conducteur métallique ϕ_{cond} ainsi que le potentiel de la solution ϕ_{sol} sont uniformes à l'échelle de chaque phase. Aux courants très faibles, c'est-à-dire dans les conditions d'une mesure thermodynamique, les charges peuvent être considérées comme immobiles, si bien que le champ électrique $\vec{E}$ à l'échelle de la phase est nul et donc que le potentiel est uniforme à l'échelle de la phase puisque $\vec{E} = -\text{grad } \phi$.

Le potentiel absolu d'électrode est influencé par la nature du matériau conducteur, lorsqu'il est le réducteur du couple d'oxydoréduction considéré, et par la nature des espèces en solution et de leurs concentrations. Il renseigne donc sur la composition du système chimique.

Types d'électrodes. On distingue les électrodes selon la nature du couple d'oxydoréduction mis en jeu.

- Les **électrodes de première espèce** sont composées d'un métal $M_{(s)}$ et d'un ion soluble $M_{(aq)}^{n+}$ dont la forme métallique correspond au réducteur du couple d'oxydoréduction.

Exemple. Une solution de sulfate de cuivre ($Cu_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}_{(aq)}$) en contact avec du cuivre $Cu_{(s)}$.

- Les **électrodes de seconde espèce** comprennent un métal $M_{(s)}$ et d'une espèce peu soluble $MX_{n(s)}$ dont la forme métallique correspond au réducteur du couple d'oxydoréduction.

Exemple. Une solution de chlorure d'argent ($Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$) en équilibre avec le sel $AgCl_{(s)}$ sur un fil d'argent $Ag_{(s)}$

- Les **électrodes de troisième espèce** mettent en jeu un métal inerte en contact avec un solution contenant une espèce oxydée et une espèce réduite appartenant à un même couple d'oxydoréduction.

Exemple. Une solution de ferricyanure et de ferrocyanure, associés au couple $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ en contact avec du platine $Pt_{(s)}$ inerte.

B. Cellule électrochimique et mesure de potentiel

Le potentiel absolu d'une électrode n'est pas directement mesurable. Pour autant, on peut mesurer une différence de potentiel via deux interfaces électrode|électrolyte, c'est-à-dire deux électrodes : la mesure du potentiel d'électrode est donc relatif. On forme ainsi une pile – d'où le fait que chaque électrode forme une demi-pile – aussi appelée **cellule électrochimique**.

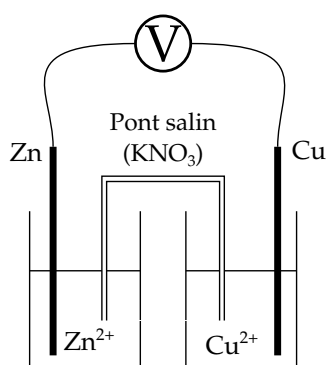
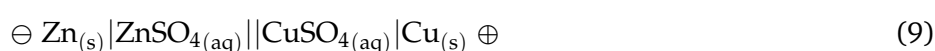
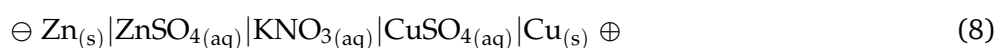


FIGURE 1 – Représentation de la cellule électrochimique associée à la pile Daniell et mesure de la tension de cellule. Les contre-ions sont les ions sulfate $SO_4^{2-}_{(aq)}$.

La **cellule électrochimique** est constitué par l'association de deux interfaces électrode|électrolyte et de deux interfaces métal|métal, à partir desquelles est déterminée la différence de potentiel. Les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique (membrane, pont ionique, verre fritté) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

On peut schématiser la cellule électrochimique via une écriture symbolique, qui donne dans le cas de la pile Daniell illustrée en FIGURE 1 :



Le formalisme désigne les interfaces par des traits verticaux | entre lesquels est spécifiée la nature de la phase. Les doubles traits verticaux || traduisent uniquement la présence d'un électrolyte support, comme dans le cas d'un pont salin, sans en préciser la composition. La mesure de la différence de potentiel nécessite deux conducteurs métalliques de même nature, qui ne sont pas représentés sur l'écriture symbolique. Les signes $\ominus$ et $\oplus$ se déduisent du signe de la différence de potentiel, qui permet de définir la polarité de chaque électrode : un signe $\oplus$ est associé à l'électrode de potentiel le plus élevée tandis qu'un signe $\ominus$ correspond à l'électrode de potentiel le plus faible.

La différence de potentiel e , appelée **tension de cellule en circuit ouvert** et mesurée aux bornes du volt-mètre, peut s'écrire :

Tension de cellule en circuit ouvert.

On met ainsi en exergue, dans l'expression de la tension de cellule en circuit ouvert e , les *potentiels d'électrode* E_1 et E_2 ainsi qu'une tension de jonction, noté E_j et appelée abusivement *potentiel de jonction*. On considèrera, sauf mention contraire, que le potentiel de jonction est négligeable devant E_1 et E_2 , moyennant le choix d'un électrolyte concentré et de mobilités cationique et anionique proches ($E_j \sim 10$ mV). Ainsi,

$$e = E_2 - E_1 \quad (10)$$

La tension de cellule en circuit ouvert e traduit bien le caractère relatif de la mesure de potentiel d'électrode. À ce stade, deux cas sont à distinguer :

- **Cas 1.** Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes de potentiel arbitraire. On mesure donc une tension e ;
- **Cas 2.** Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes dont le potentiel de l'une est fixé. On mesure alors un potentiel relatif, noté E , vis-à-vis d'un potentiel fixe spécifique d'un système de référence. E ne correspond pas au potentiel absolu de l'électrode de potentiel arbitraire, dans la mesure où E est translaté de la valeur du potentiel absolu de l'électrode de référence.

C. Échelle de potentiel et électrodes de référence

Par l'intermédiaire d'une demi-pile de référence, on définit donc une échelle de potentiel d'électrode relatif. *A priori*, toute électrode de référence, c'est-à-dire dont le potentiel absolu d'électrode est fixe, peut être à l'origine d'une échelle de potentiel d'électrode. De fait, on précisera systématiquement la nature du système de référence pour pouvoir comparer les données.

1. Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'électrode standard à hydrogène, couramment abrégée en ESH, sert de référence absolue¹, dans la mesure où le potentiel d'électrode E_{ESH} est fixé par convention à 0 V, quelle que soit la température. De fait, toutes les données tabulées sont relatives à l'électrode standard à hydrogène.

Pour autant, l'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode hypothétique dont le potentiel est défini par le couple $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$, chaque espèce étant dans son état standard de référence, c'est-à-dire à une pression partielle $P_{H_2} = P^\circ = 1$ bar avec un comportement de gaz parfait et une concentration en ion hydronium $[H^+] = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un comportement de soluté idéal infiniment dilué si bien que $a_{H^+} = 1$. Comme les comportements idéaux ne sont pas réalistes, il faut procéder à des extrapolations des grandeurs en faisant varier les activités du dihydrogène a_{H_2} et des ions hydronium a_{H^+} . De fait, plutôt que d'utiliser cette électrode hypothétique, il est plus facile d'utiliser l'électrode normale à hydrogène (ENH).

1. Le terme *absolu* est à relativiser dans le sens où un autre système de référence aurait pu être choisi en tant que référence absolue.

2. Électrode normale à hydrogène (ENH)

L'électrode normale à hydrogène (ENH) est une électrode de troisième espèce et correspond à la mise en pratique la plus proche possible de l'électrode standard à hydrogène (ESH), sans le comportement idéal (FIGURE 2). Ainsi, la pression en dihydrogène est de $P_{H_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et la concentration en ion hydronium $[H^+] = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'écart au comportement idéal se traduit par un potentiel d'électrode de l'ordre de $E_{\text{ENH}} = 0,06 \text{ V/ESH}$. Pour que le potentiel soit plus proche de celui de l'électrode standard à hydrogène (ESH), la concentration en acide doit être légèrement supérieure à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

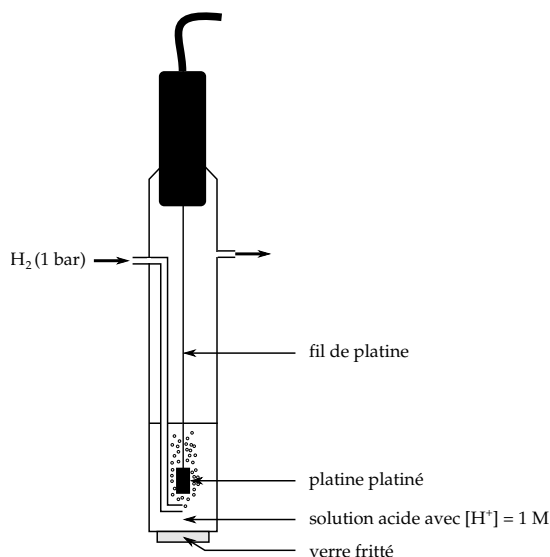


FIGURE 2 – Électrode normale à hydrogène

3. Électrode au chlorure d'argent

L'électrode argent/chlorure d'argent est une électrode de deuxième espèce. Comme l'oxydant et le réducteur du couple sont peu solubles, elle est très utilisée car la construction est très reproductible. En général, la solution de KCl est concentrée mais non saturée (pour éviter la formation de chlorure solubles AgCl_2^- ou AgCl_3^{2-}). Elle est construite par électrolyse très lente afin de créer un dépôt uniforme et adhérent de chlorure d'argent. Son potentiel est égal à $0,21 \text{ V/ESH}$ pour une concentration en ions chlorure de $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

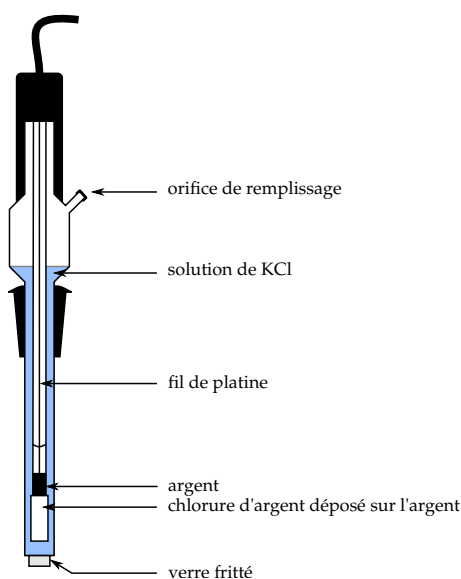


FIGURE 3 – Électrode au chlorure d'argent

4. Électrode au calomel saturée

L'électrode au calomel saturée (ECS) une électrode de deuxième espèce impliquant le demi-couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(\ell)}$. Le potentiel d'électrode de l'électrode au calomel saturée vaut $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V/ESH}$ pour une solution saturée de chlorure de potassium à 25 °C. Du fait de sa composition qui intègre du mercure, elle tend à être remplacée par des électrodes d'argent en lycée. Dans tous les cas, il faut veiller à *saturer l'électrode* avant toute utilisation.



Précautions expérimentales

Pour l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent, l'électrolyte étant une solution concentrée de KCl, il faut *protéger les électrodes avec une allonge remplie de nitrate de potassium* pour toute expérience impliquant des ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$: en effet, sans cette précaution, il peut se former du chlorure d'argent dans le fritté ce qui bouche les pores ! Il est également possible d'utiliser une électrode au sulfate mercurieux.

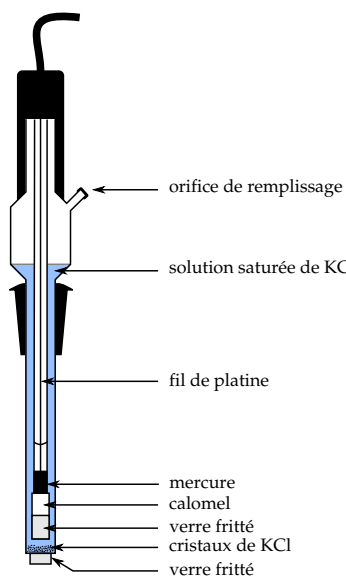


FIGURE 4 – Électrode au calomel saturée

5. Récapitulatif sur les électrodes de référence

La zoologie des électrodes de référence est bien évidemment beaucoup plus développée et dépend énormément des systèmes et conditions d'étude. Il existe ainsi des électrodes en milieu marin où l'eau de mer sert de solution de composition connue.

La TABLE 2 dresse une liste des électrodes de référence « classiques » avec leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène.

Électrode	Demi-pile	Potentiel à 25 °C (V/ESH)
ESH		0,00
ENH	$\text{Pt}, \text{H}_2 \text{H}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,06
ECS	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl (sat.)}$	0,24
AgCl/Ag	$\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl} (3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,21
sulfate mercurieux	$\text{Hg} \text{HgSO}_4 \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{sat.})$	0,64

TABLE 2 – Exemples d'électrodes de référence et de leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène

Deuxième partie

Thermodynamique électrochimique

La thermodynamique électrochimique se distingue de la thermodynamique chimique par la prise en compte d'espèces chargées portées à des potentiels différents, selon qu'elles soient en solution pour les ions ou dans un conducteur métallique pour les électrons. L'hétérogénéité de phase en électrochimie est à l'origine d'une approche thermodynamique distincte de la thermodynamique chimique.

1. Approche thermodynamique de l'électrochimie

La démarche menée en thermodynamique chimique a permis d'explicitier l'enthalpie libre G en tant que potentiel thermodynamique afin de mettre en exergue un critère d'évolution spontanée vers l'équilibre chimique. Il est donc pertinent de rechercher un critère d'évolution analogue pour décrire l'équilibre électrochimique.

A. Critère d'équilibre électrochimique

Considérons une cellule électrochimique composée de deux demi-piles numérotées ❶ et ❷ séparées par un pont salin supposé parfait de sorte que le potentiel de jonction E_j soit nul. Les demi-piles ❶ et ❷ sont sièges respectivement d'une oxydation et d'une réduction selon les deux demi-équations d'oxydoréduction (1) et (2) respectivement :



La réaction de fonctionnement de la cellule électrochimique s'en déduit :



On considère le système correspondant aux deux demi-piles séparées par le pont salin supposé idéal.

Définition du système considéré.

En thermodynamique chimique, à température T et pression P constantes, l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire l'équilibre chimique. Peut-on en dire de même en thermodynamique électrochimique ?

À la recherche d'un potentiel thermodynamique.

Du fait de la nécessaire prise en compte du travail électrique, associé au passage des électrons dans un conducteur électrique extérieur dont les deux bornes sont à des potentiels différents, l'enthalpie libre G n'est pas le potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude des équilibres électrochimiques. Pour autant, G nous permet d'explicitier le travail maximal récupérable par le milieu extérieur : en effet,

$$dG = -T \delta S_{cr} + \delta W' \quad (4)$$

d'où

$$dG - \delta W' = -T \delta S_{cr} < 0 \quad (5)$$

soit encore sous forme intégrale

$$\Delta G < W' \quad (6)$$

Le travail reçu par le milieu extérieur est $-W'$ si bien que $-W' < -\Delta G$. Le caractère irréversible de la transformation est à l'origine d'une diminution du travail cédé vers l'extérieur, qui peut être maximisé en s'approchant des conditions de réversibilité.



Conditions de réversibilité électrochimique

Les conditions de réversibilité électrochimique correspondent à un courant nul (ou quasi nul) de sorte à ce qu'il n'y ait pas de création d'entropie. L'irréversibilité est liée à la réaction de fonctionnement de la cellule. En rendant l'évolution du système quasi-statique, on rend la transformation quasi-réversible, avec pour conséquence la lenteur de la transformation et donc l'impossibilité de pouvoir délivrer de fortes puissances.

Vers un critère d'équilibre électrochimique.

Le **critère d'équilibre électrochimique** peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} e \quad (7)$$

où $\Delta_r G$, n , $\mathcal{F}$ et e désignent respectivement l'enthalpie libre de réaction de la cellule, le nombre total d'électrons échangés, la constante de Faraday et la tension de cellule en circuit ouvert.

Le critère d'équilibre électrochimique permet de corrélérer la tension de cellule en circuit ouvert avec l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement de la cellule, si bien que la mesure de la tension donne directement une lecture des caractéristiques thermodynamiques de la transformation électrochimique mise en jeu.

POUR ALLER PLUS LOIN - Thermodynamique électrochimique et potentiel électrochimique.

L'enthalpie libre électrochimique, notée $\tilde{G}$, correspond au potentiel thermodynamique pertinent pour étudier l'équilibre électrochimique. Par analogie avec l'enthalpie libre, $\tilde{G}$ est définie par

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i \quad (8)$$

où n_i et $\tilde{\mu}_i$ désignent la quantité de matière et le potentiel électrochimique de l'espèce i .

Le **potentiel électrochimique** est généralement exprimé sous la forme

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi \quad (9)$$

où μ_i , z_i et ϕ désignent respectivement le potentiel chimique, la charge algébrique de l'espèce i ainsi que le potentiel de la phase dans laquelle se trouve l'espèce i . On pourra remarquer que le potentiel électrochimique n'est qu'une généralisation du potentiel chimique, puisque $\tilde{\mu}_i = \mu_i$ pour une espèce non chargée.

Le potentiel électrochimique renferme donc une contribution chimique μ_i , qui correspond à l'énergie molaire nécessaire pour placer l'espèce dans la phase en question en prenant pour référence l'espèce dans le vide, et une contribution électrostatique $z_i \mathcal{F} \phi$, associée au travail électrostatique molaire à fournir pour placer une mole d'espèces initialement dans le vide à potentiel nul dans une phase de potentiel déterminé.



Potentiel électrochimique et découplage des contributions chimique et électrostatique

L'expression du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ découple le terme chimique et le terme électrostatique, ce qui induit des simplifications sous-jacentes. D'une part, l'activité d'un ion, intervenant dans le potentiel chimique μ , peut dépendre du potentiel de la phase, ce qui tend à confirmer un couplage. D'autre part, la définition de l'activité d'un ion est difficile à relier expérimentalement, dans la mesure où l'électroneutralité de la solution impose de travailler avec un contre-ion. Ainsi l'activité de l'ion est souvent définie comme une activité moyenne, qui prend en compte le contre-ion.

Par analogie avec la condition d'équilibre chimique, le condition d'équilibre électrochimique se traduit par :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (10)$$

$$= \sum_i \nu_i (\mu + z_i \mathcal{F} \phi_i) = \Delta_r G + \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \phi_i = 0 \quad (11)$$

La condition d'équilibre électrochimique permet de mettre en exergue le lien entre la différence de potentiel et le potentiel chimique, c'est-à-dire l'activité des espèces. À l'équilibre électrochimique, la différence de potentiel renseigne donc sur la composition du système chimique.

B. De l'équilibre électrochimique à la relation de Nernst

La relation de Nernst permet de traduire le critère d'équilibre électrochimique sous une forme explicite faisant intervenir les activités des espèces oxydoréductrices.

Pour le couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ de demi-équation d'oxydoréduction

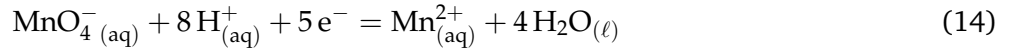


la relation de Nernst, donnant le potentiel d'électrode en fonction des activités $a_{\text{Fe}^{3+}}$ et $a_{\text{Fe}^{2+}}$, s'écrit :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad (13)$$

où $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ désigne le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, qui ne dépend que de la température en tant que grandeur standard. On pourra alors remarquer que l'activité de l'oxydant est au numérateur alors que l'activité du réducteur est au dénominateur.

Pour un demi-couple impliquant plusieurs espèces, les coefficients stoechiométriques sont à prendre en compte, en conservant les espèces du côté de l'oxydant au numérateur et les espèces du côté du réducteur au dénominateur. Dans le cas du couple $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ de demi-équation d'oxydoréduction



il vient :

Illustration pour le couple $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

La relation de Nernst est parfois donnée en logarithme en base 10, ce qui implique une conversion avec un facteur prélogarithmique $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln 10$. Numériquement, $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln 10 = \frac{0,059}{n}$ V à $T = 298$ K. Compte tenu de l'unité de la valeur numérique, il est préférable de ne pas intervertir ou d'utiliser indifféremment les deux expressions :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad (15)$$

$$\approx E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \text{ en V à } 298 \text{ K} \quad (16)$$

Aux sources de la relation de Nernst.

À l'équilibre électrochimique,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad (17)$$

$$= -n\mathcal{F}(E_2 - E_1) \quad (18)$$

où e et E_i désignent respectivement la tension de cellule et le potentiel d'électrode associé à l'électrode du comportement i . Or,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q_r \quad (19)$$

$$= \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}} \right) \quad (20)$$

En introduisant, par analogie, $\Delta_r G^{\circ} = -n\mathcal{F}e^{\circ} = -n\mathcal{F}(E_2^{\circ} - E_1^{\circ})$, il vient :

$$E_2 - E_1 = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}} \right) \quad (21)$$

On suppose que le comportement ❶ correspond à une électrode standard à hydrogène définie pour le couple $\text{H}^{+}(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ pris dans leur état standard de référence, si bien que $a_{\text{Ox}_1} = a_{\text{H}^{+}} = 1$ et $a_{\text{Red}_1} = a_{\text{H}_2} = 1$. Par convention, on pose $E_1 = E_1^{\circ} = 0$ V pour toute température T de sorte à définir une référence de potentiel standard. Ainsi,

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \right) \quad (22)$$

où E_2 est relatif à l'électrode standard à hydrogène.

On retrouve la relation de Nernst associé au couple Ox_2/Red_2 de demi-équation d'oxydoréduction

$$\text{Ox}_2 + n e^- = \text{Red}_2 \quad (23)$$

Compte tenu de la nature de l'électrode du comportement ❶, il conviendrait de préciser que E_2 est défini vis-à-vis de la réaction d'oxydoréduction d'équation :



Dans la mesure où les potentiels d'électrode sont donnés relativement à l'électrode standard à hydrogène, on peut donc définir des enthalpies libres de demi-équation d'oxydoréduction :

$$\Delta_r G_{1/2} = -nFE \quad (25)$$

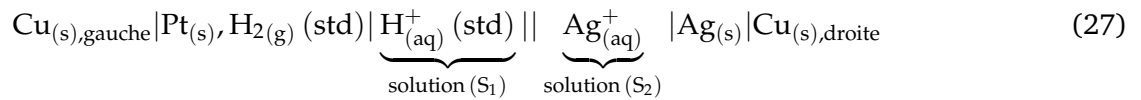
$$\Delta_r G_{1/2}^\circ = -nFE^\circ \quad (26)$$

La définition des enthalpies libres de demi-équation est directement liée au fait qu'une réaction d'oxydo-réduction n'est autre que la somme algébrique d'une réduction et d'une oxydation. Il en est de même de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydoréduction, qui n'est autre qu'une somme algébrique d'enthalpies libres de demi-équation d'oxydoréduction.

POUR ALLER PLUS LOIN - Relation de NERNST et potentiel électrochimique.

Remarque. On se limitera à l'approche mettant en jeu une électrode de première espèce, même si la démarche est généralisable à toute autre électrode.

On se propose d'étudier le système électrochimique comprenant une électrode d'argent dont le potentiel est associé au couple $\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}$ et une électrode standard à hydrogène à fil de platine. On supposera la jonction électrolytique parfaite. L'écriture symbolique de la cellule électrochimique est donc la suivante :



Potentiel absolu d'électrode et potentiel électrochimique. Pour le couple $\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}$ de demi-équation $\text{Ag}_{(aq)}^+ + e^- = \text{Ag}_{(s)}$, la condition d'équilibre électrochimique peut s'écrire :

$$\Delta_r G = \mu_{e^-} + \mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}} = -F(\phi_S - \phi_{\text{Ag}}) \quad (28)$$

soit encore un potentiel absolu d'électrode E

$$E = \phi_{\text{Ag}} - \phi_S = \frac{\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}}}{F} + \frac{\mu_{e^-}}{F} \quad (29)$$

qui n'est pas mesurable en l'état dans la mesure où μ_{e^-} n'est pas accessible, d'où le recours à une électrode de référence.

Relation de NERNST. La différence de potentiel entre les deux fils de cuivre peut s'écrire :

$$e = \phi_{\text{Cu},\text{droite}} - \phi_{\text{Cu},\text{gauche}} \quad (30)$$

$$= (\phi_{\text{Cu},\text{droite}} - \phi_{\text{Ag}}) + (\phi_{\text{Ag}} - \phi_{\text{S}_2}) + \underbrace{(\phi_{\text{S}_2} - \phi_{\text{S}_1})}_{=0 \text{ (jonction idéale)}} + (\phi_{\text{S}_1} - \phi_{\text{Pt}}) + (\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{Cu},\text{gauche}}) \quad (31)$$

$$= \left(\cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Cu}}}{F}} - \cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Ag}}}{F}} \right) + \left(\frac{\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}}}{F} + \cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Ag}}}{F}} \right) + \left(\frac{\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}^+}}{2F} - \cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Pt}}}{F}} \right) \quad (32)$$

$$+ \left(\cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Pt}}}{F}} - \cancel{\frac{\mu_{e^-,\text{Cu}}}{F}} \right) \quad (33)$$

$$= \frac{\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}}}{F} + \frac{\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}^+}}{2F} \quad (34)$$

Or, $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^\circ$ puisqu'il s'agit d'une phase condensée pure caractérisée par $a_{\text{Ag}} = 1$, $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ$ du fait des conditions standard et, par convention, $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^\circ = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ en tant qu'espèce dans son état standard. Ainsi,

$$E = \frac{\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}}}{F} + \underbrace{\frac{\mu_{\text{H}_2}^\circ - 2\mu_{\text{H}^+}^\circ}{2F}}_{c^{\text{te}}} \quad (35)$$

$$= \underbrace{\frac{\mu_{\text{Ag}^+}^\circ - \mu_{\text{Ag}}^\circ}{F}}_{=E^\circ} + c^{\text{te}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (36)$$

On retrouve la relation de NERNST pour la couple $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$.

Remarque. Il convient de noter que les potentiels standard ainsi définis ne sont pas relatifs à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Il s'agit de potentiels standard dits absolus dans le sens où ils sont relatifs au vide. Ce résultat peut être interprété par le fait que $\mu_{\text{H}_2}^\circ - 2\mu_{\text{H}^+}^\circ \neq 0$. Des considérations thermodynamiques plus complexes permettent d'établir un lien entre le potentiel E_{ESH} relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et le potentiel E_{vide} relatif au vide via

$$E_{\text{vide}} = E_{\text{ESH}} - 4,4 \text{ en V} \quad (37)$$

C. Équilibre chimique d'oxydoréduction et constante d'équilibre

À l'équilibre chimique,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e = 0 \quad (38)$$

soit encore

$$E_1 = E_2 \quad (39)$$

À l'équilibre chimique, les potentiels d'électrodes E_1 et E_2 sont égaux.

Or,

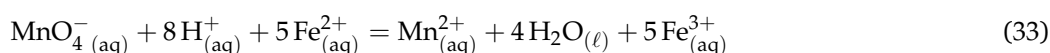
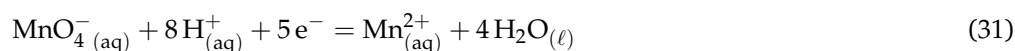
$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) = -RT \ln K^\circ \quad (40)$$

d'où

$$K^\circ = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT}\right) \quad (41)$$

Du fait du lien entre différence de potentiel et enthalpie libre, des combinaisons linéaires d'équations permettent de calculer l'enthalpie standard de réaction associée à une réaction d'oxydoréduction en se ramenant à des combinaisons linéaires de demi-équations d'oxydoréduction dont les grandeurs thermodynamiques sont connues.

🔗 Revenons sur l'exemple du titrage des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ par les ions permanganate $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$.



Données. Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 par rapport à l'électrode standard à hydrogène

$$E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Dans la mesure où (33) s'écrit comme une combinaison linéaire de (31) et (32) selon (33) = (31) - 5 × (32), il vient :

$$\Delta_r G_{(33)}^\circ = \Delta_r G_{(31)}^\circ - 5\Delta_r G_{(32)}^\circ \quad (34)$$

avec $\Delta_r G_{(31)}^\circ = -5\mathcal{F}E_{\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ$ et $\Delta_r G_{(32)}^\circ = -\mathcal{F}E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ$

d'où

$$\Delta_r G_{(33)}^\circ = 5\mathcal{F}(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ) \quad (35)$$

si bien que

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{5\mathcal{F}(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ)}{RT}\right) = 4 \cdot 10^{62} \quad \text{à } 298 \text{ K} \quad (36)$$

➡ Les basiques - 2. Pile Daniell

D. Accès aux grandeurs standard de réaction

La mesure de la tension de cellule en circuit ouvert est une mesure directe de l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement de la cellule, compte de la condition d'équilibre électrochimique :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad (37)$$

En particulier, dans les conditions standard,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ \quad (38)$$

Aussi, une étude en température de la pile, c'est-à-dire le relevé de la tension à vide standard e° en fonction de la température T permet d'accéder aux grandeurs standard de réaction telles que l'entropie $\Delta_r S^\circ$ ou l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Compte tenu de la dépendance en température de $\Delta_r G^\circ$ et de $\frac{\Delta_r G^\circ}{T}$ via la relation de Gibbs-Helmholtz, il vient en effet :

- pour $\Delta_r S^\circ$,

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ = -n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT} \quad (39)$$

de sorte que

$$\Delta_r S^\circ = n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT} \quad (40)$$

- pour $\Delta_r H^\circ$,

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = -n\mathcal{F} \frac{d\left(\frac{e^\circ}{T}\right)}{dT} = -n\mathcal{F} \left(\frac{1}{T} \frac{de^\circ}{dT} - \frac{e^\circ}{T^2}\right) \quad (41)$$

de sorte que

$$\Delta_r H^\circ = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ\right) \quad (42)$$

La grandeur $\frac{de^\circ}{dT}$ est appelé **coefficient de température de la cellule**.

➡ Les basiques - 3. Changement d'état de l'anhydride arsénieux

E. Potentiel standard et complexation

Par analogie avec la démarche permettant d'accéder à des constantes d'équilibre, on peut également remonter à des potentiels standard associées à des espèces complexées et conclure quant aux modulations de leurs propriétés oxydoréductrices.

🔗 Détermination du potentiel standard du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$

Données. Grandeurs thermodynamiques standard tabulées à 298 K.

$$E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V/ESH} \quad \log \beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 12,6$$

2. Diagrammes en électrochimie

Les diagrammes de prédominance permettent d'avoir des informations thermodynamiques sous forme visuelle. Ils permettent ainsi de pouvoir prévoir rapidement des réactivités et donc des évolutions chimiques du système.



Prédiction de réactivité et considérations cinétiques

Les diagrammes en électrochimie découlent de données purement thermodynamiques. Tous les aspects cinétiques sont donc totalement occultés : or, la cinétique électrochimique peut être très lente, si bien que certaines réactions thermodynamiquement favorisées peuvent ne pas être observées.

A. Diagrammes potentiel/pH

Les diagrammes potentiel/pH, aussi appelés diagrammes de POURBAIX, du nom de leur concepteur, Charles POURBAIX, électrochimiste belge, représentent la dépendance en pH des potentiels d'électrodes des différents couples d'un élément chimique donné. On délimite ainsi des zones de potentiel et de pH dans lesquelles certaines espèces prédominent ou existent selon leur nature.

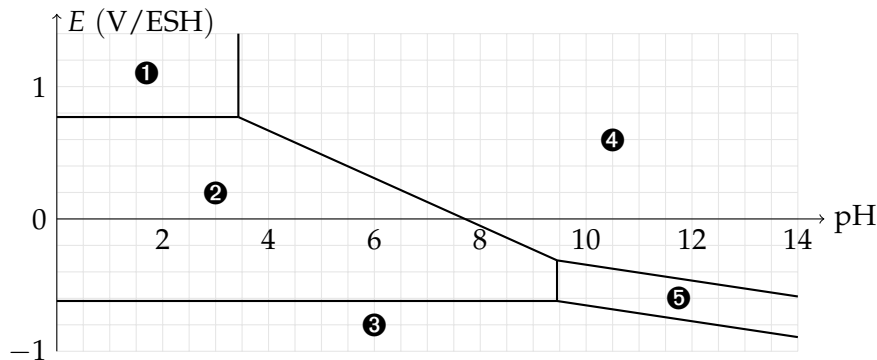
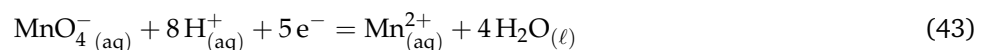


FIGURE 5 – Diagramme potentiel/pH de l'élément fer. Cas des hydroxydes à $T = 298 \text{ K}$ et à $c_{\text{tr}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Potentiel standard apparent et influence du pH

Pour le couple d'oxydoréduction $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ de demi-équation d'oxydoréduction,



le potentiel de NERNST s'écrit :

$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{5 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{8 RT}{5 \mathcal{F}} \ln (a_{\text{H}^+}) + \frac{RT}{5 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) \quad (44)$$

$$= \underbrace{E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{8 RT \ln 10}{5 \mathcal{F}} \text{pH}}_{=E', \text{ potentiel standard apparent}} + \frac{RT}{5 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) \quad (45)$$

Le potentiel de NERNST ne dépend pas uniquement des activités de l'oxydant et du réducteur. Selon la nature du couple mis en jeu, le pH peut influencer le potentiel de NERNST. On peut alors mettre en exergue un potentiel standard dit apparent $E^{\circ'}$, qui prend en compte cette dépendance en pH et qui fera l'objet de l'étude des diagrammes potentiel/pH.

2. Conventions de tracé

Les diagrammes potentiel/pH dressent l'évolution du potentiel de NERNST d'un couple d'oxydoréduction d'un élément donné en fonction du pH. De fait, les autres paramètres de la relation de NERNST doivent être fixés, ce que justifie le recours à certaines conventions de tracé.

1. La température est fixée à $T = 298 \text{ K}$ sauf mention contraire ;
2. Les activités sont supposées être assimilables aux concentrations pour les solutés, c'est-à-dire $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ et aux pressions partielles pour les espèces gazeuses, $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$. La pression partielle des gaz est généralement prise égale à $p_i = 1 \text{ bar}$. L'activité des solides est unitaire, puisque considérés seuls dans leur phase ;
3. Seuls les oxydes ou les hydroxydes sont considérés ;
4. La concentration en élément est fixée.

Il est important de toujours fournir la concentration de tracé c_{tr} – avec la convention prise aux frontières – dans la mesure où l'allure de diagramme en dépend fortement.

Convention aux frontières. Exemple pour le couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

- *Concentration en espèces.* Les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égales à la concentration de tracé c_{tr} ;
Exemple. $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_{\text{tr}}$
- *Concentration totale en espèces.* Les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale en espèces correspond à la concentration de tracé c_{tr} ;
Exemple. $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \frac{c_{\text{tr}}}{2}$ de sorte que $[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = c_{\text{tr}}$
- *Concentration en élément.* Les concentrations atomiques des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale atomique correspond à la concentration de tracé c_{tr} .
Exemple. $2[\text{I}_2] = [\text{I}^-]$ de sorte que $[\text{I}] = 2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = c_{\text{tr}}$

3. Diagrammes potentiel/pH et domaines d'existence et de prédominance

Pour un diagramme potentiel/pH donné, l'identification des différents domaines de potentiel et de pH associé à une espèce fait appel à une démarche systématique :

1. Classer les espèces par degré d'oxydation de l'élément étudié et les placer sur un axe vertical : les espèces de plus hauts degrés d'oxydation existent ou prédominent à des potentiels élevés et réciproquement.
2. Classer les espèces présentant l'élément au même degré d'oxydation selon leurs propriétés acido-basiques : les espèces les plus acides existent ou prédominent à des pH faibles.
3. Dresser un tableau ressemblant les données électrochimiques et acido-basiques : on dispose alors d'une première allure du diagramme permettant l'attribution des domaines.

Domaines d'existence ou de prédominance ?

On parle de *domaines d'existence* pour des espèces solides dans la mesure où elles n'existent pas en dehors du domaine contrairement aux espèces solubles, qui ne sont que minoritaires hors du domaine en question, d'où le terme de *domaine de prédominance*.

Application à l'exemple de l'élément fer. Espèces considérées : $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

Pour aller jusqu'à la construction ou la justification des frontières, il faut considérer les différents équilibres acido-basiques ou électrochimiques aux frontières entre chaque domaine.

1. Calculer les positions des frontières verticales entre espèces acido-basiques ;
2. Écrire les demi-réactions pour tous les demi-couples et les relations de NERNST associées pour en déduire chaque frontière horizontale ;
3. Tracer les frontières en fonction du pH ;
4. Regarder s'il y a des domaines où la droite tracée fait apparaître une dismutation, dans ce cas, il faut considérer un autre équilibre électrochimique mettant en jeu le couple avec les espèces stables.

Exemple de dismutation.

La *dismutation* correspond à une situation où une même espèce est simultanément l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple d'oxydoréduction, les domaines de prédominance de l'espèce pour chaque couple étant disjoints (FIGURE 6). De fait, il y a alors formation de deux espèces de degrés d'oxydation plus élevé pour l'une et plus faible pour l'autre.

Considérons l'exemple du cuivre (I) en solution aqueuse, qui se dismute en cuivre (0) et cuivre (II) selon :



Compte tenu des potentiels standard mis en jeu, $E^\circ_{(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+)} = 0,17 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ_{(\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})})} = 0,52 \text{ V/ESH}$, l'ion cuivre (I) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$ est à la fois le meilleur oxydant en présence, vis-à-vis du couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}$, ainsi que le meilleur réducteur, vis-à-vis du couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^+$, justifiant ainsi sa réactivité.

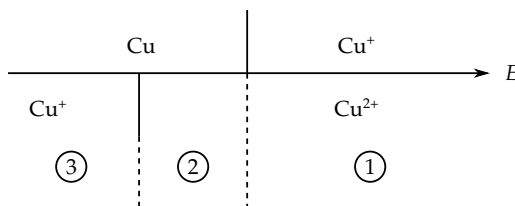
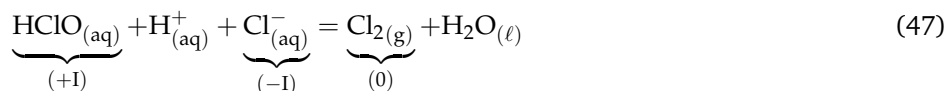


FIGURE 6 – Exemple de la dismutation du cuivre.

Exemple de médiamutation.

La *médiamutation* est la réaction inverse de la dismutation. Deux espèces à des degrés d'oxydations différents n'ayant plus de domaine de coexistence se combinent pour former une espèce de degré d'oxydation intermédiaire.

Considérons l'exemple de la médiamutation de l'élément chlore à partir de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et des ions chlorure selon $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$:



L'acide hypochloreux de degré d'oxydation (+I) réagit avec les ions chlorure de degré d'oxydation (-I) pour former du dichlore au degré d'oxydation (0).

4. Applications des diagrammes potentiel/pH

Stabilité des espèces dans l'eau. Le diagramme potentiel/pH de l'eau découle de la dépendance du potentiel de NERNST des deux couples $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ en fonction du pH. La superposition du diagramme potentiel/pH de l'eau et d'un autre élément permet de prédire la stabilité thermodynamique de certaines espèces vis-à-vis du milieu aqueux aéré et désaéré.



Diagramme potentiel/pH de l'eau et domaine de stabilité

Il faut garder à l'esprit que le tracé vaut pour une pression partielle en dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ et dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$ égale à 1 bar. En pratique, ce n'est pas le cas et, pour des pressions plus faibles, le domaine de l'eau est encore plus restreint.

Application à l'exemple de l'élément fer. Stabilité du fer en solution aqueuse aérée et désaérée.

Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation d'un élément métallique. Les diagrammes potentiel/pH des éléments métalliques permettent de mettre en évidence les domaines de potentiel et de pH pour lesquels l'élément est stable

- sous forme métallique : on parle de *domaine d'immunité* ;
- sous forme ionique : on parle de *domaine de corrosion*, c'est-à-dire du domaine dans lequel le métal est nécessairement oxydé et solubilisé ;
- sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes : on parle de *domaine de passivation*. Au sein du domaine de passivation, le métal est oxydé en surface via la formation d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes potentiellement passivante, c'est-à-dire protectrice de sorte à éviter toute corrosion en profondeur.

⚠ Résultats expérimentaux et diagramme potentiel/pH du fer

Expérimentalement, la frontière entre les deux hydroxydes de fer (II) et (III) est difficile à mettre en évidence dans la mesure où elle implique la coexistence de deux espèces solides dont la cinétique de formation est lente.

Le diagramme permet de mettre en évidence le fait que le domaine de prédominance des ions fer (II) en milieu acide est plus grand, ce qui justifie le fait d'avoir recours au sel de Möhr acidifié en tant que source d'ions fer (II). Les autres sels de fer (II) sont beaucoup plus sujet à l'oxydation en fer (III). Qui plus est, la complexation par les ions sulfate permet également d'accroître le domaine de stabilité du fer (II) relativement au fer (III).

De façon analogue, les ions chlorure – donc notamment en milieu marin – ont tendance à réduire le domaine de stabilité du fer métallique et donc à favoriser thermodynamiquement son oxydation.

Prédiction thermodynamique de réactions d'oxydoréduction. Par analogie avec l'étude de stabilité vis-à-vis du milieu aqueux par superposition du diagramme de l'eau avec le diagramme d'un élément, la superposition de deux diagrammes de deux éléments différents permet de prédire la faisabilité thermodynamique de réactions d'oxydoréduction. L'exemple du titrage de WINKLER met en jeu par exemple la superposition du diagramme du manganèse, de l'iode et de l'eau.

⚠ Résultats expérimentaux et diagramme potentiel/pH du manganèse.

Le diagramme du manganèse indique qu'une solution de permanganate n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau, bien que la réduction soit cinétiquement lente. On met également en évidence qu'en présence d'ions manganèse (II), il y a médiamutation pour former de l'oxyde de manganèse $\text{MnO}_{2(s)}$. On justifie ainsi que, lors de titrages d'oxydo-réduction, le permanganate est toujours placé dans la burette et non dans le bécher pour éviter toute médiamutation dès lors que les ions manganèse (II) sont formés.

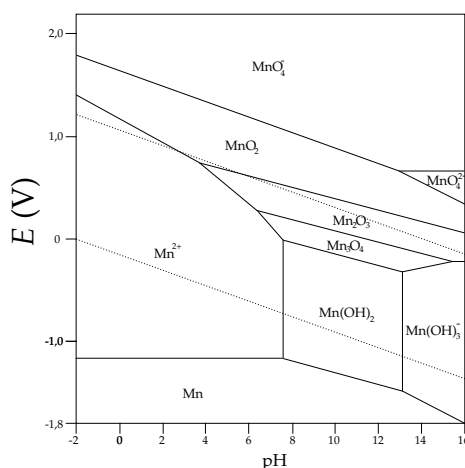


FIGURE 7 – Diagramme potentiel/pH de l'élément manganèse. $c_{\text{tr}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Diagrammes de FROST

Les diagrammes de FROST étudient des espèces de différents degrés d'oxydation d'une même élément chimique à pH donné. Un diagramme de FROST n'est autre que la représentation du produit $nE^\circ(X_{(n)}/X_{(0)})$ en fonction de n , le degré d'oxydation de l'élément X; $E^\circ(X_{(n)}/X_{(0)})$ désigne le potentiel standard du couple qui met en jeu le degré n et le degré 0 de l'élément X. Les points successifs sont reliés par une ligne brisée.

Interprétation du diagramme. Du fait que l'équivalence $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ(X_{(n)}/X_{(0)})$, l'ordonnée correspond ainsi à l'enthalpie libre de formation de l'espèce à l'état d'oxydation n à partir de l'élément à l'état d'oxydation 0 à une homothétie près par l'intermédiaire de la constante de Faraday.

Détermination des potentiels standard. De fait, la représentation de FROST permet alors de lire très facilement le potentiel d'un couple : le potentiel standard du couple $X_{(i)}/X_{(j)}$ est égal à la pente de la tangente reliant les deux espèces $X_{(i)}$ et $X_{(j)}$ dans le diagramme de FROST.

Stabilité vis-à-vis de la dismutation. Si une des espèces dans le milieu se trouve sur un point concave (FIGURE 8), alors le potentiel impliquant des espèces à des degrés d'oxydation plus faibles ont un potentiel supérieur à celui d'un couple impliquant des espèces au degré d'oxydation plus élevé : il en résulte nécessaire une dismutation.

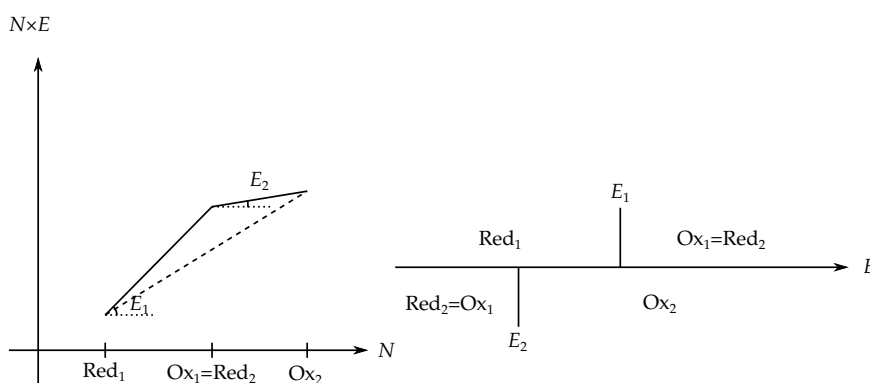


FIGURE 8 – Illustration des potentiels relatifs pour un point concave d'un diagramme de FROST. La dismutation de l'espèce correspondant au point concave est thermodynamiquement favorisée.

3. Coefficient d'activité des ions en solution et loi de DEBYE-HÜCKEL

A. Des solutions idéales aux solutions réelles : écart à l'idéalité

Dans une solution, le potentiel chimique μ_i d'un soluté i s'exprime selon

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (48)$$

en négligeant l'influence de la pression P sur les phases condensées et où μ_i° et a_i désignent respectivement le potentiel chimique standard du soluté i dans un solvant donné à la température T et l'activité chimique de l'espèce i . Physiquement, le potentiel chimique μ_i correspond à l'énergie nécessaire pour placer une mole d'entités i , initialement dans le vide et sans interaction, dans un solvant donné à la température T . De fait, l'énergie molaire en question prend macroscopiquement en compte la mise en place d'interactions microscopiques, notamment entre le solvant et le soluté. En référence *solution infiniment diluée*, l'activité chimique du soluté i est définie par :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad \text{avec} \quad \lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (49)$$

où γ_i et c_i désignent respectivement le coefficient d'activité et la concentration de l'espèce i en solution. Une **solution** est alors dite **idéale**, dès lors que le potentiel chimique peut s'écrire

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln c_i \quad (50)$$

ce qui revient à considérer que la solution tend vers la référence *solution infiniment diluée* $c_i \rightarrow 0$ et donc que $\gamma_i = 1$. Ce comportement traduit le caractère négligeable des interactions soluté-soluté, compte tenu de la distance moyenne

importante qui sépare deux entités de soluté aux faibles concentrations considérées. En revanche, aux plus fortes concentrations, les interactions soluté-soluté – interactions électrostatiques, liaisons hydrogène ou de VAN DER WAALS – ne peuvent être négligées : on parle d'un **écart à l'idéalité**, qui justifie l'introduction de l'activité a_i – ou de façon équivalente du coefficient d'activité γ_i – pour décrire une **solution réelle**.

Remarque. Dans ce qui suit, on notera $\mu_i^{\text{idéal}}$ et $\mu_i^{\text{réel}}$, respectivement le potentiel chimique dit idéal et le potentiel chimique dit réel, prenant en compte, quant à lui, l'écart à l'idéalité.

À ce stade, le coefficient d'activité est introduit en tant que paramètre correctif, qui décrit l'écart au modèle de la solution idéale infiniment diluée. Quel sens physique peut-on attribuer au coefficient d'activité ?

Pour une solution contenant un soluté i , on considère la variation d'enthalpie libre molaire Δg_i définie par

$$\Delta g_i = \mu_i^{\text{réel}} - \mu_i^{\text{idéal}} = RT \ln \gamma_i \quad (51)$$

Compte tenu de la distinction entre la description de la solution réelle et la description de la solution idéale, Δg_i correspond au travail molaire d'interaction molaire soluté-soluté, notée $w_i^{\text{soluté-soluté}}$, soit encore :

$$w_i^{\text{soluté-soluté}} = RT \ln \gamma_i \quad (52)$$

Le coefficient d'activité γ_i peut donc se déduire de la détermination du travail molaire d'interaction soluté-soluté, pour laquelle il est nécessaire de définir un modèle.

B. Au cœur du modèle de DEBYE-HÜCKEL

En 1923, DEBYE et HÜCKEL proposent une approche s'appuyant sur la description d'une **atmosphère ionique** pour déterminer le **coefficient d'activité** γ_i dans l'échelle des concentrations, à partir du travail molaire d'interaction électrostatique entre des solutés ioniques.

1. Hypothèses du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Pour décrire l'interaction d'un ion – en tant qu'ion de référence – avec les autres ions en solution, DEBYE et HÜCKEL modélisent l'environnement ionique par un nuage chargé continu dont la distribution statistique – spatiale et temporelle – se caractérise par une prédominance des ions de charges opposées à l'ion de référence : on parle d'**atmosphère ionique**. Ainsi, pour assurer l'électroneutralité à l'échelle de la solution, l'atmosphère ionique d'un ion donné est de charge opposée à la charge de l'ion considéré.

Pour modéliser l'atmosphère ionique et déterminer le travail molaire d'interaction électrostatique, le modèle de DEBYE-HÜCKEL s'appuie sur les hypothèses décrites ci-après.

- Les **interactions** entre solutés ioniques sont purement de nature **électrostatique** ; les interactions de VAN DER WAALS sont négligées du fait de leur effet à plus courtes distances.
- Quelle qu'en soit sa concentration, l'**électrolyte** est considéré comme **totalement dissocié**, ce qui permet de ne pas prendre en compte la contribution de paires d'ions.
- La solution ionique est décrite comme un **milieu diélectrique homogène** de **permittivité relative** ϵ_r , égale à la permittivité du solvant : les variations de la permittivité de la solution avec la concentration en électrolyte sont négligées.
- Les ions sont modélisés par des **sphères dures uniformément chargées** – donc non polarisables – à l'origine de champs électriques à symétrie sphérique.
- L'**énergie d'interaction électrostatique** est faible devant l'**énergie d'agitation thermique**.



Modèle de DEBYE-HÜCKEL et solutés neutres

Le modèle de DEBYE-HÜCKEL ne permet que de décrire l'écart à l'idéalité dans le cas de solutions ioniques, en excluant de fait les solutés neutres. Ce résultat se justifie dans le sens où les écarts à l'idéalité sont plus marqués dans le cas des solutés ioniques que dans le cas de solutés neutres à concentrations égales, compte tenu des distances caractéristiques d'interactions électrostatiques et de VAN DER WAALS.

2. Éléments de construction du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Note. Cette section ne prétend pas démontrer la relation de DEBYE-HÜCKEL mais uniquement donner des éléments de construction du modèle, afin d'appréhender les différentes hypothèses qui lui sont sous-jacentes. Il va de soi qu'une telle démonstration n'est pas un attendu du concours de l'agrégation de Chimie.

Pour déterminer l'interaction électrostatique entre l'ion de référence et son atmosphère ionique, il est nécessaire de déterminer le potentiel $\phi(r)$ généré à une distance r de l'ion central via l'équation de POISSON :

$$\Delta\phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (53)$$

où $\rho(r)$ désigne la densité de charge.

Par définition, la densité de charge $\rho(r)$ à une distance r s'exprime

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i(r) \quad (54)$$

avec $N_i(r)$, la densité volumique des ions d'espèce i et de charge $z_i e$ à la distance r de l'ion central. Dans l'hypothèse d'une distribution des ions en solution selon la statistique de BOLTZMANN, il vient :

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e [\phi(r) - \phi_\infty]}{k_B T}\right) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (55)$$

en posant N_i^∞ la densité volumique moyenne des ions d'espèce i et en prenant une référence en potentiel $\phi_\infty = 0$ à l'infini.

Dans la mesure où l'énergie d'interaction électrostatique est faible devant l'énergie de l'agitation thermique, c'est-à-dire $z_i e \phi(r) \ll k_B T$, la densité volumique des ions se réécrit, par développement limité,

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \approx N_i^\infty \left(1 - \frac{z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (56)$$

De fait, la densité de charge s'en déduit :

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i^\infty \left(1 - \frac{z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (57)$$

qui se simplifie en

$$\rho(r) = -\sum_i \frac{z_i^2 e^2 N_i^\infty \phi(r)}{k_B T} = -\frac{e^2 \phi(r)}{k_B T} \left[\sum_i z_i^2 N_i^\infty \right] \quad (58)$$

dans la mesure où $\sum_i z_i e N_i^\infty = 0$ par électroneutralité de solution.

Il vient alors, pour l'équation de POISSON, une équation différentielle linéaire :

$$\Delta\phi(r) = \frac{e^2 \phi(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \left[\sum_i z_i^2 N_i^\infty \right] \quad (59)$$

qui se résout, compte tenu des conditions aux limites, en

$$\phi(r) = \frac{q_c}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa_D a}}{1 + \kappa_D a} \right] \frac{e^{-\kappa_D r}}{r} \quad (60)$$

où q_c désigne la charge de l'ion central de référence, a la distance minimale d'approche de deux ions, c'est-à-dire la somme des rayons ioniques cationique et anionique, et κ_D la **distance réciproque de DEBYE** définie par :

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_i z_i^2 N_i^\infty \quad (61)$$

En introduisant la concentration molaire ionique $c_i = N_i^\infty / \mathcal{N}_A$, il vient :

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{2 e^2 \mathcal{N}_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} I \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (62)$$

où I désigne la **force ionique** dans l'échelle des concentrations, qui quantifie les interactions entre ions en solution, à l'image de la force électrostatique proportionnelle à z_i^2 . Le facteur $\frac{1}{2}$ permet quant à lui d'éviter un double comptage.

La **distance de DEBYE** κ_D^{-1} peut être interprétée comme le rayon moyen de l'atmosphère ionique, tel que représenté sur la FIGURE 9. Physiquement, la distance de DEBYE κ_D^{-1} traduit la distance d'écrantage de l'ion central : toute autre charge, située à une distance $r > \kappa_D^{-1}$ de l'ion de référence, « ne verra pratiquement l'ion central » et ne pourra pas interagir avec cette charge dans la mesure où, vue de l'extérieur, la charge centrale est quasiment totalement écrantée par son nuage ionique.

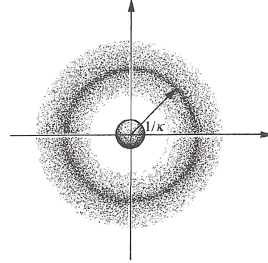


FIGURE 9 – Représentation de l'atmosphère ionique autour de l'ion central de référence.

On pourra remarquer que la longueur de DEBYE κ_D^{-1} diminue avec la concentration en soluté, ce qui est cohérent avec le fait que l'écrantage est plus efficace lorsque le milieu est davantage chargé. De même, plus le solvant est dissociant (ϵ_r élevé), plus κ_D^{-1} est plus élevé dans la mesure où les interactions électrostatiques sont moins marquées. Pour déterminer le travail molaire d'interaction électrostatique soluté-soluté, il faut déterminer le potentiel dû à l'atmosphère ionique seule $\phi_{\text{atm}}(r)$: en effet, le potentiel $\phi(r)$ prend en compte à la fois le potentiel $V(r)$ généré par l'ion central de référence et à la fois l'atmosphère ionique $\phi_{\text{atm}}(r)$, si bien que

$$\phi_{\text{atm}}(r) = \phi(r) - V(r) = \frac{q_c}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa_D a}}{1 + \kappa_D a} \frac{e^{-\kappa_D r}}{r} - \frac{1}{r} \right] \quad (63)$$

Le travail molaire d'interaction soluté-soluté $w_{\text{soluté-soluté}}$ se déduit du passage d'une espèce initialement neutre ($q_c = 0$) – donc sans interaction avec l'atmosphère ionique – au sein de potentiel $\phi_{\text{atm}}(a)$ à une espèce de charge $q_c = z_c e$:

$$w_{\text{soluté-soluté}} = \mathcal{N}_A \int_0^{z_c e} \phi_{\text{atm}}(a) dq_c = -\frac{\mathcal{N}_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa_D z_c^2 e^2}{1 + \kappa_D a} \quad (64)$$

On en déduit finalement le coefficient d'activité de l'ion i central c dans l'échelle des concentrations, donné par la **relation de DEBYE-HÜCKEL** :

$$\log \gamma_i^c = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} \quad (65)$$

où $A = \frac{e^3 \sqrt{2\mathcal{N}_A}}{8\pi(\epsilon_0\epsilon_r k_B T)^{3/2} \ln 10} = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2}$ et $B = \mathcal{N}_A e \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0\epsilon_r RT}} = 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'eau à 25 °C si I est exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et a en mètres.

L'expression du coefficient d'activité γ_i^c ne présente qu'un intérêt limité, dans la mesure où la déviation de l'idéalité d'un cation ou d'un anion n'est pas accessible expérimentalement du fait de la contribution du contre-ion pour assurer l'électroneutralité de la solution. On définit de fait un coefficient d'activité moyen, que l'on peut estimer à partir de la relation de DEBYE-HÜCKEL

3. Coefficient d'activité moyen et modèle de DEBYE-HÜCKEL

On considère un électrolyte binaire $C_{\nu+}A_{\nu-}$ dissocié en solution (de concentration apportée c_0), dont la dissolution s'écrit



On définit alors le potentiel (électro)chimique de l'électrolyte $\mu_{\text{électrolyte}}$ (noté temporairement $\tilde{\mu}_{\text{électrolyte}}$) par

$$\tilde{\mu}_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_- \quad (67)$$

$$= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_{\text{électrolyte}} \quad (68)$$

car, par électroneutralité, $\nu_+ z_+ \mathcal{F} \varphi + \nu_- z_- \mathcal{F} \varphi = 0$ où φ désigne le potentiel de phase de la solution.

Par définition,

$$\mu_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) + \nu_+ RT \ln (\nu_+ c_0) + \nu_- RT \ln (\nu_- c_0) \quad (69)$$

$$= \mu_{\text{électrolyte}}^{\text{idéal}} + RT \ln \gamma_{\text{électrolyte}} \quad (70)$$

où $\gamma_{\text{électrolyte}} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$. Dans la mesure où γ_+ et γ_- ne sont pas accessibles expérimentalement, on définit un coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ selon

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \gamma_{\text{électrolyte}}^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (71)$$

Compte tenu de la définition et de relation (65), on aboutit à la **relation de DEBYE-HÜCKEL étendue** :

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- \frac{A \sqrt{I}}{1 + a_{\pm} B \sqrt{I}} \quad (72)$$

qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte pour des concentrations pouvant aller jusqu'à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour des solutions plus diluées, c'est-à-dire de concentrations pouvant aller jusqu'à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la relation de DEBYE-HÜCKEL se simplifie. On parle de la **relation de DEBYE-HÜCKEL simplifiée** :

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I} \quad (73)$$

Note. La relation de DEBYE-HÜCKEL simplifiée peut être issue également de l'hypothèse des ions modélisés par des charges ponctuelles et non plus par des sphères chargées.

C. Applications du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Maintenant que l'origine et la construction du modèle de DEBYE-HÜCKEL sont plus claires. Qu'est-ce qu'on en fait concrètement? En pratique, le modèle de DEBYE-HÜCKEL s'applique dès lors qu'on considère des solutions ioniques suffisamment concentrées pour présenter un écart à la solution idéale.

1. Mesure de potentiel et loi de DEBYE-HÜCKEL

Expérimentalement, il est plus commode d'avoir recours aux concentrations plutôt qu'aux activités dans l'expression de la relation de NERNST. Pourtant, l'écart entre les deux approches peut être significatif et expliquer la différence entre le potentiel mesuré expérimentalement et la valeur attendue en assimilant concentration et activité.

Dans le cas du couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, le potentiel de NERNST s'écrit :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \right) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (74)$$

où on introduit le potentiel standard apparent, noté $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'}$ défini par

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad (75)$$

Pour une solution équimolaire de chlorure de fer (II) et de chlorure de fer (III) de concentrations respectives apportées $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il vient :

$$I = \frac{1}{2} \left(z_{\text{Fe}^{2+}}^2 [\text{Fe}^{2+}] + z_{\text{Fe}^{3+}}^2 [\text{Fe}^{3+}] + z_{\text{Cl}^-}^2 [\text{Cl}^-] \right) \quad (76)$$

$$= \frac{1}{2} \left(4 \cdot 10^{-3} + 9 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3} \right) = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (77)$$

On en déduit le terme correctif $\Delta E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$

$$\Delta E = \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \times \left(-A \times 3^2 \times \sqrt{I} + A \times 2^2 \times \sqrt{I} \right) = -5 \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} A \sqrt{I} \quad (78)$$

$$= -0,06 \times 5 \times 0,509 \times \sqrt{9 \cdot 10^{-3}} = -14 \text{ mV} \quad (79)$$

Pour une solution plus concentrée, l'écart est encore plus important. Ainsi, le potentiel de NERNST associé à une électrode équimolaire diffère généralement du potentiel standard du couple en question. Un tel constat est d'autant plus marqué que d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu comme la complexation, à l'image de la complexation des ions fer (II) par les ions sulfate dans une solution de sel de MOHR.

2. Comportement réel des coefficients d'activité

Le modèle de DEBYE-HÜCKEL, bien que très utilisé, présente des limites. En particulier, il prédit que le coefficient d'activité doit être nécessairement inférieur ou égal à l'unité. Pour autant, le tracé du coefficient d'activité de nombreuses espèces présente, au-delà d'une certaine concentration, des coefficients d'activité supérieurs à l'unité, ce qui n'est pas prévu par le modèle de DEBYE-HÜCKEL. À de telles concentrations, les hypothèses du modèle de DEBYE-HÜCKEL ne sont plus valables : il faut donc introduire des corrections supplémentaires, le plus souvent empiriques, pour reproduire le comportement réel du coefficient d'activité.

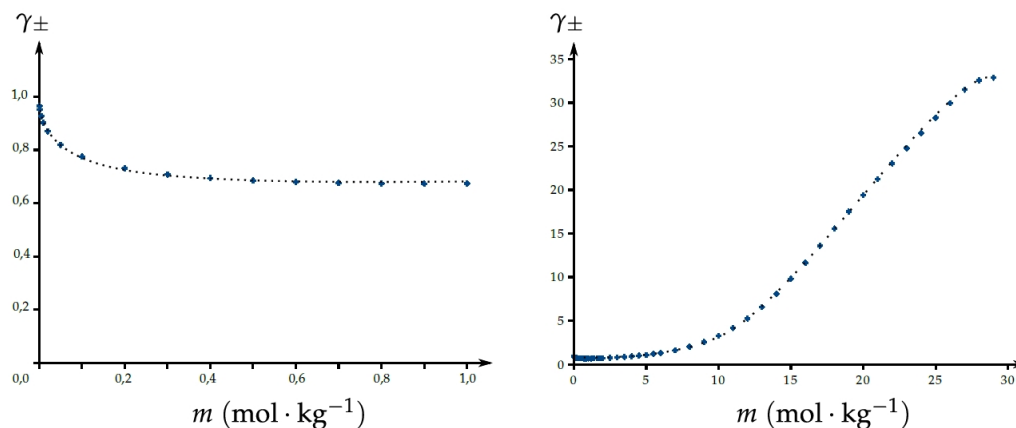


FIGURE 10 – Coefficient d'activité d'une solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau à 25 °C en fonction de la molalité. L'échelle de la molalité est pertinente dans le sens où les variations de volume sont très marquées à fortes concentrations. Le graphe à gauche correspond à un domaine de validité du modèle de DEBYE-HÜCKEL contrairement au graphe à droite.

Troisième partie

Cinétique électrochimique

Les outils de la thermodynamique électrochimique permettent, entre autres, de prédire le sens d'évolution ainsi que l'état d'équilibre final d'un système soumis à un transfert électronique. Pour autant, comme pour toute réaction chimique, le seul critère thermodynamique ne suffit à présager du caractère effectif du transfert électronique : la vitesse de la réaction peut être suffisamment lente pour qu'il soit difficile de l'observer à l'échelle du temps de l'expérience. Ce qui fait la spécificité des processus électrochimiques réside dans la nature de la particule échangée, l'électron, à l'origine d'un courant électrique, reflet de la cinétique électrochimique.

1. Introduction à la cinétique électrochimique

Le transfert électronique entre une espèce électroactive et une électrode est à l'origine d'un courant électrique d'intensité i au sein de matériau conducteur, qui traduit la cinétique de la réaction électrochimique.

A. L'intensité électrique, une mesure de la cinétique électrochimique

Considérons une électrode siège d'un transfert électronique entre deux espèces électroactives.



On définit v la vitesse de réaction par $v = \frac{d\xi}{dt}$.

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{Red}}} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\text{Ox}}} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{dq}{dt} = -\frac{i}{n\mathcal{F}} \quad (81)$$

La vitesse de la réaction électrochimique v est proportionnelle à la charge électrique transférée par unité de temps, c'est-à-dire à l'intensité i du courant. L'intensité du courant i est donc le *reflet de la cinétique électrochimique*.

Dans la mesure où le transfert électronique a lieu à l'interface métal|solution, la vitesse électrochimique v est normalisée par rapport à l'aire de l'interface $\mathcal{A}$: en effet, plus l'aire de l'interface est grande, plus les transferts électroniques par unité de temps seront nombreux et plus l'intensité électrique i sera élevée. On définit donc une vitesse électrochimique surfacique v_s , qui vérifie :

$$v_s = \frac{v}{\mathcal{A}} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{i}{\mathcal{A}} = -\frac{j}{n\mathcal{F}} \quad (82)$$

où $j = i/\mathcal{A}$ désigne la densité de courant surfacique. On peut de fait comparer les réponses électrochimiques de systèmes d'interfaces de surfaces différentes.



Vitesse et vitesse surfacique

Par commodité d'écriture, on ne parlera plus que de vitesse surfacique électrochimique, c'est pourquoi on notera désormais v la vitesse surfacique électrochimique.

On peut définir, par analogie, la vitesse surfacique de la réaction cathodique (dans le sens de réduction), notée v_c , et la vitesse de la réaction anodique (dans le sens d'oxydation), notée v_a :

$$v_c = -\frac{i_c}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{j_c}{n\mathcal{F}} \quad v_a = \frac{i_a}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = \frac{j_a}{n\mathcal{F}} \quad (83)$$

où i_a (resp. j_a) et i_c (resp. j_c) désignent respectivement l'intensité du courant (resp. la densité du courant) associée respectivement à la réaction dans le sens anodique et à la réaction dans le sens cathodique. Il en résulte que la vitesse globale de la réaction électrochimique (80) peut s'écrire :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{i}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} \quad \text{avec} \quad i = i_a + i_c \quad (84)$$

Par convention, le courant d'oxydation i_a est compté positivement tandis que le courant de réduction i_c est compté négativement. Dans la mesure où $i = i_a + i_c$, le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode.



Conventions électrochimiques - IUPAC VS conventions américaines ?

Pour des raisons historiques, les électrochimistes s'étant beaucoup intéressés à la réduction de cations métalliques sur électrode de mercure, il existe encore de nombreuses publications avec la convention inverse, c'est-à-dire avec un courant de réduction positif. On parle alors de conventions américaines. Dans ce cas, il est courant également que l'axe des potentiels soit décroissant vers la droite.

Par l'intermédiaire de la mesure du courant, on a accès à une lecture directe de la cinétique électrochimique. Or, la vitesse de la réaction électrochimique est contrôlée par l'application d'une tension. De fait, il est alors nécessaire de pouvoir mesurer simultanément les deux grandeurs.

B. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel

1. Introduction aux courbes intensité-potentiel

Dès lors qu'on applique un potentiel d'électrode E différent du potentiel thermodynamique d'équilibre de NERNST E_{th} – pour lequel $i = 0$ –, le système électrochimique est hors équilibre : les lois de la thermodynamique ne sont plus applicables. La réponse du système se traduit alors par le passage d'un courant i pour un potentiel E donné.

On appelle **courbe intensité-potentiel** ou **courbe $i - E$** la représentation graphique du courant d'intensité i en fonction du potentiel d'électrode E appliqué.

D'autres représentations peuvent être également rencontrées telles que l'évolution de la densité de courant j en fonction du potentiel appliqué E .

2. Acquisition des courbes intensité-potentiel et montage à trois électrodes

L'acquisition expérimentale des courbes intensité-potentiel repose sur un montage spécifique, mis en œuvre par un appareil appelé potentiostat.

Dispositif d'acquisition des courbes intensité-potentiel.

Montage à deux électrodes et limites. Un montage à deux électrodes ne permet pas d'accéder simultanément au potentiel d'électrode appliqué E et au courant d'intensité i : en effet, la mesure du potentiel d'une électrode de travail nécessite une électrode de référence. Or, l'application d'une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entraîne la circulation d'un courant non nul au sein de l'électrode de référence, à l'origine de la modification de la composition de son système électrochimique. Traversée par un courant i non nul, le potentiel de l'électrode de référence sera donc différent du potentiel thermodynamique d'électrode fixé, pour lequel elle était utilisée initialement.

Montage à trois électrodes. Le montage à trois électrodes permet de contourner la difficulté expérimentale propre au montage à deux électrodes. Une troisième électrode, appelée *contre-électrode* ou *électrode auxiliaire*, est utilisée comme siège d'une réaction électrochimique opposée à la réaction ayant lieu à l'électrode de travail pour assurer le passage du courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé. Il est à

noter que la surface de la contre-électrode est généralement significativement plus grande que la surface de l'électrode de travail dans la mesure où la réaction électrochimique au niveau de la contre-électrode ne doit pas limiter le courant.

3. Processus faradiques et non faradiques

Le courant d'intensité i mesuré expérimentalement à l'aide d'un montage à trois électrodes ne correspond pas uniquement au courant dû au transfert électronique lié à la réaction électrochimique. On peut décomposer le courant d'intensité i selon

$$i = i_{\text{faradique}} + i_{\text{non faradique}} \quad (85)$$

où $i_{\text{faradique}}$ est associé aux *processus faradiques*, c'est-à-dire mettant en jeu un transfert électronique associé à une conversion entre une forme oxydée et une forme réduite et où $i_{\text{non faradique}}$ correspond aux *processus non faradiques*.

On appelle **processus non faradique** tout processus de transfert de charge qui n'est pas associé à une transformation chimique.

En immergeant une électrode polarisée en solution, la répartition des ions au voisinage de l'électrode est modifiée, à l'origine de l'apparition d'une double électrochimique.

Double couche électrochimique. Pour un conducteur métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'en surface. Pour autant, pour assurer une neutralité locale, la polarisation du conducteur – liée à la modification du potentiel d'électrode – se traduit par une polarisation opposée de la couche en solution en contact avec le conducteur par l'intermédiaire des ions. On parle alors de *double-couche électrochimique* pour décrire l'accumulation de charge en surface du conducteur, compensée par une accumulation d'ions de charge opposée dans la solution. Si la description des couches chargées nécessite de faire appel au potentiel électrochimique, reste que cette polarisation peut être modélisée en électrocinétique par la charge d'un condensateur de capacité C .

Modélisation de la double-couche électrochimique.

- *Modèle de Helmholtz.* Le modèle de HELMHOLTZ (1879) suppose que la charge de surface de l'électrode est compensée par le même excès de charge de signe opposé à une distance x_H (FIGURE 11), ce qui correspond à un condensateur de capacité :

$$C_H = \frac{\varepsilon}{x_H} \quad (86)$$

où ε est la constante diélectrique de la solution. Dans ce modèle, la nature de l'électrolyte, sa concentration et la valeur de la différence de potentiel ne sont pas des paramètres pris en compte alors qu'expérimentalement, les résultats montrent une dépendance.

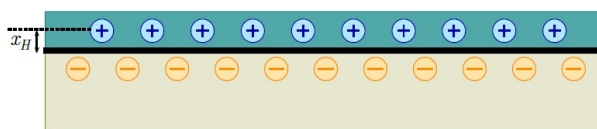


FIGURE 11 – Modèle de HELMHOLTZ : représentation de la répartition des charges.

- *Modèle de Gouy-Chapman.* Le modèle de GOUY-CHAPMAN (1913), qui s'appuie sur une construction analogue au modèle de DEBYE-HÜCKEL, considère que l'écrantage de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique, appelée longueur de DEBYE. Le double couche est diffuse, contrairement au modèle d'HELMHOLTZ et s'étend avec une décroissance exponentielle sur une épaisseur $l = \kappa_D^{-1}$ dans la solution pour des différences de potentiel suffisamment faibles (FIGURE 12). Le

modèle de GOUY-CHAPMAN constitue une amélioration par rapport au modèle de HELMHOLTZ, dans la mesure où il prend en compte la concentration c ainsi que la différence de potentiel appliquée E .

$$C_{GC} = zF \sqrt{\frac{2\varepsilon c}{RT}} \cosh\left(\frac{zF}{2RT} E\right) = f(c, E) \quad (87)$$

On définit alors le potentiel de charge nulle, noté E_{PCN} , comme étant le potentiel pour lequel la capacité C_{GC} est minimale, c'est-à-dire lorsque la surface de l'électrode n'est pas chargée. À proximité du potentiel de charge nulle E_{PCN} , l'adéquation entre le modèle et l'expérience est tout à fait satisfaisante. Pour autant, pour les fortes différences de potentiel, le modèle diverge avec les résultats expérimentaux : en effet, dans la mesure où le modèle assimile les ions à des charges ponctuelles, plus la charge surfacique de l'électrode est marquée, plus les ions s'approchent de la surface, ce qui n'a pas de sens physique en-deçà d'une certaine distance.

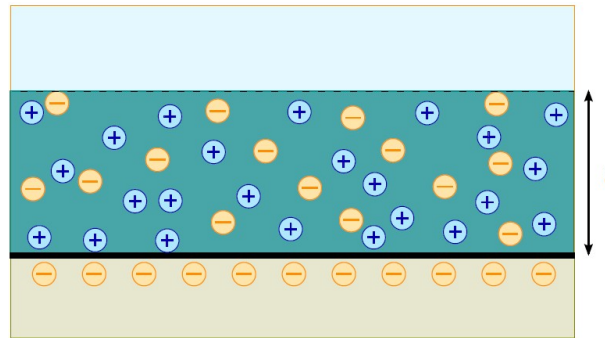


FIGURE 12 – Modèle de GOUY-CHAPMAN : représentation de la répartition des charges.

- *Modèle de Stern.* Le modèle de STERN (1924) correspond à la mise en série des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman de sorte que le condensateur équivalent présente une capacité C_s qui vérifie :

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (88)$$

Il postule l'existence d'une zone compacte (dite d'HELMHOLTZ) dans laquelle la décroissance du potentiel est linéaire à proximité de l'électrode. Cette zone correspond à la non-interpénétrabilité des ions et de l'électrode, son extension est donc très faible, inférieure à 1 Å. Au-delà de cette zone compacte, il y a une couche diffuse (dite de GOUY-CHAPMAN) où l'écrantage se fait par une différence de densité entre les cations et les anions (FIGURE 13).

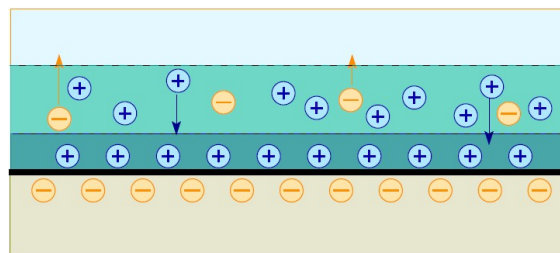


FIGURE 13 – Modèle de STERN : représentation de la répartition des charges.

⚠ Caractère négligeable des processus non faradiques

On considèrera, sauf mention contraire, dans ce qui suit que les processus non faradiques ont une signature négligeable sur les courbes intensité-potentiel.

4. Allures de courbes intensité-potentiel

En électrochimie, le transfert électronique est localisé spécifiquement à l'électrode, ce qui n'est pas sans conséquence sur les différents paramètres limitant la vitesse de la réaction électrochimique.

Étapes d'une réaction électrochimique. La cinétique d'une réaction électrochimique dépend :

- du *transport de masse*, c'est-à-dire de l'approche des réactifs de la solution vers le conducteur. Dans certains cas, cette étape peut ne jamais être limitante : en effet, pour le couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ étudié sur électrode de cuivre, il n'y a pas lieu de discuter de la disponibilité des atomes de cuivre à l'électrode. En revanche, pour les espèces en solution, il est nécessaire de prendre en compte le fait que les ions aient à venir de la solution à proximité des électrodes ;
- du *transfert de charge*. Une fois à proximité du conducteur, il est doit y avoir réaction chimique associée au transfert d'électron par effet tunnel de l'électrode vers la molécule réduite ou depuis la molécule oxydée vers l'électrode ;

Description des étapes d'une réaction électrochimique.

En pratique, les courbes obtenues peuvent présenter différentes allures qui vont dépendre du type du système électrochimique étudié et de ses propriétés.

Allures des courbes intensité-potentiel dans le cas d'espèces en solution. Pour des espèces en solution, le transport de masse de l'oxydant et du réducteur, assuré par diffusion, est à prendre en compte. Afin de conclure sur l'étape cinétiquement déterminante du processus électrochimique, il faut donc comparer la cinétique de transport de matière à la cinétique de transfert de charge au voisinage de l'électrode.

Lorsque l'intensité est nulle et que les deux espèces du couple sont présentes, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales : le système électrochimique est à l'équilibre. Le potentiel associé – dit potentiel à courant nul – correspond au potentiel d'équilibre E_{th} donné par la relation de NERNST. Dans ce cas, la composition de la solution est homogène à l'échelle de la solution comme à l'échelle de la solution. En s'éloignant du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire en appliquant une surtension $\eta = E - E_{\text{th}}$, le courant devient non nul dans l'objectif d'atteindre une nouvelle composition d'équilibre. Dès lors, deux situations sont envisageables :

- le transfert de charge correspond à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction ;
- le transport de masse par diffusion est l'étape cinétiquement déterminante.

Expérimentalement, les courbes intensité-potentiel peuvent avoir les allures différentes selon la nature du système électrochimique.

On appelle **système électrochimique** la donnée d'un couple d'oxydoréduction et d'un matériau conducteur sur lequel le couple en question est étudié.

Allures des courbes intensité-potentiel pour un système rapide et pour un système lent.

Un système électrochimique peut être dit *rapide* ou *lent*.

- Un système électrochimique est dit **rapide** si un courant d'intensité i significative est atteinte dès lors que la surtension appliquée $\eta = E - E_{th}$ est très faible.
- Un système électrochimique est dit **lent** s'il faut appliquer une surtension $\eta = E - E_{th}$ non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle.



Système électrochimique lent ou rapide ? VS Couple lent ou rapide ?

Parler d'un couple rapide ou lent est une expression à bannir dans la mesure où la nature du matériau conducteur a une influence non négligeable sur la nature rapide ou lente du système électrochimique. Par exemple, le système électrochimique $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ est rapide sur platine mais lent sur le plomb.

Dans le cas des systèmes électrochimiques lents, on définit une *surtension seuil* η .

La **surtension seuil** d'un système électrochimique lent correspond à la surtension $\eta = E - E_{th}$ à appliquer pour observer un courant d'intensité seuil i_{seuil} (ou une densité de courant seuil j_{seuil}) donné.

En régime diffusif, c'est-à-dire pour de fortes surtensions $|\eta|$, les courbes intensité-potentiel mettent en évidence des paliers dont l'intensité caractéristique dépend expérimentalement :

- du nombre d'électrons échangés ;
- de la concentration en espèce consommée ;
- du coefficient de diffusion de l'espèce consommée.

L'origine des paliers est dû au caractère limitant de l'apport de matière par diffusion : on parle donc de **palier de diffusion**. Pour des solutés, du moment que la surtension est suffisamment marquée, il est toujours possible de se placer suffisamment hors-équilibre de manière à ce que la diffusion soit toujours le phénomène limitant, c'est ce qui explique la présence systématique de paliers de diffusion. Quelque soit la nature du couple, l'évolution du courant se fait avec une loi exponentielle suffisamment proche du potentiel de Nernst, c'est-à-dire lorsque la cinétique est limitée par le transfert de charge.

Allure des courbes intensité-potentiel dans le cas des espèces métalliques ou du solvant. Dans certains cas, la diffusion n'est jamais le facteur limitant de la cinétique électrochimique :

- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au matériau d'électrode, comme dans le cas du couple Cu^{2+}/Cu sur du cuivre ;
- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, comme dans le cas de l'eau étudiée en oxydation.

Allures des courbes intensité-potentiel pour un réducteur métallique ou pour un solvant.

Le courant croît alors de manière exponentielle sans jamais atteindre de palier de diffusion.

La cinétique électrochimique est régulée par le transport de masse, qui assure la circulation des charges en solution sous forme ionique et le transfert de charge à l'électrode. Une étude du transport en solution permettrait de mettre en évidence les modes de transport pertinent à prendre en compte en cinétique électrochimique non limitée par le transfert de charge à l'électrode.

2. Cinétique électrochimique et transport en solution

Le passage d'un courant électrique est assurée par une circulation électronique au sein du conducteur et par une circulation ionique en solution.

A. Contribution ionique au courant et nombres de transport

Le transport de charge en solution est assurée par les ions, c'est pourquoi on définit un flux molaire $\vec{j}_i$, qui permet de quantifier la quantité de matière d^2n_i d'ions i traversant une surface par une unité de temps dt et par unité de surface $d\vec{S}$:

$$d^2n_i = \vec{j}_i \cdot d\vec{S} dt \quad (89)$$

Pour corréler le flux ionique au flux électronique, il convient d'introduire un flux de charge en solution, noté $\vec{j}$:

$$\vec{j}_i = z_i \mathcal{F} \vec{j}_i \quad (90)$$

où z_i est la charge de l'ion i et $\mathcal{F}$ la constante de FARADAY.

Or, le flux de charge $\vec{j}$ mesuré correspond à la somme de la contribution de chaque ion :

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i \quad (91)$$

Il peut alors être intéressant d'analyser la contribution de chaque ion au transport global de courant, c'est pourquoi on définit le nombre de transport t_i à partir de la fraction de courant transportée par l'ion i :

$$t_i = \frac{|\vec{j}_i \cdot \vec{j}|}{\|\vec{j}\|^2} = I_i / I \quad \text{avec} \quad \sum_i t_i = 1 \quad (92)$$

B. Modes de transport

En plus des modes de transport par convection et par diffusion, l'application d'une différence de potentiel en solution, à l'origine d'un champ électrique $\vec{E}$ nécessite de prendre en compte également la migration dans la mesure où on considère des espèces chargées en solution. On dénombre ainsi trois modes de transport de masse en solution :

- **Migration.** Sous l'application d'un champ électrique, les ions, en tant que particules chargées, sont soumis à une force électrique à l'origine de leur mise en mouvement ;
- **Diffusion.** En électrochimie, dès qu'il y a passage d'un courant, il y a réaction aux électrodes et donc mise en place d'un gradient de concentration entre la solution et le voisinage direct de l'électrode : la diffusion s'oppose à l'inhomogénéité du milieu ;
- **Convection.** En cas d'agitation, de variation de densité, de bullage, la solution peut avoir un mouvement d'ensemble à l'origine d'un flux de matière.

1. Migration

La migration des ions en solution est décrit de façon analogue au modèle de Drude pour les électrons dans un milieu conducteur métallique. Les ions sont soumis à une force électrique $\vec{F}_{el} = z_i e \vec{E}$ et à une force de friction due au solvant $\vec{F}_f$. Dans le cadre du modèle de Stokes, la force de frottements fluides peut s'écrire $\vec{F}_f = -6\pi r \eta \vec{v}_i$ où $\vec{v}_i$ désigne le vecteur vitesse de l'ion i . En régime permanent, le vitesse de l'ion se déduit de la compensation des forces mises en jeu :

$$\vec{F}_{el} + \vec{F}_f = z_i e \vec{E} - 6\pi r \eta \vec{v}_i = \vec{0} \quad (93)$$

$$\vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta} \vec{E} = u_i \vec{E} \quad (94)$$

où u_i désigne la mobilité de l'ion i avec

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta} \quad (95)$$

Nombre de transport et migration. En se limitant au transport par migration, le nombre de migration t_i peut s'écrire pour l'ion i :

$$t_{\text{mig},i} = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_k c_k |z_k| u_k} \quad (96)$$

dans la mesure où $\vec{j}_{i,\text{mig}} = c_i z_i \mathcal{F} \vec{v}_i$, avec c_i le concentration en ions i , z_i sa charge et u_i sa mobilité.

2. Diffusion

La diffusion est décrite par la première loi de FICK :

$$\vec{j}_{i,\text{diff}} = -z_i \mathcal{F} D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i \quad (97)$$

où D_i désigne le coefficient de diffusion de l'ion i , c_i sa concentration et z_i sa charge.

3. Convection

Le flux de charge dû à la convection est directement lié au mouvement macroscopique du fluide :

$$\vec{j}_{\text{conv},i} = c_i z_i \mathcal{F} \vec{v}_s \quad (98)$$

où $\vec{v}_s$ est la vitesse du fluide, c_i la concentration de l'espèce et z_i sa charge. La densité totale de courant convective étant la somme des différents courants de convection, l'électroneutralité impose alors que la densité de courant totale transportée par convection soit nulle.

$$\vec{j}_{\text{conv}} = \sum_i \vec{j}_{\text{conv},i} = \sum_i c_i z_i \mathcal{F} \vec{v}_s = \vec{0} \quad (99)$$

Pour autant, la convection joue un rôle important en électrochimie, à l'image du contrôle de l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'électrode.

C. Conductivité d'une solution

1. Mesure de la conductivité d'une solution

La mesure de la conductivité σ d'une solution – par l'intermédiaire d'une mesure de conductance G – se fait avec une cellule de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné : le platine platiné permet d'en augmenter la surface spécifique de chaque plaque et est à l'origine de leur teinte noirâtre. La géométrie et l'aire de ces deux plaques est contrôlée de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance entre les deux plaques est généralement de l'ordre du centimètre. La conductivité σ est reliée à la conductance G par la relation :

$$G = \frac{S}{\ell} \sigma = k \sigma \quad (100)$$

où S désigne la surface des plaques, ℓ la distance entre les plaques. On appelle k la constante de cellule. La mesure de conductimétrie se fait en courant alternatif pour éviter d'avoir formation d'une double couche et donc formellement aboutir à la charge complète d'un condensateur chargé, ce qui revient à ouvrir le circuit en courant continu. De plus, avec un courant alternatif, dans l'hypothèse d'une solution électrolysable – si l'oxydant et le réducteur d'un système rapide sont présents en solution, ce qui est *a priori* rarement le cas lors des expériences de conductimétrie – la même plaque joue alternativement le rôle d'anode et de cathode, ce qui n'entraîne pas de modification notable de la composition du milieu.

⚠ Cellule de conductimétrie

On parle d'une cellule de conductimétrie aucunement d'électrode puisqu'on ne considère pas de couple d'oxydoréduction. Aucune réaction électrochimique n'a lieu.

2. Conductivité molaire et loi de KOLHRAUSCH

Conductivité molaire ionique. La conductivité molaire ionique λ_i est la grandeur électrique mesurable liée à la mobilité des ions :

$$\lambda_i = |z_i| \mathcal{F} u_i \quad (101)$$

où z_i est la charge de l'ion, u_i sa mobilité et $\mathcal{F}$ la constante de FARADAY. Les grandeurs en question sont généralement tabulées dans les conditions standard à $T = 298$ K pour une dilution infinie, en définissant la conductivité molaire ionique limite λ_i° définie par :

$$\lambda_i^\circ = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \quad (102)$$

Dans la mesure où la conductivité augmente sensiblement avec la température, il faut absolument en tenir compte si la mesure absolue de la conductance est nécessaire.

Il arrive que les valeurs de conductivité molaire ionique λ_i soient données par unité de charge λ'_i avec

$$\lambda'_i = \frac{\lambda_i}{|z_i|} = \mathcal{F} u_i \quad (103)$$

pour avoir une lecture directe de la mobilité des ions.

Exemple. La littérature donne les conductivités molaires ioniques limites en solution infiniment diluée et dans les conditions standard à $T = 298$ K (TABLE 3).

Ions	λ° ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
Li^+	38,7
Na^+	50,1
K^+	73,5
H^+	350,0
HO^-	198,4

TABLE 3 – Conductivités molaires limites ioniques tabulées à $T = 298$ K

Les grandeurs tabulées pour les cations alcalins illustrent un ordre de conductivité molaire ionique inattendu par rapport à leur rayon ionique. Au regard de (95), on s'attendrait à ce que l'ion lithium présente la meilleure conductivité molaire ionique parmi les cations alcalins, compte tenu de leur rayon ionique. Ce paradoxe est levé si on considère le rayon hydrodynamique et non pas le rayon ionique : en effet, l'ion lithium, du fait de son faible rayon ionique, présente une densité surfacique de charge élevée d'où une sphère de solvation plus importante que l'ion sodium et potassium.

Pour l'ion hydrogène et l'ion hydroxyde, le mécanisme de transport implique des transfert de protons synchronisés grâce aux liaisons hydrogène : on parle du mécanisme de Grotthius. Le raisonnement qualitatif précédent n'est donc pas valable pour expliquer la forte conductivité molaire ionique de ces deux ions.

Loi de KOHLRAUSCH. La conductivité d'une solution suit la loi de KOHLRAUSCH, qui est une loi additive :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (104)$$

Dans le cas des conductivités molaires ioniques par unité de charge, la loi de KOHLRAUSCH s'écrit donc

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda'_i c_i \quad (105)$$

⚠ Applications de la loi de KOHLRAUSCH

- Les concentrations molaires dans la loi de KOHLRAUSCH doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ car les valeurs de conductivité molaire ionique sont exprimées dans les unités du système international.
- Lors d'un dosage conductimétrique, il ne faut pas oublier de prendre en compte les contre-ions spectateurs dans l'expression de la conductivité totale.

Pour autant, la conductivité d'un unique ion en solution n'est pas accessible à la mesure sans prendre également en compte l'effet du contre-ion. Ainsi, plutôt que de séparer la contribution de l'anion et du cation, il est courant d'avoir recours à la conductivité de l'électrolyte, notée Λ_m et définie par :

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}} \quad (106)$$

3. Électrolytes forts et électrolytes faibles

On appelle **électrolyte fort** tout sel électrolytique totalement dissocié en solution, sur une large gamme de concentration apportée. Au contraire, on appelle **électrolyte faible** tout sel électrolytique partiellement dissocié en solution.

Électrolytes forts et loi phénoménologique de KOHLRAUSCH. KOHLRAUSCH a mis en évidence expérimentalement le fait que la conductivité molaire Λ_m d'un électrolyte fort diminuait avec la concentration $c_{\text{électrolyte}}$ selon la loi dite **loi phénoménologique de KOHLRAUSCH** :

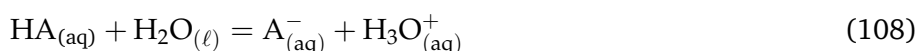
$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}} = \Lambda_m^\circ - k\sqrt{c_{\text{électrolyte}}} \quad (107)$$

où Λ_m° correspond à la conductivité molaire standard limite, que peut être extrapolée du tracé de $\Lambda_m = f(\sqrt{c_{\text{électrolyte}}})$.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette dépendance en concentration :

- l'**effet électrophorétique**, qui est lié au fait que l'ion se déplace dans le sens opposé à son atmosphère ionique. Aussi, à fortes concentrations, l'atmosphère ionique environnante aura tendance à ralentir le déplacement en solution par friction : la conductivité diminue donc avec la concentration.
- l'**effet de relaxation de l'atmosphère ionique**, qui se traduit par une déformation de l'atmosphère ionique lors du déplacement de l'ion. Cette déformation, qui rompt avec la symétrie sphérique, dissocie le barycentre des charges positives et négatives à l'origine d'une force électrostatique de rappel : le déplacement ionique est alors ralenti.

Électrolytes faibles et loi de dilution d'OSTWALD. OSTWALD a étudié la dissociation des acides et des bases faibles dans l'eau. On considère un acide faible HA de constante d'acidité K_a et de concentration apportée c_0 dont la dissociation dans l'eau s'écrit :



En notant α le coefficient de dissociation, on peut exprimer la conductivité molaire Λ dans l'hypothèse d'une solution idéale selon

$$\Lambda_m c_0 = \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \lambda_{\text{A}^-}^\circ [\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+] = (\lambda_{\text{A}^-}^\circ + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ) \alpha c_0 = \Lambda_m^\circ \alpha c_0 \quad (109)$$

si bien que

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad \text{où} \quad \Lambda_m^\circ = \lambda_{\text{A}^-}^\circ + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ \quad (110)$$

Or, dans le cas d'une solution idéale,

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha) c^\circ} \quad (111)$$

En combinant les équations (110) et (111), on en déduit la **loi de dilution d'OSTWALD** :

$$\frac{c_0}{c^\circ} \Lambda_m = \frac{\Lambda_m^\circ K_a}{\Lambda_m} - K_a \Lambda_m^\circ \quad (112)$$

qui permet de remonter à la constante d'acide K_a via la représentation de $c_0 \Lambda_m$ en fonction de $1/\Lambda_m$.

➡ Les basiques - 8. Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie.

4. Nombre de transport de migration et rôle de l'électrolyte support

À l'image de la mobilité, le nombre de transport associé à la migration peut s'exprimer à partir des conductivités molaires ioniques :

$$t_{\text{mig},i} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_k \lambda_k c_k} \quad (113)$$

Pour diminuer la contribution d'un ion au transport du courant par migration, il peut être intéressant d'accroître la concentration totale en ions en introduisant un électrolyte inerte électrochimiquement et très concentré : on parle alors d'**électrolyte support**. De fait, pour une espèce électroactive i de concentration $c_i \ll c_{\text{électrolyte}}$, $t_{\text{mig},i} \ll 1$, ce qui signifie que $j_i = j_{\text{m},i} + j_{\text{diff},i} \approx j_{\text{diff},i}$ et donc que le transport de charge par l'espèce électroactive sera donc principalement assuré par diffusion. On pourra alors corréler, en première approximation, le courant j au sein du métal conducteur au courant diffusif en espèces électroactives j_{diff} . Le recours à un électrolyte support en électrochimie est couramment mis en œuvre pour l'acquisition de courbes intensité-potentiel.

L'électrolyte support permet

- de supprimer la contribution des espèces électroactives au courant de migration, ce qui simplifie les relations entre intensité du courant i et concentration c ;
- d'accroître la conductivité de la solution et ainsi de minimiser la chute ohmique ;
- de fixer la force ionique I à une valeur élevée pour fixer les coefficients d'activité et pour éviter des effets capacitifs à l'interface métal|solution.

D. Mobilité et potentiel de jonction

Deux électrolytes, avec des compositions et/ou des concentrations différentes, mis en contact au niveau d'une membrane pour faire une jonction entraînent une différence de potentiel électrochimique de part et d'autre de la jonction. La compensation du déséquilibre en question se traduira par la diffusion des différents ions de part et d'autre de la membrane. Cependant, la mobilité des différents ions dépend de leur nature, c'est pourquoi localement des accumulations de charge peuvent être observées. Il en résulte une différence de potentiel associée à ce déséquilibre de charge, nommée potentiel de jonction (FIGURE 14).

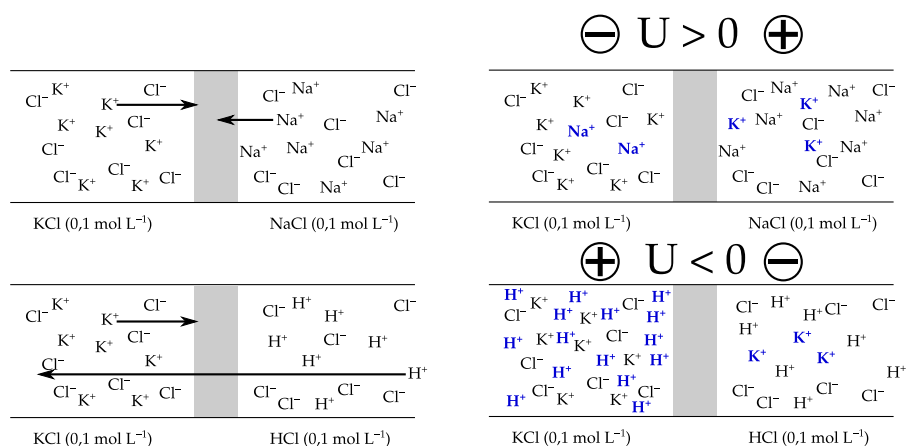


FIGURE 14 – Illustration du phénomène de polarisation à l'origine d'un potentiel de jonction. Deux électrolytes sont mis en contact. Les différences de mobilité entraînent alors une différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane. Le schéma est simpliste vu que les ions chlorure vont également migrer pour compenser la différence de potentiel. Les longueurs des flèches indiquent la mobilité relative des deux cations.

Il convient de signaler qu'une telle polarisation génère de fait un champ électrique entraînant également un déplacement de charges par migration, jusqu'à atteindre un régime quasi-stationnaire où densité de courant par migration et par diffusion se compensent.

Approche thermodynamique du potentiel de jonction. *Cas particulier du potentiel de jonction pour des électrolytes monovalents.* Considérons une jonction électrolytique séparant deux compartiments (1) et (2) contenant deux solutions $(C_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-)$ de concentration c_1 et c_2 . Supposons le système à l'équilibre électrochimique. Pour décrire le transfert de charge au niveau de la jonction électrolytique, on pourra pondérer la migration relativement aux nombres de transport t_i si bien que

$$t_+ C_{(aq)}^+(1) + t_- A_{(aq)}^-(2) = t_+ C_{(aq)}^+(2) + t_- A_{(aq)}^-(1) \quad (114)$$

Ainsi, à l'équilibre électrochimique,

$$t_+ \tilde{\mu}_{C^+}(1) + t_- \tilde{\mu}_{A^-}(2) = t_+ \tilde{\mu}_{C^+}(2) + t_- \tilde{\mu}_{A^-}(1) \quad (115)$$

$$t_+ \left[RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\phi_1 - \phi_2) \right] = t_- \left[RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\phi_2 - \phi_1) \right] \quad (116)$$

d'où l'expression du potentiel de jonction E_j

$$E_j = \phi_2 - \phi_1 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (117)$$

Dans le cas de deux électrolytes monovalents identiques ne différant que par leurs concentrations respectives, le potentiel de jonction dépend principalement de la différence de nombres de transport de l'anion et du cation. Ainsi, en utilisant des ions ayant des mobilités proches et donc des nombres de transport proches, on limite le potentiel de jonction : les solutions concentrées de nitrate de potassium et de chlorure de potassium répondent à ce critère, ce qui justifie le fait qu'elles soient couramment utilisées en électrochimie, en tant qu'électrolyte support ainsi que dans les points salins par exemple (TABLE 4).

Électrolyte	t_+	t_-	E_j (en mV)
$(K_{(aq)}^+ + NO_3_{(aq)}^-)$	0,51	0,49	0,9
$(K_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-)$	0,49	0,51	1,1
$(Na_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-)$	0,40	0,60	12
$(H_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-)$	0,83	0,17	39

TABLE 4 – Potentiel de jonction E_j à $T = 298$ K pour différentes solutions électrolytiques monovalentes et pour une différence de concentration d'une décade.

Potentiel de jonction et modèle d'HENDERSON. Dans le modèle d'HENDERSON, la jonction est décrite dans un équilibre quasi-stationnaire mettant en jeu la migration et la diffusion. En décrivant le système à l'aide de solutions idéales et en supposant les profils de concentration en espèces linéaires au sein de la jonction, on peut montrer la **relation d'HENDERSON** entre les compartiments (1) et (2) :

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{\lambda_i}{z_i} (c_{i,2} - c_{i,1})}{\sum_i \lambda_i (c_{i,2} - c_{i,1})} \ln \left(\frac{\sum_i \lambda_i c_{i,1}}{\sum_i \lambda_i c_{i,2}} \right) \quad (118)$$

qui est valide quelle que soit la stœchiométrie de l'électrolyte ou sa nature de part et d'autre de la jonction. Ainsi, dans le cas des solutions de remplissage de chlorure de potassium ou des ponts salins de nitrate de potassium, l'autre compartiment met en jeu des solutions de composition différentes et de concentrations plus faibles. Grâce à la relation d'HENDERSON, on peut montrer que le potentiel de jonction est négligeable pour des solutions de nitrate et de chlorure de potassium très concentrées par rapport aux solutions électrolytiques dans l'autre compartiment (TABLE 5). Qui plus est, dans le cas du pont salin, deux potentiels de jonction sont à prendre en compte du fait des deux interfaces : avec de telles différences de concentration entre la solution interne du pont salin et les solutions externes, les deux potentiels de jonction tendent à se compenser.

Électrolyte 1	Électrolyte 2	E_j (en mV)
$(\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-) (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-) (1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	3,0
$(\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-) (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-) (1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	30

TABLE 5 – Potentiel de jonction E_j déterminé par la relation d'HENDERSON à $T = 298 \text{ K}$ pour une jonction électrolytique entre deux électrolytes 1 et 2.

Justification du caractère négligeable d'un potentiel de jonction

Il est courant de justifier que le potentiel de jonction associé à une jonction électrolytique est négligeable dès lors que l'on considère un électrolyte dont les nombres de transport cationique et anionique sont proches. Ce résultat n'a de sens que lorsqu'on considère deux électrolytes identiques de part et d'autre de la jonction. En revanche, si les électrolytes diffèrent, il est nécessaire d'y adjoindre le critère d'un électrolyte concentré. D'autant plus qu'un électrolyte concentré, comme dans un pont salin, permet entre autres de réduire la chute ohmique.

3. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel

Compte tenu des étapes de la réaction électrochimique, la cinétique peut être contrôlée par le transport de matière ou par le transfert de charge à l'électrode.

Pour simplifier l'étude, on supposera un système de géométrie plane de sorte qu'on puisse étudier une diffusion unidimensionnelle selon un axe (Ox).

Représentation du système considéré.

A. Cinétique électrochimique et transfert de charge

On cherche à modéliser la cinétique du transfert de charge à l'électrode.

1. Cinétique électrochimique du transfert d'électrons

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :



Par analogie avec la cinétique en phase homogène, on peut exprimer la vitesse surfacique anodique v_a et cathode v_c selon

$$v_a = k_a [\text{Red}]_0 \quad \text{et} \quad v_c = k_c [\text{Ox}]_0 \quad (120)$$

où k_a et k_c sont des constantes de vitesse surfacique et où $[\text{Red}]_0$ et $[\text{Ox}]_0$ correspondent respectivement aux concentrations en réducteur et en oxydant à l'électrode, c'est-à-dire en $x = 0$.



Vitesse surfacique et constante de vitesse surfacique.

Il n'est pas rare d'écrire $v_a = k_a [\text{Ox}]_0$. Il s'agit pourtant d'une erreur courante consistant à confondre oxydant et oxydation, alors qu'une vitesse d'oxydation dépend de la quantité de réducteur qui est oxydé à l'électrode.

Il vient de fait pour l'expression de le courant i :

$$i = i_a + i_c = n\mathcal{F}\mathcal{A}(v_a - v_c) = n\mathcal{F}\mathcal{A}(k_a [\text{Red}]_0 - k_c [\text{Ox}]_0) \quad (121)$$

Problématique. Pour faire le lien entre le courant i et le potentiel E , il faudrait connaître la dépendance en potentiel des constantes de vitesse surfacique k_a et k_c .

2. Relation de BUTLER-VOLMER

BUTLER et VOLMER ont proposé un modèle pour décrire l'évolution des constantes de vitesse surfacique de transfert électronique k_a et k_c en fonction du potentiel appliqué E , en prenant appui sur la théorie de l'état de transition :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_a}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_c}{RT}\right) \quad (122)$$

où $\Delta^\ddagger G_a$ et $\Delta^\ddagger G_c$ désignent respectivement les enthalpies libres d'activation anodique et cathodique.

Rôle thermodynamique du potentiel d'électrode. En électrochimie, modifier le potentiel d'électrode de E se traduit par une modification du niveau d'énergie des réactifs ($\text{Ox} + n e^-$) et des produits (Red).

Par exemple, diminuer le potentiel d'électrode de E° à $E < E^\circ$ revient à augmenter le niveau d'énergie des électrons et donc le niveau d'énergie des réactifs : ainsi, on favorise le transfert dans le sens de la réduction. Ce résultat se justifie en déterminant la variation de l'enthalpie libre molaire des réactifs $\Delta_{E^\circ \rightarrow E} G_m = G_m(E) - G_m(E^\circ)$ due à la modification de E . On supposera que la diminution de $E = \phi_M - \phi_{sol}$ est uniquement due à la modification du potentiel du métal ϕ_M .

$$\Delta_{E^\circ \rightarrow E} G_m = G_m(E) - G_m(E^\circ) = \Delta_{E^\circ \rightarrow E} (\tilde{\mu}_{Ox} + n\tilde{\mu}_{e^-}) = z_{Ox}F(\phi_{sol,E} - \phi_{sol,E^\circ}) - nF(\phi_{M,E} - \phi_{M,E^\circ}) \quad (123)$$

$$= -nF(E - E^\circ) \quad (124)$$

Pour ce qui concerne les produits, l'enthalpie libre molaire n'est pas modifiée puisque ϕ_{sol} est supposée constante. On pourrait d'ailleurs mener un raisonnement analogue dans le cas général, dans la mesure où la conservation de la charge impose $z_{Ox} - z_{Red} = n$.

Conséquence cinétique. D'après le postulat de HAMMOND, diminuer le niveau d'énergie des réactifs va se traduire par un déplacement de la position de l'état de transition vers les produits (Red) et un abaissement de l'enthalpie libre d'activation cathodique $\Delta^\ddagger G_c$ (respectivement une élévation de l'enthalpie libre d'activation anodique $\Delta^\ddagger G_a$). En d'autres termes, la réduction est favorisée cinétiquement par rapport à l'oxydation.

Modèle de BUTLER-VOLMER. L'hypothèse de BUTLER-VOLMER consiste à supposer qu'une fraction de la variation d'enthalpie libre molaire due à la variation de potentiel $\Delta G_m = -nF(E - E^\circ)$ va se répercuter sur les enthalpies libres d'activation anodique et cathodique. La fraction en question est ainsi définie par le coefficient de transfert de charge α_a et $\alpha_c = 1 - \alpha_a$. Ainsi, lorsqu'on passe de E° à $E < E^\circ$, l'enthalpie libre d'activation cathodique va être abaissée de $\alpha_c \Delta G_m$ tandis que l'enthalpie libre d'activation anodique va être augmentée de $\alpha_a \Delta G_m$. Graphiquement, le modèle de BUTLER-VOLMER peut être représenté comme sur la FIGURE 15.

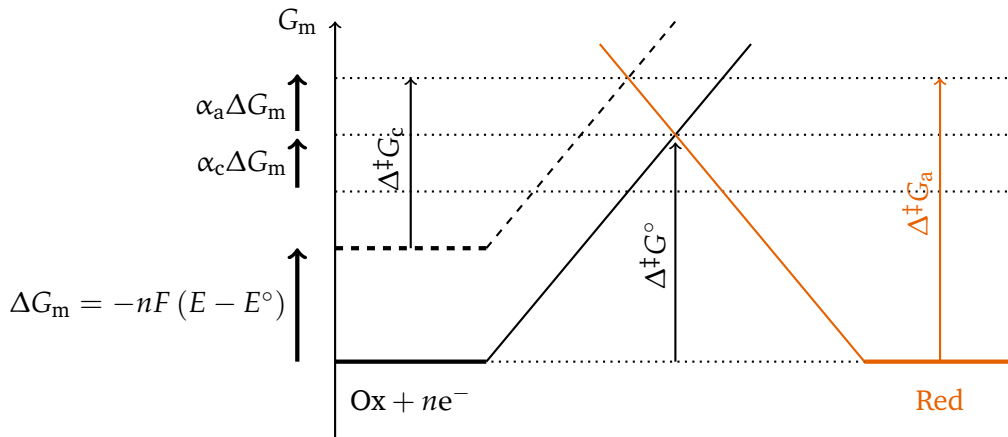


FIGURE 15 – Modèle de BUTLER-VOLMER et influence du potentiel d'électrode sur la barrière d'activation.

Dans le modèle de BUTLER-VOLMER, les enthalpies libres d'activation hors équilibre peuvent s'écrire :

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_a \Delta G_m = \Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_a nF(E - E^\circ) \quad (125)$$

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_c \Delta G_m = \Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_c nF(E - E^\circ) \quad (126)$$

On en déduit l'expression des constantes de vitesse surfacique k_a et k_c :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_a nF(E - E^\circ)}{RT} \right) \quad (127)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_c nF(E - E^\circ)}{RT} \right) \quad (128)$$

En considérant l'équilibre électrochimique (pour lequel $i = 0$) avec la condition $[Ox]_0 = [Red]_0$, c'est-à-dire $E = E^\circ$, il vient :

$$k_a = k_c = k^\circ = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ}{RT} \right) \quad \text{avec} \quad \kappa_a = \kappa_c = \kappa \quad (129)$$

où k° désigne la constante de vitesse standard de transfert de charge, si bien que la **relation de BUTLER-VOLMER** s'écrit :

$$i = nFAk^\circ \left([\text{Red}]_0 \exp \left(\frac{\alpha_a nF (E - E^\circ)}{RT} \right) - [\text{Ox}]_0 \exp \left(\frac{-\alpha_c nF (E - E^\circ)}{RT} \right) \right) \quad (130)$$

Or, à l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire pour lequel $E = E_{\text{th}}$, $[\text{Red}]_0 = [\text{Red}]_\infty$ et $[\text{Ox}]_0 = [\text{Ox}]_\infty$, les processus d'oxydation et de réduction ont lieu à la même vitesse, soit encore $i = i_a + i_c = 0$. De fait, il vient :

$$[\text{Red}]_\infty \exp \left(\frac{\alpha_a nF (E_{\text{th}} - E^\circ)}{RT} \right) = [\text{Ox}]_\infty \exp \left(\frac{-\alpha_c nF (E_{\text{th}} - E^\circ)}{RT} \right) = \frac{i_0}{nFA} \quad (131)$$

où i_0 correspond au courant d'échange. De l'égalité (131), on retrouve d'ailleurs la relation de NERNST à l'équilibre électrochimique :

$$E_{\text{th}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]_\infty}{[\text{Red}]_\infty} \right) \quad (132)$$

En introduisant le potentiel d'équilibre de NERNST E_{th} dans la relation de BUTLER-VOLMER via

$$E - E^\circ = (E - E_{\text{th}}) + (E_{\text{th}} - E^\circ) = \eta + E_{\text{th}} - E^\circ \quad (133)$$

il vient

$$i = i_0 \left(\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \exp \left(\frac{\alpha_a nF \eta}{RT} \right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp \left(-\frac{\alpha_c nF \eta}{RT} \right) \right) \quad (134)$$

qui n'est autre qu'une expression différente de la **relation de BUTLER-VOLMER**.

Note. Dans la suite, on notera $\alpha_a = \alpha$ et $\alpha_c = 1 - \alpha$.



Relation de BUTLER-VOLMER et cinétique limitée par le transfert de charge

Il convient de noter que les relations de BUTLER-VOLMER décrivent le transfert de charge. En revanche, en l'état, elles ne traduisent pas encore le comportement d'un système électrochimique limité par le transfert de charge.



Coefficient de transfert de charge et modèle de BUTLER-VOLMER.

Le modèle de BUTLER-VOLMER suppose une dépendance linéaire de l'enthalpie libre d'activation vis-à-vis de la variation d'enthalpie libre ΔG_m due à la modification du potentiel E , ce qui se traduit par un coefficient de transfert de charge α indépendant de E et proche de $\frac{1}{2}$. Certaines observations expérimentales montrent néanmoins que α dépend de E : le modèle de MARCUS permet de prolonger la description.

3. Cinétique électrochimique limitée par le transfert de charge

Dans l'hypothèse d'une cinétique électrochimique limitée par le transfert de charge, le transport de matière est suffisamment rapide pour assurer l'approvisionnement en espèces électroactives solubles à l'électrode, si bien que $[\text{Ox}]_0 = [\text{Ox}]_\infty$ et $[\text{Red}]_0 = [\text{Red}]_\infty$. Dans le cas de l'oxydation du matériau d'électrode (oxydation du cuivre par exemple), on se placera toujours sous contrôle de charge. De fait, il vient :

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) nF \eta}{RT} \right) \right) \quad (135)$$

On pourra remarquer que le courant i s'écrit comme somme de deux courants i_a et i_c de signes opposés avec

$$i_a = i_0 \exp \left(\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right) \quad \text{et} \quad i_c = -i_0 \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) nF \eta}{RT} \right) \quad (136)$$

si bien que la courbe intensité-potentiel n'est autre que la somme de deux exponentielles.

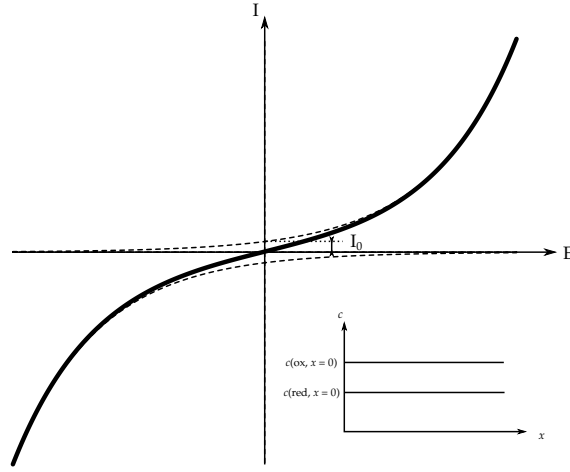


FIGURE 16 – Allure de la courbe intensité-potential sous contrôle de charge.

Courant d'échange. Le courant d'échange i_0 correspond à la valeur du courant anodique pour $\eta = 0$. Il permet donc de caractériser la cinétique au niveau microscopique de la réaction d'oxydoréduction, alors que globalement, à l'équilibre, la cinétique est nulle puisque les courants anodique et cathodique se compensent. Plus le courant d'échange i_0 est grand, plus la surtension à appliquer pour observer la réaction d'un point de vue macroscopique sera faible.

Le courant d'échange i_0 traduit le **caractère réversible** d'un système électrochimique.

- i_0 élevé $\Leftrightarrow k^\circ$ élevé $\Leftrightarrow$ système réversible $\Leftrightarrow$ transfert électronique rapide ;
- i_0 faible $\Leftrightarrow k^\circ$ faible $\Leftrightarrow$ système irréversible $\Leftrightarrow$ transfert électronique lent.

Aux faibles surtensions, c'est-à-dire $\eta \rightarrow 0$, la loi de BUTLER-VOLMER peut se linéariser selon

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta = \frac{\eta}{R_{TC}} \quad \text{avec} \quad R_{TC} = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (137)$$

où R_{TC} désigne la résistance de transfert de charge ou résistance de polarisation. Ainsi, dans le domaine des faibles surtensions, un système irréversible se comporte comme un système résistif, d'autant plus résistif qu'il est caractérisé par un courant d'échange faible.

Les caractéristiques de la cinétique du transfert de charge se cachent dans le coefficient de transfert de charge α et dans le courant d'échange i_0 . Comment peut-on avoir accès à ces grandeurs caractéristiques sachant qu'expérimentalement on a accès qu'au courant total i ?

Droites de TAFEL. Les droites de TAFEL permettent de remonter à la valeur du courant d'échange i_0 et du coefficient de transfert de charge α . Aux fortes surtensions, quelles soient positives ou négatives, la courbe intensité-potential est largement dominée par une des deux exponentielles, si bien que

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{si} \quad \frac{\alpha n F \eta}{RT} \gg 1 \quad (138)$$

$$i \approx -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \quad \text{si} \quad \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \ll 1 \quad (139)$$

Ainsi, le tracé de $\ln|i|$ en fonction de la surtension η fait apparaître deux domaines de linéarité aux surtensions très élevées, quelles soient positives ou négatives : on parle de **droites de TAFEL**. L'intersection des deux domaines linéaires avec l'axe des abscisses permet d'accéder au courant d'échange i_0 tandis que la pente des domaines linéaires renseigne sur le coefficient à transfert de charge α .

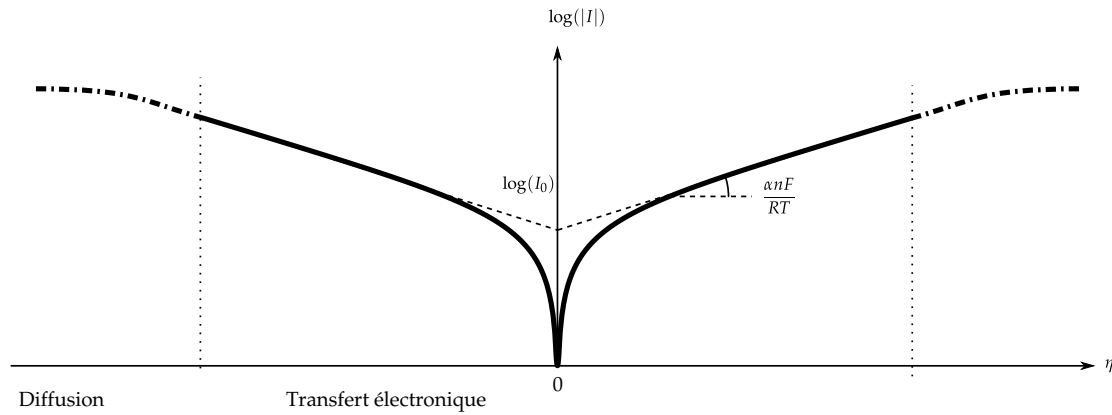


FIGURE 17 – Représentation de TAFEL pour un couple d'oxydoréduction.



Droites de TAFEL et régime diffusif

Il faut utiliser les points du tracé de TAFEL où le courant est contrôlé par le transfert électronique. En particulier, il ne faut aucunement utiliser les points associés à un palier de diffusion.

B. Cinétique électrochimique et transport de matière

On considère que l'on se place dans le cas d'une cinétique électrochimique limitée par le transport de matière. Le recours à un électrolyte support permet de supposer que le transport de masse jusqu'à l'électrode est purement diffusif, ce qui permet une modélisation plus aisée du système.

1. Diffusion et densité de courant

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :



Du fait de la cinétique de transfert électronique rapide à l'électrode, le flux de matière à l'électrode est proportionnel à la densité électronique résultant de la transformation électrochimique : on parle de **loi de FARADAY**.

$$j_a = nF J_{\text{Red}} \quad \text{puisque} \quad |\vec{j}_a \cdot d\vec{S} \cdot dt| = |nF \vec{J}_{\text{Red}} \cdot d\vec{S} \cdot dt| \quad (141)$$

Le flux de matière à l'électrode est donné par la première loi de FICK, projetée sur l'axe (Ox) :

$$J_{\text{Red}} = -D_{\text{Red}} \left. \frac{d[\text{Red}]}{dx} \right|_{x=0} \quad (142)$$

si bien que

$$j_a = +n\mathcal{F}D_{\text{Red}} \left. \frac{d[\text{Red}]}{dx} \right|_{x=0} \quad (143)$$

Problématique. Le profil de concentration $[\text{Red}](x)$ reste inconnu.

2. Du modèle convecto-diffusif de NERNST aux courbes intensité-potentiel

Le modèle convecto-diffusif de NERNST définit une couche de diffusion d'épaisseur δ au voisinage de l'électrode au sein de laquelle le transport de masse est assuré uniquement par diffusion. Au-delà de la couche de diffusion, la convection assure l'homogénéité de la solution et l'apport de matière au sein de la couche de diffusion. On se place en régime permanent et on considère que le profil de concentration est linéaire au sein de la couche de diffusion.

Profil de concentration dans le modèle convecto-diffusif de NERNST et profil de concentration réel.

Compte-tenu du profil de concentration, on peut expliciter la dépendance en concentration du courant i_a : en effet,

$$\left. \frac{d[\text{Red}]}{dx} \right|_{x=0} = \frac{[\text{Red}]_\infty - [\text{Red}]_0}{\delta} \quad (144)$$

d'où

$$i_a = nFAD_{\text{Red}} \frac{[\text{Red}]_\infty - [\text{Red}]_0}{\delta} = i_{a,\infty} \left(1 - \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \right) \quad \text{avec} \quad i_{a,\infty} = \frac{nFAD_{\text{Red}}[\text{Red}]_\infty}{\delta} = nFam_{\text{Red}}[\text{Red}]_\infty \quad (145)$$

où $m_{\text{Red}} = \frac{D_{\text{Red}}}{\delta}$ désigne la constante de vitesse de transport de matière. Le courant du palier de diffusion $i_{a,\infty}$ est donc proportionnel à la concentration en espèce électroactive en solution, ce qui permet d'envisager des techniques de dosages voire le développement de capteurs électrochimiques.

➔ Les acides - Mesure *in vivo* de la concentration en dioxygène dissous

Une approche analogue permettrait de montrer que le courant cathodique peut s'exprimer comme suit

$$i_c = -nFAD_{\text{Ox}} \frac{[\text{Ox}]_\infty - [\text{Ox}]_0}{\delta} = i_{c,\infty} \left(1 - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \right) \quad \text{avec} \quad i_{c,\infty} = -nFam_{\text{Ox}}[\text{Ox}]_\infty \quad (146)$$

Vers les courbes intensité-potentiel. Pour un système rapide sous contrôle diffusif, bien que l'électrode ne soit pas à équilibre thermodynamique, la relation de NERNST s'applique à l'électrode, conformément à (131) et (132) : en effet, le système est dans un état de quasi-équilibre à tout instant, dans la mesure où les concentrations sont contrôlées uniquement par le transport de matière. Il vient alors :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0} \quad (147)$$

Or, dans le modèle convecto-diffusif de NERNST,

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i_{a,\infty} - i}{nFam_{\text{Red}}} \quad \text{et} \quad [\text{Ox}]_0 = \frac{i - i_{c,\infty}}{nFam_{\text{Ox}}} \quad (148)$$

si bien que

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{c,\infty}}{i_{a,\infty} - i} \right) \quad (149)$$

En introduisant le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ défini pour un courant $i = \frac{i_{a,\infty} + i_{c,\infty}}{2}$, il vient également :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{c,\infty}}{i_{a,\infty} - i} \right) \quad \text{avec} \quad E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}} \right) \quad (150)$$

Retour sur les profils de concentration dans le modèle convecto-diffusif de NERNST.

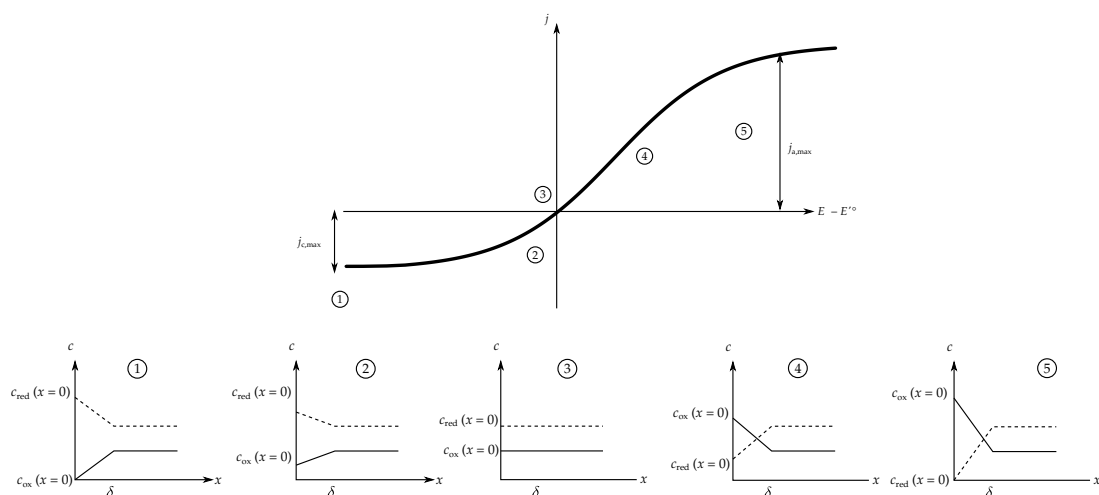


FIGURE 18 – Profils de concentration pour des espèces de coefficient de diffusion identique en différents points de la courbe intensité-potentiel. La concentration en réducteur est plus faible que la concentration en oxydant.

Retour sur l'épaisseur δ de la couche de diffusion. L'expression du courant limite dépend de l'épaisseur de la couche de diffusion δ . En pratique, la couche de diffusion dépend de la géométrie de l'électrode et des conditions opératoires. Pour autant, l'utilisation d'une électrode tournante permet alors de contrôler l'épaisseur de la couche de NERNST dans la mesure où δ suit la loi de LEVICH :

$$\delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (151)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce, ω est la vitesse de rotation de l'électrode (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) et ν est la viscosité cinématique du solvant (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C. Cinétique électrochimique et contrôle mixte

Que ce soit sous contrôle de transfert de charge ou sous contrôle de transport de matière, on introduit des grandeurs cinétiques caractéristiques, telles que la constante de vitesse de transport de matière $m = D/\delta$ et la constante standard de vitesse de transfert de charge k° . La comparaison des constantes de vitesse permet donc de déterminer le régime dans lequel on se place :

- $k^\circ \gg m$ - système réversible ou rapide ;
- $k^\circ \approx m$ - système quasi-réversible ou mixte ;
- $k^\circ \ll m$ - système irréversible ou lent.

En pratique, les constantes de vitesse respectives du transfert de charge et du transport de matière varient sur des plages très différentes (FIGURE 19).

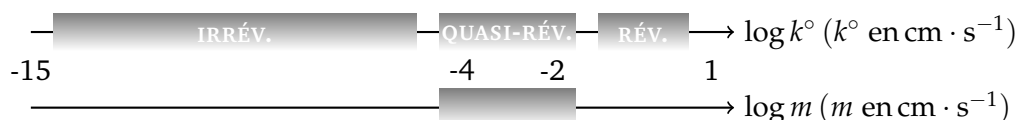


FIGURE 19 – Plages de variation des constantes de vitesse caractéristiques du transfert de charge et du transport de masse.

Cas du contrôle mixte. Lorsque le courant est contrôlé à la fois par le transport de matière et par le transfert de charge, on parle de **contrôle mixte** ou encore de **système quasi-réversible**. Dans la plupart des cas, la constante standard de vitesse de transfert de charge est dans la zone intermédiaire, si bien qu'il est possible de passer d'un régime irréversible à proximité du potentiel d'équilibre limité par le transfert de charge à un

régime réversible aux fortes surtensions limités par le transport de matière. On peut alors montrer que le courant peut se mettre sous la forme, en combinant (134), (145) et (146) :

$$i = \frac{i_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]}{1 + i_0 \left[\frac{\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right)}{i_{a,\infty}} - \frac{\exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right)}{i_{c,\infty}} \right]} \quad (152)$$

On pourra alors remarquer que l'inverse du courant i s'écrit

$$\frac{1}{i} = \underbrace{\frac{1}{i_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]}}_{=\frac{1}{i_{TC}}} + \underbrace{\frac{\frac{1}{i_{a,\infty}} - \frac{\exp \left(-\frac{nF}{RT} \eta \right)}{i_{c,\infty}}}{1 - \exp \left(-\frac{nF}{RT} \eta \right)}}_{=\frac{1}{i_{TM}}} \quad (153)$$

où i_{TC} est le courant de transfert de charge identique au courant trouvé dans le cas où le transfert de charge est limitant et où i_{TM} est le courant de diffusion identique au courant trouvé dans le cas où le transport de matière est limitant. L'allure de la courbe intensité-potentiel associée est donnée en FIGURE 21.

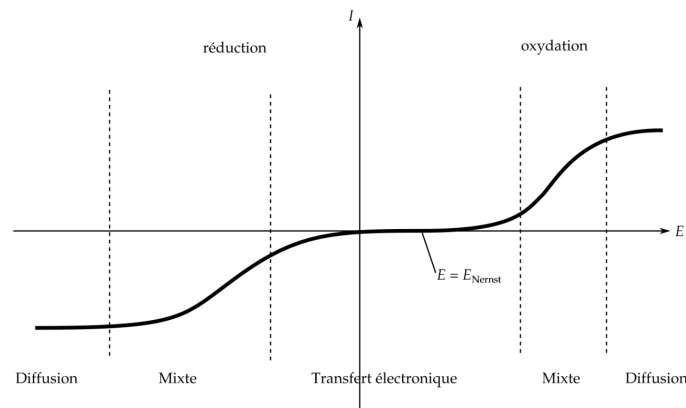


FIGURE 20 – Allure d'une courbe intensité-potentiel associée à un système électrochimique quasi-réversible. Aux faibles surtensions, le courant est sous contrôle de charge tandis qu'aux fortes surtensions, la diffusion contrôle la cinétique électrochimique. Le contrôle mixte intervient aux surtensions intermédiaires.

D. Courbes intensité-potentiel et potentiel mixte

Dans le cas où une seule des deux espèces d'un couple d'oxydoréduction n'est présente dans le milieu, la relation de NERNST ne permet pas d'accéder au potentiel d'électrode à l'équilibre, puisqu'il n'y a pas d'équilibre entre les deux espèces du couple d'oxydoréduction.

Exemples. De telles situations se rencontrent notamment à l'état initial d'un titrage potentiométrique avant d'introduire la première goutte de réactif titrant ou encore lorsqu'on plonge un métal en milieu acide.

Le potentiel d'équilibre est alors donné par le potentiel à courant nul pour l'électrode, siège de réactions électrochimiques impliquant des couples d'oxydoréduction différents : on parle de **potentiel mixte**, noté E_M . Le potentiel d'équilibre se déduit donc de la superposition des courbes intensité potentiel de toutes les espèces électroactives, solvant compris, pour lesquelles on vérifie nécessairement $j_a = -j_c$ de sorte que $j = j_a + j_c = 0$.

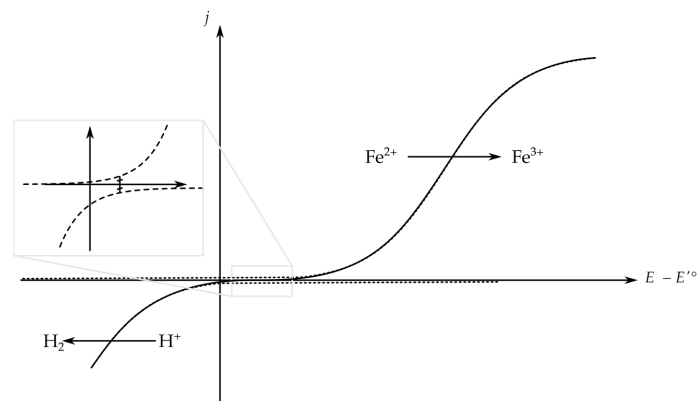


FIGURE 21 – Allure des courbes intensité-potential pour une solution de fer (II) en milieu acide. Le potentiel mixte est défini relativement au courant d'oxydation dû au couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et au courant de réduction dû au couple $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$.

⚠ Potentiel mixte mal défini.

Pour certains couples, la zone de potentiels où il peut y avoir $j_a = -j_c$ est étendue : le potentiel mixte E_M est de fait souvent mal défini et soumis à des grandes variations au cours du temps. En particulier, dans le cas des titrages potentiométriques, il est donc souhaitable de commencer à mesurer le potentiel après avoir versé une première goutte du réactif titrant afin de stabiliser le potentiel en présence de l'oxydant et du réducteur associé au même couple : le potentiel d'électrode correspondra alors au potentiel de NERNST.

E. Exemples de courbes intensité-potential

1. Courbes intensité-potential de l'eau et domaine d'électroinactivité

L'eau est susceptible d'être oxydée en dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$ à forts potentiels et d'être réduite en dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ en milieu acide à bas potentiels. Puisque l'apport de matière par diffusion ne peut être limitant, pour des potentiels supérieurs au potentiel d'oxydation E_a de l'eau et pour des potentiels inférieurs au potentiel de réduction E_c de l'eau, il n'est pas plus possible d'observer le cinétique des autres couples d'oxydoréduction : on parle des **murs du solvant**. Les murs du solvant définissent alors le **domaine d'électroinactivité du solvant**, au sein duquel l'étude d'autres couples d'oxydoréduction est envisageable.

Exemple. Pour une électrode de platine, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement $\eta_a = 770 \text{ mV}$ et $\eta_c = -70 \text{ mV}$. De fait, pour une solution à $\text{pH} = 1$, les potentiels d'oxydation E_a et de réduction E_c de l'eau vérifient donc

$$E_a = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,06 \text{ pH} + \eta_a = 1,94 \text{ V/ESH} \quad (154)$$

$$E_c = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - 0,06 \text{ pH} + \eta_c = -0,13 \text{ V/ESH} \quad (155)$$

L'allure de la courbe intensité-potential est donnée en FIGURE 22.

En fait, l'allure est plus complexe : en effet, sans précaution particulière, la présence de dioxygène dissous en solution rend possible l'observation d'une vague de réduction du dioxygène sous contrôle diffusif. En pratique, il convient donc de faire buller du diazote pendant quelques minutes avant l'acquisition de sorte à réduire la concentration en dioxygène en solution.

2. Superposition de courbes intensité potential

Dans le cas où le milieu contiendrait plusieurs espèces susceptibles d'être oxydées et/ou plusieurs espèces susceptibles d'être réduites, le tracé des courbes intensité-potential fait appel à la superposition des courbes associées à chaque couple d'oxydoréduction.

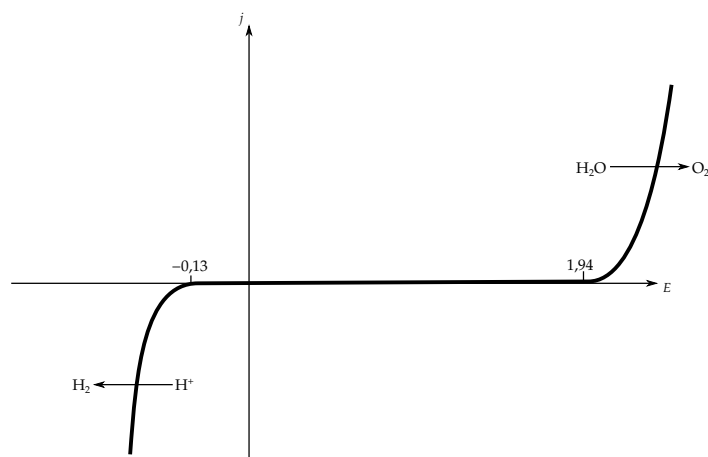


FIGURE 22 – Allure des courbes intensité-potential de l'eau à pH = 1.

Pour tracer des courbes intensité-potential associée à un système électrochimique complexe, il faut :

1. identifier les espèces présentes et les couples d'oxydoréduction associés ;
2. déterminer le caractère rapide ou lent du système électrochimique via la donnée d'éventuelles tensions de seuil ;
3. prédire le potentiel à partir duquel le courant devient notable, par application de la formule de Nernst et en prenant en compte les surtensions ;
4. tracer les courbes intensité-potential associées à chaque système électrochimique ;
5. appliquer l'additivité des courants pour en déduire la courbe intensité-potential finale.

Allures des courbes intensité-potential

- Solution aqueuse à pH = 1 de sulfate de fer (II) et de sulfate de fer (III) molaire étudiée sur platine platinée. **Données.** $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77$ V/ESH. Le système est rapide sur platine.

- Solution aqueuse à pH = 1 de sulfate de fer (II), de sulfate de fer (III) et de sulfate de cuivre (II) molaire étudiée sur platine platinée. **Données.** $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77$ V/ESH et $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,34$ V/ESH. Les systèmes Fe^{3+}/Fe^{2+} et Cu^{2+}/Cu sont rapides sur platine.

Quatrième partie

Techniques électrochimiques

Les techniques expérimentales en cinétique électrochimique sont regroupées au sein de deux classes : les techniques électrochimiques en **régime stationnaire** et les techniques électrochimiques en **régime transitoire**. Pour les mettre en œuvre expérimentalement, des dispositifs spécifiques sont nécessaires.

1. Régime stationnaire ou régime transitoire ?

Dans le cas d'électrodes macroscopiques (de dimension millimétrique), le régime de diffusion stationnaire suppose la mise en place d'un mouvement de convection pour assurer l'arrivée d'un flux constant d'espèces électroactives jusqu'à la couche de diffusion. La diffusion seule ne peut en effet pas garantir un renouvellement suffisant des espèces électroactives au voisinage de l'électrode sur les temps caractéristiques d'une mesure électrochimique (de l'ordre de quelques secondes).

Ainsi, la mise en place d'un régime stationnaire pour la méthode à balayage de potentiel dépend de la vitesse de variation du potentiel, appelée vitesse de balayage v . Si la vitesse de balayage v est élevée, le temps caractéristique d'observation sera court et le régime de diffusion stationnaire n'aura pas le temps de se mettre en place. De fait, il convient donc de comparer temps caractéristique de diffusion τ_{diff} et temps caractéristique d'observation ou de variation du potentiel τ_{obs} définis par

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{\delta^2}{D} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{obs}} = \frac{RT}{\mathcal{F}v} \quad (156)$$

où δ et D correspondent respectivement à l'épaisseur de la couche de diffusion et au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive. Par conséquent,

$$\tau_{\text{diff}} \gg \tau_{\text{obs}} \Leftrightarrow \frac{\delta^2}{D} \gg \frac{RT}{\mathcal{F}v} \Leftrightarrow \text{régime transitoire} \quad (157)$$

$$\tau_{\text{diff}} \ll \tau_{\text{obs}} \Leftrightarrow \frac{\delta^2}{D} \ll \frac{RT}{\mathcal{F}v} \Leftrightarrow \text{régime stationnaire} \quad (158)$$



D'où viennent ces temps caractéristiques de diffusion τ_{diff} et d'observation τ_{obs} ?

Le régime diffusif est régi par l'équation de diffusion unidimensionnelle :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (159)$$

qui peut se réécrire en ordres de grandeurs en fonction de la distance caractéristique de diffusion δ et du temps caractéristique de diffusion τ_{diff} :

$$\frac{\Delta c}{\tau_{\text{diff}}} = D \frac{\Delta c}{\delta^2} \Leftrightarrow \tau_{\text{diff}} = \frac{\delta^2}{D} \quad (160)$$

En ce qui concerne le temps caractéristique d'observation ou de variation du potentiel, on part du fait que le rapport $\frac{RT}{\mathcal{F}}$ est homogène à un potentiel électrique pour construire τ_{obs} à partir de $\frac{RT}{\mathcal{F}}$ et v .

Dans la mesure où, en absence de convection, δ croît avec le temps, la condition de stationnarité sur la vitesse de balayage n'est vérifiée que pour des vitesses v de plus en plus faibles, soit pour des temps d'observation trop long pour négliger la convection naturelle. Aussi, la convection forcée permet de maintenir l'épaisseur de la couche de diffusion et ainsi de conserver des vitesses de balayage v raisonnables.

2. Techniques électrochimiques en régime stationnaire

Pour mettre en place un régime stationnaire, les dispositifs expérimentaux spécifiques prennent appui soit sur une convection forcée, assurée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode, soit des électrodes de tailles micrométriques, appelées ultramicroélectrodes. Ce régime stationnaire permet d'obtenir des caractéristiques voltampérométriques plus simples à analyser.

A. Électrode à disque tournant

Une **électrode à disque tournant** est un dispositif composé d'une disque en matériau d'électrode serti dans une pièce cylindrique de TÉFLON® qui peut être mise en rotation autour de son axe de révolution. La rotation de l'électrode tournante entraîne une mise en mouvement du fluide environnant (FIGURE 23) : le fluide est soumis à un écoulement perpendiculaire au disque de l'électrode et dirigé vers le centre avant d'être expulsé vers la périphérie. Au voisinage de l'électrode, une **couche de diffusion stationnaire** se met en place dont l'épaisseur est contrôlée par la vitesse de rotation.

Grâce aux travaux d'hydrodynamique de COCHRAN, LEVICH a montré que l'intensité du courant i , mesurée à l'électrode et dans le cas d'une limitation par le transport de matière, suit la relation :

$$i = \pm 0,62 n F A \omega^{1/2} \nu^{-1/6} D^{2/3} (c_{\infty} - c_0) \quad (161)$$

où ω et ν désignent respectivement la vitesse angulaire de rotation de l'électrode et la viscosité cinématique du fluide. On parle d'**équation de LEVICH**. L'équation de LEVICH est de la forme de l'expression du courant établi dans le cadre du modèle convecto-diffusif de NERNST :

$$i = \pm n F A D \frac{c_{\infty} - c_0}{\delta} \quad (162)$$

dont on peut extraire, par identification, l'épaisseur de la couche de diffusion δ dans le cas d'une électrode tournante de vitesse angulaire de rotation ω :

$$\delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (163)$$

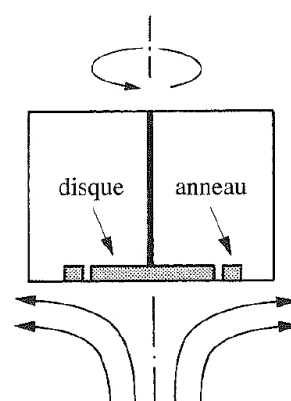


FIGURE 23 – Électrode à disque tournant et allure des lignes de courant du fluide.

Pourquoi avoir recours à une électrode à disque tournant ?

Le recours à une électrode tournante permet d'avoir accès à un **régime stationnaire stable et reproductible**, contrairement à l'agitation de la solution à l'aide d'un barreau aimanté qui dépend de la géométrie du système. Dans le cas d'une électrode tournante, l'épaisseur de la couche de diffusion n'est en effet que liée à la vitesse de rotation de l'électrode, qui est un paramètre facile à contrôler, du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et de la viscosité du solvant, qui sont des propriétés intrinsèques au système en question.

• **Exemple d'application.** Détermination de coefficients de diffusion d'espèces électroactives.

L'étude des paliers de diffusion d'une espèce électroactive sur électrode tournante à différentes vitesses de rotation permet d'accéder au coefficient du diffusion de l'espèce en question (FIGURE 24).

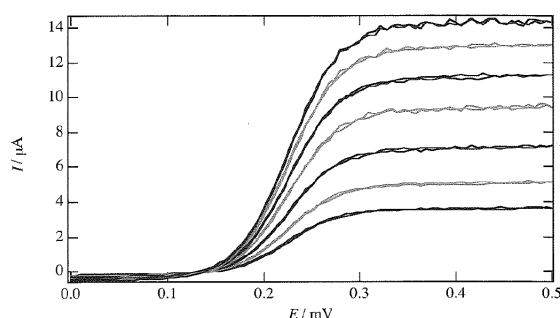


FIGURE 24 – Courbes $i - E$ sur électrode tournante du ferrocène-méthanol à $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\omega = 200, 400, 800, 1400, 2000, 2600, 3000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

En faisant varier la vitesse de rotation, l'épaisseur de la couche de diffusion varie et par conséquent le courant limite de diffusion. Or, d'après l'équation de LEVICH, le courant limite de diffusion varie linéairement avec $\sqrt{\omega}$ si bien que le tracé du courant limite de diffusion i_∞ en fonction de $\sqrt{\omega}$ (ou de façon équivalente de $\sqrt{f}$) permet de remonter au coefficient de diffusion de l'espèce (FIGURE 25).

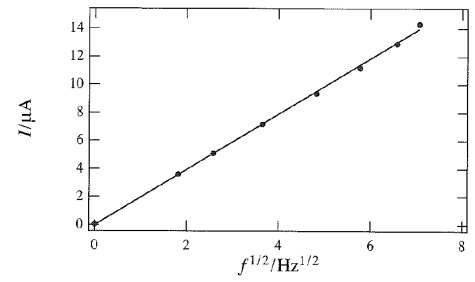


FIGURE 25 – Évolution du courant limite de diffusion anodique en fonction de la racine carrée de la fréquence de rotation de l'électrode tournante permettant d'extraire $D = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Une étude analogue peut être menée en fixant la vitesse de rotation de l'électrode tournante et en faisant varier la concentration de l'espèce électroactive : on représentera alors le courant limite de diffusion en fonction de la concentration en espèce électroactive pour remonter au coefficient de diffusion.

Remarque. Il convient de signaler que, connaissant le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, la mesure du courant limite de diffusion constitue une méthode de dosage pour accéder à une concentration.

B. Ultramicroélectrode

Une **ultramicroélectrode** (abrégée parfois UME) est une électrode de dimension micrométrique (de dimension caractéristique de l'ordre de $10 \mu\text{m}$) permettant d'atteindre un **régime stationnaire** pour une **large gamme de vitesses de balayage** et en **absence de convection forcée** au sein de la solution.

La propriété de régime stationnaire des ultramicroélectrodes réside dans leur taille caractéristique. Contrairement aux électrodes millimétriques à la diffusion plane, la diffusion dans le cas des ultramicroélectrodes est davantage radiale, ce qui n'est autre que la signature plus marquée des effets de bords (FIGURE 26).

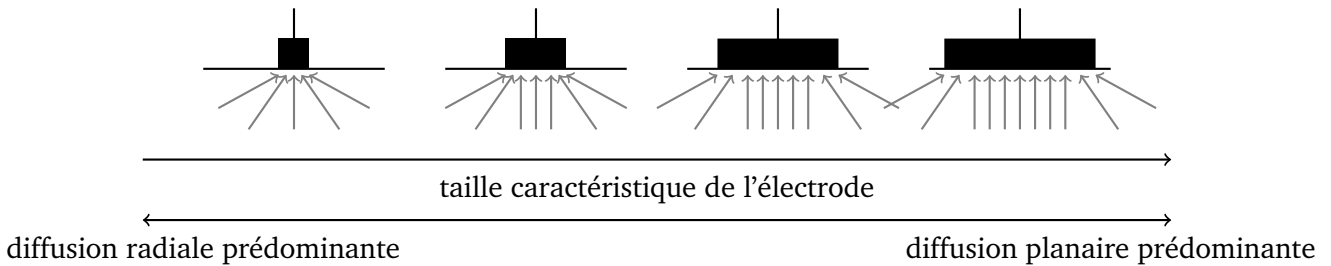


FIGURE 26 – Allure du profil diffusif en fonction de la taille caractéristique d'une électrode disque plan.

Pour des ultramicroélectrodes, qui tendent vers le modèle de l'électrode ponctuelle, la diffusion est radiale et la couche de diffusion est hémisphérique. On peut alors montrer que le courant de diffusion mesuré pour un système rapide sur ultramicroélectrode de dimension caractéristique r_0 suit la loi

$$i = n \mathcal{F} \kappa r_0 D (c_\infty - c_0) \quad (164)$$

où κ est un facteur numérique proche de l'unité dépendant de la géométrie de l'électrode. Le courant en question suit le modèle convecto-diffusif de NERNST avec une couche de diffusion d'épaisseur caractéristique $\delta = \frac{r_0}{\kappa} \sim r_0$. Aussi, l'épaisseur de la couche de diffusion est entièrement déterminée par la géométrie de l'électrode et est peu influencée par la convection en solution.



Pourquoi une ultramicroélectrode permet d'atteindre un régime stationnaire ?

Un régime stationnaire est atteint si le critère $\tau_{\text{diff}} \ll \tau_{\text{obs}}$ est vérifié. Or, dans le cas des ultramicroélectrodes, $\delta \sim r_0$ ce qui impose sur la vitesse de balayage v la contrainte

$$v \ll \frac{RT}{n\mathcal{F}} \frac{D}{r_0^2} \sim 3 \cdot 10^2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{avec} \quad D = 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, r_0 = 10 \mu\text{m} \text{ et } n = 1 \quad (165)$$

pour assurer un régime stationnaire, soit une gamme étendue de vitesse de balayage.

Ainsi, pour des électrodes de géométrie identique et de dimensions différentes, les courbes $i - E$ diffèrent significativement (FIGURE 27). Lorsque l'électrode est micrométrique, le régime stationnaire est atteint avec la présence caractéristique de palier de diffusion, du fait de la diffusion radiale. En revanche, la prédominance de la diffusion planaire dans le cas de l'électrode millimétrique se traduit par un régime transitoire, à vitesse de balayage identique.

Pourquoi avoir recours aux ultramicroélectrodes ?

Les ultramicroélectrodes présentent des surfaces réduites par rapport aux électrodes millimétriques, ce qui se traduit par des courants faibles, de l'ordre du nanoampère (nA). S'il est nécessaire de disposer d'un nanoampèremètre pour mesurer de tels courants, un abaissement du courant faradique se traduit également par un **abaissement de la chute ohmique**. De fait, des **milieux plus résistifs** sont **accessibles** sans distortion du signal : en particulier, le travail en milieu biologique est désormais envisageable sans ajout d'électrolyte support pour effectuer des mesures à l'échelle cellulaire.

Note. Sauf mention contraire, on considérera plus désormais que des électrodes millimétriques.

➔ Les basiques - 13. Électrochimie du monoxyde d'azote en milieu biologique

3. Techniques électrochimiques en régime transitoire

Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires – qui reposent sur des solutions non soumises à une convection forcée – supposent que les phénomènes à l'électrode et en solution dépendent simultanément de l'espace et du temps. De fait, la description analytique des systèmes n'en est que plus complexe. Pourtant, la voltampérométrie cyclique, en tant que méthode transitoire, est l'heure actuelle la technique électrochimique la plus répandue : en effet, elle donne accès à une signature caractéristique du système dont on peut aisément extraire des grandeurs caractéristiques.

A. Chronoampérométrie

La **chronoampérométrie** est une technique électrochimique consistant à **imposer** à un système en solution non agitée un échelon de potentiel à $t = 0$, du potentiel d'équilibre E_{th} à un potentiel E , généralement suffisamment éloigné du potentiel thermodynamique. On appelle **chronoampérogramme** la **réponse temporelle en courant** $i(t)$ du système à l'échelon de potentiel (FIGURE 28).

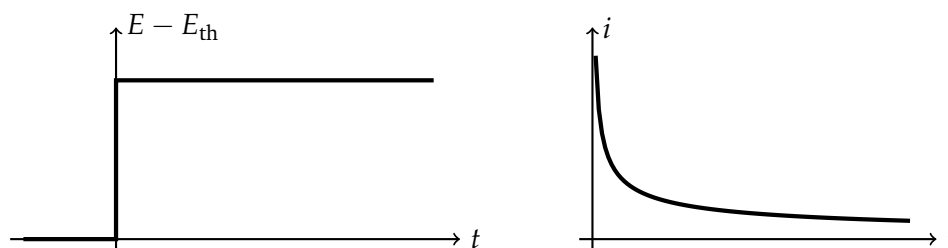


FIGURE 28 – Principe d'une expérience de chronoampérométrie : application d'un échelon de potentiel $E > E_{th}$ (ou $E < E_{th}$) à $t = 0$ (gauche) et acquisition de la réponse en courant du système (droite).

En se plaçant à un potentiel suffisamment éloigné du potentiel thermodynamique, le transfert de charge est suffisamment rapide pour que la **cinétique électrochimique** du système soit **régie par la diffusion** seule. Le courant est maximal à $t = 0$ et décroît progressivement avec le temps. Ce constat peut être interprété par le fait que les espèces disponibles à $t = 0$ au voisinage de l'électrode sont immédiatement consommées, tandis que la diffusion ne parvient pas à maintenir un flux de matière suffisant à l'électrode pour assurer le

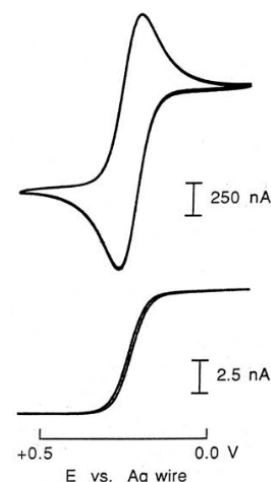


FIGURE 27 – Allure des voltampérogrammes sur une électrode de 2 mm de diamètre (haut) et de 10 μm de diamètre (bas) à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

maintien du courant, justifiant la diminution du courant : on parle donc de **courant limite de diffusion**, par analogie avec les méthodes stationnaires.

La résolution des équations de diffusion, à l'aide des transformées de LAPLACE, permet d'accéder à la réponse ampérométrique à un échelon de potentiel d'un système électrochimique rapide. Le courant limite de diffusion est décrit par **équation de COTTRELL** :

$$i(t) = \pm n\mathcal{F}Ac_{\infty}\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (166)$$

On retrouve bien la décroissance du courant i avec le temps, conformément au fait qu'il faille aller chercher toujours plus loin de l'électrode l'espèce électroactive. Qui plus est, la mesure du courant de diffusion au cours du temps permet d'**accéder au coefficient de diffusion D** de l'espèce électroactive.

Comment peut-on expliquer une dépendance en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ pour l'équation de COTTRELL ?

Décrire une expérience de chronoampérométrie au cours du temps à l'aide du modèle convecto-diffusif de NERNST revient à considérer que l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta(t)$ augmente au cours du temps (FIGURE 29). De fait, le courant résultant peut alors s'écrire :

$$i(t) = \pm n\mathcal{F}AD\frac{c_{\infty} - c_0}{\delta(t)} = \pm n\mathcal{F}AD\frac{c_{\infty}}{\delta(t)} \quad (167)$$

avec $\delta(t)$ l'épaisseur de la couche de diffusion variant au cours du temps et $c_0 = 0$ du fait d'une cinétique de transfert de charge rapide. Reste donc à déterminer la dépendance temporelle de l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta(t)$, qui est régi par l'équation de diffusion unidimensionnelle (159). En raisonnant à nouveau en ordres de grandeur comme dans (160), il vient :

$$\delta(t) \sim \sqrt{Dt} \quad \text{si bien que} \quad i(t) \sim \pm n\mathcal{F}Ac_{\infty}\frac{D}{\sqrt{t}} \quad (168)$$

On retrouve la dépendance en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ à un facteur $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$ près, qui dépend de la géométrie du système.

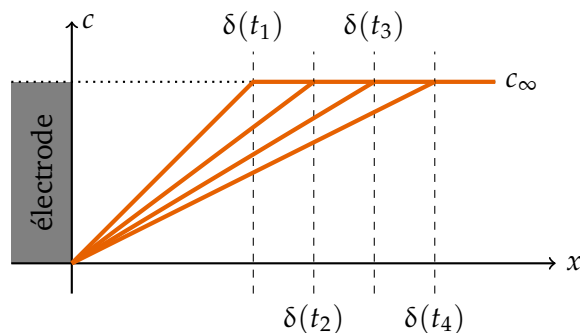


FIGURE 29 – Intrépration de l'expérience de chronoampérométrie à l'aide du modèle convecto-diffusif de NERNST. Les temps t_i sont tels que $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Limites de l'équation de COTTRELL.

- Aux temps courts, l'équation de COTTRELL prédit une divergence du courant, ce qui n'est pas observé expérimentalement : en effet, la réponse aux temps courts du système est en pratique limitée par l'appareillage et la charge de la double couche électrochimique.
- Aux temps longs, le courant mesuré expérimentalement est non nul. Ce résultat est lié au fait que la couche de diffusion ne peut pas s'étendre indéfiniment, du fait de la convection naturelle au sein de la solution qui tend à l'homogénéiser.

Ainsi, la détermination du coefficient de diffusion par régression linéaire n'est envisageable sur un intervalle de temps variant que de la dizaine de microsecondes à quelques secondes (FIGURE 30).

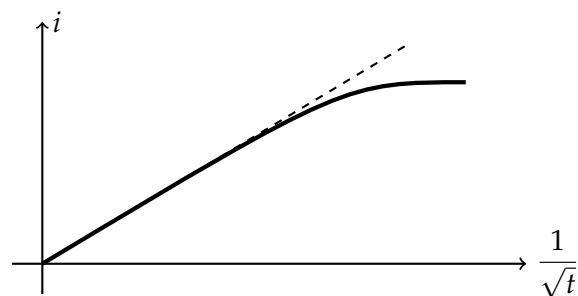


FIGURE 30 – Détermination d'un coefficient de diffusion par linéarisation du courant limite de diffusion (trait plein) selon l'équation de COTTRELL (traits pointillés). L'écart au modèle aux temps longs est dû à la convection naturelle.

⚠ Pourquoi étudier la chronoampérométrie ?

La chronoampérométrie est une technique électrochimique transitoire peu utilisée en pratique. Néanmoins, elle présente un intérêt pédagogique non négligeable pour aborder la réponse d'un système électrochimique à une rampe de potentiel (voltampérométrie linéaire et voltampérométrie cyclique). Une rampe de potentiel peut en effet être approchée par une succession d'échelons de potentiel, comme représenté en FIGURE 31.

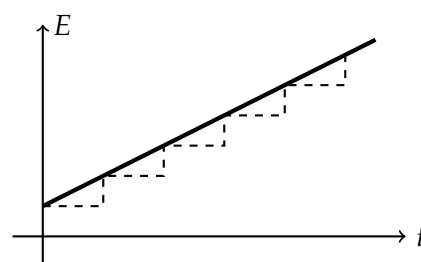


FIGURE 31 – Lien entre échelon et rampe de potentiel.

B. Voltampérométrie cyclique

1. Principe de la voltampérométrie cyclique

La **voltampérométrie cyclique** est une technique électrochimique consistant à **appliquer** à un système en solution non agitée une **rampe de potentiel** à une vitesse de balayage v constante, partant d'un potentiel d'abandon E_i et allant vers un potentiel suffisamment éloigné E_f pour permettre une réaction à l'électrode, avant de revenir au potentiel initial au cours d'un balayage retour. On appelle **voltampérogramme** la **réponse en courant i en fonction du potentiel appliqué E** (FIGURE 33).

Ainsi, dans le cas d'une oxydation par exemple, le potentiel E d'électrode varie linéairement selon

$$E(t) = E_i + vt \quad \text{pour le balayage aller, c'est-à-dire pour } t < t_{\text{inv}} = \frac{E_f - E_i}{v} \quad (169)$$

$$\text{et } E(t) = E_f - v(t - t_{\text{inv}}) \quad \text{pour le balayage retour} \quad (170)$$

ce qui peut être représenté graphiquement comme sur la FIGURE 32.

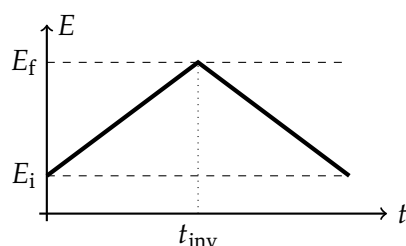


FIGURE 32 – Potentiel d'électrode E appliqué au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique

Le voltampérogramme se déduit de la mesure de l'intensité du courant i au cours du temps par repliement au niveau du signal à partir du temps d'inversion t_{inv} (FIGURE 33).

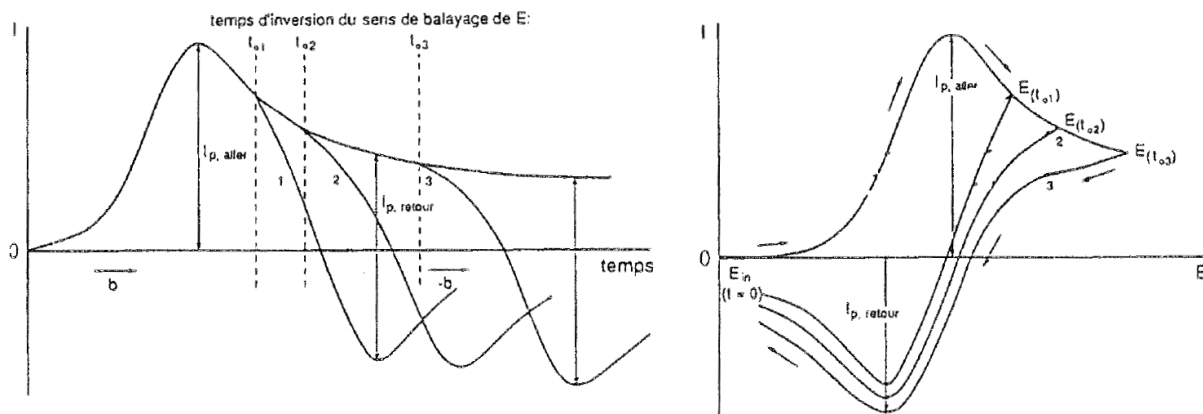


FIGURE 33 – Allure des courbes du courant i en fonction du temps t et du potentiel E au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique. Les temps délimités par des traits en pointillés correspondent aux temps d'inversion pour différents potentiels d'inversion. Le voltampérogramme est ainsi construit par repliement du signal $i(t)$ par rapport à l'axe défini par le temps d'inversion.

L'allure du voltampérogramme, en particulier l'existence d'un maximum, peut être interprétée à l'aide du modèle convecto-diffusif de NERNST

$$i(t) = nFAD_{\text{Red}} \frac{[\text{Red}]_{\infty} - [\text{Red}]_0(t)}{\delta(t)} \quad (171)$$

via la dépendance temporelle de la concentration en réducteur $[\text{Red}]_0$ à l'électrode et de l'épaisseur δ de la couche de diffusion.

Influence de la concentration à l'électrode. Plus le potentiel d'électrode E augmente, plus la cinétique de transfert de charge est rapide et plus la consommation des espèces à l'électrode est marquée. Par analogie avec l'étude menée en régime stationnaire, il en résulte une augmentation du courant.

Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion. Avec l'accroissement de la cinétique à l'électrode, la diffusion ne parvient progressivement plus à assurer l'apport de matière ce qui se traduit par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion, à l'image de la loi de COTTRELL. Ce phénomène a tendance à contribuer à diminuer le courant.

La prise en compte de la compétition entre les deux phénomènes de cinétique de transfert de charge à l'électrode et de transport de matière se traduit par le passage par un pic de courant sur le voltampérogramme. Avant que le maximum ne soit atteint, l'effet de l'accroissement du transfert de charge avec le potentiel domine, tandis que la limitation par diffusion prend le relais une fois le pic de courant atteint. Une telle justification peut être interprétée à l'aide des profils de concentration au cours du temps (FIGURE 34).

Remarque. La vague retour peut être interprétée de façon analogue, en prenant bien en compte le fait que la solution au voisinage de l'électrode contient désormais la forme oxydée.

⚠ Pic de courant en voltampérométrie cyclique et concentration à l'électrode

Au pic de courant, contrairement aux courbes $i - E$ en régime stationnaire, la concentration en espèces électroactives à l'électrode n'est pas nulle. En revanche, le gradient de concentration à l'électrode est bien maximal en ce point.

2. Caractéristiques des systèmes rapides et lents en voltampérométrie cyclique

Les systèmes rapides et lents présentent des signatures spécifiques en voltampérométrie cyclique, qui permettent de les distinguer.

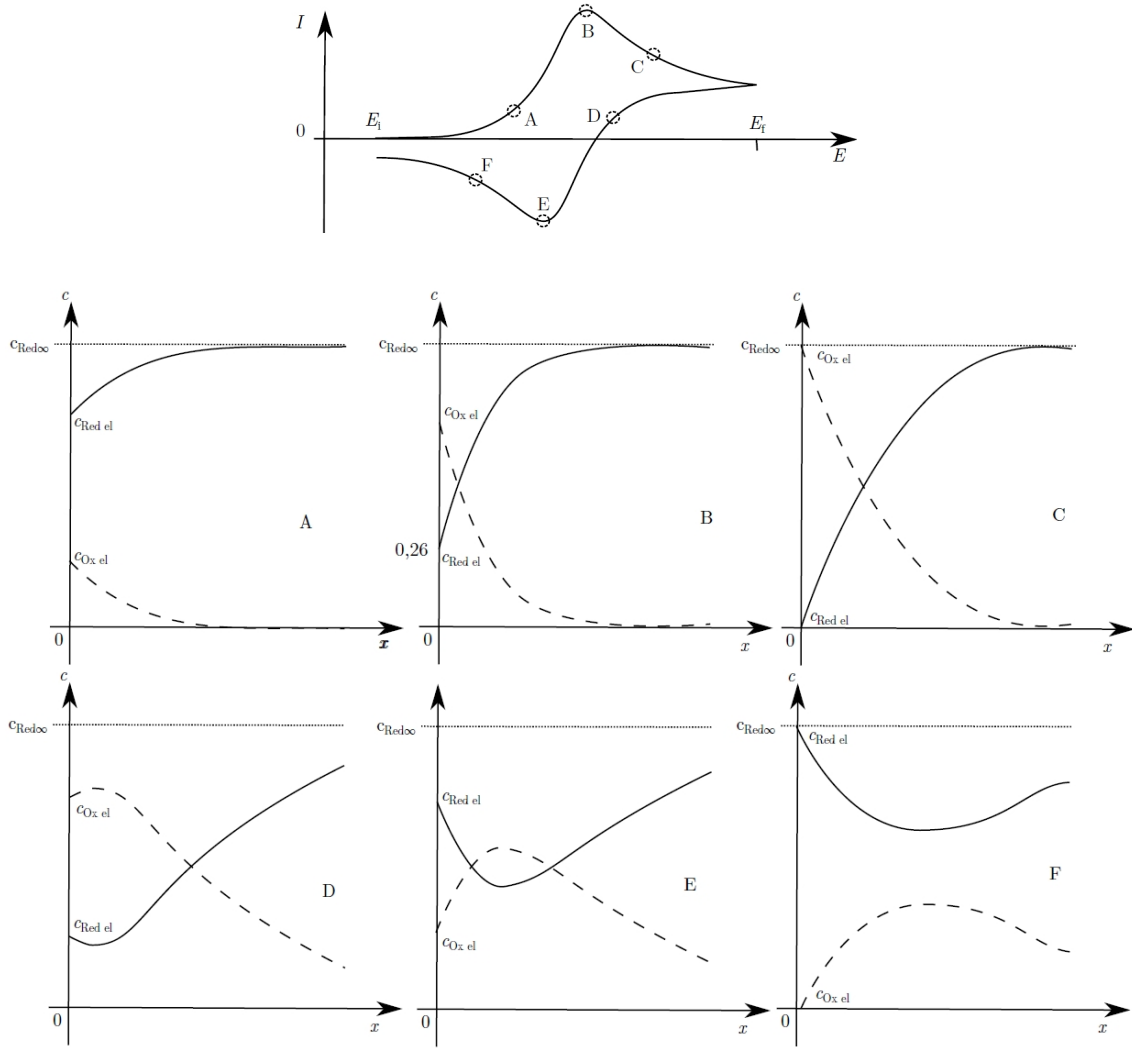


FIGURE 34 – Profils de concentration à différents points du voltampérogramme

Cas des systèmes rapides. Les systèmes rapides sont caractérisés par

- un courant de pic, noté i_p , qui suit l'équation de RANDLES-SEVCIK :

$$i_p = \pm 0,4463 n F A c_{\infty} \sqrt{\frac{n F v D}{RT}} \quad (172)$$

On retiendra que le courant de pic i_p est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et au coefficient de diffusion ainsi que proportionnel à la concentration initial en espèce électroactive à l'électrode.

- les potentiels de pic E_p vérifient $E_p = E_{1/2} \pm \frac{28,5}{n}$ (en mV) quelle que soit la vitesse de balayage, ce qui se traduit par une différence de potentiels de pic $\Delta E_p = \frac{59}{n}$ (en mV). Ainsi, la position des pics est indépendante de la vitesse de balayage v .
- un point isobestique observé pour un potentiel dit isobestique E_{isob} , qui vérifie $i(E_{isob}) = 0$ quelle que soit la vitesse de balayage.

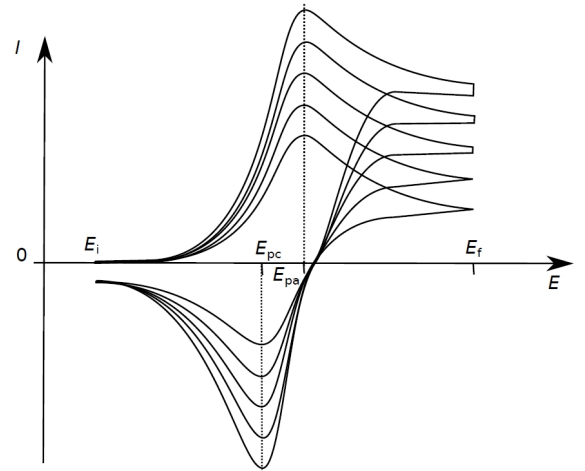


FIGURE 35 – Allure des voltampérogrammes d'un système rapide à différentes vitesses v de balayage. Les potentiels de pic sont indépendants de la vitesse de balayage. Un point isobestique est observé pour la vague retour pour $i = 0$.

Les caractéristiques en question sont représentées en FIGURE 35.

Cas des systèmes lents. Les systèmes lents sont caractérisés par des courants et de potentiels de pic dont les expressions sont plus complexes.

- Le courant de pic i_p , bien que toujours proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et du coefficient de diffusion, suit une équation différente de l'équation de RANDLES-SEVCIK :

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 n \mathcal{F} A c_\infty \sqrt{\alpha v D} \quad (173)$$

- Les potentiels de pic dépendent de la vitesse de balayage selon

$$E_p = E^\circ \pm \frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \left[0,780 + \ln \left(\frac{1}{k^\circ} \sqrt{\frac{\alpha n D \mathcal{F} v}{RT}} \right) \right] \quad (174)$$

Aussi, les pics d'oxydation et de réduction seront d'autant plus éloignés que le transfert électronique sera lent à l'électrode.

Les caractéristiques en question sont représentées en FIGURE 36.

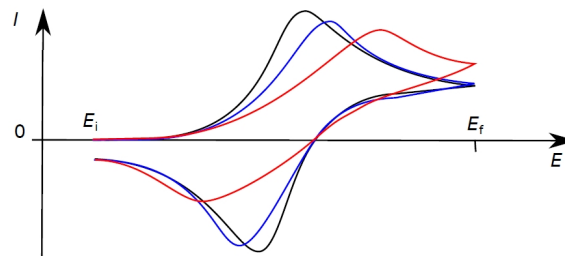


FIGURE 36 – Allure des voltampérogrammes d'un système lent en fonction de la vitesse de transfert électronique.

3. Applications de la voltampérométrie cyclique

a. Réversibilité du transfert électronique : système rapide ou système lent? La voltampérométrie cyclique est une méthode de référence pour caractériser la réversibilité d'un système d'oxydoréduction, c'est-à-dire son caractère rapide ou lent. En suivant l'évolution des potentiels de pic en fonction de vitesse de balayage, on peut déterminer s'il s'agit d'un système rapide si la position des pics ne dépend pas de la vitesse de balayage : l'espacement entre les pics vaut alors $\Delta E_p = 59/n$ (en mV). Dans le cas contraire, il s'agit d'un système lent.

Pour un système irréversible, il n'est pas rare de ne pas observer la vague retour, comme en FIGURE 37 où la cinétique de transfert électronique en réduction est infiniment lente.

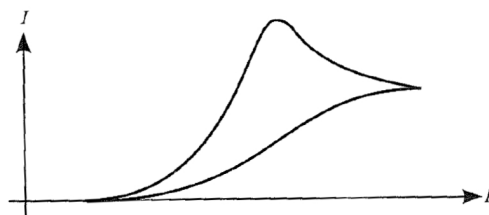


FIGURE 37 – Allure du voltampérogramme pour un système irréversible.

b. Accès aux grandeurs caractéristiques d'un système rapide. Dans le cas des systèmes rapides, les potentiels et les courants de pic permettent de remonter aux grandeurs caractéristiques du couple d'oxydo-réduction. L'étude du courant de pic i_p en fonction de la vitesse de balayage v donne accès au coefficient de diffusion D de l'espèce électroactive, via la relation de RANDLES-SEVCIK. La mesure des potentiels de pic anodique $E_{p,a}$ et cathodique $E_{p,c}$ permet de remonter au potentiel standard E° du couple dans la mesure où

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (175)$$

c. Étude de mécanismes réactionnels. La voltampérométrie cyclique génère par voie électrochimique des espèces au voisinage de l'électrode, parfois instables, qui sont elles-mêmes susceptibles de réagir chimiquement. On parle de mécanismes complexes EC, dans le sens où un acte électrochimique (E) est suivi par une réaction chimique (C).

Remarque. On se limitera aux mécanismes EC_r et EC_i dans le cadre de cette étude, bien qu'il existe des mécanismes ECE ou encore EC_{cat} .

Mécanisme EC_r . On considère un mécanisme EC_r mettant en jeu une étape de transfert électronique (E) suivie d'une réaction chimique réversible (C_r) :



La compétition entre les deux réactions peut être étudiée à travers leurs paramètres caractéristiques respectifs, à savoir la vitesse de balayage v pour l'étape électrochimique et les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} de l'équilibre chimique.

- **Cas où la réaction chimique est rapide par rapport au transfert électronique** c'est-à-dire pour k_1 et k_{-1} élevés et v faible. Dans le cas présent, dès qu'une espèce réduite Red est formée, elle est immédiatement transformée en produit P. Il en va de même en oxydation, le réducteur Red est immédiatement formé à partir de P à mesure qu'il est consommé à l'électrode. Ainsi, le mécanisme formellement observé peut s'écrire



On retrouve donc l'allure d'un voltampérogramme d'un système rapide, si ce n'est que le pic de réduction $E_{p'}$ est déplacé par rapport au système d'oxydoréduction seul (E_p) selon

$$E_{p'} = E_p - \frac{0,058}{n} \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) \quad (178)$$

- **Cas où la réaction chimique est lente par rapport au transfert électronique** c'est-à-dire pour k_1 et k_{-1} faibles et v élevée. À vitesse de balayage suffisamment élevée, P n'a pas le temps de se former à partir de Red que Red est déjà oxydé en Ox au cours de la vague retour, ce qui revient à considérer le mécanisme limite E :



On retrouve alors le voltampérogramme associé au système E.

- **Cas intermédiaire.** Le potentiel de pic $E_{p'}$ se déplace selon la vitesse de balayage selon

$$E_{p'} = E^\circ - 0,78 \frac{RT}{n\mathcal{F}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{v} \frac{RT}{n\mathcal{F}} \right) \quad (180)$$

où on retrouve bien la compétition entre v et $k_1 + k_{-1}$.

Mécanisme EC_i . On considère un mécanisme EC_i , mettant en jeu une étape de transfert électronique (E) suivie d'une réaction chimique irréversible (C_i) :



- **Cas où la réaction chimique est lente par rapport au transfert électronique**, c'est-à-dire k faible et v élevée. Dans ce cas, P n'a pas le temps de former à partir de Red et Red est oxydé en Ox, ce qui nous ramène au cas de l'équation (179). La signature caractéristique est donc celle du système rapide seul.
- **Cas où la réaction chimique est rapide par rapport au transfert électronique**, c'est-à-dire k élevé et v faible. L'allure du voltampérogramme est analogue au voltampérogramme d'un système irréversible, dans la mesure où le mécanisme observé s'écrit



Red est immédiatement transformé en P sachant qu'il ne soit possible de reformer Red à partir de P : il n'y a donc pas de vague retour.

- **Cas intermédiaire.** Le potentiel de pic de réduction est donné par

$$E_p = E^\circ - 0,78 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{k}{v} \frac{RT}{nF} \right) \quad (183)$$

Le tracé de $E_p - E^\circ$ en fonction de $\ln(v)$ permet d'accéder à la constante de vitesse k .

Les différents cas de figures pour le mécanisme EC_i sont résumés en FIGURE 38

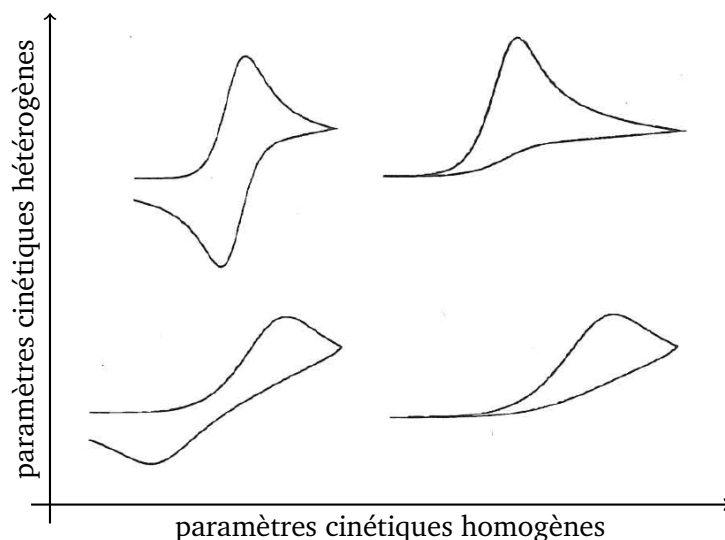


FIGURE 38 – Allure des voltampérogrammes limites pour un mécanisme EC_i en fonction de paramètres cinétiques hétérogènes (transfert électronique) et des paramètres cinétiques homogènes (réaction chimique irréversible)

⚠ Des mécanismes couplés à l'agrégation de chimie ?

L'étude des mécanismes couplés par voltampérométrie cyclique est de loin une des compétences les plus complexes exigibles à l'agrégation de chimie. Pour autant, les raisonnements à mener ne sont que qualitatifs. Il suffit de s'interroger sur les espèces présentes à l'électrode à un potentiel donné et de s'interroger si elles auront le temps d'être consommées par la réaction chimique avant de subir le transfert électronique retour. Ainsi, il convient de comparer les voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage.

➡ **Les basiques - 14. Une compétition entre ligands étudiée par voltampérométrie cyclique & Les acides - 7. Électroréduction du dioxyde de carbone**

Un autre point de vue sur la voltampérométrie cyclique. Je vous recommande chaudement la lecture de l'article **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry**, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197-206, qui vous présente les principes de la voltampérométrie cyclique avec les mains, en balayant les points abordés dans cette sous-partie.

Cinquième partie

Applications

1. Titrages électrochimiques

Le mesure de potentiels d'électrode ou de courant sont autant de méthodes physiques offrant un suivi de titrage d'oxydoréduction, de sorte à pouvoir mettre en évidence le point de fin de titrage.

A. Exemple de titrage électrochimique

On considère le titrage des ions fer (II) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ par les ions cérium (IV) $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$ d'équation de titrage :



Conditions opératoires du titrage.

- Les solutions titrantes et titrées sont acidifiées : le milieu est un milieu acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- La concentration initiale en ions fer (II) vaut $[\text{Fe}^{2+}]_0 = c_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Le titrage est mené sous agitation.

Données et hypothèses.

- Les systèmes électrochimiques seront supposés rapides sur tous les matériaux d'électrode ;
- Les potentiels apparents valent respectivement $E'^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V/ESH}$ et $E'^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V/ESH}$;
- Les coefficients de diffusion sont supposés égaux ;
- On considérera que l'on se place en régime stationnaire ;
- La dilution est négligée au cours du titrage.

Paramétrisation. L'avancement de la réaction de titrage sera décrit en fonction du paramètre x défini par :

$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{Ce}^{4+},\text{éq}}} \quad (185)$$

si bien que les concentrations des différentes espèces au cours du titrage s'écrivent :

V	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$	=	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$	+	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$
0	c_0		-		-		-
$V < V_{\text{Ce}^{4+},\text{éq}}$	$c_0(1-x)$		-		xc_0		xc_0
$V = V_{\text{Ce}^{4+},\text{éq}}$	-		-		c_0		c_0
$V > V_{\text{Ce}^{4+},\text{éq}}$	-		$c_0(x-1)$		c_0		c_0

Courbes intensité-potential au cours du titrage. Compte tenu des modifications de composition de la solution titré du fait de l'ajout de la solution titrante, les courbes intensité-potential sont modifiées au cours du titrage. L'allure des courbes intensité-potential en fonction du paramètre x est donnée en FIGURE 39

B. Titrages potentiométriques

1. Titrage potentiométrique à courant nul.

Un titrage potentiométrique à courant nul et à une électrode indicatrice suit la différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence au cours du titrage.

L'évolution du potentiel d'électrode au cours du titrage se déduit de la lecture de l'intersection entre la courbe intensité-potential et l'axe des abscisses pour lequel $j = 0$ puisqu'il s'agit d'un titrage à courant nul.

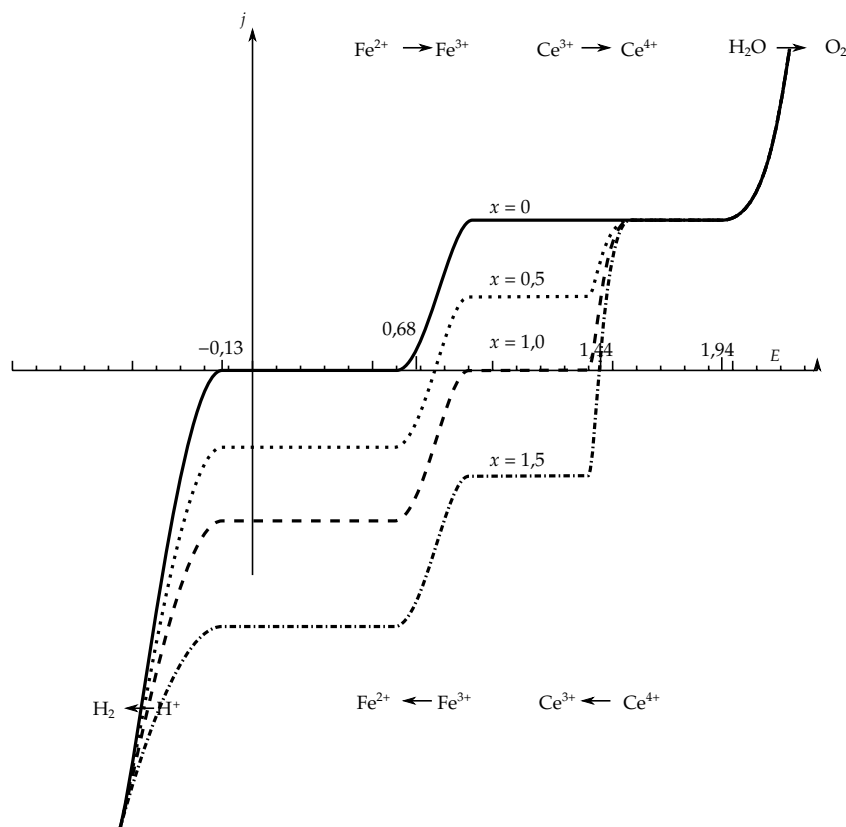


FIGURE 39 – Allure des courbes intensité-potential en fonction du paramètre x du titrage des ions fer (II) par les ions cérium (IV).

Avant d'avoir versé une goutte de solution d'ions cérium (IV), le potentiel d'électrode correspond à un potentiel mixte, défini par l'oxydation des ions fer (II) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et par la réduction des ions hydrogène $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$. Avant l'équivalence, le potentiel d'électrode est défini par le potentiel de NERNST du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans la mesure où les deux espèces sont présentes. À l'équivalence, le potentiel d'électrode correspond à un potentiel mixte défini par la réduction des ions fer (III) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et par l'oxydation des ions cérium (III) $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$. Après l'équivalence, le potentiel d'électrode est défini par le potentiel de NERNST du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. La courbe de titrage donnant l'évolution du potentiel à courant nul en fonction de x est donnée en FIGURE 40.

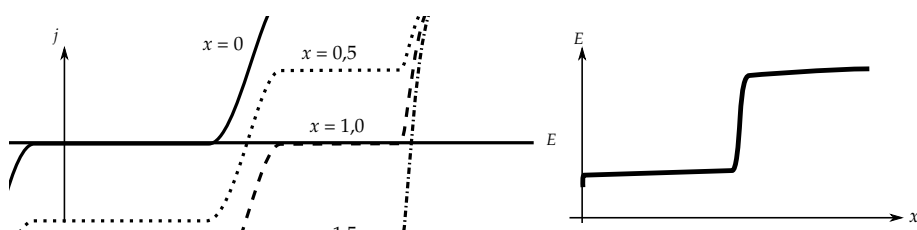


FIGURE 40 – Titrage potentiométrique à une électrode indicatrice.

2. Titrage potentiométrique à courant imposé.

Un **titrage potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé** ne fait appel à aucune électrode de référence. Il repose sur l'imposition d'un microcourant i_0 – de l'ordre de 5 à 10 μA – entre les deux électrodes de travail afin de définir une différence de potentiel $\Delta E = E_a(i_a = i_0) - E_c(i_c = -i_0)$, suivie au cours du titrage.

Graphiquement, à partir des courbes intensité-potential, la courbe du titrage se déduit de la lecture de la différence de potentiel entre le potentiel anodique E_a à courant anodique $i_a = i_0$ et le potentiel cathodique E_c à courant cathodique $i_c = -i_0$. Une allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 41.

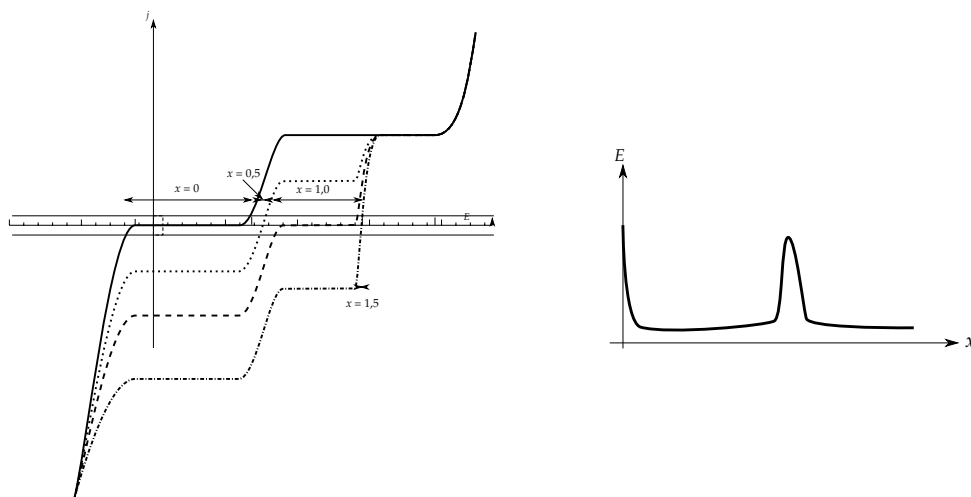


FIGURE 41 – Titrage potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé.

⚠ Titrage potentiométrique à courant imposé et électrolyse

En imposant un courant entre les deux électrodes indicatrices, on se place dans une situation d'électrolyse de la solution. Pour autant, les courants imposés sont faibles c'est pourquoi l'électrolyse en question n'a qu'une influence minimale sur la composition de la solution.

➡ Les acides - 4. Analyse du titrage des ions étain par le diiode suivi par potentiométrie

C. Titrages ampérométriques

1. Titrage ampérométrique à potentiel imposé

Un **titrage ampérométrique à potentiel imposé** repose sur un montage à trois électrodes, qui permet de fixer le potentiel $E = E_0$ de l'électrode de travail vis-à-vis de l'électrode de référence et de mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode au cours du titrage. La courbe de titrage traduit donc l'évolution de l'intensité du courant i pour un potentiel d'électrode E_0 donné au cours du titrage.

Graphiquement, le courbe de titrage se déduit de l'intersection entre les courbes intensité-potentiel au cours du titrage et la droite $E = E_0$. L'allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 42.

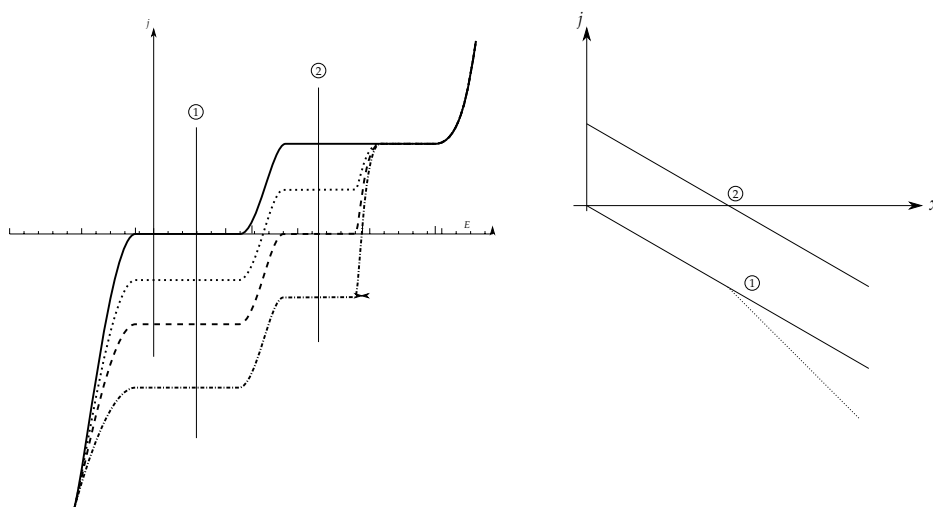


FIGURE 42 – Titrage ampérométrique à potentiel imposé. La courbe en pointillées est obtenue dans le cas de coefficients de diffusion différents.

Exemple. La quantification du dioxygène dissous en solution par la sonde de CLARK repose sur une approche ampérométrique à potentiel imposé. En se plaçant à un potentiel pour lequel le courant i de réduction est limité par la diffusion du dioxygène, on peut relier le courant limite du palier de diffusion à la concentration en dioxygène dissous.

➡ Les acides - 2. Mesure *in vivo* de la concentration en dioxygène dissous (questions 7 à 10)

2. Titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée

Un **titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée** s'appuie sur deux électrodes indicatrices entre lesquelles on impose une différence de potentiel ΔE généralement faible. La courbe de titrage traduit l'évolution de l'intensité du courant i au cours du titrage pour une différence de potentiel ΔE imposée.

Graphiquement, la courbe de titrage se déduit donc de la position des points de fonctionnement du système. L'allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 43. Il convient de noter que l'allure en question est fortement dépendante de la nature rapide ou lente des systèmes électrochimiques engagés (FIGURE 44).

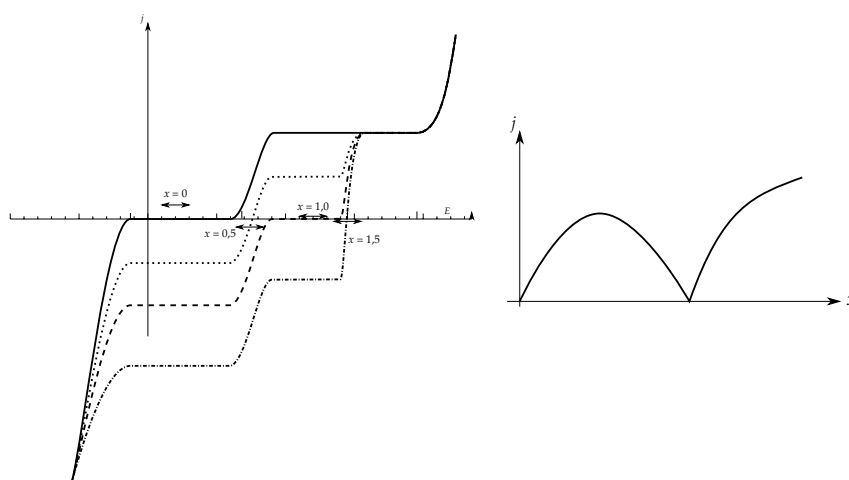


FIGURE 43 – Titrage ampérométrique à deux électrodes indicatrices et à différence de potentiel imposée. La différence de potentiel imposée est en pratique très faible de sorte que les points de fonctionnement ne soient pas associés aux paliers de diffusion.

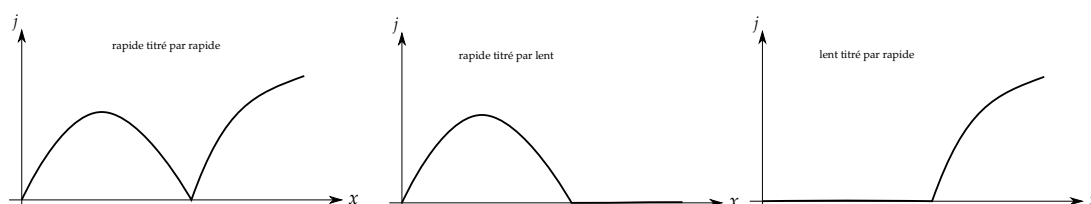


FIGURE 44 – Allure des courbes de titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée en fonction de la nature des systèmes électrochimiques étudiés.

2. Piles et accumulateurs - Électrolyses

A. Définitions

- Une **pile** est un système qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique.
- Un **électrolyseur** est un système qui convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.
- Un **accumulateur chimique** est un système qui permet de stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Les **batteries** correspondent une suite d'accumulateurs en série ou en parallèle pour fournir une tension, une intensité ou une puissance donnée.

Un accumulateur peut donc fonctionner en tant que pile en décharge ou en tant qu'électrolyseur en charge.

✍ La pile DANIELL sera utilisée comme exemple d'illustration. La chaîne électrochimique associée s'écrit :

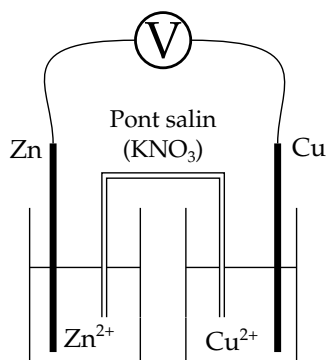
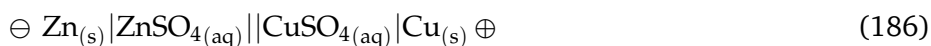


FIGURE 45 – Mesure de la tension à vide de la pile DANIELL. Les activités des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ sont prises égales à l'unité.

B. Piles et fonctionnement en générateur

1. Piles en circuit ouvert et tension à vide

La **tension à vide** - encore parfois appelée force électromotrice même si ce terme est désuet – correspond à la tension $U(i = 0)$ entre les deux compartiments lorsque la pile ne débite pas, c'est-à-dire $i = 0$.

Dans la mesure où on se place à courant nul, chaque électrode est à l'équilibre de sorte qu'on puisse appliquer la relation de NERNST, moyennant la condition de présence des deux espèces de chaque couple. La tension à vide e se déduit donc :

$$e = U(i = 0) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (187)$$

où $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ désignent les potentiels de NERNST des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

Illustration de la tension à vide par un diagramme en potentiel de phase.

On peut lire directement la tension à vide de la pile sur les courbes intensité-potentiel, comme l'illustre la FIGURE 46.

2. Piles en fonctionnement

Une pile évolue de manière spontanée par l'intermédiaire d'une circulation électronique : le courant d'intensité i est déterminé par la point de fonctionnement du dispositif {générateur + récepteur}. La circulation électronique permet d'atteindre progressivement l'état d'équilibre chimique de la réaction. La modification de la composition des deux compartiments se traduit par une évolution des potentiels d'électrode dans le sens de leur égalisation : la condition d'équilibre chimique d'une pile se traduit en effet par $E_{\oplus} = E_{\ominus}$. La cathode, au potentiel le plus élevé, est sujette à la réduction pour abaisser son potentiel tandis que l'anode, au potentiel le plus faible, fait croître son potentiel via une oxydation.

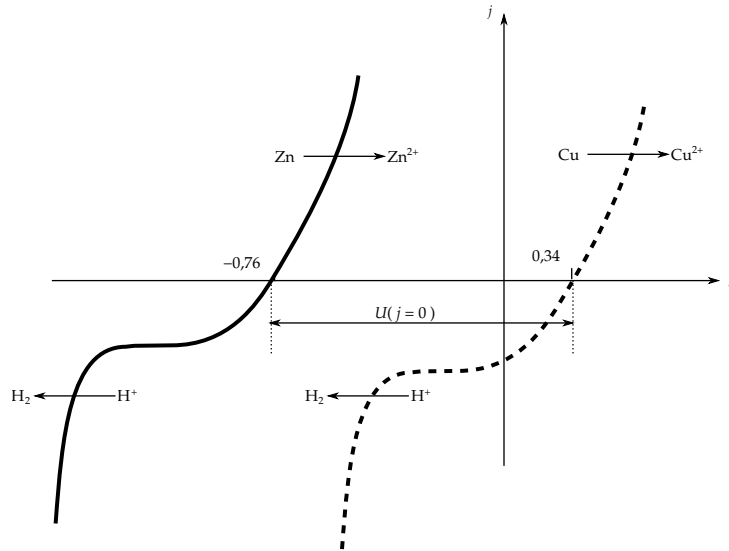


FIGURE 46 – Tension à vide et courbes intensité-potential de la pile DANIELL.

La réaction de fonctionnement de la pile DANIELL s'écrit :



La tension de la pile en fonctionnement débitant un courant i se lit sur les courbes intensité-potential pour $i_a = -i_c = i$. Pour autant, les courbes intensité-potential ne renseignent que partiellement sur le point de fonctionnement de la pile : en effet, le passage du courant implique l'existence d'une chute ohmique due à la résistivité du système, qui contribue à réduire la tension observée aux bornes de la pile. La tension mesurée peut s'écrire :

Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement.

où E_a et E_c désignent les potentiels de NERNST à l'anode et à la cathode, η_a et η_c les surtensions anodique et cathodique, r la résistance du système. $U_{\text{max}}(i)$ correspond à la tension maximale accessible, telle que lue sur les courbes intensité-potential, en absence de chute ohmique.

Pour minimiser la chute ohmique, il est courant d'introduire des additifs, tels qu'un électrolyte ou du graphite, afin de diminuer la résistivité de chaque demi-cellule. Dans la mesure où les systèmes sont rapides dans le cas des piles, les surtensions sont faibles et dépendent, en première approche, linéairement de l'intensité i débitée, si bien que la caractéristique de la pile prend la forme :

$$U = U(i = 0) - r'i = e - r'i \quad (189)$$

Aux intensités élevées, l'effondrement de la tension au sein de la caractéristique est due à des problèmes de diffusion, qui deviennent prépondérants (FIGURE 22).

3. Piles et rendement thermodynamique

Le rendement thermodynamique η_{th} d'une pile est défini par

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-W'}{-Q} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} \quad (190)$$

où $-W'$ et $-Q$ désignent le travail électrique maximal récupérable et le transfert thermique libéré par la réaction. $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ sont associées à la réaction de fonctionnement de la pile.

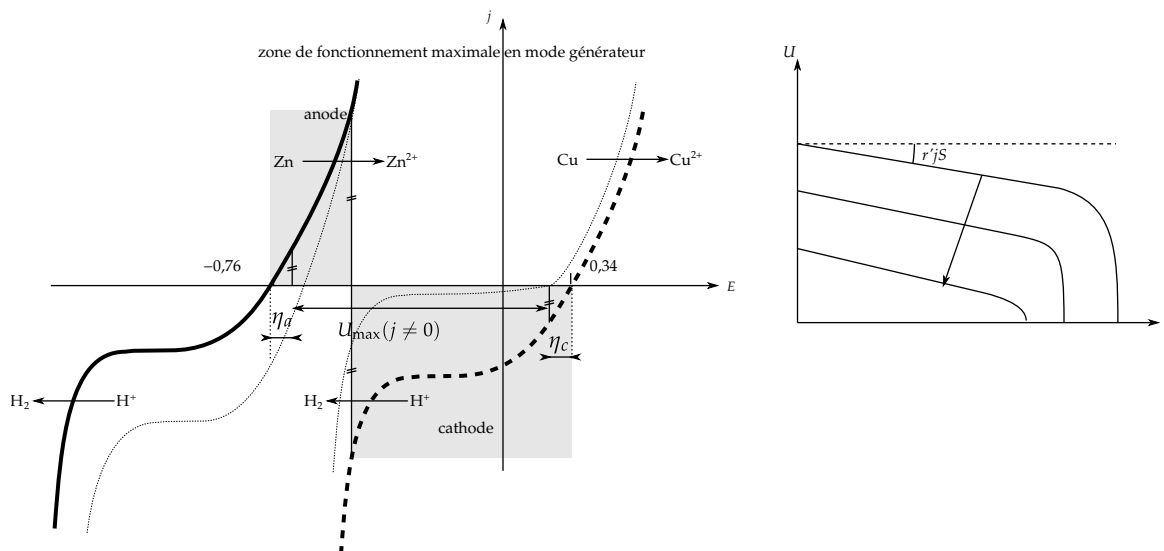


FIGURE 47 – Pile DANIELL en fonctionnement : courbes intensité-potentiel et caractéristique de la pile. (À gauche) Les zones grisées correspondent aux zones où la chaîne se comporte en tant que générateur, c'est-à-dire avec une différence de potentiel positive. Les courbes plus fines prennent en compte l'usure de la pile. (À droite) Les différentes courbes correspondent à différents niveaux d'usure de la pile.

On peut interpréter le rendement thermodynamique en décomposant l'énergie libérée par une réaction sous la forme :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta G_{\text{réaction}} + T \Delta S_{\text{réaction}} \quad (191)$$

où $\Delta G_{\text{réaction}}$ correspond à l'énergie maximale récupérable sous forme électrique et $T \Delta S_{\text{réaction}}$ est associé aux pertes dues à l'irréversibilité.

➡ Les acides - 1. Piles et chimie verte (questions 5 à 7 et questions 15 à 20)

C. Électrolyseurs et fonctionnement en récepteur

1. Tension et courant d'électrolyse

L'électrolyse est mise en jeu lorsqu'une réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée. Un apport énergétique électrique est nécessaire pour mettre en œuvre la réaction : l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. La réaction d'électrolyse est contrôlée par la tension et le courant imposé.

Dans le cas du système de la pile DANIELL, la réaction d'électrolyse s'écrit :



Deux approches sont envisageables, soit une électrolyse à différence de potentiel imposée soit une électrolyse à intensité imposée. Dans le cas où la différence de potentiel est imposée, l'électrolyse va se poursuivre jusqu'à ce qu'un des réactifs soit consommé. Si l'intensité est imposée, alors la différence de potentiel va rester globalement stable tant que les réactifs sont présents en quantité raisonnable. Au-delà, la tension va augmenter brusquement de sorte à assurer l'oxydation ou la réduction du solvant ou de toute autre espèce électroactive. La genèse de gaz potentielle à ce stade couplée à l'échauffement par effet Joule peut être à l'origine de risques d'explosion.

La tension U d'électrolyse à appliquer pour faire circuler un courant i s'écrit de fait :

Tension d'électrolyse.

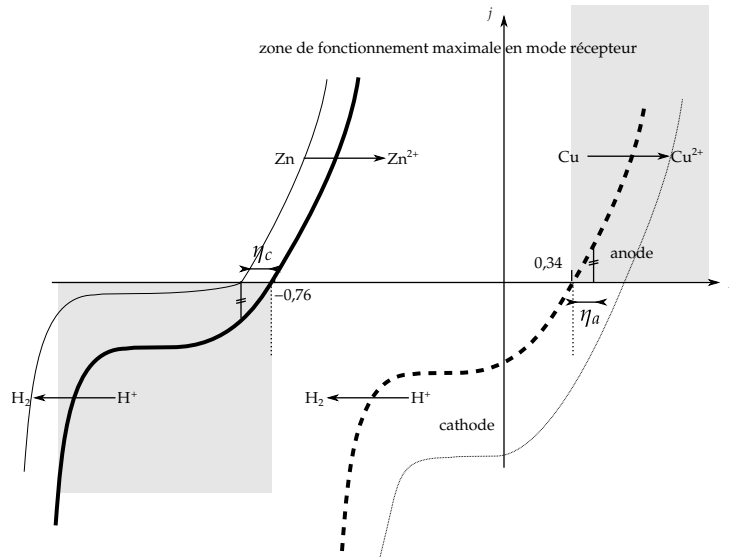


FIGURE 48 – Électrolyse du système électrochimique de la pile DANIELL. La zone grisée correspond aux domaines de fonctionnement en tant que récepteur. Les courbes en traits fins correspondent aux courbes intensité-potential pour une électrolyse plus avancée.

L'optimisation de la tension ou de l'intensité du courant d'électrolyse est primordiale dans les procédés industriels pour contrôler l'énergie fournie au système au regard de la vitesse de production recherchée et des risques potentiels : en effet l'énergie ΔE_{tot} totale mise en jeu est

$$\Delta E_{\text{tot}} = \int U(t) \cdot i(t) dt \quad (193)$$

2. Rendement faradique d'électrolyse

Les processus non faradiques ont été introduits comme des processus ne conduisant pas à une réaction chimique. En pratique, il est important d'optimiser le procédé pour optimiser le taux de processus faradiques à l'électrode. Qui plus est, la sélectivité de la réaction électrochimique n'est pas toujours garantie : il peut y avoir simultanément des réactions parasites, telles que l'oxydation à l'anode ou la réduction du solvant à la cathode ou encore des réactions impliquant des espèces électro-actives en quantités moindres. De fait, on introduit le rendement faradique, noté η_{far} ,

$$\eta_{\text{far}} = \frac{Q_{\text{réaction}}}{Q_{\text{tot}}} \quad (194)$$

où $Q_{\text{réaction}}$ est la charge qui a participé à la réaction d'intérêt et Q_{tot} est la charge totale ayant circulé, c'est-à-dire

$$Q_{\text{tot}} = \int i(t) dt \quad (195)$$

$Q_{\text{réaction}}$ est généralement déterminée par différence de masse ou à l'aide d'un volume de gaz produit.

Dans le cas de l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre, la différence de masse Δm de la lame de cuivre, de masse molaire M_{Cu} , dépend de la charge à l'origine de la réaction de réduction des ions cuivre (II) selon

$$Q_{\text{réaction}} = \frac{2 F \Delta m}{M_{\text{Cu}}} \quad (196)$$

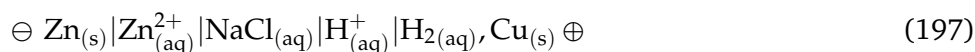
Industriellement, le rendement faradique est au moins de l'ordre de 95 %. On peut également remonter à un rendement faradique anodique et cathodique dans le cas des piles à combustible à hydrogène : la charge utile se déduit en effet de la mesure du volume de dihydrogène et dioxygène produit en fonction du temps.

➡ Les basiques - 9. Purification de l'étain par électrolyse & Les acides - 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

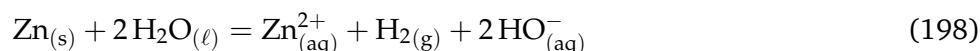
D. Exemples historiques et industriels

1. Piles et accumulateurs

Pile VOLTA. La pile VOLTA est constituée d'un empilement de disques de zinc et cuivre, séparés par des tissus imbibés d'eau salé. On peut représenter la chaîne électrochimique associée comme suit :



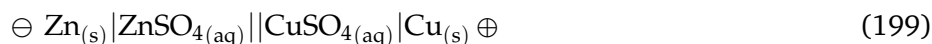
de sorte que la réaction de fonctionnement de la pile VOLTA s'écrive en milieu neutre :



La faiblesse de la pile VOLTA vient de la production de dihydrogène, qui altère progressivement le fonctionnement de la pile en s'intercalant entre les disques : la pile est dite **polarisable**. Du fait d'une tension à vide faible, du phénomène de polarisation et son encombrement, la pile VOLTA constitue essentiellement un exemple d'intérêt historique.

Pile DANIELL. La pile DANIELL se distingue de la pile VOLTA par sa tension à vide légèrement accrue et par son caractère non polarisable, dans la mesure où aucun gaz n'est produit au cours de son fonctionnement. Si aujourd'hui la pile DANIELL demeure à titre historique, reste qu'elle a largement contribué au développement du télégraphe au XIX^{ème} siècle.

La chaîne électrochimique de la pile DANIELL s'écrit :



et la réaction de fonctionnement de la pile s'en déduit :

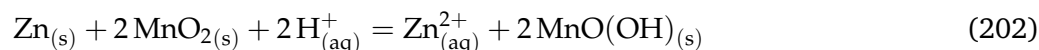


Pile LECLANCHÉ. La pile LECLANCHÉ, également appelée pile **saline** ou pile sèche, est capable de réoxyder *in situ* le dihydrogène gazeux formé en tant que sous-produit : on parle de **pile à dépolérisation**. La chaîne électrochimique pour une pile saline est :

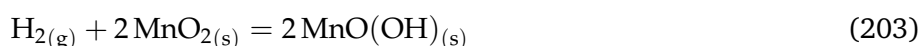


Les réactifs sont en phase solide ou gel – d'où le nom de pile sèche – et le coût des matières premières demeure très faible, ce qui rend la pile LECLANCHÉ extrêmement attractive sur le plan industriel.

La réaction globale de fonctionnement de la pile peut s'écrire sous la forme :



En particulier, la réaction globale cache la formation de dihydrogène par réduction des protons, réoxydé par le dioxyde de manganèse selon :

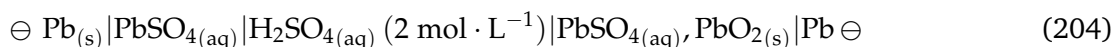


Si, au lieu d'utiliser un gel de chlorure d'ammonium, l'électrolyte est remplacé par de l'hydroxyde de potassium, la pile est dite **alcaline**. La durée de vie de la pile est alors accrue mais la nature corrosive du gel d'hydroxyde de potassium rend la mise en forme de la pile plus difficile.

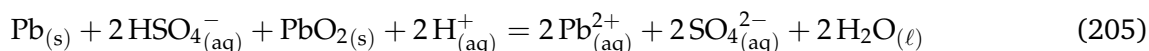
Accumulateur au plomb. Malgré une technologie relativement ancienne, les caractéristiques techniques de l'accumulateur au plomb le rendent toujours aussi attractif. L'accumulateur au plomb permet en effet de délivrer très rapidement une intensité élevée, c'est-à-dire une puissance instantanée marquée, compte tenu des tensions délivrées de l'ordre d'une dizaine de volts. Les inconvénients majeurs des batteries au plomb

restent néanmoins leur masse relativement élevée, la toxicité du plomb et le potentiel corrosif des solutions d'acide sulfurique qu'elles contiennent.

En pratique, les batteries de démarrage de 12 V dans les voitures correspondent à la mise en série de six éléments de tension à vide $e \approx 2$ V pour atteindre la tension de 12 V requise. Le chaîne électrochimique d'un accumulateur au plomb peut s'écrire :



La réaction de fonctionnement se déduit de la chaîne électrochimique :



Accumulateur Li-ion. Les accumulateurs Li-ion, pour lithium-ion, sont basés sur la migration d'ions lithium dans des feuillets de graphène. Leur intérêt principal réside dans leur tension à vide élevée liée au potentiel d'oxydation du lithium très bas $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04$ V et à sa faible masse molaire. Cependant, du fait de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, la sécurité des accumulateurs Li-ion est un facteur à l'origine pour l'heure des certaines difficultés, à l'image des problèmes d'explosions de batterie de téléphones portables.

De nos jours, les batteries Li-ion sont indispensables à la portabilité de tout appareil et se sont substitués progressivement aux accumulateurs nickel-cadmium Ni/Cd et nickel-hydrure NiMH, bien que toujours utilisés dans les « piles » rechargeables.

➡ Les basiques - 1. Histoire de piles et d'accumulateurs

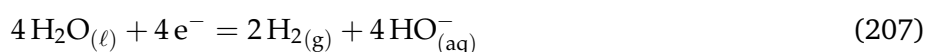
2. Électrolyses

Électrolyse de l'eau et source de dihydrogène. L'électrolyse de l'eau est un enjeu industriel pour la production de dihydrogène. Reste que les deux systèmes électrochimiques sont lents sur la plupart des matériaux, ce qui impose une tension minimale à appliquer élevée : le procédé en est d'autant plus coûteux.

À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène selon



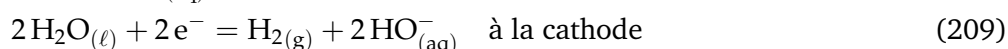
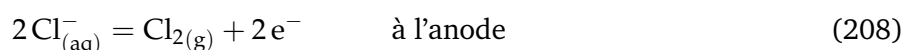
À la cathode, l'eau est réduite en dihydrogène selon



D'un point de vue du bilan réactionnel, le pH de la solution n'est pas modifié par l'électrolyse. Pour autant, la mise en œuvre expérimentale permet de constater l'acidification du milieu au voisinage de l'anode et la basification du milieu à proximité de la cathode.

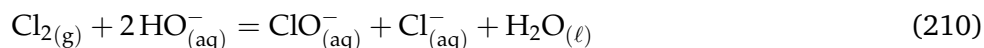
Les optimisations du procédé visent à rendre les systèmes électrochimiques plus rapides en sélectionnant des matériaux peu coûteux capable de catalyser aussi bien la réduction que l'oxydation de l'eau, à l'image du platine malheureusement trop cher.

Procédé chlore-soude et source de dichlore et de soude. L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium permet de former du dichlore selon les demi-réactions aux électrodes :



Les problématiques majeures du procédé chlore-soude proviennent du potentiel standard élevé du couple $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)} - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36$ V/ESH – au regard du potentiel standard de l'eau, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) =$

1,23 V/ESH. Pour favoriser l'oxydation des ions chlorure au détriment de l'oxydation de l'eau, il est nécessaire d'optimiser la nature du matériau d'électrode afin de rendre le système électrochimique de l'eau lent et le système du chlore rapide. À noter également que le dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$ se dismute en milieu basique pour former des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$:



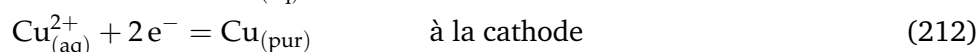
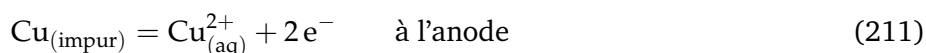
ce qui justifie la nécessaire séparation des compartiments cathodique et anodique.

Une étude d'un des procédés chlore soude, dit procédé à diaphragme, est proposée dans le fascicule d'exercices et de problèmes.

➡ Les acides - 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

Pour de nombreux métaux, la pureté requise pour les utilisations est extrêmement importante. Bien souvent, seule une étape électrochimique permet de l'atteindre.

Procédé à anode soluble. Exemple du cuivre. Dans le cas d'un procédé à anode soluble, l'anode et la cathode sont toutes deux constituées de cuivre : les anodes correspondent à du métal à purifier, tandis que la cathode est faite de métal pur. L'électrolyte, quant à lui, n'est autre qu'une solution acide concentrée de sulfate de cuivre.



In fine la dissolution de l'anode permet d'assurer un maintien de la concentration de la solution tandis que du cuivre métallique pur est déposé sur la cathode, ce qui permet d'atteindre un échantillon métallique de pureté accrue.

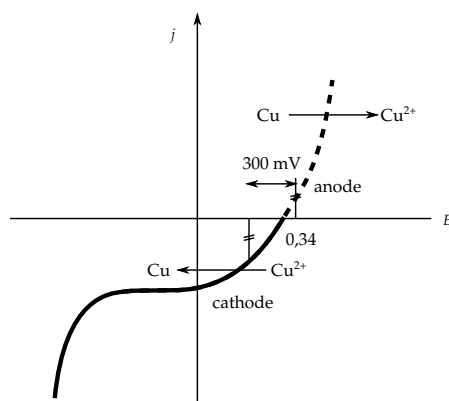
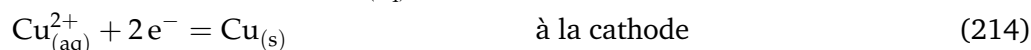
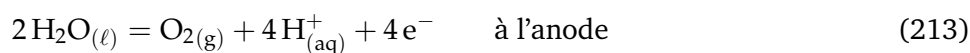


FIGURE 49 – Procédé à anode soluble. Illustration dans le cas du cuivre à l'aide de courbes intensité-potentiel.

Comme les systèmes électrochimiques sont rapides, le procédé en question ne nécessite pas l'application d'une tension d'électrolyse très importante – de l'ordre de 300 mV – vu que les couples mis en jeu à l'anode et à la cathode sont identiques. Pour autant, le processus de dépôt de cuivre permettant d'obtenir une anode en cuivre de faible pureté reste coûteux énergétiquement. Il repose souvent sur une autre électrolyse ou sur une pyrolyse, c'est-à-dire avec recours à un haut-fourneau. Dans le cadre du procédé à anode soluble, les impuretés peuvent présenter plusieurs comportements : les impuretés insolubles se déposent au fond, tandis que les autres restent en solution et doivent être périodiquement enlevées pour éviter leur accumulation dans le milieu. De plus, des agents pour faciliter le dépôt régulier sur la cathode sont également ajoutés au milieu. Dans ces conditions, le rendement cathodique varie entre 93 et 98 %.

Extraction électrolytique. L'extraction électrolytique est employée pour les oxydes de cuivre, qui ont été mis en solution par lixiviation en milieu acide. Contrairement au procédé à anode soluble, les réaction à l'anode et à la cathode diffèrent :



Par conséquent, la tension d'électrolyse est plus importante – de l'ordre de 2 V – au vu des potentiels standard impliqués $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V/ESH}$, du caractère lent de l'oxydation de l'eau et de la chute ohmique.

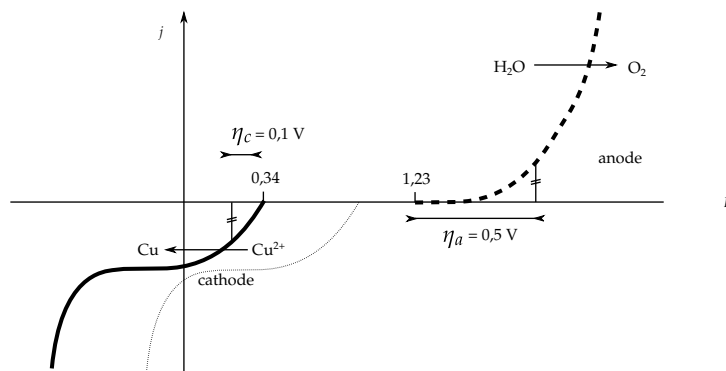


FIGURE 50 – Procédé d'extraction électrolytique et courbes intensité-potential. La courbe en trait fin met en évidence une situation où une espèce plus facilement réductible, telle que les ions fer (III), vient faire chuter le rendement faradique.

Électrolyse en milieu non aqueux. Certaines électrolyses sont menées en milieu non aqueux, en particulier pour produire du sodium ou de l'aluminium. Dans ce cas, le courant participe bien évidemment à la réaction électrochimique mais également au maintien en température de la solution et des solides en présence par effet Joule : en effet, les solutions non aqueuses présentent des résistivités bien plus grandes qu'en milieu aqueux. Ainsi, pour l'aluminium, des produits fondants sont ajoutés pour abaisser le point de fusion. L'aluminium obtenu est alors sous forme liquide et récupéré par décantation.

3. Capteurs électrochimiques

Toute électrode est un capteur électrochimique dans le sens où le potentiel d'électrode est modulé par les caractéristiques du couple d'oxydoréduction en question. Pour autant, certains dispositifs électrochimiques permettent d'avoir une réponse électrochimique spécifique à certaines espèces : on parle d'**électrodes spécifiques**.

A. Principe d'une électrode spécifique

1. Potentiel d'une électrode spécifique

Une électrode spécifique est une électrode dont le potentiel ne dépend que de la concentration d'un ion spécifique i . Le potentiel E_{sp} d'une électrode spécifique suit une loi analogue à la loi de NERNST :

$$E_{\text{sp}} = E_0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln a_i \quad (215)$$

où E_0 est une constante – différente d'un potentiel standard –, z_i la charge de l'ion i et a_i l'activité de l'ion i .

En pratique, les électrodes spécifiques sont dites combinées dans la mesure où elles intègrent un compartiment interne de composition fixée, qui permet de définir un potentiel de référence par l'intermédiaire de l'activité de l'espèce dans le milieu interne $a_{i,\text{référence}}$. La tension ΔE_{sp} associée à l'électrode combinée est décrite par :

$$\Delta E_{\text{sp}} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_i^{\text{analyte}}}{a_i^{\text{référence}}} \right) \quad (216)$$

2. Fonctionnement d'une électrode spécifique

Sur le plan microscopique, la différence d'activité entre les deux compartiments, dits de référence et de l'échantillon, se traduit par un déplacement de l'ion à travers la membrane pour atteindre l'équilibre, correspondant à l'égalité des potentiels électrochimiques. Cependant, s'agissant d'une espèce chargée, le déplacement de charges se traduit par une polarisation de la membrane sélective, qui sépare les deux compartiments, à l'origine d'une différence de potentiel.

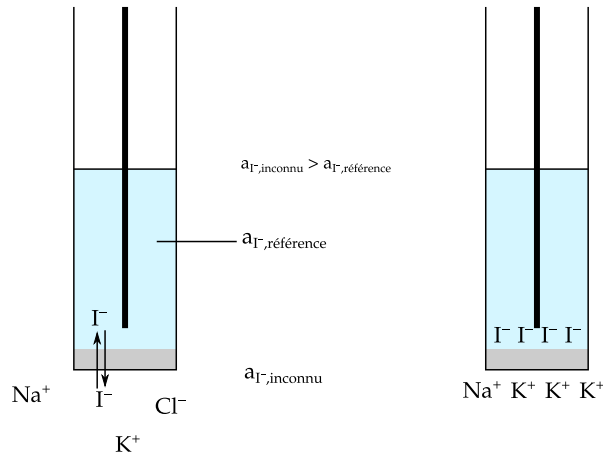


FIGURE 51 – Illustration du principe de fonctionnement d'une électrode spécifique aux ions iodure. Le déséquilibre de potentiel électrochimique de part et d'autre, à l'état initial, implique une polarisation de la membrane spécifique – du fait de sa non spécificité vis-à-vis des espèces cationiques – sans modification de la composition de la solution de référence.



Spécificité d'électrode et espèces interférentes

En pratique, une électrode n'est jamais spécifique à un ion. Des espèces j , dites interférentes, peuvent influencer le potentiel d'électrode selon la loi de NIKOLSKII :

$$E_{sp} = A + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left(a_i + K_p a_j^{z_j/z_i} \right) \quad (217)$$

où K_p désigne le coefficient de sélectivité potentiométrique de la membrane, a_j l'activité de l'ion j et z_j la charge de l'ion j . Plus K_p est faible, plus la limite de détection de l'ion i sera faible et plus l'électrode sera sélective.

B. Exemple de l'électrode de verre

L'électrode de verre est de loin l'électrode spécifique la plus courante, dans la mesure où sa spécificité envers les ions hydronium $H_{(aq)}^+$ permet de remonter au pH de la solution via une mesure de potentiel. La tension aux bornes d'une électrode de verre combinée s'écrit donc :

$$\Delta E_{sp} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{analyte}}{a_{H^+}^{référence}} \right) \quad (218)$$

soit encore

$$pH = pH_{référence} - \frac{\Delta E_{sp} \mathcal{F}}{RT \ln 10} \quad (219)$$

Le pH varie donc linéairement avec la tension aux bornes de l'électrode. En pratique, pour corriger la non-idéalité de l'électrode, la calibration de l'électrode est menée avec deux solutions tampons T_1 et T_2 de pH connu.

La membrane des électrodes de verre n'est pas totalement perméable aux ions hydronium $H_{(aq)}^+$. Pour décrire le fonctionnement de l'électrode, on a recours au modèle de la double couche hydratée : lorsqu'un proton est adsorbé sur une face de la membrane, un autre proton est libéré à l'autre extrémité de la membrane.

4. Phénomènes de corrosion humide

On désigne par **corrosion humide** l'oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Le phénomène naturel de corrosion est particulièrement important dans le cas du fer, étant que métal le plus abondamment utilisé dans la vie quotidienne (essentiellement sous forme d'acier). Le coût économique de la lutte contre la corrosion (remplacement, protection, ...) est conséquent : on estime que 3 à 4 % du produit intérieur brut annuel des pays industrialisés y sont consacrés.



Corrosion humide VS corrosion sèche

La corrosion humide s'oppose à la corrosion sèche, c'est-à-dire en milieu non aqueux. La corrosion sèche est décrite principalement sous un angle thermodynamique, à travers des diagrammes d'ELLIGHAM. On se limitera à la description de la corrosion humide dans le cadre de cette étude.

A. Réactions de corrosion

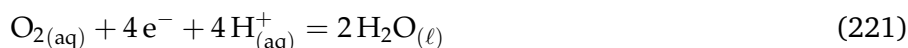
- On parle d'**immunité** dès lors que le métal est stable thermodynamiquement dans les conditions données ;
- On parle de **corrosion** lorsque le métal est totalement oxydé par son environnement ;
- On parle de **passivation** lorsque l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif.

En solution aqueuse, les oxydants à l'origine de la corrosion des métaux ne sont autres que l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ – impliquée dans le couple H^+/H_2 – et le dioxygène dissous $\text{O}_{2(\text{aq})}$ issu du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. D'autres solutés contribuent à accélérer la corrosion, en accroissant la conductivité de la solution ou en complexant les cations de sorte à favoriser une oxydation à plus bas potentiels.

En oxydation, le fer est corrodé en ions fer (II) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$:



En réduction, selon le caractère aéré ou désaéré de la solution, il vient :



Le lieu de l'oxydation et de la réduction n'est pas nécessairement commun, du fait de la circulation des électrons dans le métal ou encore de la circulation des ions en solution.

B. Corrosion et considérations thermodynamiques

Le diagramme potentiel-pH permet de prédire thermodynamiquement le comportement du métal en milieu aqueux, par l'intermédiaire de la superposition avec le diagramme de l'eau.



Passivation et domaine de passivation

Les domaines de passivation dans les diagrammes potentiel-pH correspondent uniquement à des domaines de stabilité des formes hydroxydes ou oxydes d'un élément. Pour autant, seules des considérations cinétiques peuvent affirmer si la couche d'oxydes ou d'hydroxydes en question présente des propriétés passivantes.

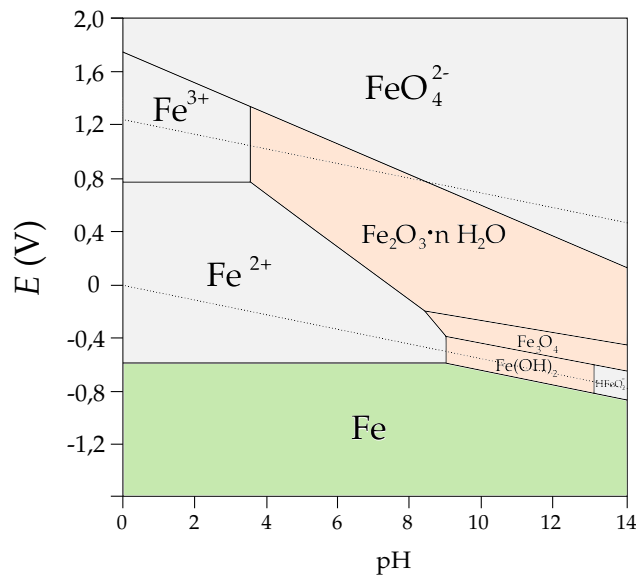


FIGURE 52 – Diagramme potentiel-pH de l'élément fer pour une concentration de trace $c_{tr} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, appelée concentration de corrosion.

Le dioxygène dissous $\text{O}_{2(g)}$ constitue un oxydant thermodynamiquement plus puissant que les ions hydronium $\text{H}_{(aq)}^+$, ce qui en fait bien souvent un aggravateur du phénomène de corrosion. Pour autant, ces prévisions doivent être confirmées par l'expérience, en particulier en corrosion. Les paramètres expérimentaux influent grandement sur la cinétique de corrosion. Les courbes intensité-potential sont alors des outils pertinents pour interpréter et prédire le comportement du système vis-à-vis du milieu aqueux.

C. Corrosion et considérations cinétiques

1. Exemple du fer en milieu aqueux

Sur une plaque de fer en solution aqueuse acide, des bulles de gaz de dihydrogène se forment progressivement, ce qui traduit la réduction de l'eau sur l'électrode et donc nécessairement l'oxydation du métal.

Les courbes intensité-potential associées au système étudié sont représentées en FIGURE 53. La corrosion en milieu aéré, c'est-à-dire en présence de dioxygène dissous, est plus importante qu'en milieu acide désaéré.

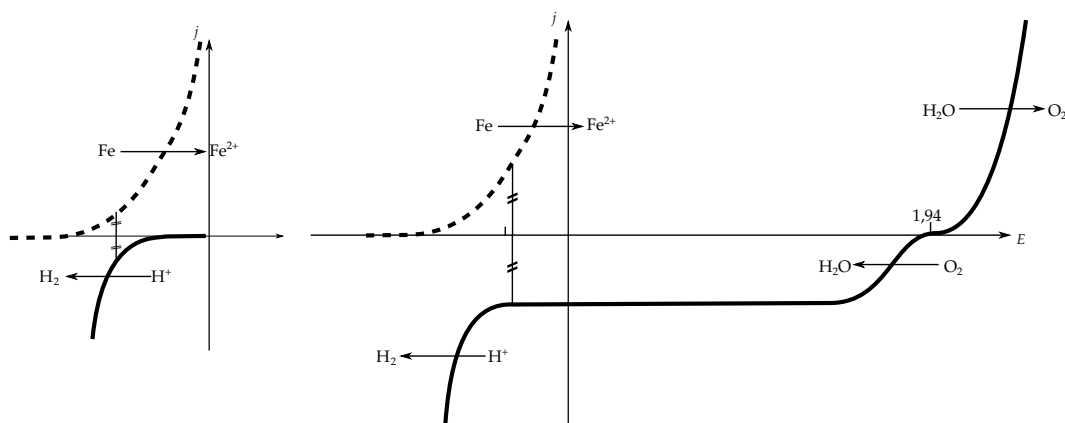


FIGURE 53 – Allure des courbes intensité-potential pour une électrode en fer trempée dans un milieu acide désaéré (à gauche) et aéré (à droite).

Ainsi, plus la concentration en dioxygène dissous sera élevée, plus la vitesse de corrosion sera grande, à l'image du cas de l'aération différentielle.

Aération différentielle. L'exemple de corrosion par aération différentielle est illustré par l'expérience de la goutte d'EVANS, que se focalise sur la corrosion du fer en milieu aqueux aéré.

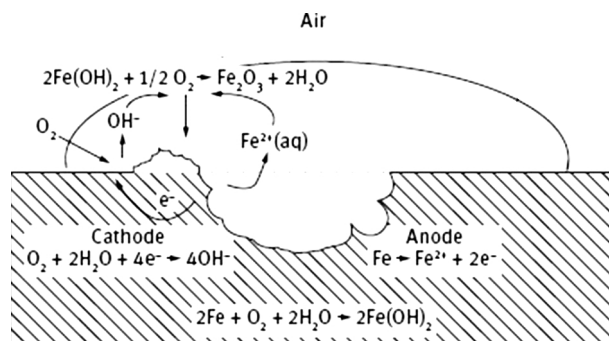


FIGURE 54 – Principe de la corrosion par aération différentielle sur l'exemple de la goutte d'EVANS.

Le système électrochimique du fer est rapide si bien que la diffusion du dioxygène est le paramètre limitant dans la cinétique de corrosion du fer. De fait, dans les zones de la goutte à proximité de l'interface eau | air, le concentration plus élevée en dioxygène dissous participe à accroître la vitesse de corrosion : ainsi la réduction du dioxygène a lieu dans les zones à fortes concentrations en dioxygène tandis que l'oxydation du fer intervient dans les zones les moins oxygénées.

2. Potentiel et courant de corrosion

Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aqueux, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permet de comparer les propriétés de différents métaux.

On appelle **potentiel de corrosion** le potentiel mixte de l'électrode constitué du métal et de son milieu corrosif pour laquelle $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$ où i_{corr} correspond au **courant de corrosion** associé à la vitesse de corrosion du métal.

Plus un métal $M_{(s)}$ présente un potentiel standard associé au couple $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$ faible, plus il sera facilement corrodé, comme en témoigne les courbes intensité-potentiel comparées des différents métaux en FIGURE 55 : en effet la surtension associée au couple $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ est peu dépendante de la nature du métal, à l'exception du platine.

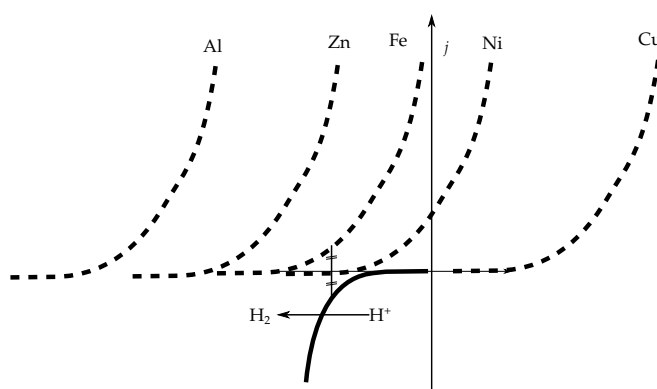


FIGURE 55 – Allure des courbes intensité-potentiel pour différents métaux placés en solution acidifiée.

Un métal est dit **noble** s'il résiste à la corrosion. La noblesse d'un métal est une caractéristique relative, qui traduit en fait la cinétique de corrosion comparée entre les différents métaux. Dans le cas des métaux les plus corrodables, il est pertinent de définir une vitesse d'usure de corrosion, qui quantifie l'épaisseur ou la masse métallique perdue par oxydation par unité de temps et de surface. Pour le fer, la vitesse d'usure en épaisseur v s'écrit :

$$v = \frac{j_{\text{corr}}}{2\mathcal{F}} \frac{M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}}} \quad (223)$$

où j_{corr} correspond à la densité de courant de corrosion, $\mathcal{F}$ la constante de FARADAY, M_{Fe} la masse molaire du fer et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Si la vitesse d'usure est inférieure à $1 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ alors le métal est considéré comme non corrodé alors que si la vitesse d'usure dépasse $1 \text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$, la corrosion est considérée comme très marquée.

En pratique, la comparaison des seuls potentiels de corrosion permet de définir une échelle de noblesse. Pour autant, il faut garder à l'esprit que le potentiel de corrosion, comme le courant de corrosion, sont fortement dépendant de la nature et de l'état de surface du matériau ainsi que du milieu corrosif (pH, ions, présence de dioxygène).

3. Corrosion galvanique et contact entre métaux

La **corrosion galvanique** met en jeu la corrosion spécifique d'un métal lorsqu'il est en contact avec un autre métal, à l'image du fer en contact avec du zinc ou du cuivre.

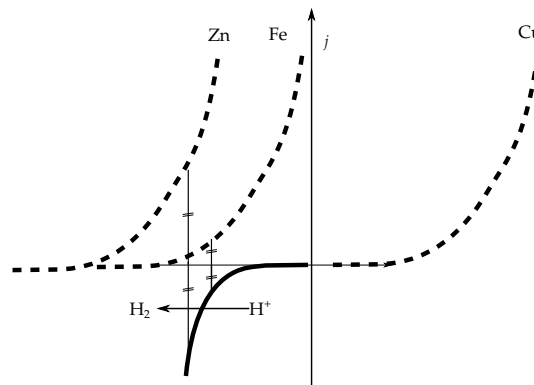


FIGURE 56 – Corrosion galvanique et courbes intensité-potentiel

Dans le cas du fer et du zinc, seul le zinc s'oxyde tandis que, avec un contact fer-cuivre, seul le fer est oxydé. La mise en contact de deux métaux en solution aqueuse se traduit toujours par une corrosion plus importante du métal le moins noble avec une cinétique accrue par rapport au cas où il serait seul en solution.

Interprétation de la corrosion galvanique.

Effet de surface. Du fait de la conservation de la charge, $j_a = -j_c$. Or, dans le cas où la surface de l'anode, qui est oxydée, serait plus faible que la surface de la cathode, la vitesse d'usure en sera d'autant plus accélérée.

D. Effet de la composition du milieu

Lorsque le milieu électrolytique est très concentré, le transport de charge en solution est facilité par accroissement de la conductivité. De fait, il est donc plus facile d'atteindre l'électroneutralité de la solution de sorte que la corrosion soit facilitée. En particulier, toutes les espèces dissoutes oxydées participent également à l'augmentation du courant de corrosion.

5. Protection contre la corrosion

1. Protection par courant imposé

Il est possible d'empêcher la corrosion en appliquant un potentiel de manière à se placer dans le domaine d'immunité du métal en imposant le caractère cathodique de la pièce à protéger. Ce procédé est coûteux et difficile à mettre en place.

2. Protection par passivation

Cette méthode relativement simple consiste à utiliser un composé oxydé du métal qui soit isolant. Par exemple, l'aluminium, bien que très réducteur, est protégé par son oxyde, l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$. Puisque cette couche est résistante, la protection est généralement efficace. Industriellement, les pièces métalliques en aluminium sont souvent anodisées de manière à forcer la mise en place de cette couche afin de la rendre suffisamment épaisse pour encore augmenter ses propriétés mécaniques.

Dans le cas du fer, les oxydes sont poreux avec de piètres propriétés mécaniques en termes de résistance et d'adhérence : la passivation est donc peu efficace.

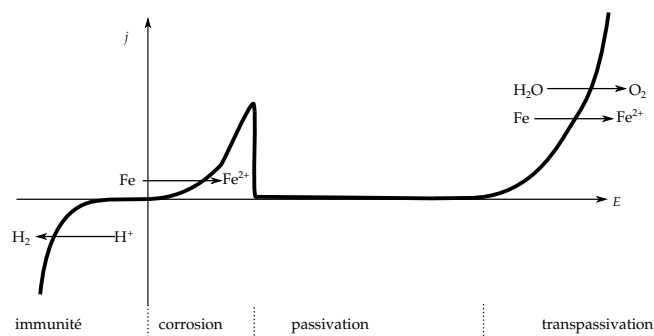


FIGURE 57 – Illustration de la passivation d'une électrode de fer en milieu faiblement acide. La formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer se traduit par un effondrement du courant anodique sur la courbe intensité-potentiel. Pour autant, la couche protectrice est perméable et non isolante au regard de sa capacité à conduire le courant pour permettre l'oxydation de l'eau. Dès lors, la couche en question, peu adhérente, est dégradée par production de gaz et l'oxydation du fer reprend : on parle alors de transpassivation.

3. Protection par anode sacrificielle

Dans ce procédé, le phénomène de contact entre deux métaux de noblesse différente est mis à profit pour oxyder préférentiellement le métal le moins noble (du zinc en général). Il suffit alors de renouveler les anodes en question au fur et à mesure de leur usure.

4. Protection par revêtement

Recouvrir le métal par une couche isolante et neutre électrochimiquement parlant telle que la peinture permet de le protéger de l'oxydation. Cette protection est efficace, mais en cas de rupture de la protection, le phénomène d'aération différentielle vient alors accroître le phénomène en augmentant l'oxydation à ce point.

Le revêtement en question peut également présenter une électroactivité, auquel cas si

- le métal qui constitue le revêtement est moins noble, la corrosion de la protection sera alors plus rapide (généralement du zinc) que la corrosion de la pièce en fer par effet d'anode sacrificielle. De plus, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué. Ainsi, ce défaut ne viendra qu'augmenter la vitesse de corrosion de métal le moins noble tout en préservant la pièce ferreuse.
- le métal qui constitue le revêtement est plus noble, la corrosion de la protection sera alors plus lente, comme dans le cas du cuivre vis-à-vis du fer. En revanche, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué donc le fer. Ce défaut viendra alors augmenter la corrosion du fer et entraînera donc l'attaque de la pièce métallique.