



# Électrochimie

Thermodynamique, Cinétique, Piles, Accumulateurs, Diagrammes, Titrages  
Martin VÉROT



Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de physique-chimie option physique à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposée. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Raymond Grüber qui m'a transmis ses propres notes suite à son départ.

Couverture : Electrochemistry @elegiyohanes <https://www.deviantart.com/elegiyohanes/art/Electrochemistry-202084873>

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Notions de base</b>	<b>8</b>
1	Degré d'oxydation	8
2	Notion de couple/demi-couple réd-ox	9
2.1	Conservation de la charge et combinaison de demi-équations rédox . . . . .	10
3	Mesures électrochimiques et électrodes	10
3.1	Anodes et cathodes . . . . .	11
3.2	Types d'électrodes . . . . .	11
3.3	Électrodes de référence . . . . .	11
3.3.1	L'électrode standard à hydrogène (ESH) . . . . .	12
3.3.2	L'électrode normale à hydrogène (ENH) . . . . .	12
3.3.3	L'électrode AgCl/Ag . . . . .	12
3.3.4	L'électrode au calomel saturée . . . . .	13
3.3.5	Tableau récapitulatif des électrodes . . . . .	13
4	Ce qu'il faut retenir	15
<b>II</b>	<b>Thermodynamique de l'oxydoréduction</b>	<b>16</b>
1	Potentiel électrochimique	16
1.1	Condition d'évolution . . . . .	17
1.2	Relation de Nernst . . . . .	17
1.2.1	Démonstration $\mathcal{H}\mathcal{P}$ . . . . .	17
1.2.2	Potentiel et équilibre chimique . . . . .	18
1.2.3	Influence de la complexation, réaction d'oxydo-réduction et constante d'équilibre . . . . .	18
2	Diagrammes en électrochimie	19
2.1	Notion de potentiel apparent . . . . .	19
2.2	Diagramme potentiel/pH . . . . .	20
2.2.1	Quelques diagrammes . . . . .	21
2.3	Diagramme de Frost . . . . .	23
3	Coefficient d'activité en solution	25
3.1	Coefficient d'activité moyen . . . . .	25
3.2	Modèle de Debye-Hückel . . . . .	25
3.3	Lien avec la mesure de potentiel . . . . .	27
3.4	Comportement réel de l'activité $\mathcal{H}\mathcal{P}$ . . . . .	27
4	Ce qu'il faut retenir	28
<b>III</b>	<b>Transport en solution</b>	<b>29</b>
1	Nombre de transport	29

<b>2</b>	<b>Modes de transport</b>	<b>29</b>
2.1	Migration . . . . .	30
2.2	Diffusion . . . . .	30
2.3	Convection . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Phénomènes non-faradiques</b>	<b>31</b>
3.1	Existence d'une double-couche . . . . .	31
3.2	Modélisation . . . . .	31
3.2.1	Modèle de Helmholtz . . . . .	31
3.2.2	Modèle de Gouy-Chapman . . . . .	32
3.2.3	Modèle de Stern . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Conductimétrie</b>	<b>32</b>
4.1	Appareillage . . . . .	32
4.2	Conductivité molaire ionique . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Mobilité et tension de jonction</b>	<b>34</b>
5.1	Évolution de la conductivité molaire ionique avec la concentration . . . . .	34
5.1.1	Pour un électrolyte fort . . . . .	34
5.1.2	Pour un électrolyte faible . . . . .	35
<b>6</b>	<b>Ce qu'il faut retenir</b>	<b>37</b>
<b>IV</b>	<b>Cinétique électrochimique</b>	<b>38</b>
<b>1</b>	<b>Cinétique et mesure de courant</b>	<b>38</b>
<b>2</b>	<b>Mesure pratique : montage à trois électrodes</b>	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>Allure globale des courbes intensité potentiel</b>	<b>39</b>
3.1	Étapes élémentaires de la réaction . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Contrôle par le transfert électronique</b>	<b>41</b>
4.1	Loi de Butler-Volmer . . . . .	42
4.2	Droites de Tafel . . . . .	43
4.3	Phénomène de surtension . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Contrôle par le transport de matière</b>	<b>44</b>
5.1	Modèle de convection diffusion de Nernst . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Potentiel mixte</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Courbe intensité potentiel pour l'eau</b>	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>Titrages sous toutes leurs formes</b>	<b>49</b>
<b>9</b>	<b>Dosage du fer par le cérium</b>	<b>49</b>
<b>V</b>	<b>Applications</b>	<b>53</b>

<b>1 Piles, accumulateurs, électrolyseurs</b>	<b>53</b>
1.1 Définitions . . . . .	53
1.2 Tension à vide/force électromotrice . . . . .	53
1.3 Évolution en mode générateur . . . . .	54
1.4 Évolution en mode récepteur . . . . .	56
1.5 Rendement faradique . . . . .	57
<b>2 Exemples d'importance industrielle et historique</b>	<b>57</b>
2.1 Les piles et accumulateurs . . . . .	57
2.1.1 La pile Volta . . . . .	57
2.1.2 La pile Daniell . . . . .	58
2.1.3 La pile Leclanché . . . . .	58
2.1.4 Accumulateur au plomb . . . . .	58
2.1.5 Accumulateur lithium/ion . . . . .	58
2.2 Électrolyses . . . . .	59
2.2.1 Électrolyse de l'eau ou water-splitting . . . . .	59
2.2.2 Le procédé chlore soude . . . . .	59
2.2.3 Production d'éléments métalliques en milieu aqueux (Cu, Ni, Zn) . . . . .	61
2.2.4 Production d'éléments métalliques en milieu non-aqueux (Al, Na) . . . . .	62
<b>3 Capteurs électrochimiques</b>	<b>63</b>
3.1 Électrodes sélectives . . . . .	63
3.1.1 Électrode de verre . . . . .	64
<b>4 Titrage coulométrique</b>	<b>64</b>
<b>5 Corrosion</b>	<b>64</b>
5.1 Aspect thermodynamique . . . . .	65
5.2 Aspect cinétique . . . . .	66
5.2.1 Comportement du fer seul . . . . .	66
5.2.2 Corrosion en milieu aqueux . . . . .	66
5.2.3 Métaux nobles . . . . .	66
5.3 Aggravation de la corrosion . . . . .	67
5.3.1 Mise en contact de deux métaux . . . . .	67
5.3.2 Mise en contact de deux métaux et effet de la surface . . . . .	67
5.3.3 Composition du milieu . . . . .	67
5.4 Protection contre la corrosion . . . . .	69
5.4.1 Courant imposé . . . . .	69
5.4.2 Passivation . . . . .	69
5.4.3 Anode sacrificielle . . . . .	69
5.4.4 Revêtement . . . . .	69
<b>VI Bibliographie</b>	<b>70</b>

## Oraux en lien avec l'électrochimie

— LC 11 Capteurs électrochimiques

- LC 19 Oxydoréduction
- LC 21 Analyse chimique quantitative
- LC 24 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)
- LC 26 Corrosion humide des métaux
- LC 27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique
- LC 29 Cinétique électrochimique

# Première partie

## Notions de base

L'électrochimie est toujours indirectement liée à des transferts électroniques. Il est donc nécessaire de pouvoir décrire les mouvements électroniques, décrire les évolutions associées ainsi que la cinétique des transferts impliqués. L'intrication entre atomistique, thermodynamique, processus chimique et cinétique trouve tout son sens lors de la description des processus électrochimiques.

### 1 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation vise à attribuer un nombre d'électron  $n_{\text{molécule}}$  à chaque atome. Le degré d'oxydation correspond à l'opposé de l'écart entre ce nombre d'électron et celui de l'élément pur neutre :

$$\text{D.O.} = -(n_{\text{molécule}} - Z) \quad (1)$$

où  $Z$  est le nombre atomique. Tout l'enjeu vient alors de la manière de partitionner les électrons. En effet, le concept même de degré d'oxydation entre en contradiction avec la notion de liaison chimique qui correspond à une mise en commun d'électrons. Il existe ainsi plusieurs manières de partitionner les électrons et aucune n'est intrinsèquement meilleure que l'autre.

Quelques règles sont tout de même communément admises (IUPAC) :

- Le degré d'oxydation d'un élément en tant que corps pur simple vaut zéro;
- Pour une espèce monoatomique, le degré d'oxydation est égal à la charge de l'ion;
- La plupart du temps, l'hydrogène est au degré d'oxydation (I) et l'oxygène est au degré (-II). Les hydrures étant un contre-exemple (degré -I pour l'hydrogène) tout comme les peroxydes (degré -I pour l'oxygène).

De la définition découle la propriété suivante :

$$\sum_i \text{D.O.}(i) = z \quad (2)$$

où  $z$  est la charge totale de la molécule.

En général, les degrés d'oxydation extrêmes correspondent au remplissage complet des électrons de valence (degré d'oxydation le plus faible) ou à l'absence totale d'électron de valence (degré d'oxydation le plus élevé).

Dans le cas les cas simples et pour des exemples moléculaires, il est courant de partir de la formule de Lewis, puis chaque paire d'électrons liante est répartie de manière à attribuer les deux électrons de la liaison à l'atome le plus électronégatif sauf si les deux atomes sont identiques auquel cas un électron est attribué à chaque atome.

D. O.	-IV	-III	-II	-I	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	CH <sub>4</sub>				C	CH <sub>3</sub> OH	CO	CH <sub>3</sub> COOH	CO <sub>2</sub>			
N		NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> OH	N <sub>2</sub>		NO	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
O			H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>							
Cl				Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	ClO <sup>-</sup>		ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				
S			H <sub>2</sub> S		S <sub>8</sub>		S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *		H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Fe		Fe(CO) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Fe(CO) <sub>5</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						

**Tableau 1** – Quelques degrés d'oxydation possibles avec des exemples simples pour différents éléments. \* indique que le degré d'oxydation est un degré d'oxydation moyen.

Si le degré d'oxydation est normalement entier, il peut arriver qu'il soit fractionnaire si plusieurs atomes du même éléments sont présents sous différents degrés d'oxydation. Un exemple célèbre est la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  où le degré d'oxydation moyen vaut  $\frac{8}{3}$ . En fait, il y a deux atomes de fer au degré III et un au degré II ce qui donne un degré d'oxydation moyen non entier.

## 2 Notion de couple/demi-couple réd-ox

L'échange d'électrons implique généralement une variation de la charge et donc indirectement du degré d'oxydation.

☞ L'**oxydation** correspond généralement à :

- la perte d'un ou plusieurs électrons ;
- l'augmentation du degré d'oxydation au sein de la molécule ;
- le gain d'oxygène ou la perte d'hydrogène pour une molécule organique.

Les deux premiers critères sont tout le temps vérifiés même si cela peut être difficile à prouver mais le dernier critère est moins systématique.

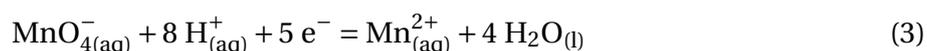
La **réduction** est définie par opposition à l'oxydation.

Cela permet ainsi de définir un demi-couple d'oxydo-réduction comme les deux entités obtenues par ajout/perte d'électron. L'oxydant étant l'espèce au plus haut degré d'oxydation et le réducteur celle au plus petit degré d'oxydation.

Un couple rédox correspond aux deux espèces, le couple est noté avec l'oxydant à gauche et le réducteur à droite (couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). La **demi équation rédox** correspond à une équation de réaction permettant de passer de l'oxydant au réducteur par échange d'électron tout en respectant :

- le principe de conservation de la charge ;
- la conservation des éléments.

✍ Par exemple, la demi-équation pour le couple permanganate/manganèse(II) :



L'oxydant est le permanganate et le manganèse y est au degré d'oxydation VII, le réducteur du couple est le manganèse(II) au degré ... II.

Pour équilibrer la demi-équation rédox, il faut :

1. équilibrer l'élément principal ;
2. équilibrer les autres éléments ;
3. équilibrer l'oxygène, cela se fait avec l'ajout de molécules d'eau ;
4. équilibrer l'hydrogène, cela se fait avec l'ajout d'ions hydronium ;
5. équilibrer la charge avec des électrons. Les électrons doivent *toujours* être du côté de l'oxydant du couple.

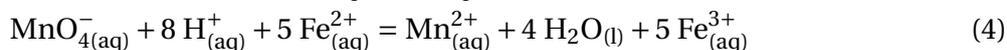
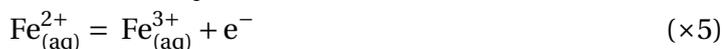
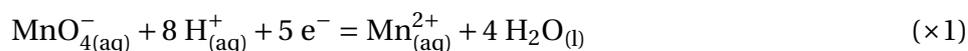
⚠ Si le milieu est basique, il reste préférable de *toujours commencer par écrire l'équation bilan en milieu acide* puis de rajouter des ions hydroxydes de manière à ne plus avoir d'ions hydronium apparaissant dans l'équation bilan. En effet, toutes les données sont tabulées en milieu acide, donc il faut ensuite prendre explicitement en compte le fait d'être en milieu basique pour obtenir des grandeurs pertinents en milieu basique.

## 2.1 Conservation de la charge et combinaison de demi-équations rédox

Un des grands principes physique est la conservation de la charge pour un système isolé. Ce principe implique que s'il y a perte d'un électron quelque part, il y a forcément gain ailleurs. Cela implique que s'il y a oxydation à un endroit du système, il doit y avoir réduction ailleurs. Ce principe physique extrêmement simple est responsable de nombreuses complication pratiques car il n'est pas possible d'étudier une moitié du processus (l'oxydation ou la réduction) sans être influencé plus ou moins directement par l'autre moitié.

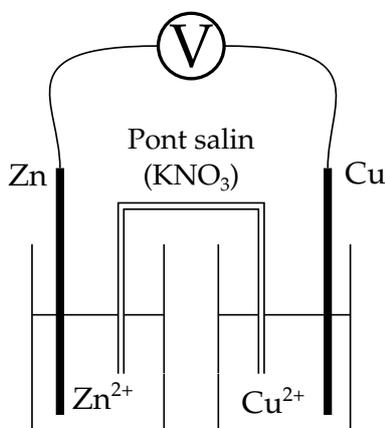
Comme il n'est pas possible d'étudier un couple en oxydation seul, il faut combiner deux demi-équation rédox. Pour cela, un couple va aller dans le sens de l'oxydation et l'autre dans le sens de la réduction. De plus, comme le système est généralement isolé, il n'y a pas d'accumulation de charge. Il faut donc faire en sorte que la combinaison des deux couples ne fasse pas apparaître explicitement de consommation ou de production nette d'électron.

✎ Pour le dosage des ions fer par le permanganate, les deux demi-couples sont les suivants et il faut les combiner de manière à ce que le nombre d'électrons échangés soit égal :



Dans l'équation bilan globale, il n'y a plus d'électrons qui apparaisse de manière explicite.

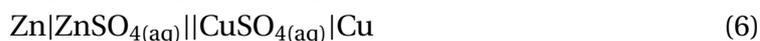
## 3 Mesures électrochimiques et électrodes



**Figure 1** – Mesure de potentiel pour la pile Daniell. Les contre-ions sont des ions sulfate.

La mesure du potentiel, en électrochimie se fait généralement avec un système complet impliquant in-fine une mesure de différence de potentiel entre deux conducteurs métalliques identiques (figure 30). La définition même d'électrode est un peu subtile, généralement, c'est « le truc métallique plongé dans la solution », mais ça peut aussi être une demi-pile du système de mesure.

L'ensemble du montage est appelé **chaîne électrochimique**. Plutôt que d'avoir un dessin, cette chaîne est représentée par une écriture de la forme suivante :



Chaque barre verticale représente une interface. La deuxième forme est simplifiée avec les doubles barres verticales correspondant à un électrolyte support. De même, en général, la chaîne complète implique une différence de potentiel entre deux conducteurs métalliques de même nature. Il manque donc une partie de la chaîne de mesure. De même, en toute rigueur, il faut décrire la nature des phases séparant les solutions, ce qui n'est pas toujours simple.

La mesure de la différence de potentiel permet de définir la polarité de chaque électrode (+ pour l'électrode de potentiel le plus élevé et – pour l'autre).

### 3.1 Anodes et cathodes

À partir du moment où un courant circule à travers le montage, cela indique qu'il y a production d'électrons à une électrode et consommation à l'autre.

- l'**anode** est le siège de l'oxydation ;
- la **cathode** est le siège de la réduction .

⚠ Il n'y a aucun lien entre la polarité de l'électrode et le fait d'être cathode ou anode. Si le système électrochimique est utilisé en tant que générateur (pile/accumulateur) alors la borne + est la cathode (siège de la réduction) alors que c'est l'anode si le système fonctionne en électrolyse. (voir 1.3).

### 3.2 Types d'électrodes

Le potentiel du couple peut correspondre à différents cas. Cela a entraîné une classification des liens entre mesure de potentiel et couple redox.

- Les **électrodes de première espèce** correspondent à la mesure d'un potentiel pour un demi-couple comprenant le métal et un ion soluble ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  par exemple) ;
- Les **électrodes de seconde espèce** correspondent à la mesure d'un potentiel pour un demi-couple comprenant le métal et une espèce peu soluble ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$  par exemple) ;
- Les **électrodes de troisième espèce** correspondent à la mesure d'un potentiel par un métal inerte et un demi-couple d'espèces en solution (Fil de platine dans une solution avec le demi-couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) ;

### 3.3 Électrodes de référence

En pratique, seules des différences de potentiel sont mesurées. Il n'y a donc pas de référence absolue. Il faut alors différencier deux situations :

- La mesure d'une différence de potentiel entre deux électrodes de potentiel arbitraire, c'est alors une **tension**  $U$  qui est mesurée ;
- la mesure d'une différence de potentiel par rapport à une électrode de potentiel fixé, il est alors possible de placer les différents potentiels par rapport au potentiel du système de référence. Cette grandeur est généralement notée  $E$  et il est préférable de spécifier le système de référence choisi.

Pour se ramener à la mesure de potentiel par rapport à des systèmes de références, il a fallu trouver des systèmes qui puissent répondre aux exigences suivantes :

- potentiel intégralement défini par la composition du système, la composition étant de préférence simple à obtenir. Le plus souvent, cela correspond à des solutions saturées en solide ;
- un potentiel très peu dépendant du courant ;

### 3.3.1 L'électrode standard à hydrogène (ESH)

C'est cette électrode qui sert de référence « absolue », **son potentiel est fixé à 0,0 V quelle que soit la température**. Toutes les données tabulées le sont par rapport à cette électrode. L'acronyme pour cette électrode est ESH ou SHE (*standard hydrogen electrode*).

Cette électrode hypothétique est définie par le potentiel du couple  $H^+/H_2$ , chaque espèce étant dans son état standard de référence. Cela correspond donc au dihydrogène à une pression de 1 bar avec un comportement de gaz parfait et une concentration en ion hydronium de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec un comportement de soluté idéal  $a_{H^+} = 1$ . Comme les comportements idéaux ne sont pas réalistes, il faut procéder à des extrapolations des grandeurs en faisant varier les activités du dihydrogène et des ions hydronium.

Plutôt que d'utiliser cette électrode « théorique », il est plus facile d'utiliser l'électrode normale à hydrogène.

### 3.3.2 L'électrode normale à hydrogène (ENH)

L'électrode normale à hydrogène correspond à la mise en pratique la plus proche possible de l'ESH sans le comportement idéal (figure 2). Ainsi, la pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Son potentiel est de l'ordre de 6 mV/ESH. Pour que le potentiel soit plus proche de celui de l'ESH, la concentration en acide doit être légèrement supérieure à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'ENH est une électrode de troisième espèce.

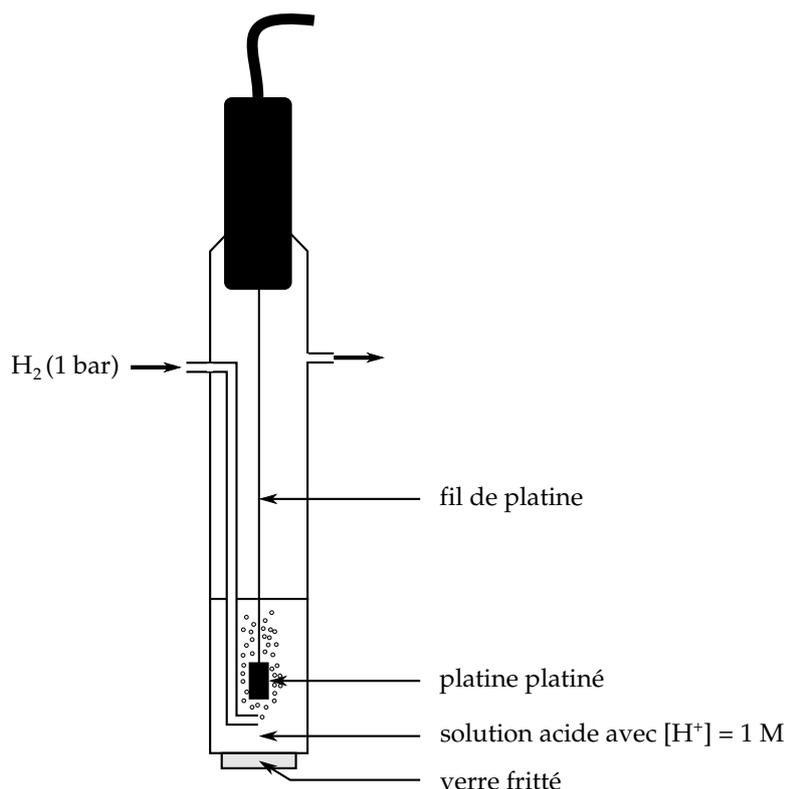
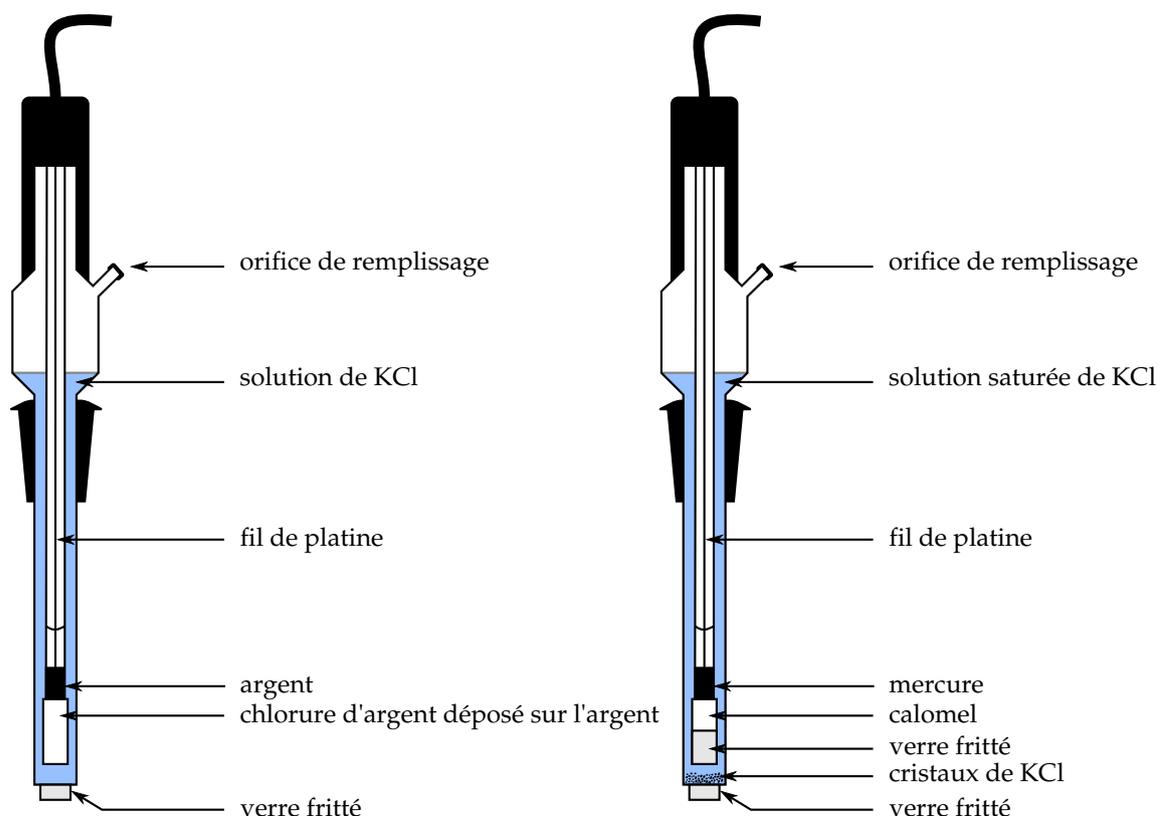


Figure 2 – Électrode normale à hydrogène.

### 3.3.3 L'électrode AgCl/Ag

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  $\text{AgCl}_2^-$  ou  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ). 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 V/ESH pour une concentration en ions chlorure de  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



**Figure 3** – À gauche, l'électrode argent/chlorure d'argent. à droite, l'électrode au calomel saturée.

### 3.3.4 L'électrode au calomel saturée

C'est également une électrode de deuxième espèce impliquant le demi-couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ . Son potentiel est égal à 0,24 V/ESH pour une solution saturée de chlorure de potassium à 25 °C. Comme elle utilise 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**.

⚠ Pour l'ECS 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  $\text{Ag}^+$ . 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.

### 3.3.5 Tableau récapitulatif des électrodes

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.

⚠ Toutes ces électrodes doivent tout de même être en contact électrique avec le système électrochimique étudié. En effet, sans possibilité de faire passer un courant, un potentiel ne peut pas être mesuré.

Électrode	Demi-couple	Potentiel (V/ESH) à 25°C
ESH		0,00
ENH	Pt, H <sub>2</sub>  H <sup>+</sup> (1mol · L <sup>-1</sup> )	0,06
ECS	Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (sat.)	0,24
Ag	Ag AgCl KCl (3mol · L <sup>-1</sup> )	0,21
sulfate mercurieux	Hg HgSO <sub>4</sub>  K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sat.)	0,64
sulfate de cuivre	Cu CuSO <sub>4</sub> (sat.)	0,32

**Tableau 2** – Quelques électrodes de référence et leur potentiel.

La convention en physique étant de prendre le potentiel nul dans le vide, il peut aussi être nécessaire d'exprimer le potentiel de l'ESH par rapport au vide. Cela se fait avec des cycles thermodynamiques mais implique certaines hypothèses. Le lien entre les deux références le plus souvent admis est :

$$E_{\text{vide}} = E_{\text{ESH}} - 4,5 \text{ V} \quad (7)$$

## **4 Ce qu'il faut retenir**

1. Savoir calculer un degré d'oxydation;
2. Savoir équilibrer une réaction rédox pour un demi-couple;
3. Connaître les différents types d'électrodes et le principe d'une électrode de référence;
4. Penser à toujours vérifier qu'une ECS est saturée;

## Deuxième partie

# Thermodynamique de l'oxydoréduction

Par rapport aux systèmes étudiés précédemment, l'originalité de l'électrochimie sur le plan thermodynamique est le fait de travailler avec des espèces le plus souvent chargées portées à un potentiel. Il faut donc prendre en compte le travail électrique qui implique ces deux grandeurs (charge et potentiel). Cela ajoute le potentiel comme variable intensive nécessaire à la description du système.

La formulation du second principe vue dans le cours de thermodynamique<sup>a</sup> doit donc prendre en compte explicitement l'existence du travail électrique.

$$dG = \delta W' + V dp - S dT - T_{\text{ext}} \times \delta_i S < 0 \quad (8)$$

Cela permet d'avoir un lien entre le travail maximal récupérable (en général, l'énergie électrique produite pour un générateur électrochimique) et la variation d'enthalpie libre du système. La dissipation d'énergie par effet joule, l'échauffement thermique, la diffusion irréversible d'espèces solides sont des sources d'irréversibilité pour les systèmes électrochimiques.

## 1 Potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique n'est qu'un nom plus explicite pour indiquer que c'est le potentiel chimique prenant en compte les interactions électrostatiques. Il est généralement noté avec un tilde pour différencier les deux termes :

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i \quad (9)$$

Généralement, le potentiel électrochimique est exprimé sous la forme :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (10)$$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique « classique »,  $z_i$  est la charge de l'espèce,  $F$  est la constante de Faraday – la charge d'une mole d'électrons  $F = N_A e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\phi$  est le potentiel (défini par rapport la différence de potentiel entre le vide et la phase homogène).

⚠ Cette expression qui découple terme chimique et terme électrostatique introduit de nombreuses simplifications sous-jacentes. Dans le cas le plus général, l'activité d'un ion peut dépendre du potentiel. De plus, la définition de l'activité d'un ion est impossible à avoir expérimentalement, car l'électroneutralité impose de travailler en présence du contre-ion. Ainsi, l'activité d'un ion est souvent définie comme une activité moyenne et son expression peut dépendre de la nature du contre-ion.

Pour simplifier la définition des données thermodynamiques, encore une fois, il est nécessaire d'établir une convention (**convention de Latimer**) :

$$\mu^\circ(\text{H}^+, T) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \forall T \quad (11)$$

---

a. Disponible en cliquant sur le lien suivant Cours de thermodynamique

## 1.1 Condition d'évolution

La condition d'évolution donnant l'état d'équilibre devient de manière analogue à celle vu classiquement en prenant le potentiel électrochimique au lieu du potentiel chimique :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \tilde{\nu}_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (12)$$

$$= \sum_i \tilde{\nu}_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i F \phi_i) = \Delta_r G + \sum_i \tilde{\nu}_i z_i F \phi_i = 0 \quad (13)$$

$$(14)$$

C'est l'utilisation de cette relation qui permet de faire le lien entre différence de potentiel et potentiel chimique (et donc activité).

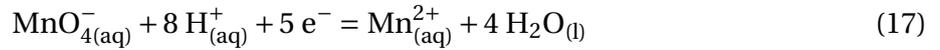
## 1.2 Relation de Nernst

La relation de Nernst permet de traduire la relation étudiée ci-dessus sous une forme plus explicite pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad (16)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés. L'oxydant étant au numérateur et le réducteur au dénominateur. Pour un demi-couple impliquant plusieurs espèces, les coefficients stœchiométrique sont à adapter, ainsi, pour le couple permanganate/manganèse (II) :



$$E = E^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (18)$$

Le terme  $E^\circ$  est le potentiel standard et ne dépend que de grandeurs associées à des potentiels chimiques standard. Ce terme dépend donc de la température. En général, les données sont tabulées à 25 °C, pour d'autres températures, il faut connaître des grandeurs associées aux évolution du potentiel standard avec la température, ce qui n'est pas forcément trivial pour un ion (encore une fois, à cause du contre-ion qui impacte les propriétés thermodynamiques). La relation de Nernst est parfois donnée avec des logarithmes en base 10, cela implique une conversion avec un facteur  $\frac{RT}{nF} \ln(10)$  devant le logarithme. Ce terme vaut environ  $\frac{0,06}{n}$  V à 298 K. Mais il faut tout de même connaître son expression, être conscient de l'unité et ne pas mélanger les deux expressions :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \approx E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \text{ V} \quad \text{à 298 K} \quad (19)$$

### 1.2.1 Démonstration $\mathcal{HP}$

Il est possible de démontrer cette relation dans le cas d'un système avec une jonction parfaite. Pour simplifier la démonstration, la mesure de potentiel se fait entre une électrode standard à hydrogène où le métal est un fil d'argent et une électrode d'argent pour mesurer le potentiel du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . La jonction entre les deux système est supposée parfaite. Le système

électrochimique est donc le suivant :



La condition d'équilibre peut se ré-écrire :

$$\Delta_r G = -F \sum_i \tilde{\nu}_i z_i F \phi_i \quad (22)$$

$$\mu_{\text{Ag}_2} + \underbrace{\mu_{\text{H}^+}}_{=0 \text{ car convention et état standard}} - \frac{1}{2} \underbrace{\mu_{\text{H}_2}}_{= \mu_{\text{H}_2}^\circ \text{ car état standard}} - \mu_{\text{Ag}^+} = -F(-\phi_{\text{Ag}^+} + \phi_{\text{H}^+}) \quad (23)$$

$$-\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Ag}_2} + \text{Cte} = -\mu_{\text{Ag}^+}^\circ + \mu_{\text{Ag}_2}^\circ + \text{Cte} - RT \ln(a_{\text{Ag}^+}) = -FU \quad (24)$$

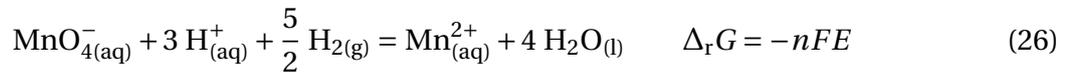
Ce qui revient à écrire :

$$U = E_{\text{ESH}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+}) \quad (25)$$

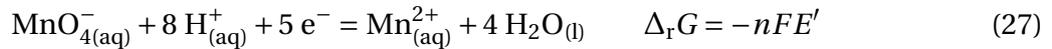
avec  $E^\circ = \frac{+\mu_{\text{Ag}^+}^\circ - \mu_{\text{Ag}_2}^\circ - \text{Cte}}{F}$ , la constante étant fixée par l'électrode de référence.

### 1.2.2 Potentiel et équilibre chimique

Le lien entre grandeurs de réaction et potentiel peut ainsi se faire en considérant un demi-couple particulier avec comme demi-couple l'ESH d'un côté et le demi-couple d'intérêt de l'autre côté. Ainsi, pour le demi-couple d'intérêt, *si l'évolution se fait dans le sens de la réduction* alors :



où  $\Delta_r G$  est l'enthalpie libre de réaction,  $n$  est le nombre d'électrons échangés, donc 5 ici,  $F$  la constante de Faraday et  $E$  le potentiel du demi-couple. Si au lieu de considérer la mesure du potentiel par rapport à l'ESH, uniquement le demi-couple est considéré, alors la relation est similaire mais la référence de potentiel correspond au potentiel absolu (référence dans le vide).



Cela correspond à une translation du potentiel ( $E \rightarrow E'$ ) mais en pratique, comme il y a toujours deux demi-couple, la différence de potentiel finale est indépendante de la référence choisie.

$$U = \phi_1 - \phi_2 = \underbrace{\phi_1 - \phi_{\text{réf}}}_{E_1} + \underbrace{\phi_{\text{réf}} - \phi_2}_{-E_2} \quad (28)$$

### 1.2.3 Influence de la complexation, réaction d'oxydo-réduction et constante d'équilibre

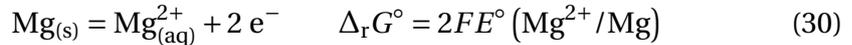
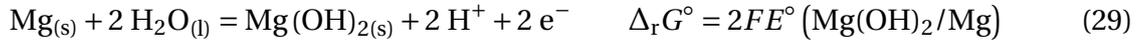
Comme il y a un lien entre différence de potentiel et enthalpie libre, il est possible de faire des combinaisons linéaires d'équations pour calculer le potentiel standard pour un demi-couple sous influence de la complexation en se ramenant à des combinaison linéaires d'équations chimiques. Le lien entre grandeur de réaction et potentiel standard permet alors de voir l'influence de la complexation ou tout autre type d'équilibre chimique ayant lieu au sein du milieu. Ainsi,

au lieu d'utiliser l'unicité du potentiel pour faire intervenir certaines constantes d'équilibre, il est possible de se ramener à des combinaisons linéaires d'enthalpie libre.

✎ Pour le potentiel standard du demi-couple  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$  par rapport à celui du couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ .

Données :  $E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,35 \text{ V}$

Produit de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  :  $K_s = 10^{-10,8}$



La valeur du potentiel standard est donc donnée par la combinaison linéaire des  $\Delta_r G^\circ$  :

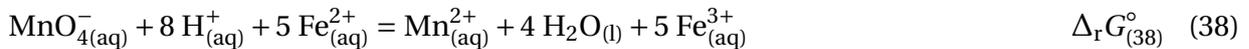
$$\Delta_r G_{(29)}^\circ = \Delta_r G_{(30)}^\circ + \Delta_r G_{(31)}^\circ + \Delta_r G_{(32)}^\circ \quad (33)$$

$$E^\circ (\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}) = E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) + \frac{RT}{2F} \ln (K_s) - \frac{2RT}{2F} \ln (K_e) \quad (34)$$

$$= -2,35 + \frac{0,06}{2} \times -10,8 - 0,06 \times -14 = -1,834 \text{ V} \quad (35)$$

Le potentiel du couple est plus élevé, cela indique que le réducteur du couple est stabilisé par la précipitation de l'oxydant.

De même, il est possible de calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction en écrivant que la réaction est une combinaison linéaire des réactions d'oxydo-réduction des deux demi-couples :



Comme la réaction (38) est la combinaison linéaire suivante :  $(38) = 5 \times (37) + (36)$  :

$$\Delta_r G_{(38)}^\circ = 5\Delta_r G_{(37)}^\circ + \Delta_r G_{(36)}^\circ = -5FE^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 5FE^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \quad (39)$$

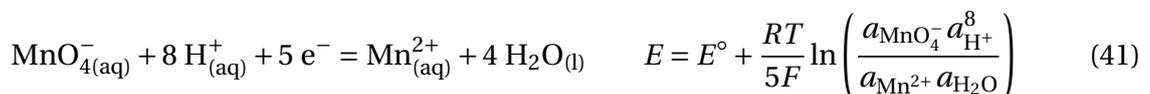
$$K^\circ = \exp \left( \frac{5F}{RT} (E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) \right) \quad (40)$$

## 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 évolutions chimiques du système. Il faut par contre faire extrêmement attention au fait que ce soit des données purement thermodynamiques. Tous les aspects cinétiques sont donc totalement occultés. Or, comme la cinétique électrochimique peut être très lente, certaines réactions prévues peuvent ne pas avoir lieu ou très lentement.

### 2.1 Notion de potentiel apparent

Pour le demi-couple



Le potentiel mesuré ne dépend pas uniquement des activités de l'oxydant et du réducteur. Il est alors possible de factoriser les activités des espèces qui ne sont pas directement concernées par l'oxydo-réduction. Comme les demi-couples font très souvent intervenir des protons pour équilibrer les demi-réactions, il est ainsi utile de s'intéresser à leur influence sur le potentiel apparent du couple.

$$E = E^\circ + \frac{8RT}{5F} \ln(a_{H^+}) + \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}\right) = E^\circ - \underbrace{\frac{8RT \ln(10)}{5F}}_{\text{potentiel apparent}} \text{pH} + \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}\right) \quad (42)$$

⚠ En pratique, en présence des deux espèces du demi-couple, il y a formation du dioxyde de manganèse.

## 2.2 Diagramme potentiel/pH

Les diagrammes potentiels pH visent à montrer l'influence du pH sur les potentiels apparents de demi-couple impliquant toujours le même élément. L'intérêt est de pouvoir résumer de manière synthétique quels sont les espèces prédominantes ou existantes. Par contre, l'établissement de ces diagrammes repose sur plusieurs conventions permettant d'effectuer le tracé :

1. La température est égale à 25 °C sauf mention contraire ;
2. Les activités sont supposées être égales aux concentrations ;
3. Seuls les oxydes ou hydroxydes sont considérés ;
4. Les solides ont une activité unitaire car seuls dans leur phase ;
5. La concentration en élément est fixée ;

⚠ Il est important de toujours fournir la concentration de tracé  $C$  car l'allure des diagrammes en dépend **fortement**. Il faut aussi préciser la convention prise aux frontières. Il en existe plusieurs, mais les plus courantes sont :

1. La concentration en oxydant et en réducteur sont égales à la frontière et égales à la convention de tracé  $C$  ;
2. La concentration totale en élément est égale, la concentration totale étant égale à la concentration de tracé, dans ce cas, pour le couple  $I_2/I^-$  à la frontière :  $2[I_2] = [I^-]$  et  $2[I_2] + [I^-] = C$ .

De plus, pour les gaz, la pression de tracé est généralement prise égale à 1 bar.

Il faut savoir à partir d'un diagramme fourni être capable de placer les différentes espèces, pour cela, il faut :

1. Classer les espèces par degré d'oxydation de l'élément et les placer sur un axe vertical : les espèces au plus haut degré d'oxydation en haut, les plus réduites en bas ;
2. Classer les espèces acido-basique d'une espèce au même degré d'oxydation, les plus acides à gauche, les plus basiques à droite ;

Le tableau ainsi construit permet d'avoir une première idée de l'allure du diagramme. Pour aller jusqu'à la construction complète du diagramme, il faut :

1. Calculer les positions des frontières verticales (entre espèces acido-basiques) ;
2. Écrire les demi-réactions pour tous les demi-couples (pour chaque frontière horizontale) ;
3. Tracer les frontières en fonction du pH, la pente étant *en général* négative, elle vaut en général  $-\frac{0,06\bar{v}_{H^+}}{n} \text{pH}$  où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $\bar{v}_{H^+}$  est le nombre stœchiométrique des protons dans la demi-équation rédox écrite dans le sens de l'oxydation ;

4. Regarder s'il y a des domaines où la droite tracée fait apparaître une dismutation, dans ce cas, il faut ré-écrire le bon demi-couple avec les espèces stables.

↪ La **dismutation** correspond à une situation où la même espèce est simultanément l'oxydant d'un demi-couple et le réducteur d'un autre demi-couple, les domaines de prédominance pour chaque demi-couple étant disjoints (figure 4). Il y a alors dismutation pour former des degrés d'oxydation plus élevés et réduits.

Le cas le plus simple de réaction de dismutation est celui du cuivre(I) :



Le cuivre au degré I se dismute en une espèce au degré 0 et l'autre au degré II.

Pour les deux demi-couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ , les deux demi-couples sont :

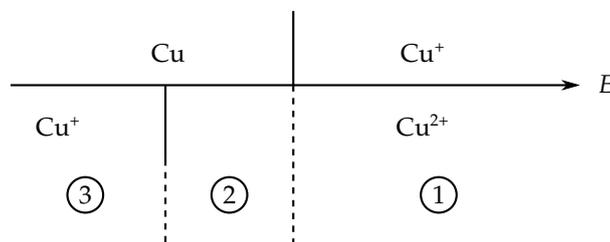
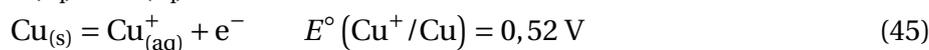
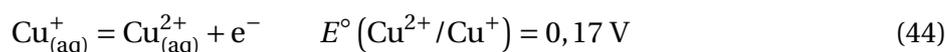
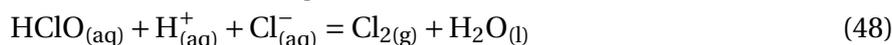
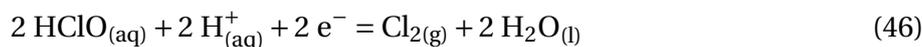


Figure 4 – Exemple du cas de la dismutation du cuivre.

L'ion cuivre(I) ne peut être l'espèce majoritaire en solution pour un potentiel supérieur à  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  : il y aura toujours plus d'ions cuivre II à l'équilibre (domaine (1) et (2) de la figure 4). De même, dans une situation d'équilibre, le cuivre solide sera toujours présent lorsqu'il peut y avoir des ions cuivre(I) (domaine (3) de la figure 4). Sur le diagramme potentiel-pH qui montre uniquement des domaines d'existence ou de prédominance, l'ion cuivre (I) n'est donc pas représenté. Comme seules les espèces prédominantes sont représentées, il faut considérer le demi-couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

↪ 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. L'exemple le plus courant de réaction de médiamutation est celle de la formation du chlore à partir d'ions chlorure et d'acide hypochloreux en milieu acide.



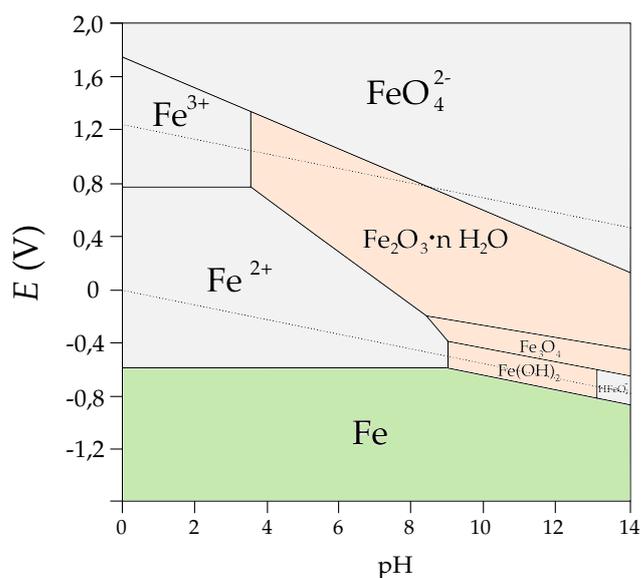
L'acide hypochloreux où le degré d'oxydation vaut I réagit avec les ions chlorures au degré -I pour former une espèce au degré 0.

### 2.2.1 Quelques diagrammes

**Diagramme de l'eau** Pour l'eau, le potentiel des deux couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  vaut respectivement 0,00 V et 1,23 V à pH = 0. De plus, l'écriture des deux demi-couples permet de donner

la pente pour les deux couples qui vaut  $-0,06\text{pH}$ . Ce diagramme est très souvent superposé avec le diagramme de l'espèce pour regarder la stabilité de l'élément en milieu aqueux. Il faut garder à l'esprit que ce tracé vaut pour une pression en dihydrogène et dioxygène égales à 1 bar. Ce qui n'est pas du tout le cas en pratique. Pour des pressions plus faibles, le domaine de l'eau est encore plus restreint.

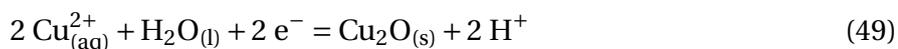
**Diagramme du fer** Le diagramme du fer (figure 5) fait apparaître plusieurs espèces. En pratique, la frontière entre le fer II et le fer III sous forme d'hydroxyde est difficile à mettre en évidence expérimentalement car elle implique deux espèces solides pour lesquelles la cinétique de formation est lente. Ce diagramme permet également de voir qu'en milieu acide, le domaine de stabilité des ions fer II est plus grand, c'est une des propriétés qui est utilisée dans le sel de Möhr (l'autre étant la complexation du fer par les ions sulfate). Le diagramme du fer



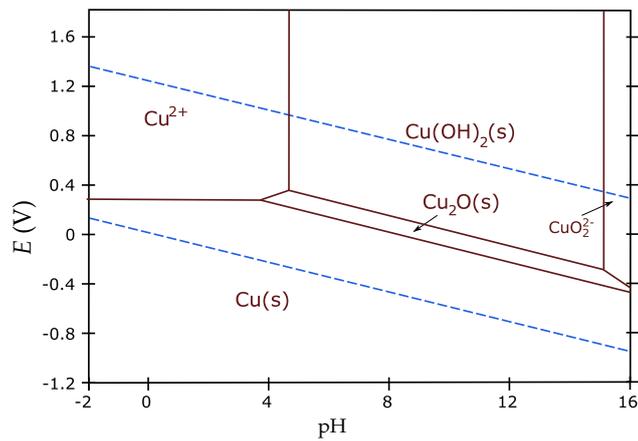
**Figure 5** – Diagramme potentiel pH du fer pour une concentration de trace de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

permet également de prévoir les zones où la corrosion du fer peut avoir lieu : le fer métallique est stable dans sa zone d'existence (zone en vert). Cependant, ce domaine étant disjoint avec celui de l'eau, cela veut dire qu'il y a corrosion. Les domaines de prédominances des ions sont également des domaines de corrosion (zones grisées). Les domaines où les solides existent (en orange sur la figure 5) sont des zones où la couche d'oxyde peut potentiellement protéger le métal. En pratique, ces oxydes sont poreux et ont des propriétés mécaniques insuffisantes pour protéger efficacement le fer. De plus, en milieu marin, la présence d'ions chlorures qui sont des complexants contribue à encore réduire la stabilité du fer.

**Diagramme du cuivre** Le diagramme du cuivre (figure 6) présente une particularité : la pente positive pour l'équilibre  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ , cela est dû au fait que le réducteur comporte plus d'atomes d'oxygènes que l'oxydant du couple, ce qui est relativement rare. En effet, les protons sont du côté du réducteur dans le demi-couple.

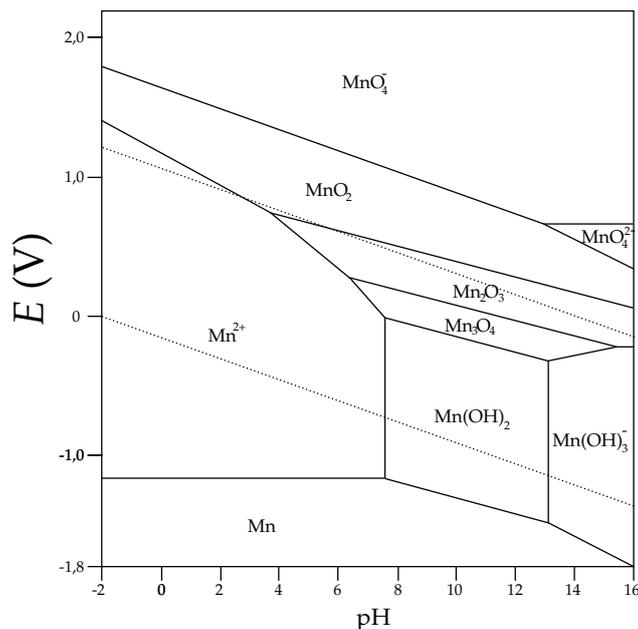


De plus, cela montre que le cuivre I est stable sous forme d'oxyde cuivreux ou cuprite. Ce solide est de couleur rouge brique et donne sa coloration particulière au test à la liqueur de Fehling. L'oxyde cuivrique est pour sa part noir. La présence de grain noirs dans un pot d'oxyde cuivreux est ainsi une indication de l'oxydation partielle de ce dernier.



**Figure 6** – Diagramme potentiel pH du cuivre pour une concentration de trace de  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{kg}$  d'eau.

**Diagramme du manganèse** Le diagramme du manganèse indique qu'une solution de permanganate n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau. De plus, cela permet de voir qu'en présence d'ions manganèse II, il y a médiamutation pour former de l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ . C'est pour cela que lors de titrages d'oxydo-réduction, le permanganate est toujours placé dans la burette pour éviter toute médiamutation.

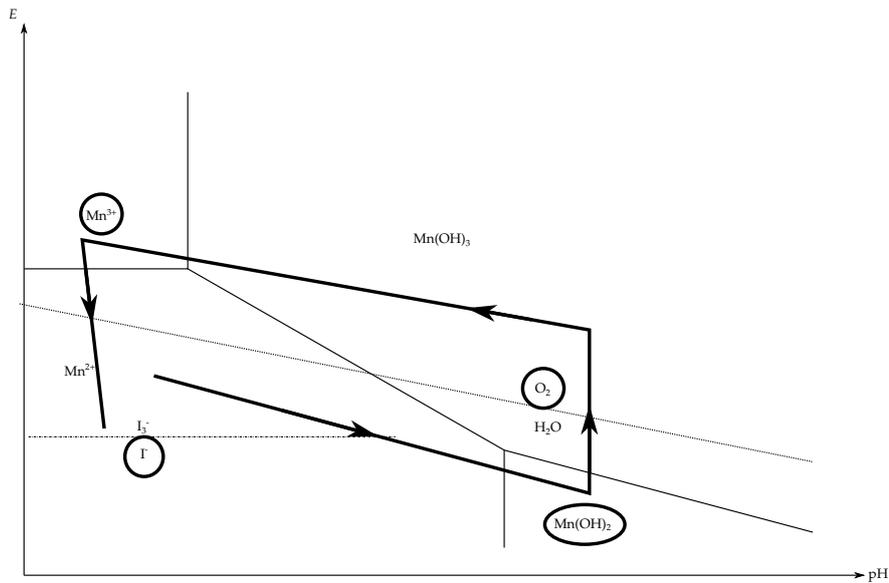


**Figure 7** – Diagramme potentiel pH du manganèse pour une concentration de trace de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour la méthode de Winkler, il est nécessaire de superposer les diagrammes partiels de l'iode, de l'eau et du manganèse. Je vous conseille la lecture du Cachau-Herreillat Red-Ox page 415 et suivantes pour bien comprendre les étapes impliquant les différentes espèces.

### 2.3 Diagramme de Frost

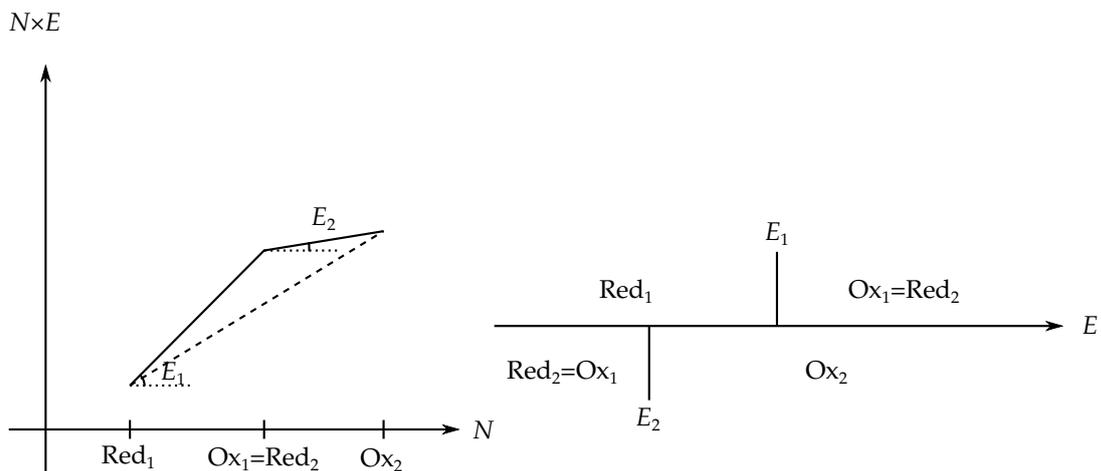
Les diagramme de Frost représente le produit du nombre d'oxydation fois le potentiel standard du couple  $N \times E$  en fonction du nombre d'oxydation. L'ordonnée correspond ainsi à l'enthalpie libre de formation de l'espèce à une homotétie par la constante de Faraday près. Cette



**Figure 8** – Diagrammes E-pH pour la méthode de Winkler.

représentation permet alors de lire très facilement le potentiel d'un couple : *il est égal à la pente de la tangente reliant les deux espèces dans le diagramme de Frost.*

Si une des espèces dans le milieu se trouve sur un point concave (figure 9), cela veut dire que le potentiel impliquant des espèces à des degré d'oxydation plus faible ont un potentiel supérieur à celui d'un couple impliquant des espèces au degré d'oxydation plus élevé. Il y a alors dismutation.



**Figure 9** – Illustration des potentiels relatifs pour un point concave d'un diagramme de Frost. La dismutation de l'espèce correspondant au point concave est favorisé.

⚠ Il faut faire attention au fait que le potentiel utilisé pour le diagramme est un potentiel apparent, les tracés des diagrammes de Frost dépendent donc du pH et du milieu.

### 3 Coefficient d'activité en solution

#### 3.1 Coefficient d'activité moyen

Pour un ion en solution, il y a toujours un contre-ion pour assurer l'électroneutralité. Pour un électrolyte fort de stœchiométrie  $A_{\nu^+}B_{\nu^-}$ , s'il se dissocie en  $A^{z^+}$  et  $B^{z^-}$ , alors :

$$z^+ \nu^+ + z^- \nu^- = 0 \quad (50)$$

et le potentiel chimique de la solution est égal à :

$$\tilde{\mu}_{A_{\nu^+}B_{\nu^-}} = \nu^+ \tilde{\mu}_{A^{z^+}} + \nu^- \tilde{\mu}_{B^{z^-}} = \nu^+ \left( \mu_{A^{z^+}}^\circ + RT \ln(a_{A^{z^+}}) + z^+ \phi \right) + \nu^- \left( \mu_{B^{z^-}}^\circ + RT \ln(a_{B^{z^-}}) + z^- \phi \right) \quad (51)$$

$$= \nu^+ \mu_{A^{z^+}}^\circ + \nu^- \mu_{B^{z^-}}^\circ + \nu^+ RT \ln(a_{A^{z^+}}) + \nu^- RT \ln(a_{B^{z^-}}) \quad (52)$$

Le potentiel chimique moyen correspond au barycentre du potentiel chimique de la solution pondéré par les nombres stœchiométriques :

$$\tilde{\mu}_\pm = \mu_\pm = \frac{1}{\nu^+ + \nu^-} \tilde{\mu}_{A_{\nu^+}B_{\nu^-}} = \frac{1}{\nu^+ + \nu^-} \left( \nu^+ \mu_{A^{z^+}}^\circ + \nu^- \mu_{B^{z^-}}^\circ + \nu^+ RT \ln(a_{A^{z^+}}) + \nu^- RT \ln(a_{B^{z^-}}) \right) \quad (53)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-} \left( \nu^+ \mu_{A^{z^+}}^\circ + \nu^- \mu_{B^{z^-}}^\circ \right)}_{\mu_\pm^\circ} + RT \ln \left( \underbrace{a_{A^{z^+}}^{\frac{\nu^+}{\nu^+ + \nu^-}} a_{B^{z^-}}^{\frac{\nu^-}{\nu^+ + \nu^-}}}_{a_\pm = \gamma_\pm \times \frac{c_\pm}{c^\circ}} \right) \quad (54)$$

L'identification donne :

$$c_\pm = \left( [A^{z^+}] [B^{z^-}] \right)^{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-}} \quad \gamma_\pm = \left( \gamma_{A^{z^+}} \gamma_{B^{z^-}} \right)^{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-}} \quad (55)$$

Comme les concentrations sont accessibles, il est possible de remonter à l'activité moyenne à partir de mesures de potentiel. Mais il n'est pas possible de séparer les contributions de l'anion et du cation.

#### 3.2 Modèle de Debye-Hückel

Le modèle de Debye-Hückel vise à décrire le coefficient d'activité d'un ion. Il repose sur différentes hypothèses :

1. Les ions sont des sphères uniformément chargées de rayon fixé;
2. Le solvant est un milieu diélectrique uniforme, de constituante diélectrique égale à celle du solvant pur;
3. Les électrolytes sont des électrolytes forts (pas de paire d'ion, ou de molécules neutres autres que le solvant)
4. Les interactions entre ions sont uniquement électrostatiques;
5. La symétrie du champ électrique est sphérique autour de chaque ion;
6. L'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique est très grand devant celui des interactions coulombiennes.

Avec ces hypothèses, il est possible d'extraire une longueur caractéristique de l'écrantage des ions qui traduit une accumulation des anions autour des cations et vice-versa. Cette longueur vaut :

$$L = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2IF^2}} \quad (56)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du solvant,  $F$  est la constante de Faraday et  $I$  est **la force ionique** :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (57)$$

La force ionique permet de décomposer les interactions électrostatiques entre les ions, le facteur  $1/2$  évitant le double comptage et le carré étant lié à la dépendance quadratique de la force électrostatique avec la charge.

Physiquement, cette longueur caractéristique de l'écrantage de la charge est d'autant plus faible que la force ionique est grande, en effet, plus il y a d'ions, plus la charge va être écrantée rapidement. De même, une grande permittivité atténue l'effet de l'écrantage et donc augmente la longueur de Debye. La température augmente également la distance d'écrantage vu qu'avec l'agitation thermique, l'écrantage sera moins efficace.

Le calcul du travail pour localiser la charge central peut alors se calculer et permet de remonter à l'expression du coefficient d'activité (**Loi de Debye-Hückel**) :

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} \quad (58)$$

où :

$$A = \frac{F^3 \sqrt{2 \cdot 10^3}}{8\pi N_A \sqrt{\epsilon RT^3} \ln(10)} = \frac{\sqrt{10^3}}{16\pi N_A L^3 \sqrt{I^3} \ln(10)} \quad \text{et} \quad B = \frac{1}{L\sqrt{I}} = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT}} \quad (59)$$

et  $d$  est le rayon de la sphère de l'ion central. *Cette expression reste valable pour des forces ioniques inférieures à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Au-delà, il faut raffiner le modèle.*

Les termes  $A$  et  $B$  sont indépendants de l'ion considéré et à 298 K, pour l'eau :

$$A = 0,509 \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad B = 3,29 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-1} \quad (60)$$

par contre, la valeur de  $d$  dépend de la nature de l'ion. Le terme  $Bd$  au dénominateur vaut en général entre 1 et 2. Pour une faible force ionique, la correction étant faible, il est courant d'utiliser la **Loi de Debye-Hückel simplifiée** valable dans un intervalle de force ionique beaucoup plus faible  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  au mieux :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (61)$$

Il faut alors faire le lien avec le coefficient d'activité moyen :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu^+ + \nu^-} (\nu^+ \log \gamma^+ + \nu^- \log \gamma^-) \quad (62)$$

$$= \frac{1}{\nu^+ + \nu^-} (\nu^+ \times -Az^{+2} \sqrt{I} + \nu^- \times -Az^{-2} \sqrt{I}) \quad (63)$$

Il est alors possible de simplifier cette équation avec l'équation (50) pour symétriser l'expression :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{\nu^+ + \nu^-} \left( \underbrace{\nu^+ z^+}_{-\nu^- z^-} z^+ + \nu^- \times z^{-2} \right) \quad (64)$$

$$= -\frac{A\sqrt{I}}{\nu^+ + \nu^-} (-\nu^- \times z^- z^+ - \nu^+ \times z^+ z^-) \quad (65)$$

$$= Az^- z^+ \sqrt{I} = -A |z^- z^+| \sqrt{I} \quad (66)$$

### 3.3 Lien avec la mesure de potentiel

Expérimentalement, le potentiel est exprimé avec les concentrations à la place des activités dans la loi de Nernst. L'écart entre les deux expressions peut être significatif et expliquer la différence entre le potentiel mesuré expérimentalement et sa valeur attendue en assimilant activité et concentration.

Pour le couple  $\text{Fe}^3/\text{Fe}^{2+}$  le potentiel de Nernst est égal à :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (67)$$

Pour une solution équimolaire de chlorure de Fer(II) et Fer (III) de concentrations respectives  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le calcul de  $I$  donne :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (z_{\text{Fe}^{2+}}^2 [\text{Fe}^{2+}] + z_{\text{Fe}^{3+}}^2 [\text{Fe}^{3+}] + z_{\text{Cl}^-}^2 [\text{Cl}^-]) \quad (68)$$

$$= \frac{1}{2} (9 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3}) = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (69)$$

Le terme correctif vaut alors :

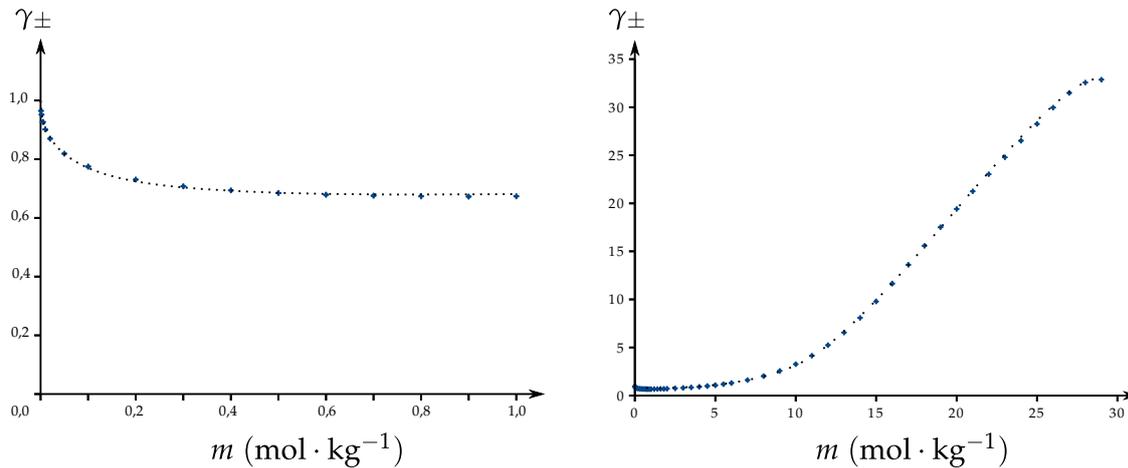
$$\Delta E = \frac{RT \ln(10)}{F} \log \left( \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = \frac{RT \ln(10)}{F} \times (-A \times 3^2 \times \sqrt{I} + A \times 2^2 \times \sqrt{I}) = -5A\sqrt{I} \quad (70)$$

$$= -0,06 \times 5 \times 0,509 \times \sqrt{9 \cdot 10^{-3}} = -14 \text{ mV} \quad (71)$$

Et pour une solution plus concentrée, l'écart est encore plus important. Ainsi, le potentiel d'une solution équimolaire est généralement différent du potentiel standard. C'est encore plus le cas lorsque d'autres phénomènes comme la complexation entrent en jeu comme celle des ions fer par les ions sulfate pour une solution de fer préparée à partir de sel de Mohr.

### 3.4 Comportement réel de l'activité $\mathcal{H}\mathcal{P}$

Si le modèle de Debye-Hückel est très utilisé, il faut être conscient qu'il présente des limites. En particulier, l'équation (58) indique que l'activité prévue doit être inférieure à 1 (logarithme négatif). Pourtant, le tracé de l'activité présente toujours une allure similaire à celle représentée figure 10. Au delà d'une certaine concentration, l'activité devient supérieure à 1 ce qui n'est pas du tout prévu par le modèle de Debye-Hückel. C'est qu'à ces fortes concentrations, de nombreuses hypothèses du modèle ne sont plus valables. Il faut alors introduire des corrections supplémentaires pour reproduire ne serait-ce que qualitativement le bon comportement.



**Figure 10** – Activité d'une solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau à 25 °C en fonction de la molalité. Les variations de volume pouvant être importantes aux fortes concentration, il est plus représentatif d'utiliser les molalités. Le graphique de gauche correspond à un zoom pour les faibles concentrations lorsque la loi de Debye-Hückel est encore qualitativement correcte. Le graphique de droite montre que le coefficient d'activité moyen peut devenir plus grand que 1, voire significativement plus élevé lorsque la molalité est très forte. Les données sont issues de l'article « Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C » de Walter J. Hamer et Yung-Chi Wu.

## 4 Ce qu'il faut retenir

1. Savoir utiliser la relation de Nernst;
2. Comprendre la différence entre potentiel chimique et potentiel électrochimique;
3. Être capable de remonter à des valeurs de potentiel standard ou à des constantes d'équilibres à partir de données thermodynamiques;
4. Savoir construire, interpréter et utiliser un diagramme potentiel-pH;
5. Être conscient de l'importance des coefficients d'activité pour des solutions ioniques;
6. Connaître la loi de Debye-Hückel simplifiée, les hypothèses associées au modèle et son domaine d'application.

## Troisième partie

# Transport en solution

Lors du passage d'un courant dans un système électrochimique, il doit y avoir mobilité des porteurs de charge. Ici, à la différence d'un métal, ce ne sont pas directement les électrons qui sont les porteurs de charge mais les ions. Le transport des ions est donc lié au transport de matière et à l'action du champ électrique sur des particules chargées.

## 1 Nombre de transport

Comme pour toutes les grandeurs liées au transport, c'est la densité de flux molaire  $\vec{j}_n$  qui permet de quantifier le nombre de molécules passant par une surface unité de surface par unité de temps :

$$\vec{j}_{n,i} d\vec{S} dt = dn_i \quad (72)$$

Cependant plutôt que le flux d'ion, c'est plutôt le flux de charge  $\vec{j}_i$  qui est important pour décrire la conduction, le lien entre les deux correspond à un simple facteur multiplicatif.

$$\vec{j}_i = z_i F \vec{j}_{n,i} \quad (73)$$

avec  $z_i$  la charge de l'ion et  $F$  la constante de Faraday. Le flux de charge mesuré correspond alors à la somme de la contribution de chacun des ions :

$$\vec{j} = \sum \vec{j}_i \quad (74)$$

Il peut alors être intéressant d'analyser la contribution de chacun des ions au transport du courant. La fraction de courant transportée par l'ion  $i$  est appelée **nombre de transport**.

$$t_i = \frac{\vec{j}_i \cdot \vec{j}}{\|\vec{j}\|^2} = \frac{I_i}{I} \quad \sum_i t_i = 1 \quad (75)$$

## 2 Modes de transport

En plus des modes de transports habituels pour des molécules (diffusion et convection), la présence de la charge implique une troisième force motrice pour le déplacement : la migration. Il y a ainsi :

1. la **diffusion** en cas d'inhomogénéité du système. En électrochimie, dès qu'il y a passage d'un courant, il y a réaction aux électrodes. Cela engendre un gradient de concentration et donc de la diffusion vers ou depuis la surface réactive ;
2. la **convection** en cas d'agitation, de variation de densité, de bullage, etc. La solution peut avoir un mouvement d'ensemble qui va ainsi entraîner les ions ;
3. la **migration** avec l'application d'un champ électrique. Les ions étant des particules chargées, ils sont sensibles aux variations de champ potentiel.

## 2.1 Migration

La mobilité d'un ion suit un processus similaire à celui des électrons dans un milieu conducteur. Les ions sont soumis à une force associée à leur charge  $\vec{F}_{\text{él}} = z_i e \vec{E}$ . La vitesse reste finie en régime permanent, il y a donc un terme de friction qui va s'opposer à l'accélération associée à la force électrique. En utilisant le modèle de Stokes pour décrire cette force de friction, ce terme s'écrit  $\vec{F}_{\text{friction}} = -6\pi\eta R \vec{v}$ . Comme les deux forces se compensent, il est alors possible de relier la vitesse limite au champ électrique :

$$\vec{F}_{\text{él}} + \vec{F}_{\text{friction}} = z_i e \vec{E} - 6\pi\eta R \vec{v} = \vec{0} \quad (76)$$

$$\vec{v} = \frac{z_i e}{6\pi\eta R} \vec{E} = u \vec{E} \quad (77)$$

où  $u$  est la **mobilité** de l'ion. Avec ce modèle très simple, il est possible d'avoir une expression analytique de la mobilité :

$$u = \frac{z_i e}{6\pi\eta R} \quad (78)$$

La conductivité étant proportionnelle à la vitesse, elle devrait être inversement proportionnelle avec le rayon de l'ion considéré. Des mesures pour les cations alcalins montrent pourtant un ordre de mobilité inattendu par rapport à leur rayon ionique (voir le tableau 3) :

$$u_{\text{Li}^+} < u_{\text{Na}^+} < u_{\text{K}^+} \quad (79)$$

Alors que les rayons ioniques suivent l'ordre inverse. Ce paradoxe est levé si au lieu de prendre le rayon ionique, c'est le rayon *hydrodynamique* qui est considéré. En effet, l'ion  $\text{Li}^+$  est très petit et très chargé, il a donc une sphère de solvatation plus importante que le potassium et son rayon hydrodynamique est plus important que celui du sodium ou du potassium.

△ Pour le proton et l'ion hydroxyde, le mécanisme de transport implique des transferts de protons synchronisés grâce aux liaisons hydrogène ainsi que par effet tunnel (à basse température), l'approche qualitative utilisée ci-dessus n'est donc pas valable pour expliquer la forte mobilité de ces deux ions (voir le tableau 3).

**Lien avec le nombre de transport** En se limitant à l'action du champ électrique, le nombre de transport de l'ion peut s'écrire :

$$t_i = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_j c_j |z_j| u_j} \quad (80)$$

avec  $c_i$  la concentration de l'ion  $i$ ,  $z_i$  sa charge et  $u_i$  sa mobilité. Les rapports de mobilités sont alors directement égaux aux rapports des mobilités.

En pratique, les nombres de transports sont souvent mesurés avec un appareil de Hittorf.

## 2.2 Diffusion

La diffusion est liée au gradient de l'activité et suit la première loi de Fick :

$$\vec{j}_{\text{diffusion}} = -DzF\overrightarrow{\text{grad}}(c) \quad (81)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce,  $z$  sa charge,  $F$  la constante de Faraday et  $c$  sa concentration .

## 2.3 Convection

Le courant de convection est égal à :

$$\vec{j}_{i,\text{convection}} = c_i z_i \vec{v}_s \quad (82)$$

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 étant la somme des différents courants de convection, l'électroneutralité impose alors que la densité de courant totale transportée par convection soit nulle.

$$\vec{j}_{\text{tot},\text{convection}} = \vec{v}_s \underbrace{\sum_i c_i z_i}_{=0} \quad (83)$$

Ce qui ne veut pas dire que la convection n'a pas un rôle important (par exemple pour contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion dans le modèle de Nernst).

## 3 Phénomènes non-faradiques

### 3.1 Existence d'une double-couche

Pour l'électrode métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'en surface. Cependant, il doit tout de même y avoir neutralité. Ainsi, la différence de potentiel ne sert pas forcément à induire une réaction d'oxydo-réduction mais elle peut aussi entraîner une réorganisation de la charge à l'interface. Il s'agit des processus **non-faradiques**. De plus, ces processus ne nécessitent pas nécessairement le passage d'un courant pour avoir lieu.

Le terme de **double-couche** décrit l'accumulation de charge en surface de l'électrode (couche de l'électrode), compensée par une accumulation d'ions de charge opposée dans la solution (couche en solution). Chaque couche étant chargée mais la réunion des deux étant neutre.

La nature de la double couche en solution impacte directement l'évolution du potentiel entre l'électrode et la solution. Une description précise est alors nécessaire pour avoir accès au potentiel électrochimique et toutes les propriétés qui en découlent à proximité de l'électrode, lieu où le transfert d'électron a lieu.

Dans tous les cas, ces processus non faradiques peuvent être modélisés en électrocinétique par la charge d'un condensateur.

### 3.2 Modélisation

#### 3.2.1 Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle (1879), la charge de surface de l'électrode est compensée par le même excès de charge de signe opposé à une distance  $x_H$ . Cela correspond exactement à un condensateur de capacité :

$$C_H = \frac{\varepsilon}{x_H} \quad (84)$$

où  $\varepsilon$  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.

### 3.2.2 Modèle de Gouy-Chapman

Dans ce modèle (1913), l'écrantage de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique qui est ... la longueur de Debye vue à l'équation (56). Ce modèle prévoit que la double couche est diffuse et s'étend avec une décroissance exponentielle dans la solution pour des différences de potentiel suffisamment faibles.

La capacité étant indirectement une fonction de la longueur de Debye, la concentration ainsi que la différence de potentiel interviennent dans l'expression de la conductance, ce qui apporte une amélioration par rapport au modèle de Helmholtz. Cependant, pour des différences de potentiel élevées, la capacité équivalente prévue avec le modèle de Gouy-Chapman n'est plus vérifiée et le modèle doit encore être raffiné.

### 3.2.3 Modèle de Stern

Ce modèle (1924) correspond à la mise en série des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman :

- il postule l'existence d'une zone compacte 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 très faible (inférieure à 1 Å).
- après cette zone compacte, il y a une couche diffuse où l'écrantage se fait par une différence de densité entre les cations et les anions.

## 4 Conductimétrie

### 4.1 Appareillage

La mesure de la conductance se fait avec une **cellule** de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné (pour en augmenter la surface). C'est le fait d'avoir une forte surface spécifique qui fait que les deux plaques apparaissent noires. 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.

△ Il s'agit d'une *cellule* de conductimétrie et pas d'une électrode : il n'y a pas de couple d'oxydoréduction mis en jeu pour la mesure de la conductance.

La mesure de conductimétrie se fait *en courant alternatif* pour éviter d'avoir formation d'une double couche et donc formellement aboutir à un condensateur chargé sans plus aucun courant (le champ électrique induit s'opposant à celui imposé). De plus, avec un courant alternatif, même s'il est possible d'avoir une électrolyse (si l'oxydant et le réducteur d'un même couple rapide sont présents en solution, ce qui est à 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. L'allure même de la cellule de conductimétrie correspondant à celle d'un condensateur, il y a également une capacité qui lui est associée. En pratique, le choix de la fréquence se fait de manière à ne pas être perturbé par le chargement de la double-couche (à l'échelle microscopique proche des électrodes) ni par la capacité de l'appareil lui-même (de nature électronique et/ou macroscopique entre les deux plaques).<sup>b</sup>

---

b. Pour plus de renseignements, lire l'article « Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie ».

## 4.2 Conductivité molaire ionique

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

$$\lambda_i = |z_i| u_i F \quad (85)$$

où  $z_i$  est la charge de l'ion,  $u_i$  sa mobilité et  $F$  la constante de Faraday. Ces grandeurs sont généralement tabulées à 25 °C pour une dilution infinie. Comme la conductivité augmente sensiblement avec la température, il faut absolument en tenir compte si la mesure absolue de la conductance est nécessaire.

La conductance totale d'un ion suit la **Loi de Kohlraush**, une loi additive similaire à la loi de Beer-Lambert (absorbance) ou la loi de Biot et Savart (polarimétrie).

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (86)$$

⚠ La concentration doit être en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  car les valeurs de  $\lambda_i$  sont exprimées dans le système international.

⚠ Il arrive que les valeurs de  $\lambda_i$  soient données par unité de charge, dans ce cas, il faut multiplier la conductivité molaire ionique par unité de charge  $\lambda'_i$  par la charge de l'ion considéré. Et il y a alors la relation  $\lambda_i = |z_i| \lambda'_i$

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda'_i c_i \quad (87)$$

⚠ Lors d'un dosage conductimétrique, il ne faut pas oublier de prendre en compte les contre-ions spectateurs dans l'expression de la conductance totale.

Encore une fois, il est impossible de mesurer la conductivité d'un unique ion en solution sans prendre également en compte le contre-ion. Ainsi, plutôt que de séparer la contribution de l'anion et du cation, il est courant d'avoir une expression de la conductance de l'électrolyte notée  $\Lambda$  :

$$\Lambda = \lambda_{\text{cation}} + \lambda_{\text{anion}} \quad (88)$$

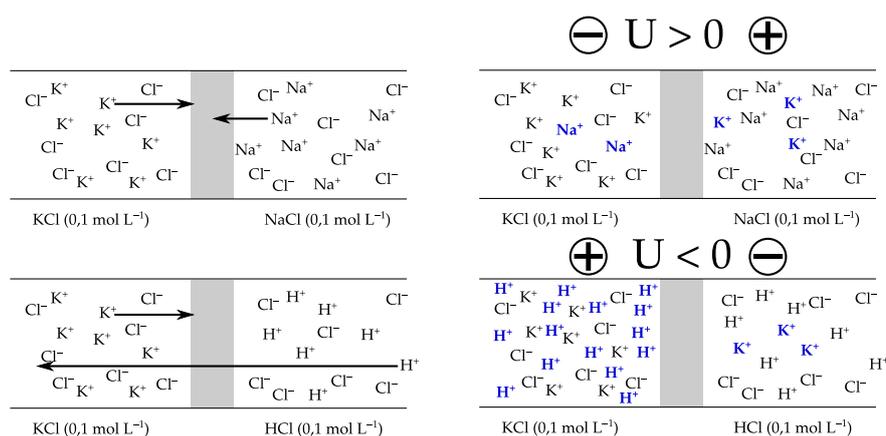
**Lien avec le nombre de transport** Comme avec la mobilité, il est possible d'exprimer le nombre de transport des ions à partir de leur conductivité molaire :

$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_j \lambda_j c_j} \quad (89)$$

Pour diminuer la contribution d'un ion au transport du courant, il est alors possible d'augmenter la concentration totale en ion en ajoutant un **électrolyte support**. En effet, dans ce cas, avec un électrolyte supplémentaire en solution, la contribution des ions d'intérêt au transport par migration diminue. De plus, en augmentant la concentration, la résistivité de la solution et donc la chute ohmique diminuent. Pour finir, avec une force ionique élevée, les phénomènes non-faradiques sont localisés uniquement très près de l'électrode (type modèle d'Helmholtz, la longueur de Debye de la couche diffuse étant très faible). Cette méthode est très utilisée en électrochimie pour l'établissement des courbes intensité-potentiel.

## 5 Mobilité et tension de jonction

Lorsque deux électrolyte avec des compositions différentes sont mises en contact au niveau d'une membrane pour faire une jonction, il y a une différence de potentiel électrochimique de part et d'autre de la jonction. Pour compenser ce déséquilibre, il va y avoir diffusion des différents ions de part et d'autre de la membrane. Cependant, la mobilité des différents ions (cations et anions) étant différentes, cela créé une accumulation locale de charge (figure 11). Il va alors y avoir une différence de potentiel associée à ce déséquilibre de charge. Les tensions de jonction peuvent aussi bien être de l'ordre de quelques millivolts que plusieurs dizaines de millivolts.



**Figure 11** – Schéma illustrant le phénomène de tension de jonction au niveau d'une membrane. Dans les deux cas, 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 chlorures vont également migrer pour compenser la différence de potentiel. Les longueurs des flèches indiquent la mobilité relative des deux cations.

La tension de jonction est liée à la différence de mobilité de l'anion et du cation (résultat issu de calcul de thermodynamique des processus irréversibles) :

$$\Delta V = -\frac{RT}{F} \int \sum_{i, \text{ions}} \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (90)$$

avec  $t_i$  le nombre de transport de l'ion,  $z_i$  sa charge et  $a_i$  son activité. Il est possible de la limiter en utilisant des ions ayant une mobilité proche. Parmi les différentes possibilités,  $\text{KNO}_3$  est très couramment utilisé car en plus d'avoir des mobilités proches les deux ions sont relativement inertes sur le plan électrochimique.

Une des conséquences directes est que la mesure de la différence de potentiel est quasiment toujours affectée par l'existence d'un potentiel de jonction. Cela peut entraîner des difficultés pour la mesure d'un potentiel absolu (ce problème est non négligeable dans le cas d'une mesure de pH).

### 5.1 Évolution de la conductivité molaire ionique avec la concentration

#### 5.1.1 Pour un électrolyte fort

La conductance molaire d'un électrolyte fort dépend fortement de sa concentration. Ainsi, Kohlraush a remarqué une évolution de la conductance d'un électrolyte fort de la forme :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c} \quad (91)$$

Le terme  $A$  dépend de la stœchiométrie de l'électrolyte mais pas de sa nature. Cette évolution peut s'expliquer par

- le comportement non idéal de la solution (loi de Debye-Hückel);
- un terme d'électrostriction lié au fait qu'un cation se déplace dans le sens opposé des anions qui l'entourent.

En général, cette dépendance n'est pas prise en compte et ce sont les conductivités molaires ionique limites  $\lambda_i^\circ = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i$  (voir le tableau 3) qui sont utilisées dans la loi de Kohlraush :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ c_i \quad (92)$$

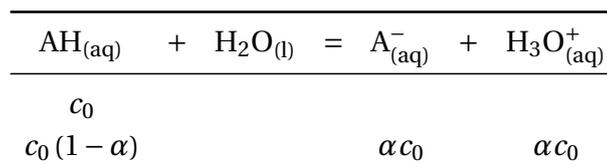
Cation	$\lambda^\circ$ ( $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ )	Anion	$\lambda^\circ$ ( $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ )
H <sup>+</sup>	350,0	OH <sup>-</sup>	198,4
Li <sup>+</sup>	38,7	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,4
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,2
Ba <sup>2+</sup>	127,2	I <sup>-</sup>	76,9
Ca <sup>2+</sup>	119,1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Pb <sup>2+</sup>	139,0	AcO <sup>-</sup>	40,9
Cu <sup>2+</sup>	107,2	benzoate	32,4
Mg <sup>2+</sup>	106,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160,0
Ag <sup>+</sup>	61,9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	114,0
Al <sup>3+</sup>	189,0	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	278,4

**Tableau 3** – Quelques conductivité molaires ionique limite. Les conductivité du proton et de l'ion hydroxyde sont anormalement élevées à cause de la possibilité d'avoir un transfert synchronisé via des liaisons hydrogène pré-organisées. Globalement, la conductivité est d'autant plus élevée que le rayon *hydrodynamique* est faible, ce qui indique que pour les cations alcalins, ce rayon suit une tendance globalement inverse à celle des rayons *ioniques*.

△ L'unité à utiliser dans la loi de Kohlraush est mol · m<sup>-3</sup>

### 5.1.2 Pour un électrolyte faible

Pour un acide faible qui se comporte comme un électrolyte faible (non complètement dissocié sous forme d'ion en solution), il est possible d'avoir une expression de la conductance globale de la solution.



La conductance de la solution s'exprime alors sous la forme :

$$\Lambda_m c_0 = \lambda_{A^-} c_{A^-} + \lambda_{H_3O^+} c_{H_3O^+} \quad (93)$$

$$\approx \lambda_{A^-}^\circ c_{A^-} + \lambda_{H_3O^+}^\circ c_{H_3O^+} = \alpha c_0 (\lambda_{A^-}^\circ + \lambda_{H_3O^+}^\circ) = \alpha c_0 \Lambda_0 \quad (94)$$

Ce qui permet d'avoir la valeur de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ} \quad (95)$$

Il est également possible d'exprimer la constante d'équilibre en fonction de  $\alpha$  et  $c_0$  :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c^\circ} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha c^\circ} \quad (96)$$

$$\left(1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ}\right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ}\right)^2 \frac{c_0}{c^\circ} \quad (97)$$

$$\left(\frac{\Lambda^\circ}{\Lambda_m} - 1\right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ}\right) \frac{c_0}{c^\circ} \quad (98)$$

$$\left(\frac{1}{\Lambda_m} - \frac{1}{\Lambda^\circ}\right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ{}^2}\right) \frac{c_0}{c^\circ} \quad (99)$$

Le tracé de  $\left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ{}^2}\right) \frac{c_0}{c^\circ}$  en fonction de  $\frac{1}{\Lambda_m}$  permet alors de remonter à la constante d'acidité. C'est la **loi de dilution d'Ostwald**.

⚠ La relation (96) pourrait laisser penser à tort que lorsque  $c_0 \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ , en fait, plus la solution est diluée, plus son pH tend vers 7 et l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable, il faut alors prendre en compte qu'à forte dilution  $[H_3O^+] \rightarrow 10^{-7}$  quant  $c_0 \rightarrow 0$ . En prenant en compte cette correction, la dissociation est d'autant plus grande que  $pK_a \ll 10^{-7}$ . Si  $pK_a \gg 10^{-7}$ , alors à l'inverse, l'électrolyte faible n'est presque pas dissocié. Par contre, il est toujours vrai de dire que la dilution favorise la dissociation.

## 6 Ce qu'il faut retenir

1. Connaître les différents mode de transport en solution;
2. Savoir définir le nombre de transport;
3. Faire le lien entre nombre de transport, conductivité molaire et mobilité;
4. Savoir expliquer qualitativement l'origine des processus non-faradiques;
5. Savoir utiliser la loi de Kohlraush (**sans se tromper dans les unités**);
6. Savoir que la conductivité molaire dépend de la concentration dans le cas général;
7. Pouvoir décrire le mode de fonctionnement d'un conductimètre (et savoir qu'il s'agit d'une **cellule** de conductimétrie)
8. Pouvoir retrouver la loi de dilution d'Ostwald.

## Quatrième partie

# Cinétique électrochimique

Après avoir étudié le transfert d'électron sur le plan purement thermodynamique, il est nécessaire de s'intéresser fortement à la cinétique des processus électrochimique. Ainsi, pour la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, la tension à appliquer est généralement bien supérieure à celle prévue par la thermodynamique.

## 1 Cinétique et mesure de courant

Un des énormes intérêt de l'électrochimie vient de la nature de la particule échangée : l'électron. Il est ainsi possible d'avoir accès de manière très fine à la vitesse d'échange de cette particule au niveau de l'électrode. En l'absence de processus non faradique, *la mesure du courant permet d'avoir directement accès à la cinétique du transfert d'électron.*

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (100)$$

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

$$j = \frac{I}{S} \quad (101)$$

Ainsi, pour la cinétique de transfert d'électron entre les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , la demi-équation rédox est :



La vitesse surfacique de cette réaction en oxydation est égale à :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{1}{FS} \frac{dq}{dt} = \frac{j}{F} \quad (103)$$

Ainsi, dans le cas le plus général, la vitesse de la réaction d'oxydation est directement proportionnelle au courant et s'il y a  $n$  électrons échangés dans le demi-couple, alors  $v = nj/F$ .

En pratique, il est possible de décomposer la vitesse globale de la réaction comme la somme d'un courant d'oxydation et d'un courant de réduction :



☞ Par *convention*, le courant d'oxydation est compté positivement et le courant de réduction est compté négativement. Ainsi, le courant total s'écrit comme :

$$I = I_a + I_c \quad (105)$$

avec pour une unique réaction :

$$I_a = nFSv_{\text{ox}} \quad \text{et} \quad I_c = -nFSv_{\text{red}} \quad (106)$$

Le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode (oxydation ou réduction).

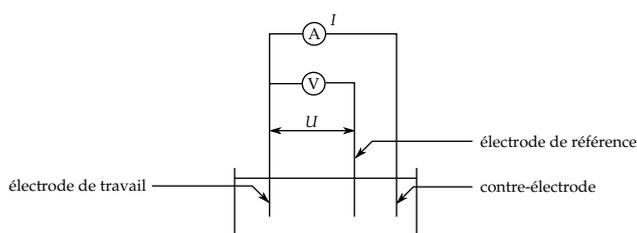
△ Cependant, pour des raisons historiques, les gens s'étant beaucoup intéressés à la réduction de cation métallique sur électrode de mercure, il existe encore de nombreuses publications avec la convention inverse. De même, il arrive que l'axe des potentiels soit décroissant vers la droite.

Il est ainsi possible d'avoir directement accès à la vitesse de réaction, cette dernière étant directement contrôlée par l'application d'une tension. Il est alors nécessaire de pouvoir mesurer simultanément les deux grandeurs.

## 2 Mesure pratique : montage à trois électrodes

La réalisation pratique n'est pas aussi triviale qu'il n'y paraît : encore une fois, il ne peut y avoir d'accumulation de charge et l'oxydation à l'anode s'accompagne forcément d'une réduction à la cathode. Il n'est alors pas possible d'utiliser un montage à deux électrodes : une électrode de référence et une électrode de travail. Dans ce cas, l'électrode de référence serait également le siège d'une réaction d'oxydo-réduction et le potentiel ne serait plus égal à celui à l'équilibre.

C'est un montage à trois électrodes qui permet de contourner cette difficulté expérimentale. Une troisième électrode, appelée **contre-électrode** est utilisée comme simple support pour faire passer le courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé (figure 12).



**Figure 12** – Principe électrique d'un montage à trois électrodes. La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que la mesure de courant se fait avec l'électrode de travail et la contre-électrode.

En général, l'électrode de travail est une électrode tournante pour pouvoir contrôler le phénomène de diffusion à proximité des électrodes. Comme la grandeur d'intérêt est la vitesse de la réaction électrochimique, le tracé des courbes se fait généralement en présence d'un électrolyte support pour diminuer la résistivité et s'affranchir du problème de migration par les ions électro-actifs.

## 3 Allure globale des courbes intensité potentiel

### 3.1 Étapes élémentaires de la réaction

Dans notre cas, la réaction a lieu uniquement à l'électrode, le transport de matière à proximité et depuis l'électrode est donc indispensable pour décrire la cinétique de réaction puisque il y a formellement :

- Approche des réactifs à proximité de la surface réactive, dans certains cas, cette étape peut ne jamais poser de problème : en effet, pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  mesuré sur électrode de cuivre, il n'y a pas lieu de discuter de la présence d'atomes de cuivre sur... l'élec-

trode de cuivre. Par contre, 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 ;

- Une fois à proximité de la surface réactive (de l'électrode) 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 ;
- Une fois la réaction effectuée, il peut y avoir transport de matière depuis l'électrode, comme cette étape a lieu après le transfert électronique, elle n'est pas limitante pour l'observation de la vitesse de réaction et donc du courant.

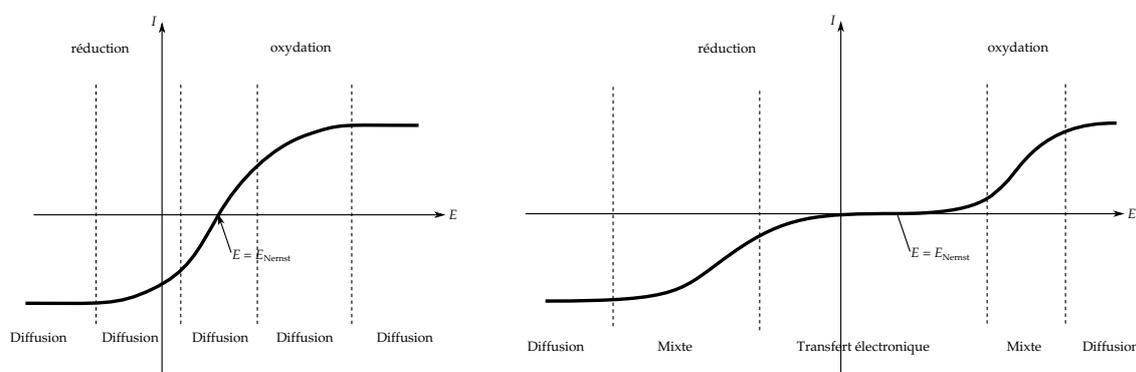
En pratique, les courbes obtenues peuvent présenter différentes allures qui vont dépendre du type de couple étudié et de ses propriétés.

**Cas d'espèces en solution** Pour des espèces en solution, le problème de diffusion de l'oxydant et du réducteur se pose. Comme la convection n'est pas responsable du passage du courant pour la solution, que la migration est supprimée avec l'électrolyte support, le seul mécanisme restant est la diffusion. Il faut donc comparer la vitesse du transport de matière à celle de la réaction d'oxydo-réduction.

Lorsque l'intensité est nulle et que les deux espèces du couple sont présentes, le potentiel à l'équilibre est alors égal au potentiel de Nernst. De plus la composition de la solution est homogène et la concentration à proximité des électrodes est alors égale à celle observée loin de ces dernières. En s'éloignant du potentiel d'équilibre, le potentiel n'étant plus égal au potentiel de Nernst, il y a passage de courant pour atteindre une nouvelle composition d'équilibre. Il peut alors y avoir deux possibilités :

- la cinétique de réaction correspond à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction ;
- la diffusion est l'étape cinétiquement déterminante ;

Expérimentalement, les courbes peuvent avoir l'allure donnée figure 14 à proximité du potentiel de Nernst. Il y a alors deux allures possibles :



**Figure 13** – Allure des courbes courant tension. À gauche pour un couple rapide, à droite pour un couple lent. Le phénomène limitant est indiqué sur chaque portion de la courbe

- il faut appliquer une surtension  $\eta = E - E_{Nernst}$  très faible pour avoir une intensité significativement non nulle, le couple est alors un **couple rapide** ;
- il faut appliquer une surtension  $\eta$  non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle, le couple est alors un **couple lent** ;

⚠ La nature rapide ou lente du couple dépend très fortement de la nature de l'électrode. Ainsi, il est possible de rendre rapide (ou moins lent) un couple lent sur une électrode particulière tout comme il est possible de le rendre lent (ou encore plus lent) comme c'est le cas pour la réduction de l'eau sur mercure.

Dans tous les cas, il y a apparition de pallier dont la hauteur dépend expérimentalement :

1. du nombre d'électrons échangés;
2. de la concentration de l'espèce étant consommée;
3. du coefficient de diffusion de l'espèce consommée;

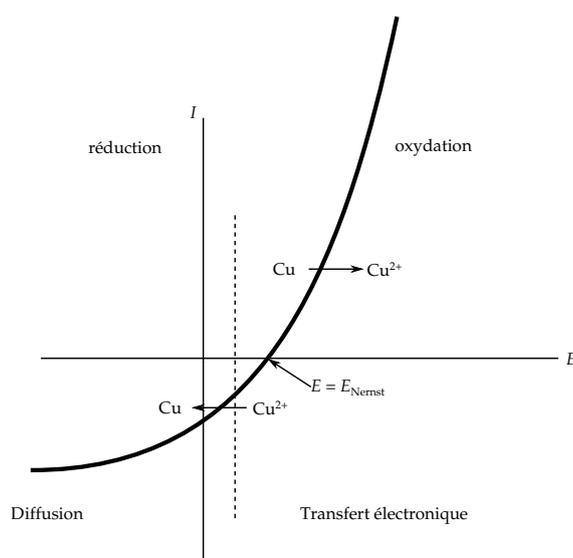
Comme ces paliers sont liés au coefficient de diffusion, ils sont appelés **paliers de diffusion**. Pour des solutés, du moment que le potentiel est suffisamment grand, il est toujours possible de se placer suffisamment hors-équilibre de manière à ce que la diffusion soit toujours le phénomène limitant, 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.

**Cas non limités par la diffusion** Il peut y avoir des systèmes où la diffusion n'est par contre jamais un facteur limitant :

- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond à l'électrode elle-même, c'est le cas du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  sur électrode de cuivre;
- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, c'est le cas de l'eau étudiée en oxydation.

Dans ce cas, le courant croît de manière exponentielle sans jamais atteindre de palier de diffusion.



**Figure 14** – Allure des courbes courant tension dans le cas où une des deux espèces n'est jamais limitée par la diffusion.

## 4 Contrôle par le transfert électronique

Il est possible d'écrire la vitesse d'oxydation à l'électrode sous une forme analogue à celle vue en cinétique :

$$v_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} [\text{Red}] (x = 0) \quad v_{\text{red}} = k_{\text{red}} [\text{ox}] (x = 0) \quad (107)$$

Dans ce cas, le courant observé est égal à  $I = nFSv_{\text{ox}}(x = 0) - nFSv_{\text{red}}(x = 0)$ .

Ici, c'est bien la concentration à proximité de l'électrode qui est à prendre en compte.

## 4.1 Loi de Butler-Volmer

Butler et Volmer ont proposé un modèle pour décrire l'évolution de la constante de vitesse avec l'application du potentiel, cette expression relie l'effet du potentiel dans le sens de l'oxydation et celui dans le sens de la réduction sur la constante de réaction :

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^{\circ} \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \quad k_{\text{red}} = k_{\text{red}}^{\circ} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F E}{RT}\right) \quad (108)$$

où  $\alpha$  est le **coefficient de transfert de charge**. Ce coefficient traduit à quelle point l'oxydation est favorisée par rapport à la réduction avec une augmentation du potentiel. Si  $\alpha = 0,5$ , il y a alors une symétrie entre oxydation et réduction.

Le courant total étant la somme des vitesses d'oxydation et de réduction, il peut s'écrire :

$$I = n F S v_{\text{ox}}(x=0) - n F S v_{\text{red}}(x=0) \quad (109)$$

$$= n F S \left( k_{\text{ox}}^{\circ} \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) [\text{Red}](x=0) + k_{\text{red}}^{\circ} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F E}{RT}\right) [\text{Ox}](x=0) \right) \quad (110)$$

Cette relation peut se ré-écrire sous une forme plus symétrique de la forme :

$$I = n F S k^{\circ} \left( \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E'^{\circ})}{RT}\right) [\text{Red}](x=0) + \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F (E - E'^{\circ})}{RT}\right) [\text{Ox}](x=0) \right) \quad (111)$$

où  $E - E'^{\circ}$  avec  $E'^{\circ}$  le potentiel apparent du couple.

Lorsque c'est le transfert électronique qui est l'étape limitante, alors la diffusion est suffisamment rapide pour que la concentration à l'électrode soit égale à celle au cœur de la solution

$$[\text{Ox}](x=0) = [\text{Ox}](x=\infty) \quad (112)$$

Il est alors possible de ré-écrire la différence de potentiel apparaissant dans la relation de Butler-Volmer :

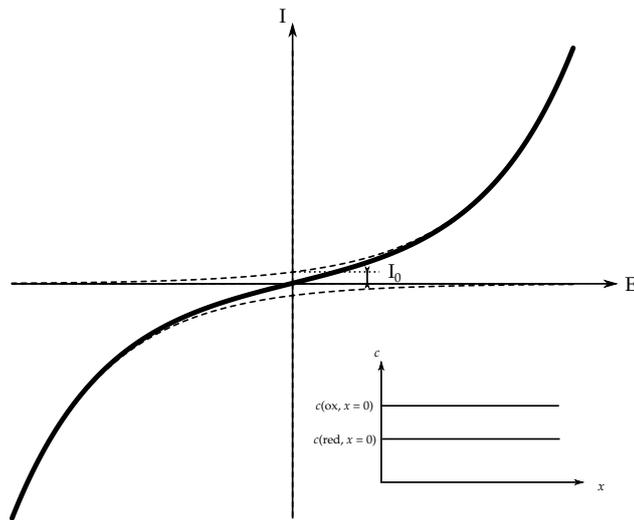
$$E - E'^{\circ} = \underbrace{E - E_{\text{Nernst}}}_{\eta} + \underbrace{E_{\text{Nernst}} - E'^{\circ}}_{\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]^{\nu_{\text{Ox}}}}{[\text{Red}]^{\nu_{\text{Red}}}}\right)} \quad (113)$$

Dans le cas d'une stœchiométrie 1 : 1 ( $\nu_{\text{Ox}} = \nu_{\text{Red}} = 1$ ), l'expression totale du courant est alors égale à :

$$I = I_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (114)$$

où  $I_0$  est le **courant d'échange**, le terme  $I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$  correspond au courant anodique et le terme  $-I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)$  au courant cathodique. La courbe totale est alors la somme de deux exponentielles (figure 15).

une grosse partie de l'information cinétique est alors contenue dans le terme  $I_0$ , le reste de l'information nécessaire étant la détermination de  $\alpha$ . Cependant, comme à l'équilibre la vitesse d'oxydation et de réduction sont égales, il n'est pas possible d'avoir directement accès à cette grandeur par simple lecture graphique.



**Figure 15** – Allure de la courbe courant potentiel lorsque le contrôle se fait par le transfert électronique. Dans ce cas de figure, les concentrations à l'électrode sont toujours proches de celle au sein de la solution.

## 4.2 Droites de Tafel

Les droites de Tafel permettent de remonter à la valeur de  $I_0$  et  $\alpha$ . En effet, le courant est largement dominé par une des deux exponentielles lorsque le potentiel est suffisamment éloigné du potentiel de Nernst.

$$I \approx I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{si} \quad \frac{\alpha n F \eta}{RT} \gg 1 \quad (115)$$

$$I \approx -I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \quad \text{si} \quad -\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \ll 1 \quad (116)$$

Le tracé de :

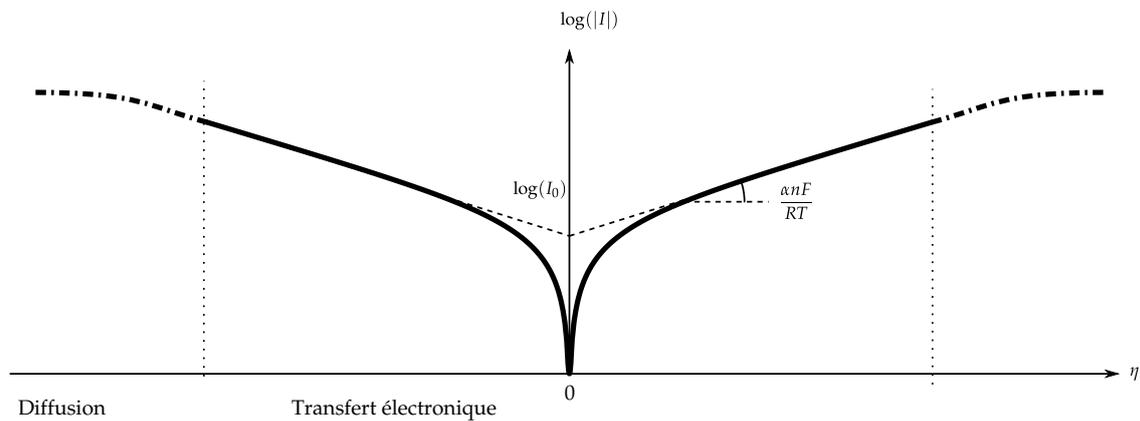
$$\log(|I|) = f(\eta) \quad (117)$$

Sur les deux branches permet alors de remonter à la valeur de  $I_0$  qui correspond à l'intersection des asymptotes en  $\eta = 0$  ainsi qu'à  $\alpha$  qui est lié à la pente des asymptotes (figure 16). Ces asymptotes étant les droites de Tafel.

⚠ Il faut utiliser les points de la courbe où le courant est contrôlé par le transfert électronique pour que l'expression obtenue ci-dessus soit valable. En particulier, il ne faut *PAS* utiliser les points sur un palier de diffusion.

## 4.3 Phénomène de surtension

Il est très courant de travailler avec des électrodes de nature spécifique pour une application donnée. Il est alors intéressant de pouvoir comparer simplement les paramètres cinétiques sur différentes électrodes. La valeur de la surtension appliquée pour obtenir une valeur de courant surfacique donnée est alors reportée. Cette grandeur est appelée **surtension de seuil**. Normalement, la valeur du courant correspondant à la surtension de seuil doit être donnée pour pouvoir reproduire les données.



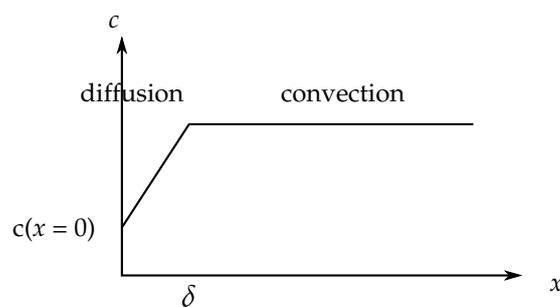
**Figure 16** – Allure des droites de Tafel pour un couple d’oxydo-réduction. Lorsque la diffusion prend le pas sur le transfert de charge, l’expression de Butler-Volmer simplifiée n’est plus valable.

Électrode	Platine platiné	Fer	Platine	Graphite	Zinc	Mercure
Surtension de seuil (V)	-0,07	-0,15	-0,16	-0,62	-0,77	-0,85

**Tableau 4** – Quelques surtension pour la réduction du proton en dihydrogène.

## 5 Contrôle par le transport de matière

Dans le cas le plus général il faut résoudre l’équation de Nernst-Planck pour décrire le transport de matière sous l’influence de la diffusion et de la migration. Cependant, il est possible de modéliser le système physique réel par un modèle beaucoup plus simple dans lequel les modes de transports sont découplés et dépendent chacun de la zone considérée. Le système est considéré comme unidimensionnel en géométrie plane pour simplifier les calculs.



**Figure 17** – Modèle de Nernst en régime permanent.

### 5.1 Modèle de convection diffusion de Nernst

Dans ce modèle, il y a uniquement diffusion sur une couche de diffusion notée  $\delta$ , la convection assurant l’homogénéité au-delà. La migration étant contrôlée par l’électrolyte support.

Dans ce cas, la résolution de l’équation de Fick en régime permanent amène à un profil de concentration linéaire dans la zone contrôlée par la diffusion.

$$c(x, x < \delta) = c(x = 0) + \frac{c(x = \infty) - c(x = 0)}{\delta} x \quad (118)$$

La réaction étant contrôlée par la diffusion, la densité de courant surfacique est alors égale au flux d'ions arrivant à l'électrode par diffusion. Ainsi, en réduction, c'est la diffusion de l'oxydant à l'électrode qui limite la réaction et :

$$j = -nFD \overrightarrow{\text{grad}}(c_{\text{ox}}) = -nFD_{\text{ox}} \frac{c(\text{ox}, x = \infty) - c(\text{ox}, x = 0)}{\delta_{\text{ox}}} = nFD_{\text{red}} \frac{c(\text{red}, x = \infty) - c(\text{red}, x = 0)}{\delta_{\text{red}}} \quad (119)$$

Cette vitesse est maximale lorsque la concentration du réactif est nulle à l'électrode soit :

$$j_{\text{max},c} = -nF \frac{D_{\text{ox}}}{\delta_{\text{ox}}} c(\text{ox}, x = \infty) \quad j_{\text{max},a} = nF \frac{D_{\text{red}}}{\delta_{\text{red}}} c(\text{red}, x = \infty) \quad (120)$$

La grandeur  $m_{\text{ox}} = \frac{D_{\text{ox}}}{\delta_{\text{ox}}}$  est appelée **constante de vitesse de transport**, elle ne dépend à priori pas de la concentration au sein de la solution.

La concentration aux anodes peuvent alors être exprimées en fonction des valeurs limites :

$$\frac{j_{\text{max}} - j}{j_{\text{max}}} = \frac{c(i, x = 0)}{c(i, x = \infty)} \quad (121)$$

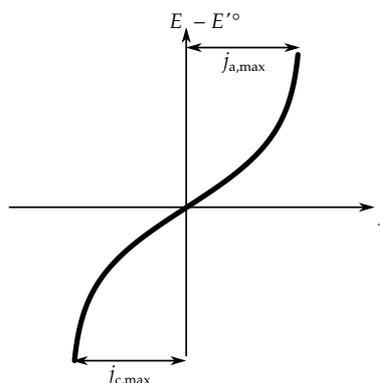
cela permet d'avoir accès aux concentrations à l'électrode en oxydant et en réducteur.

Il est alors possible d'utiliser la relation de Nernst bien que le système ne soit pas à l'équilibre thermodynamique car à l'électrode, le système est dans un état de quasi-équilibre (les concentrations étant contrôlées uniquement par le transport de matière et le système étant en régime pseudo-stationnaire).

Il est alors possible de remonter à l'expression du potentiel en fonction du courant (figure 18).

$$E = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c(\text{ox}, x = 0)}{c(\text{red}, x = 0)} \right) = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_{\text{ox}, x = \infty} \frac{j_{\text{max},c} - j}{j_{\text{max},a}}}{c_{\text{red}, x = \infty} \frac{j_{\text{max},a} - j}{j_{\text{max},c}}} \right) \quad (122)$$

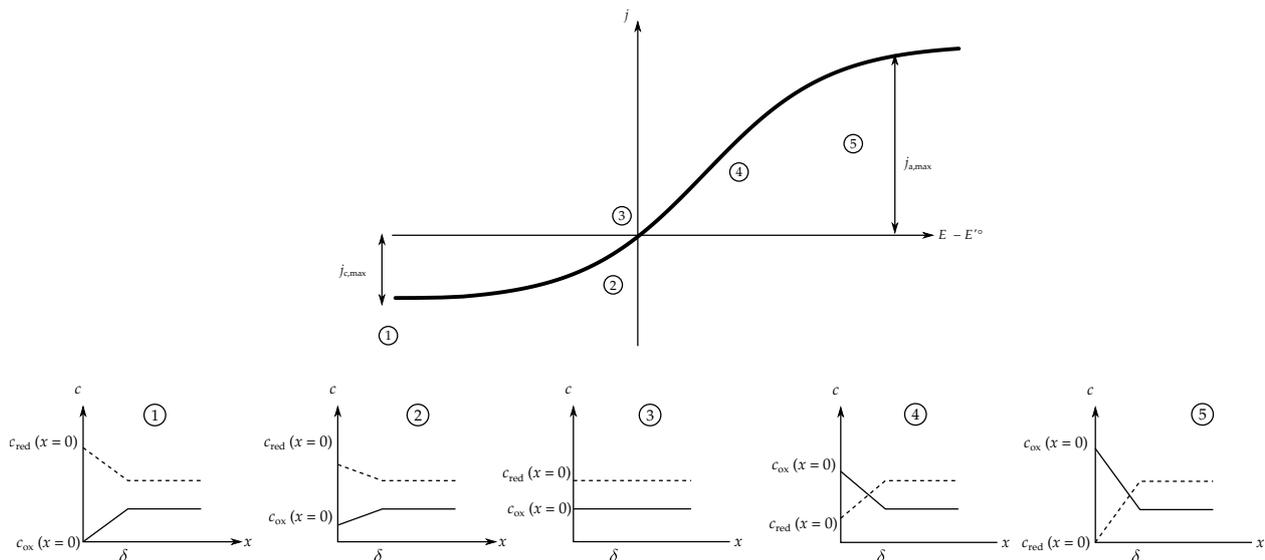
Il est alors possible d'inverser la relation donnant l'expression de  $j$  en fonction du potentiel.



**Figure 18** – Évolution du potentiel avec  $j$  donné par l'équation (122). Pour le tracé,

$$j_{a,max} = j_{c,max} \text{ et } c_{\text{ox}, x = \infty} = c_{\text{red}, x = \infty}.$$

Une fois la relation inversée, les profils de concentrations observés correspondent à ceux donnée figure 19.



**Figure 19** – Profil de concentration pour des espèces avec le même coefficient de diffusion en différents points de la courbe courant-tension. La concentration en réducteur étant plus grande que celle en oxydant.

**Retour sur le montage à trois électrodes et les électrodes de référence** Pour qu'une électrode de référence soit une bonne ... électrode de référence, il faut que son potentiel soit stable quelle que soit les conditions de l'expérience, une électrode de référence idéale doit donc avoir un potentiel qui ne dépend pas de l'intensité qui la traverse. Pour cela, il faut que le contrôle soit fait par le transfert de charge (pour éviter la présence de palier de diffusion) et que le courant d'échange soit le plus élevé possible. Cependant, en pratique, il y a toujours une légère dépendance du potentiel en fonction du courant, d'où l'utilisation du montage à trois électrodes.

**Et que vaut  $\delta$ ?** L'expression du courant limite dépend de  $\delta_i$ . En pratique, cette dernière dépend de la géométrie de l'électrode et des conditions opératoires. L'utilisation d'une électrode tournante permet alors d'avoir une expression analytique :

$$\frac{1}{\delta} = 0,62D^{-1/3}\Omega^{1/2}\nu^{-1/6} \quad (123)$$

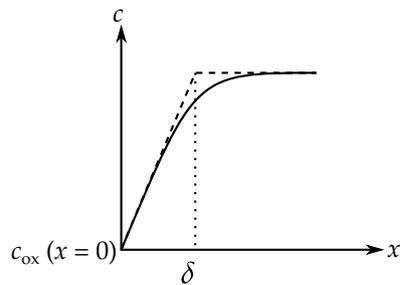
où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce,  $\Omega$  est la vitesse de rotation de l'électrode (en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\nu$  est la viscosité cinématique du solvant ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

**Profil réel de concentration** De plus pour l'électrode tournante, il est possible d'avoir explicitement l'expression de la concentration en fonction de la distance à l'électrode (figure 20) Bien que le profil réel ne corresponde pas au modèle de convection-diffusion de Nernst, tout se passe comme si le modèle de Nernst était vérifié en prenant comme valeur de  $\delta$  l'intersection entre la pente à l'origine et l'asymptote loin de l'électrode.

**Et lorsque le contrôle n'est ni franchement par le transfert de charge, ni par la diffusion?** Dans ce cas, l'expression du courant peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_t} + \frac{1}{j_d} \quad (124)$$

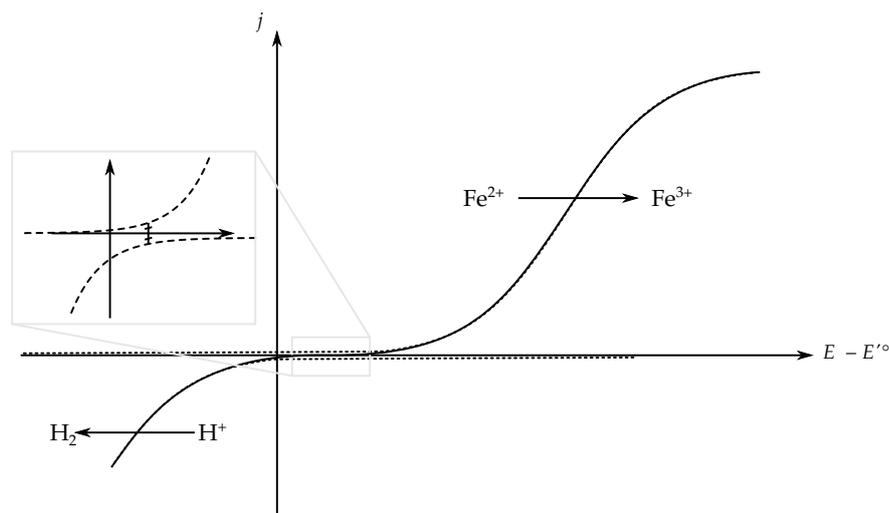
où  $j_d$  est l'expression obtenue pour lors du contrôle par la diffusion et  $j_t$  celle obtenue par transfert de charge.



**Figure 20** – Allure réelle du profil de concentration en oxydant sur le palier de diffusion en réduction.

## 6 Potentiel mixte

Si une seule des deux espèces d'un couple est présente dans le milieu (par exemple avant d'introduire une goutte de réactif titrant lors d'un dosage potentiométrique), la formule de Nernst ne permet pas de donner la valeur du potentiel à l'équilibre. Le potentiel est alors contrôlé par la superposition des courbes intensité potentiel de toutes les espèces électro-actives, solvant compris. Ainsi, pour une solution de fer(II) uniquement, la courbe totale a la forme donnée figure 21, l'oxydation du fer est alors contrebalancée par la réduction des protons.



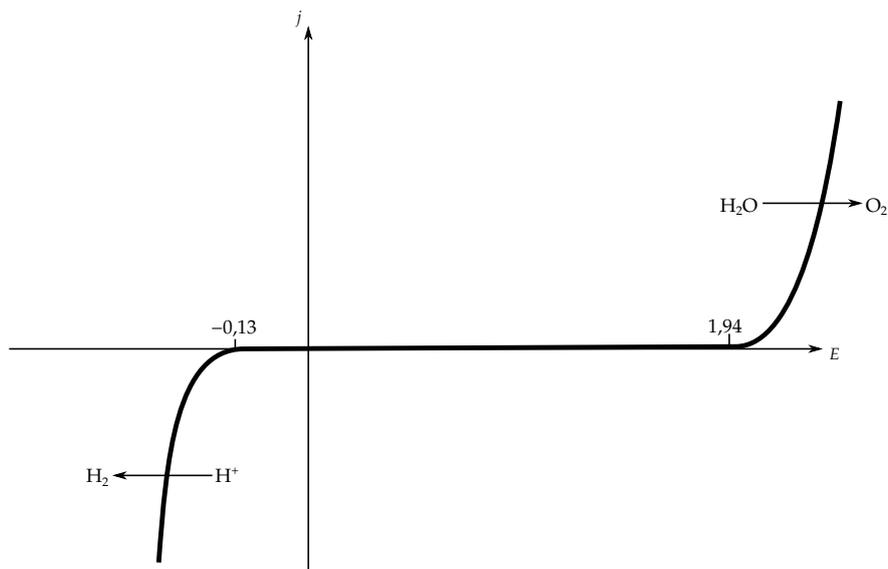
**Figure 21** – Cas de figure pour l'obtention d'un potentiel mixte. Le potentiel est contrôlé par l'égalité des courants anodiques et cathodiques mais pas par des critères thermodynamiques.

Comme la zone de potentiel où il peut y avoir égalité des courants anodiques et faradique est étendue, le potentiel mixte est souvent mal défini et de fortes oscillation. Il est donc souhaitable de commencer à mesurer le potentiel après avoir versé une goutte du réactif titrant afin de stabiliser le potentiel en présence de l'oxydant et du réducteur du même couple.

## 7 Courbe intensité potentiel pour l'eau

Pour l'eau, il y a deux demi-couple :  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , la courbe totale sera donc l'addition des deux courbes courant-tension pour chaque demi-couple. Pour une électrode de platine platiné, la surtension associée à la réduction du proton est de l'ordre de 70 mV et celle associée à l'oxydation de l'eau de l'ordre de 770 mV. Pour une solution de pH égal à 1, le potentiel pour

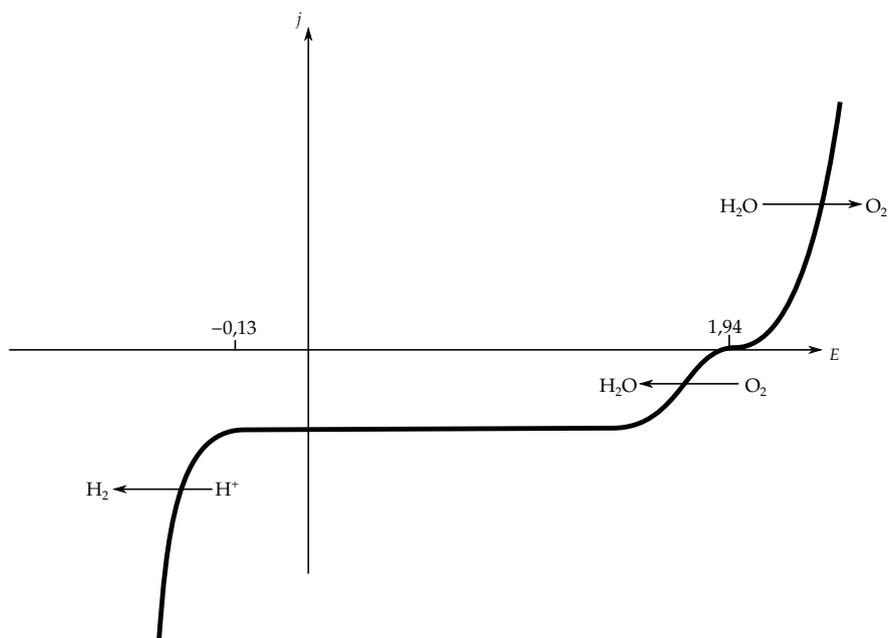
lequel il y a réduction est donc  $E_{\text{red}} = -0,06 - 0,07 = -0,13$  V et l'oxydation a lieu pour un potentiel égal à  $E_{\text{ox}} = 1,23 - 0,06 + 0,77 = 1,94$  V. L'allure attendue est donc celle donnée 22.



**Figure 22** – Allure de la courbe intensité potentiel pour l'eau.

Comme il n'y a pas de limitation par la diffusion, en dessous de  $E_{\text{red}}$  et au dessus de  $E_{\text{ox}}$ , il n'est plus possible d'observer la cinétique des couples autres que l'eau.

En fait, l'allure est plus complexe que cela, en effet, sans précaution particulière, il y a du dioxygène dissous, et donc ... il est possible d'observer la vague de réduction du dioxygène dissous dans l'eau (figure 23).



**Figure 23** – Allure de la courbe intensité potentiel pour l'eau en présence de dioxygène dissous.

⚠ Pour éviter d'observer la réduction du dioxygène, il est possible de faire buller du diazote pendant une dizaine de minutes, la concentration en dioxygène est alors très faible et la vague de réduction n'est plus observée. Il faut également conserver le balayage lors de la mesure afin d'empêcher la re-dissolution du dioxygène.

△ En milieu faiblement acide, il est également possible d'observer un palier de diffusion des protons.

## 8 Titrages sous toutes leurs formes

### 9 Dosage du fer par le cérium

L'équation de titrage est la suivante :



- Le dosage est effectué en milieu acide sulfurique  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- La concentration en ion fer initiale vaut  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- Les coefficients de diffusion sont supposés égaux;
- Les deux couples sont supposés être rapides;
- Les potentiels apparents valent :  $E'^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V/ESH}$ ,  $E'^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V/ESH}$ ;
- La dilution est négligée;
- Le titrage se fait en régime stationnaire (agitation).

Les grandeurs sont exprimées en fonction de :

$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{éq}}} \quad (126)$$

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

Il est alors possible d'en déduire l'allure des courbes courant tension (figure 24) ainsi que l'allure des courbes obtenues pour différentes méthodes de titrage.

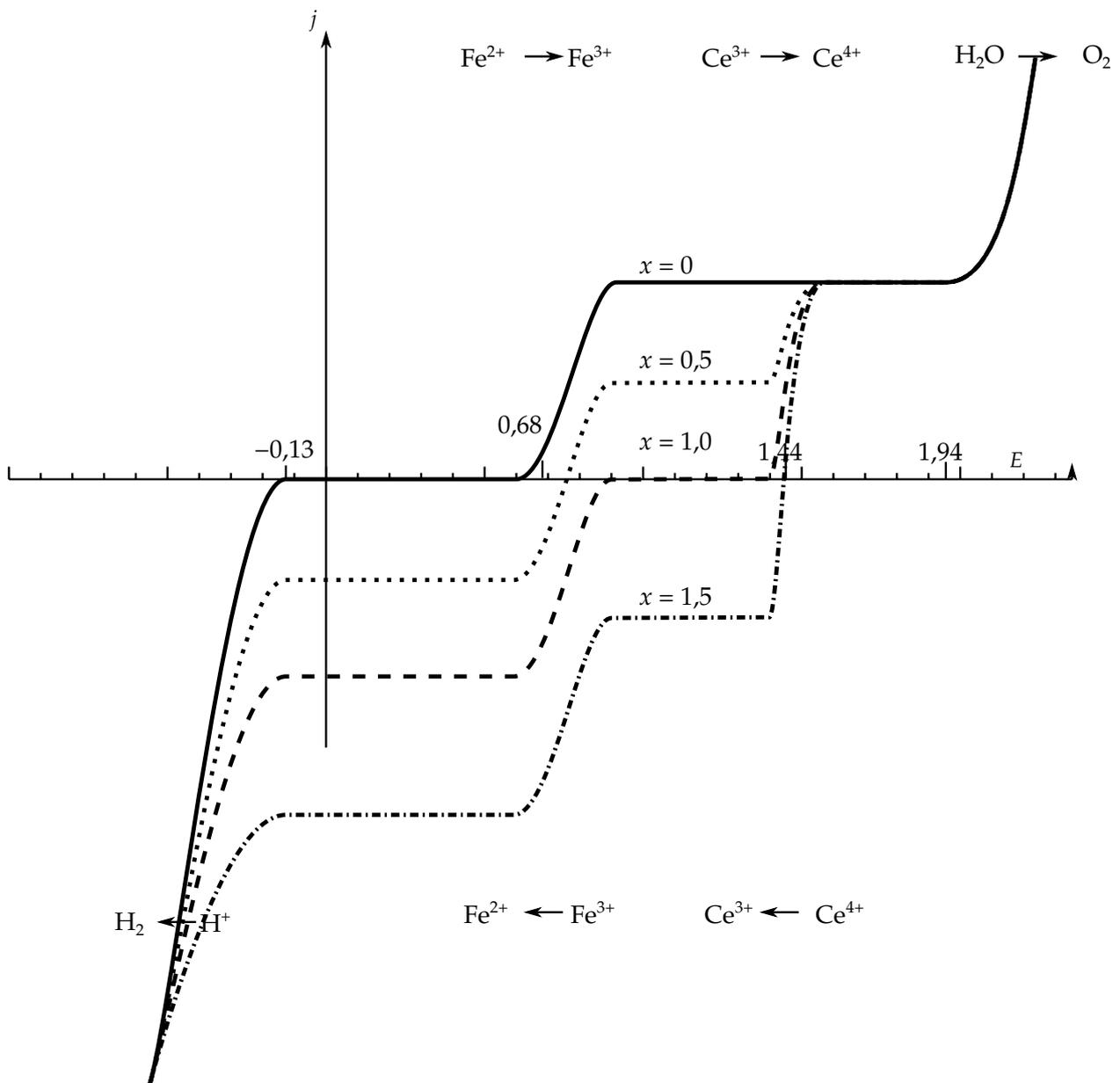
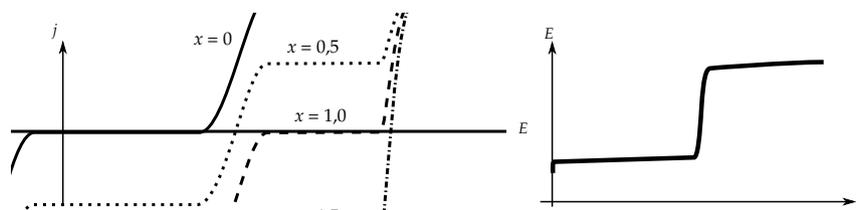


Figure 24 – Allure des courbes courant tension pour le dosage du fer par le cérium.

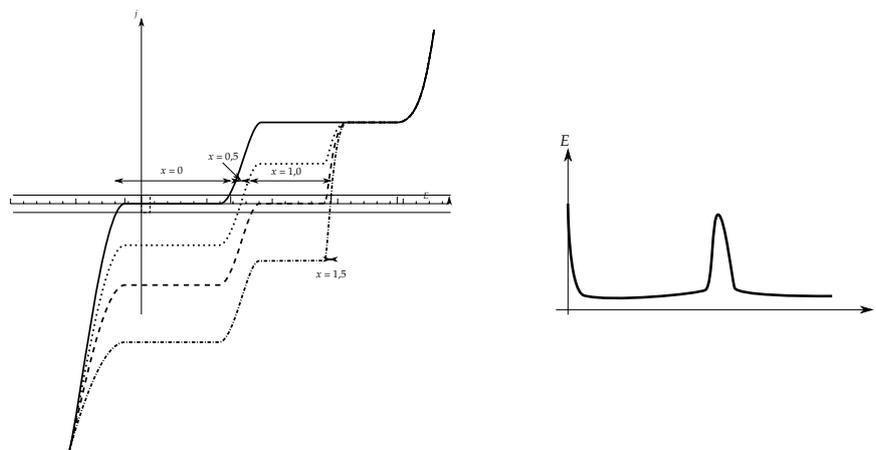
**Titration potentiométrique à une électrode indicatrice, potentiométrie classique** Pour un titrage potentiométrique classique à une électrode indicatrice, la différence de potentiel étant donnée par rapport à une référence, l'évolution du potentiel peut être lue avec l'intersection de la droite  $j = 0$ . Avant d'avoir versé une goutte de cérium, le potentiel est un potentiel mixte entre le fer (II) en oxydation et les protons en réduction. Sinon, avant l'équivalence, le potentiel est proche du potentiel de Nernst du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et après l'équivalence, il est proche de celui du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . À l'équivalence, il y a de nouveau un potentiel mixte entre le fer(III) et le cérium(III). La courbe finale est donnée figure 25.



**Figure 25** – Titration potentiométrique à une électrode indicatrice.

⚠ Pour stabiliser le potentiel à  $x = 0$  et  $x = 1$ , il est possible d'imposer un micro-courant afin de ne pas se trouver dans la zone mal définie de potentiel due à un potentiel mixte.

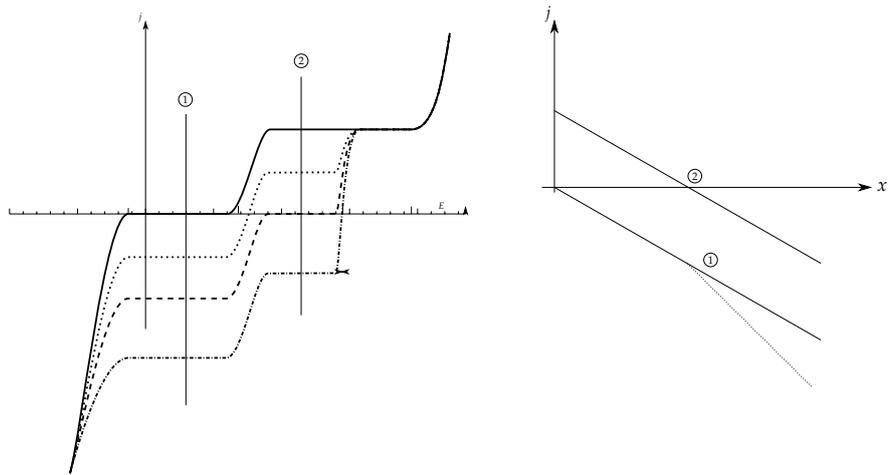
**Titration potentiométrique à deux électrode indicatrice et intensité imposée** Dans ce cas, la valeur du courant anodique et cathodique est fixée, il faut alors regarder la différence de potentiel associée à ces valeurs. Cela donne la figure 26.



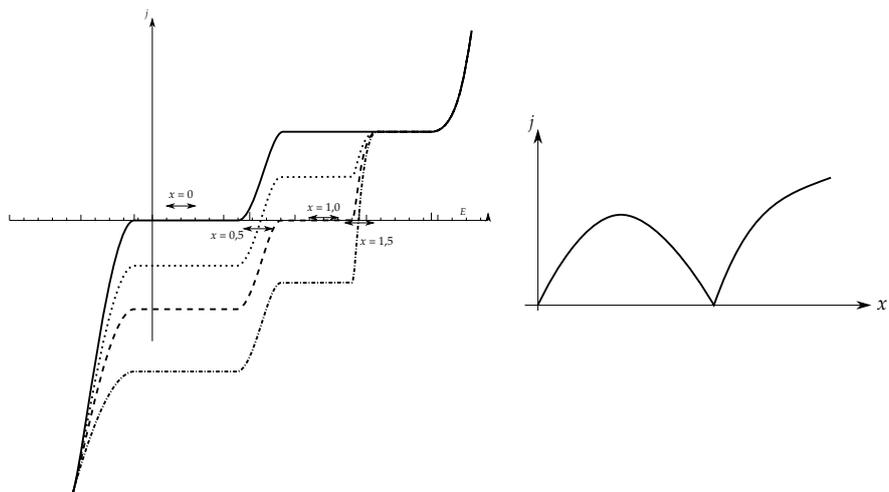
**Figure 26** – Titration potentiométrique à deux électrode indicatrice et intensité imposée

**Titration ampérométrique à une électrode indicatrice** C'est ce principe qui est utilisé pour l'électrode de Clarke, en se plaçant à un potentiel fixé, la hauteur du palier de diffusion permet de remonter aux concentrations en solution.

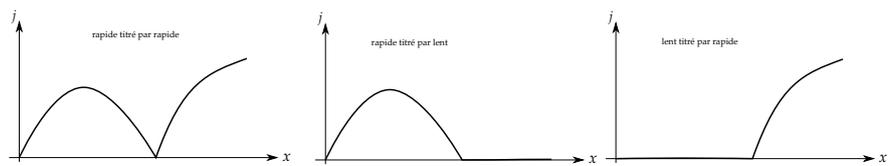
**Titration ampérométrique à deux électrodes indicatrices et à différence de potentiel imposée** Dans ce cas, c'est la différence de potentiel qui est imposée et il faut regarder les points de fonctionnement possibles. L'allure de ce type de titrage dépend de la nature rapide ou lente des réactifs engagés.



**Figure 27** – Titration ampérométrique à une électrode indicatrice, la courbe en pointillée est celle obtenue si les coefficients de diffusion sont différents.



**Figure 28** – Titration ampérométrique à deux électrodes indicatrices, la différence de potentiel est en pratique très faible et les points de fonctionnement ne sont pas sur le palier de diffusion.



**Figure 29** – Titration ampérométrique à deux électrodes indicatrices en fonction de la nature des couples engagés.

# Cinquième partie

## Applications

### 1 Piles, accumulateurs, électrolyseurs

#### 1.1 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** est un système qui *permet de stocker de l'énergie électrique*. Ici, seuls les dispositifs utilisant un stockage sous forme d'énergie chimique nous intéressent. (Il y en a bien d'autre, stockage dans des barrages hydrauliques, condensateurs, ...) Les **batteries** étant généralement une suite d'accumulateurs (d'où le nom de *batterie*) en série/parallèle pour fournir une tension/ampérage/puissance.

✎ La pile Daniell sera utilisée comme exemple pour illustrer les différents concepts. Cette pile correspond à la chaîne électrochimique suivante :

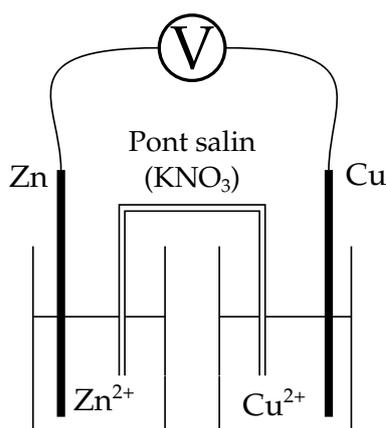


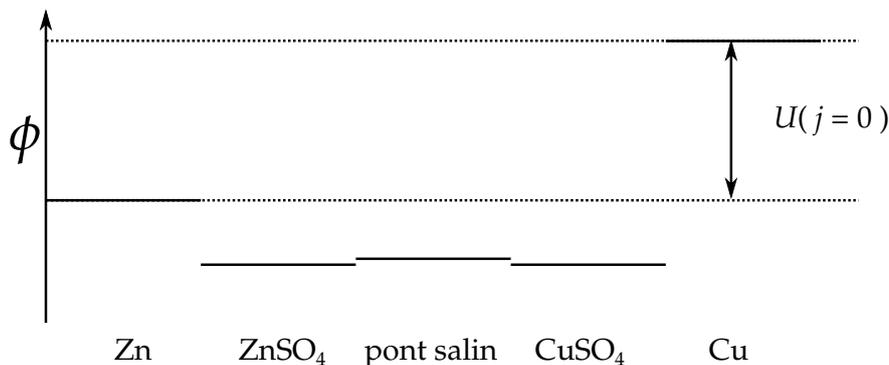
Figure 30 – Mesure de potentiel pour la pile Daniell. Les contre-ions sont des ions sulfate.

Les activités des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont prises égales à l'unité (concentration de l'ordre d'une mole par litre). Les potentiels standards des couples impliqués valent :  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . Les surfaces des deux électrodes sont également supposées égales.

#### 1.2 Tension à vide/force électromotrice

La tension à vide correspond à la tension entre les deux compartiments lorsque l'intensité parcourant le circuit est nulle  $j = 0$ . Bien qu'aucun courant ne circule, les deux demi-piles sont **toujours séparées par un système** (membrane, pont salin). L'utilité de cette séparation sera détaillée par la suite. Dans ce cas, chaque système est à l'équilibre et il est possible d'utiliser la relation de Nernst (l'oxydant et le réducteur du couple étant présents, il n'y a pas de potentiel mixte).

Le potentiel peut être représenté dans selon le schéma donné figure 31.



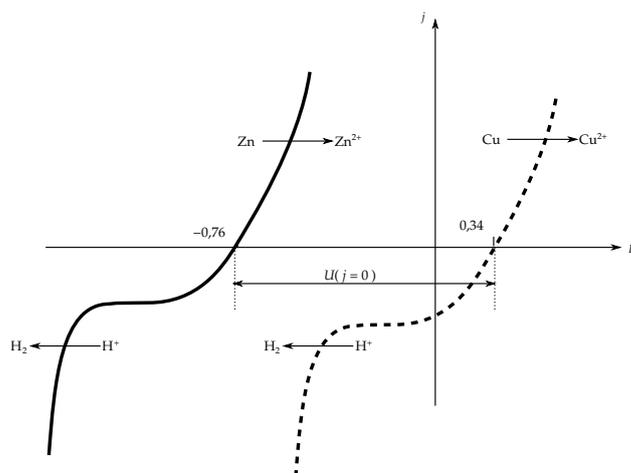
**Figure 31** – Tension à vide pour une pile Daniell.

La tension à vide correspond alors simplement à :

$$U(j=0) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log(a_{\text{Cu}^{2+}}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log(a_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (128)$$

$$= \Delta E_{\text{Nernst}} \quad (129)$$

Cette valeur peut également se lire directement sur les courbes intensité potentiel (figure 32). Il est ainsi possible de voir que pour une pile, il n'y a pas besoin d'une électrode de référence, la seule grandeur accessible est la différence de potentiel.



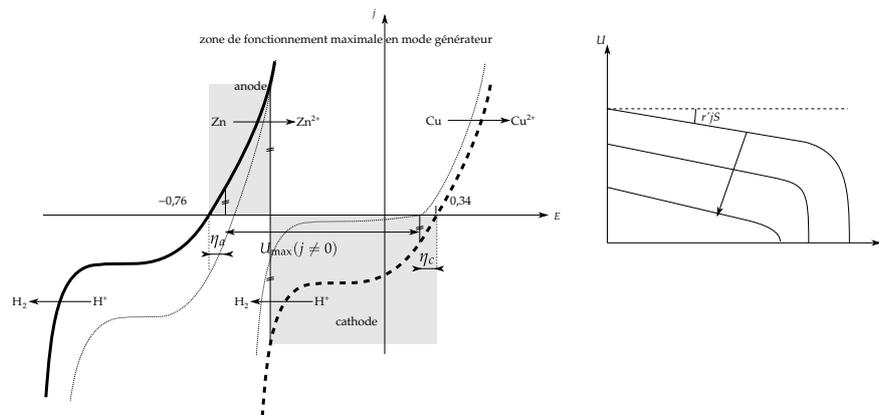
**Figure 32** – Lecture de la tension à vide avec les courbes intensité potentiel.

⚠ Bien qu'il soit possible de considérer la pile comme un unique système électrochimique, il est en général plus commode de tracer ce qui se passe à chaque compartiment séparément pour garder un maximum d'information.

### 1.3 Évolution en mode générateur

En mode générateur, le système électrochimique évolue de manière spontanée. Il faut donc trouver un point de fonctionnement commun au récepteur et au générateur (la pile). L'évolution étant spontanée, elle se fait dans le sens d'une égalisation des potentiels. La demi-pile au potentiel le plus élevé (borne +) évolue dans le sens de la réduction (pour abaisser son potentiel), elle fonctionne donc en tant que cathode. À l'inverse, la demi-pile au potentiel le moins élevé va évoluer dans le sens de l'oxydation (pour élever son potentiel), elle fonctionne donc en tant qu'anode. (voir 3.1)

L'équation bilan globale est la suivante :



**Figure 33** – Lecture du potentiel à courant non nul. La zone grisée est un majorant de la zone où la chaîne se comporte en tant que générateur, en effet, la pile ne peut pas avoir une différence de potentiel négative. En effet, pour les valeurs de  $j$  très élevées, il faut fournir de l'énergie électrique pour encore accroître le courant délivré par le système, ce qui n'est ... pas forcément très intéressant pour un générateur. Les courbes plus fines indiquent le décalage des courbes avec l'usure de la pile. Le schéma de droite indique l'évolution de la caractéristique avec l'usure de la pile.

La zone de fonctionnement est alors majorée par la tension à vide. De plus, le passage du courant implique l'existence d'une chute ohmique. Les courbes intensités potentiel donnent donc des informations *partielles* sur le point de fonctionnement mais **ne permettent pas de lire directement la tension observée aux bornes du générateur**. Ainsi, le potentiel sans tenir compte de la chute ohmique correspond au potentiel pour lequel il y a égalité du courant d'oxydation à l'anode et du courant de réduction à la cathode ( $U_{\max}(j \neq 0)$  sur la figure 34).

La tension réellement mesurée est égale à :

$$U = \underbrace{U(j=0) + \eta_a - \eta_c}_{U_{\max}(j \neq 0)} - rI \quad (131)$$

le terme  $rI$  correspondant à la chute ohmique. Pour la minimiser, il est courant d'introduire des additifs (électrolyte, graphite) afin de diminuer la résistivité de chaque demi-cellule. En pratique, la caractéristique d'une pile prend alors la forme :

$$U = U(j=0) - r'I \quad (132)$$

et  $r'$  est appelée résistance interne. Cette résistance est constante sur une large portion de la courbe (figure 34) car les deux couples étant rapide, il est possible d'avoir une expression linéarisée du courant et donc une expression de  $\eta_i$  qui dépend linéairement de  $i$  (ou  $j$ ).

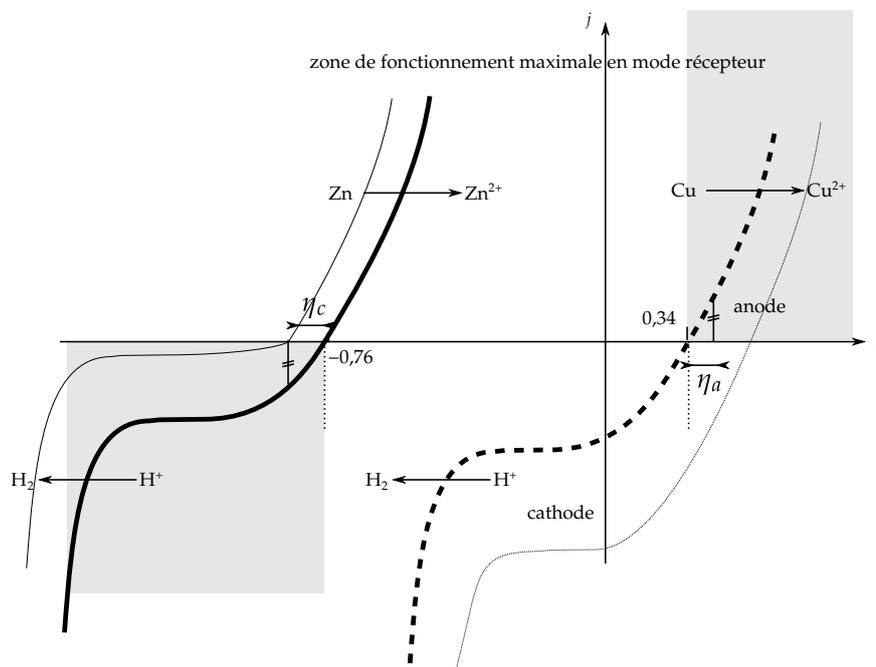
**De l'intérêt d'avoir deux demi-piles séparées** ⚠ Il est important d'être conscient de l'importance du pont salin dans la chaîne électrochimique. En effet, sans ce dernier, tous les échanges énergétiques se feraient en solution directement. Le travail ne serait alors pas récupéré et la pile serait court-circuitée. Il faut donc assurer une séparation des deux demi-couples pour que l'échange d'électrons se fasse via le circuit électrique.

**Mais pourquoi les piles s'usent-elles?** Idem, il faut être conscient de l'aspect dynamique d'une pile en fonctionnement. Lorsque la pile débite, la concentration en oxydant à l'anode augmente (et donc son potentiel) tandis que le potentiel à la cathode diminue. La tension à vide diminue donc avec l'usure de la pile.

## 1.4 Évolution en mode récepteur

En mode récepteur, le système reçoit de l'énergie sous forme de courant électrique, cette énergie est convertie sous forme d'énergie chimique. Le fonctionnement est imposé cette fois par le courant ou la tension imposée.

L'équation bilan globale est la suivante :



**Figure 34** – Fonctionnement en mode récepteur. La zone grisée correspond aux zones pour lesquelles il y a électrolyse. Les courbes plus fines indiquent le décalage des courbes lorsque l'électrolyse avance.

Si le potentiel est imposé, la tension à vide augmente jusqu'à ce que l'un des réactifs soit totalement consommé ou que la tension à vide soit supérieure à celle imposée. Si l'intensité est imposée, alors le potentiel reste globalement stable tant que les réactifs sont en quantité raisonnable, après, la tension augmente brusquement pour aller jusqu'à l'oxydation ou la réduction du solvant ou toute autre espèce électro-active. C'est là qu'il peut y avoir un risque d'explosion par génération de gaz (oxydation ou réduction de l'eau) ou par échauffement par effet joule. De plus, en outre, les courbes intensité-potential ne donnent aucune information sur l'effet joule qu'il faut ajouter.

$$U = U(j = 0) + \eta_a + \eta_c + rI \quad (134)$$

Si un des couples est lent, il faut alors bien évidemment ajouter la surtension de seuil. Il est alors important d'optimiser ce paramètre pour éviter d'avoir à fournir encore plus d'énergie

que nécessaire. En effet, l'énergie nécessaire étant égale à :

$$E = \int_t U \times I dt \quad (135)$$

## 1.5 Rendement faradique

Les processus non faradiques ont été introduits comme les processus ne conduisant pas à une réaction chimique. En pratique, il est important d'optimiser le processus pour augmenter le plus possible le taux de processus faradiques ayant lieu à l'électrode. De plus, la sélectivité de la réaction n'est pas toujours garantie (il peut y avoir simultanément des réactions parasites – comme l'oxydation du solvant à l'anode, sa réduction à la cathode, ou des réactions impliquant des espèces électro-actives mineures. Il est alors possible d'introduire le rendement faradique qui est défini comme :

$$\rho = \frac{Q_{\text{réaction}}}{Q_{\text{tot}}} \quad (136)$$

où  $Q_{\text{réaction}}$  est la charge ayant servi à faire la réaction d'intérêt et  $Q_{\text{tot}} = \int_t I(t) dt$ . En général,  $Q_{\text{réaction}}$  est déterminé par différence de masse ou par un volume de gaz produit. Dans le cas de l'électrolyse du cuivre, la différence de masse est liée à la charge ayant servi à faire des réactions par la relation suivante :

$$Q_{\text{réaction}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{Cu}}} \times 2 \times F \quad (137)$$

où le deux vient du nombre d'électrons nécessaires pour effectuer la réduction des ions cuivre(II). Industriellement, le rendement faradique est au moins de l'ordre de 95%. Il est également possible de remonter au rendement faradique anodique et cathodique avec le dispositif de pile à hydrogène en mesurant le volume de dihydrogène et dioxygène produit en fonction du temps.

## 2 Exemples d'importance industrielle et historique

### 2.1 Les piles et accumulateurs

#### 2.1.1 La pile Volta

Il s'agit d'une pile constituée d'empilement de disques de zinc et cuivre, séparés par des cartons imbibés d'eau salé.



L'équation bilan est :



Comme la pile produit du dihydrogène, celui-ci vient progressivement altérer le fonctionnement de la pile en s'intercalant entre les disques. Pour décrire le fait d'avoir altération du fonctionnement suite au fonctionnement à cause de la production d'une espèce, la pile est dite **polarisable**.

La différence de potentiel étant très faible, le phénomène de polarisation et son encombrement font que son intérêt est purement historique.

### 2.1.2 La pile Daniell

L'intérêt historique est de ne pas avoir de produits sous forme gazeuse, la pile est donc non polarisable.



L'équation bilan en mode générateur est :



La différence de potentiel étant encore faible, son intérêt reste historique.

### 2.1.3 La pile Leclanché

La pile Leclanché re-réduit in-situ le dihydrogène gazeux produit, cette pile est donc dite à **dépolarisation**. La chaîne électrochimique pour une pile **saline** est :



Ici, tous les réactifs sont solides et le coût des matières premières très faible rend cette pile extrêmement attractive sur le plan industriel.

Le bilan global est relativement complexe, mais il faut ici retenir la réduction du dihydrogène par le dioxyde de manganèse.



Si au lieu d'utiliser un ammonium l'électrolyte est de l'hydroxyde de potassium, la pile est dite **alcaline**. Cela permet d'allonger la durée de vie de la pile mais la nature corrosive de KOH rend la mise en forme de la pile plus difficile.

### 2.1.4 Accumulateur au plomb

Malgré une technologie relativement ancienne, les caractéristiques techniques rendent l'accumulateur au plomb toujours aussi attractif. En effet, cet accumulateur permet de délivrer très rapidement un très fort ampérage. L'inconvénient majeur des batteries au plomb est leur poids relativement élevé, la toxicité du plomb et le potentiel corrosif des solutions d'acide sulfurique. Les batteries de 12 V dans les voitures correspondent à la mise en série de 6 éléments de tension  $\approx 2 \text{ V}$  pour atteindre 12 V.



L'équation de fonctionnement est :



### 2.1.5 Accumulateur lithium/ion

Ces accumulateurs sont basés sur la migration d'ions lithium dans des feuillets de graphite. L'intérêt réside dans la tension élevée liée au potentiel d'oxydation du lithium très faible :  $E^\circ (\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,04 \text{ V}$  et à sa faible masse molaire. Cependant, comme le lithium réagit très fortement avec l'eau, la sécurité de ces accumulateurs est un facteur essentiel qui pose encore de nombreux problèmes (cf les problèmes d'explosions de batterie avec les smartphones).

Maintenant, les batteries lithium/polymère, lithium/ion sont très utilisées pour les appareils portatifs, les accumulateurs Ni/Cd, NiMH sont utilisés dans les piles rechargeables. Chaque technologie présentant des avantages et inconvénient en terme de toxicité, coût, puissance massique, puissance maximale.

## 2.2 Électrolyses

### 2.2.1 Électrolyse de l'eau ou water-splitting

L'électrolyse de l'eau est un enjeu industriel pour la production de dihydrogène de l'eau. Le problème majeur étant la nature lente des deux couples qui impose une tension minimale à appliquer élevée ce qui rend le procédé coûteux.

À l'anode, il y a oxydation de l'eau :



et à la cathode :



Si globalement, il n'y a pas d'évolution du pH, la mise en œuvre expérimentale permet de voir l'acidification du milieu à proximité de l'anode et la basification proche de la cathode. Actuellement, les optimisations visent à rendre les couples les plus rapides possibles et donc catalyser aussi bien la réduction que l'oxydation de l'eau.

### 2.2.2 Le procédé chlore soude<sup>c</sup>

L'électrolyse d'une solution salée permet d'obtenir du dichlore. [1]

Les deux réactions sont donc :



Le problème majeur vient du potentiel élevé du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ,  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ . Ce potentiel étant supérieur à celui d'oxydation de l'eau, il faut rendre le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  le plus lent possible à l'anode tout en rendant le plus rapide possible le couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . La réduction ayant lieu permet d'aboutir in-fine à de la soude.

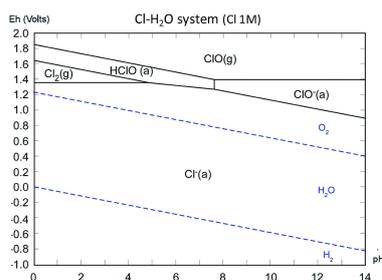


Figure 35 – Diagramme  $E - \text{pH}$  du chlore.

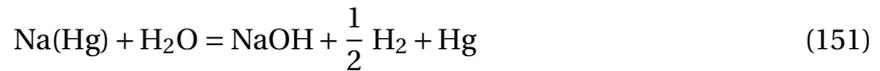
De plus, en milieu basique, le dichlore se dismute pour former des ions  $\text{ClO}^-$ . Il faut donc absolument éviter la diffusion des ions hydroxydes de la cathode vers l'anode.

**Procédé au mercure** Dans ce procédé, la cathode est une électrode de mercure, la surtension de la réduction de l'eau étant très élevée, il y a en fait réduction du sodium pour former un amalgame sur le mercure.



c. Pour plus d'informations, voir le technique de l'ingénieur « Chlore »

Cette amalgame est ensuite décomposé pour former de la soude :



La toxicité du mercure a entraîné la diminution progressive de ce procédé au plan industriel malgré des quantités de mercure relâchées dans l'environnement de plus en plus faibles. La production de soude n'ayant pas lieu directement dans l'électrolyseur, le milieu n'est donc pas basique à proximité de l'anode.

**Procédé à diaphragme** Dans le procédé à diaphragme, une membrane semi-perméable empêche la diffusion des ions hydroxydes vers l'anode. En pratique, l'anode est en titane, la cathode en acier doux et le diaphragme a une composition plus complexe (de l'amiante initialement, mais cela a été remplacé par d'autres composés moins problématiques en terme de maintenance).

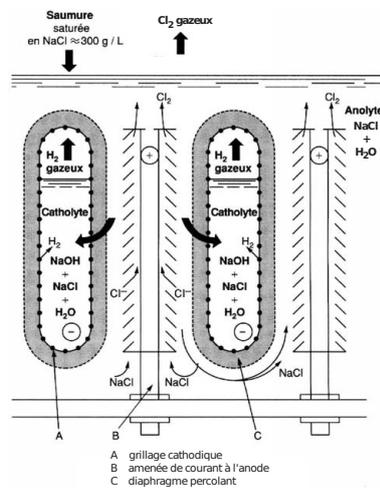


Figure 36 – Schéma d'une cellule à diaphragme (issu du technique de l'ingénieur).

**Procédé à membrane** Dans ce procédé, la séparation est assurée par une membrane échangeuse de cation (composée fluorée avec des groupements échangeurs de cations). Les anodes sont en titane recouvertes d'oxyde de titane et de ruthénium. La cathode est généralement du nickel. Cette méthode est actuellement celle qui est privilégiée et supplante les deux précédentes.

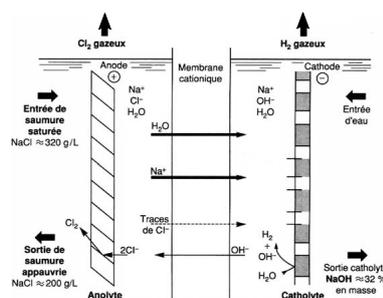


Figure 37 – Schéma d'une cellule à membrane (issu du technique de l'ingénieur)

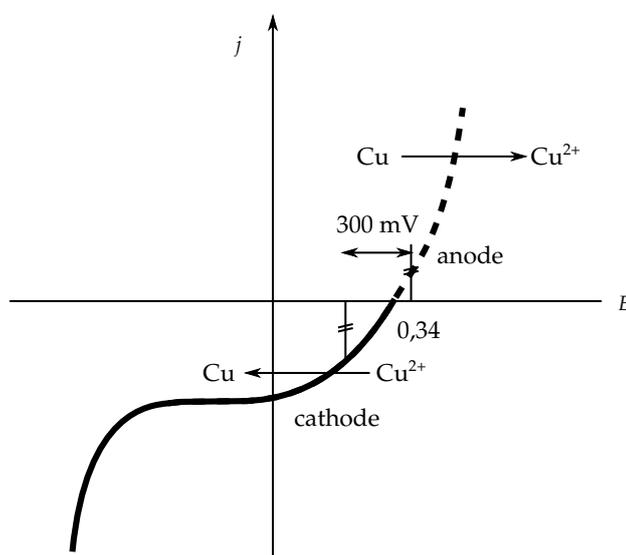
### 2.2.3 Production d'éléments métalliques en milieu aqueux (Cu, Ni, Zn)

Pour de nombreux métaux, la pureté requise pour les utilisations est extrêmement importante, c'est le plus souvent une étape électrochimique qui assure une pureté suffisante.

**Production de cuivre Procédé à anode soluble** : dans ce cas, l'anode et la cathode sont constituées de cuivre. Une des anodes est constituée de métal impur, l'autre de métal pur. L'électrolyte est une solution acide concentrée de sulfate de cuivre.



In-fine, il y a formation de cuivre pur à la cathode et dissolution de l'anode.



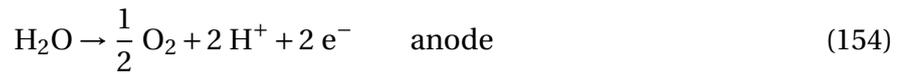
**Figure 38** – Courbes  $j - E$  associées au procédé à anode soluble. La partie en pointillé est celle exploitée à l'anode et celle en trait plein à la cathode.

Ces couples étant rapides, l'intérêt de ce procédé est d'avoir une tension à appliquer très faible (de l'ordre de 300 mV) vu que le couple à l'anode et à la cathode est le même. Cependant, ce gain énergétique est compensé par la nécessité d'avoir une anode impure sous forme solide. En pratique c'est le cas lorsque le minerai de base est un sulfure de cuivre. Et la production de l'anode implique des étapes de purification énergivores en amont (utilisation de fourneaux).

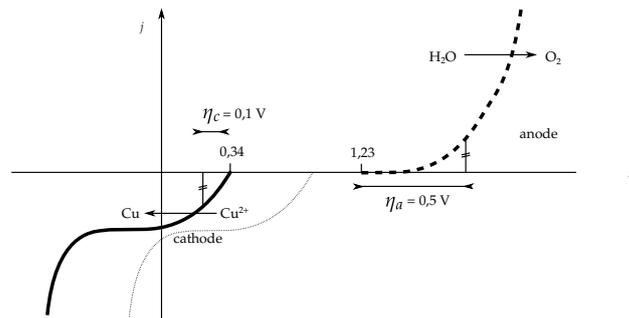
Les impuretés peuvent alors avoir plusieurs comportements : les impuretés insolubles se déposent au fond, les autres restent en solution et doivent être périodiquement enlevées pour éviter leur accumulation dans le milieu. De plus, des agents pour faciliter le dépôt régulier sur la cathode sont également ajoutés au milieu. Le rendement cathodique varie entre 93 et 98 %.

Les impuretés plus nobles que le cuivre ( $E^{\circ} > E^{\circ} (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ ) peuvent être réduites à la cathode, l'argent ne pose pas problème, le fer(III) est seulement réduit en fer(II) et reste donc en solution, le platine(II), le palladium(II) et l'or(III) ne sont pas présents en suffisamment grande quantité pour perturber le processus.

**Extraction électrolytique (*electrowinning*)** : Ce procédé est utilisé pour les oxydes de cuivre. Dans ce cas, la réaction à l'anode et à la cathode sont différentes.



Les potentiels standards des couples étant différents ( $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ ). La tension minimale à appliquer est beaucoup plus importante – de l'ordre de 0,9 V, d'autant plus que l'oxydation étant un couple lent, il faut optimiser le choix de l'anode pour rendre le couple le plus rapide possible (alliage Pb, Sn, Ca). Au final, la tension appliquée est de l'ordre de 2 V. (Il y a 0,6 V dû aux phénomènes de chute ohmique.)



**Figure 39** – Courbes  $j - E$  associées au procédé d'électro-extraction. La partie en pointillé est celle exploitée à l'anode et celle en trait plein à la cathode. La ligne plus fine indique les problèmes liés à une espèce au potentiel plus élevé que le cuivre comme les ions fer(III). Dans ce cas, il peut y avoir réduction à la cathode ce qui vient diminuer le rendement faradique.

Le rendement énergétique est beaucoup plus faible et l'énergie nécessaire bien plus grande (2000 kWh/t contre 200 kWh/t pour le procédé à anode soluble). Pour une rendement énergétique de seulement 30 %, cependant, il n'y a pas besoin d'autres étapes énergivores en amont. Le rendement cathodique varie entre 89 et 94 %.

**Production de nickel** Pour le Nickel, un des problème vient du cobalt, comme les potentiels de réduction du cobalt(II) ( $-0,28 \text{ V}$ ) et du nickel(II) ( $-0,25 \text{ V}$ ) sont proches, il n'est pas possible de réduire l'un sans réduire l'autre dans les mêmes conditions à la cathode. Or tous les minerais de nickel contiennent du cobalt, il faut donc auparavant procéder à une séparation des deux espèces.

Pour les solutions de chlorures, c'est du dichlore qui est produit à l'anode, le potentiel minimal à appliquer est donc de 1,6 V, les pertes par chute ohmique et la surtension (de l'ordre de 0,6 V) font que le potentiel appliqué est de l'ordre de 3 V.

Pour les solutions de sulfate, c'est l'oxydation de l'eau qui est impliquée à l'anode et le couple étant plus lent sur l'anode utilisée, la tension appliquée est plutôt de l'ordre de 4 V.

De plus, la réduction de l'eau est également compétitrice, ce qui fait que la migration des ions  $\text{H}^+$  doit être empêchée. En pratique, une membrane semi-perméable permet d'éviter la diffusion des protons générés à l'anode vers la cathode.

## 2.2.4 Production d'éléments métalliques en milieu non-aqueux (Al, Na)

Il est également possible d'effectuer des électrolyses en milieu non aqueux pour la production d'autres éléments comme le sodium ou l'aluminium. Dans ce cas, le courant sert non seulement à effectuer la réaction électrochimique mais aussi à échauffer les réactifs qui sont souvent des solides par effet joule. 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 gravité.

### 3 Capteurs électrochimiques

Au-delà des électrodes pour la mesure directe du potentiel (section 3.2) différents dispositifs électrochimiques permettent d'avoir une réponse électrochimique lié à différentes espèces.

#### 3.1 Électrodes sélectives

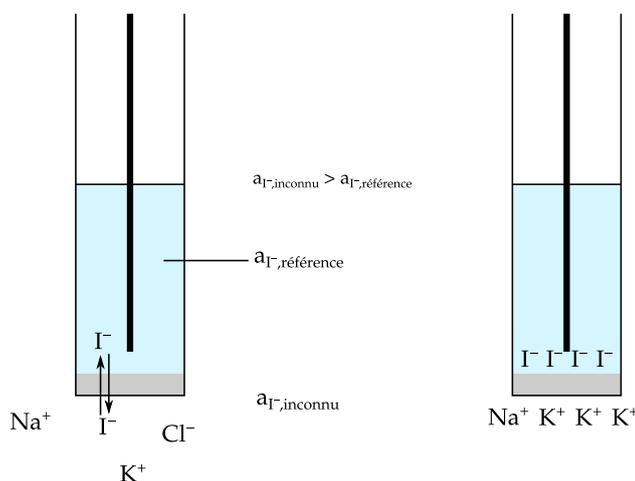
Les électrodes sélectives d'ions (ISE pour *ion selective electrode*) permettent d'avoir un signal proportionnel à la concentration de certains ions en solution. Leur potentiel suit la suivante :

$$E_{ISE} = \alpha + \frac{RT}{z_I F} \ln \left( \frac{a_{I, \text{inconnu}}}{a_{I, \text{référence}}} \right) \quad (156)$$

où :

- $\alpha$  est un terme normalement nul;
- $z_I$  est la charge de l'ion détecté;
- $a_{I, \text{inconnu}}$  l'activité de l'ion dans l'échantillon;
- $a_{I, \text{référence}}$  l'activité de l'ion dans le compartiment interne de l'électrode.

Sur le plan microscopique, l'inégalité d'activité entre les deux compartiments (référence et inconnu, figure 40) pousse l'ion à migrer à travers la membrane pour l'égaliser. Cependant, si l'espèce est chargée, cela engendre un déséquilibre de charge de part et d'autre de l'électrode qui génère une différence de potentiel (formellement, cela correspond à un condensateur chargé). Normalement, si les activités de part et d'autre sont égales, il n'y a pas d'échange et le potentiel mesuré aux bornes de l'ISE doit être nul.



**Figure 40** – Schéma du principe d'une électrode sélective. Initialement, il y a déséquilibre de potentiel chimique de part et d'autre. Pour tendre à l'égaliser, il y a migration de l'ion (ici  $I^-$ ). Cependant, comme le cation ne peut pas passer, cela engendre une différence de potentiel au niveau de la membrane sélective. Ce déséquilibre local de charge se fait sur une échelle très petite.

⚠ Si l'expression du potentiel est similaire à la loi de Nernst, il faut bien comprendre que les deux relations n'ont rien à voir entre elles. L'une (Nernst) fait intervenir le rapport de concen-

tration entre oxydant et réducteur dans le même compartiment alors que l'autre (ISE) faut intervenir un rapport de concentration pour le *même ion* dans *deux compartiments distincts*.

En pratique, les électrodes sont rarement totalement sélectives et leur potentiel est alors donné par la loi de Nikolski (empirique) :

$$E_{ISE} = \alpha + \frac{RT}{z_I F} \ln \left( \frac{a_{I,\text{inconnu}} + \sum_J K_{IJ} (a_{J,\text{inconnu}})^{\frac{z_I}{z_J}}}{a_{I,\text{référence}}} \right) \quad (157)$$

où  $J$  correspond aux ions interférents et  $K_{IJ}$  est le coefficient de sélectivité de l'électrode. Plus ce dernier est grand, meilleure est l'électrode. [2]

Sur le plan microscopique, l'électrode sélective fait intervenir une membrane sélective, il y a donc un équilibre triphasique entre le compartiment de mesure, la membrane et le compartiment interne de l'électrode.

### 3.1.1 Électrode de verre

L'électrode de verre est l'électrode sélective la plus courante. Elle permet de remonter au pH et est sélective des ions  $H^+$ . La définition opérationnelle du pH est la suivante :

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{référence}} - \frac{E - E_{\text{réf}}}{\frac{RT \ln(10)}{F}} \quad (158)$$

où la réponse de l'électrode est supposée Nernstienne. En pratique, pour corriger la non-idéalité de l'électrode, il est nécessaire de calibrer l'électrode avec deux solutions tampons  $T_1$  et  $T_2$  de pH connu :

$$\frac{\text{pH} - \text{pH}_{T_1}}{\text{pH}_{T_2} - \text{pH}_{T_1}} = \frac{E - E_{T_1}}{E_{T_2} - E_{T_1}} \quad (159)$$

En pratique, pour l'électrode de verre, les protons ne traversent pas intégralement la membrane, le modèle le plus utilisé est celui de la double couche hydratée : lorsqu'un proton est adsorbé sur une face de la membrane, un autre proton est libéré sur l'autre face.

## 4 Titrage coulométrique

Pour les titrages coulométriques, l'idée est de procéder à une électrolyse avec un excellent rendement faradique de manière à générer une espèce réactive qui est ensuite engagée dans une réaction de titrage. Ainsi, au lieu de verser un volume de réactif, c'est la charge ayant circulé dans le circuit qui est contrôlée. Cela permet d'avoir une mesure « absolue » ne nécessitant pas de connaître le titre de l'espèce utilisée. Pour plus de précisions sur ce type de titrages, je vous recommande la lecture des deux BUP suivants. [3,4] L'un correspond au dosage de la vitamine C qu'il est possible de mettre en œuvre facilement, l'autre correspond au titrage Karl Fischer qui peut être effectué de manière coulométrique et non volumétrique. Cette méthode permet de doser l'eau et est très utilisée sur le plan industriel (agro-alimentaire, pharmaceutique, chimie).

## 5 Corrosion

Les métaux étant très souvent réducteurs, ils ont tendance à s'oxyder spontanément en milieu atmosphérique et aqueux. Ce phénomène naturel est particulièrement important pour le

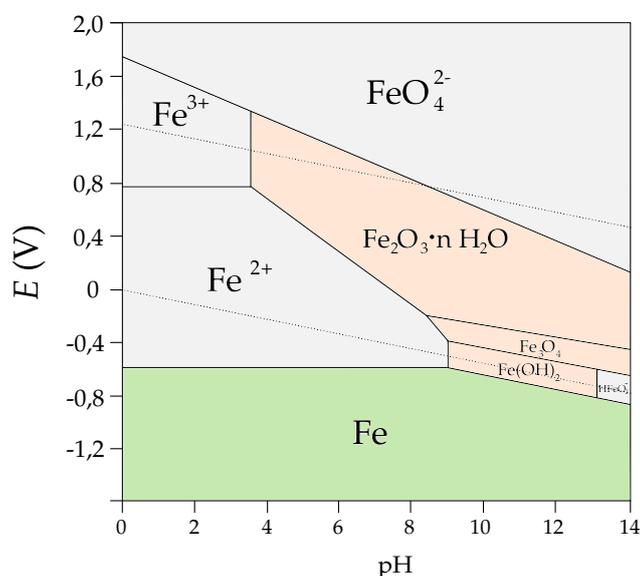
fer qui est le métal le plus abondamment utilisé dans la vie quotidienne, essentiellement sous forme d'acier. Le coût du remplacement et des catastrophes est extrêmement élevé : de 1 à 2 % du PIB d'un pays industrialisé.

☞ La corrosion correspond à l'oxydation des métaux pour passer sous forme d'ions métalliques. Lorsque cette oxydation a lieu en milieu non aqueux, il s'agit de corrosion sèche. En milieu aqueux, il s'agit de corrosion humide. La corrosion sèche est plutôt liée à des aspects thermodynamiques « classiques ». Nous allons ici uniquement parler de corrosion humide.

La corrosion nécessite un conducteur électronique et est également favorisée par un électrolyte.

## 5.1 Aspect thermodynamique

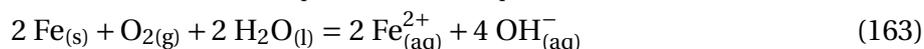
Le diagramme potentiel-pH permet d'avoir une première idée sur le comportement du métal en milieu aqueux. Il faut alors superposer le diagramme de l'eau.



**Figure 41** – Diagramme potentiel pH du fer pour une concentration de trace de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- La zone où le métal est stable est appelée **zone d'immunité** (en vert sur la figure 41).
- La zone où le métal forme un ion (généralement soluble en milieu aqueux) est appelée **zone de corrosion**.
- La zone où le métal forme une espèce insoluble et généralement peu conductrice est appelée **zone de passivation**.

Ainsi, pour le fer métallique, les réactions mises en jeu en milieu acide ou en présence de dioxygène dissous sont les suivantes.



L'oxygène étant un oxydant plus puissant que les ions hydronium, la présence de dioxygène dissous est particulièrement dommageable car cela va accélérer la corrosion. Cependant, ces prévisions thermodynamiques doivent être confirmées sur le plan cinétique. Les courbes intensité potentiel permettent alors de prédire le comportement du système.

## 5.2 Aspect cinétique

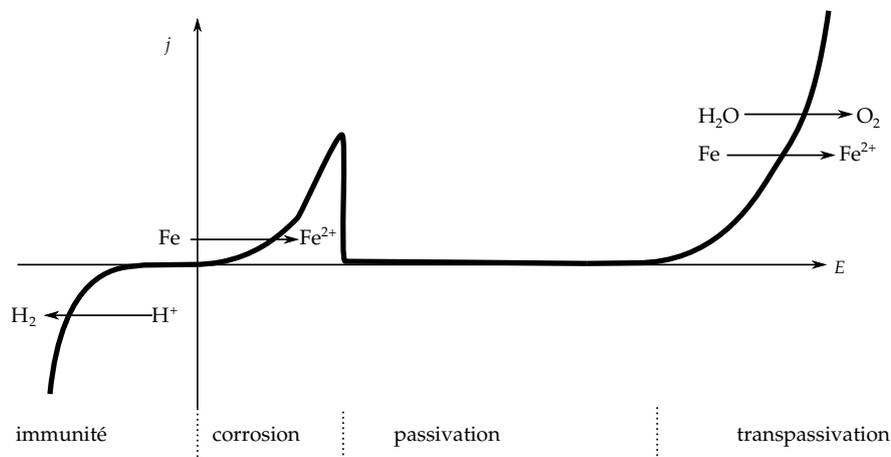
La vitesse de corrosion est généralement exprimée en volume ou masse perdue par unité de temps et de surface :

$$v = \frac{j_a M}{zF \rho} \quad (164)$$

où  $j_a$  est la courant anodique,  $z$  le nombre d'électrons transférés,  $F$  le nombre de Faraday,  $M$  la masse molaire et  $\rho$  la masse volumique. Si cette vitesse de corrosion est inférieure au  $\mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ , alors le métal est considéré comme non corrodé alors que si  $v > \text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ , la corrosion est considérée comme très active.

### 5.2.1 Comportement du fer seul

La courbe intensité potentiel du fer a l'allure donnée figure 42. et permet de voir les zones déjà prévues à l'aide du diagramme potentiel pH. La zone de transpassivation correspond à



**Figure 42** – Courbe intensité potentiel d'une électrode en fer en milieu faiblement acide.

l'augmentation du courant malgré la formation d'une couche d'oxyde, il peut s'agir soit de l'oxydation de l'eau, soit de la corrosion qui peut se poursuivre en profondeur.

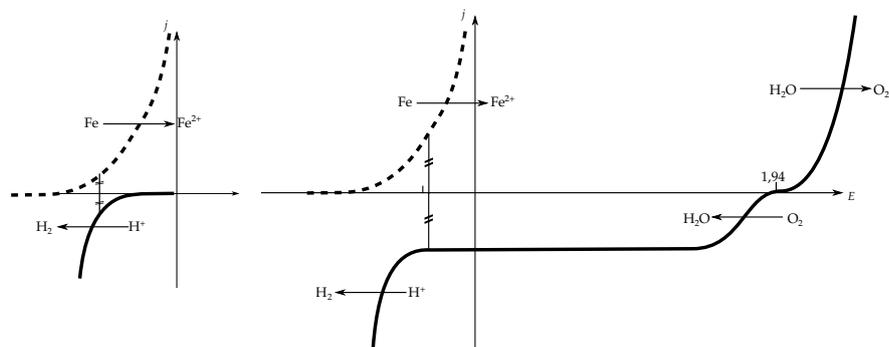
### 5.2.2 Corrosion en milieu aqueux

En pratique, dans une solution acide, des bulles de gaz de dihydrogène se forment sur une plaque de fer. Cela indique qu'il peut y avoir réduction du fer et donc qu'il y a oxydation du fer (et donc corrosion).

Les courbes intensité potentiel sur les parties anodiques et cathodiques sont celles représentées sur la figure 43. La corrosion en milieu oxygéné est plus importante qu'en milieu acide seul. Ainsi, plus il y a d'oxygène dissous, plus la corrosion pourra être rapide. C'est ce qui a lieu dans l'expérience de la goutte d'Evans : la partie la plus oxygénée de la lame de fer joue le rôle de cathode et la partie centrale la moins oxygénée celle du rôle d'anode. C'est également ce qui a lieu lors de la corrosion des piles de pont : le fer est attaqué à la base des piles de pont mais pas en surface.

### 5.2.3 Métaux nobles

Les métaux vont se corroder d'autant plus facilement que leur potentiel standard est faible. Il est alors possible de contrôler sélectivement le métal qui sera corrodé. Ainsi, si la surtension



**Figure 43** – Allures des courbes intensité potentiel pour une électrode en fer trempée dans un milieu acide non oxygéné (gauche) ou oxygéné (droite).

Métal	$E^\circ$ (V/ESH)
$Mg^{2+}/Mg$	-2,37
$Al^{3+}/Al$	-1,66
$Zn^{2+}/Zn$	-0,76
$Fe^{2+}/Fe$	-0,44
$Ni^{2+}/Ni$	-0,25
$Cu^{2+}/Cu$	0,34

**Tableau 5** – Potentiels standards de quelques métaux.

du couple  $H^+/H_2$  dépend légèrement de la nature de l'électrode, la corrosion sera d'autant plus importante que le métal sera réducteur (figure 45).

Il est alors possible de déterminer une échelle de noblesse à partir du potentiel de corrosion pour chacun des métaux. Ce potentiel dépend largement de la nature du métal mais tout autant du milieu corrosif (présence de dioxygène, pH, ions, etc).

## 5.3 Aggravation de la corrosion

### 5.3.1 Mise en contact de deux métaux

La mise en contact de deux métaux va toujours entraîner une corrosion plus importante du métal le moins noble.

### 5.3.2 Mise en contact de deux métaux et effet de la surface

Il doit y avoir égalité des intensités anodique et cathodiques, donc lorsque la surface de l'anode ou la cathode est très différente de celle de l'autre, le courant surfacique est plus ou moins important. La vitesse de corrosion surfacique est alors d'autant plus forte que la surface de l'anode est plus petite que celle de la cathode.

### 5.3.3 Composition du milieu

De même, lorsque le milieu électrolytique est très chargé en ions, le transport des ions en solution est facilité et il est donc plus facile d'avoir l'électroneutralité de la solution, la corrosion est alors facilitée. Toutes les espèces dissoutes oxydantes peuvent également venir augmenter le courant de corrosion.

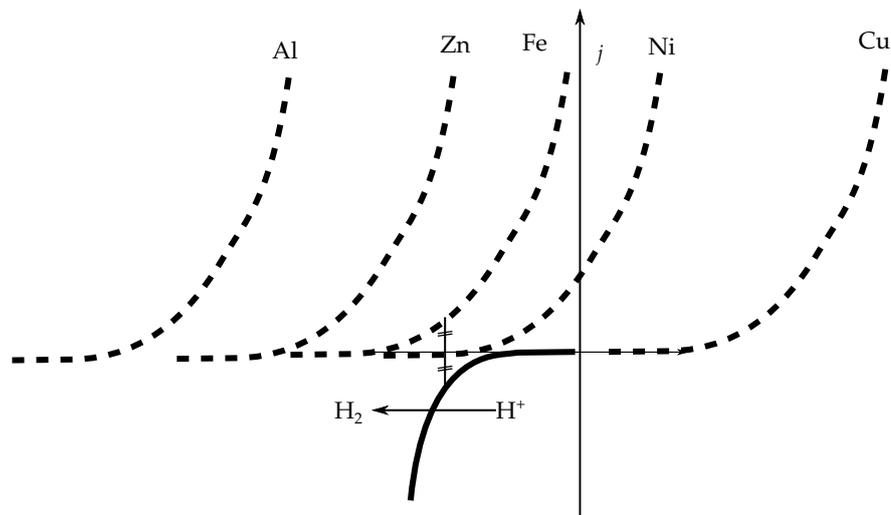


Figure 44 – Allures de courbes courant potentiel pour différents métaux.

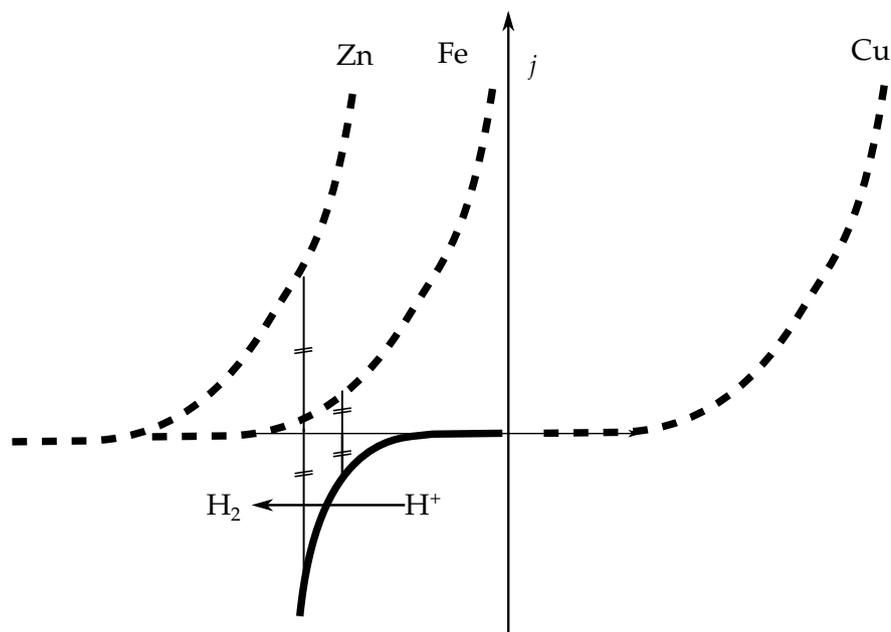


Figure 45 – Mise en contact de deux métaux.

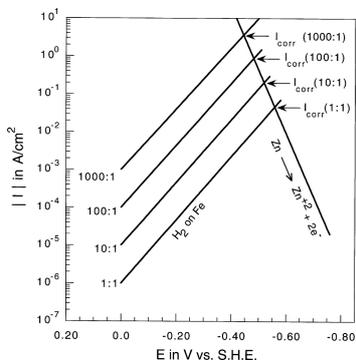


Figure 46 – Diagramme d'Evans pour des surfaces différentes : plus la différence de surface est grande, plus le courant de corrosion est élevé (augmentation de la surface de la cathode). À droite, deux systèmes, l'un ou les rivets sont en fer dans une plaque de cuivre, l'autre ou les rivets sont en cuivre dans une plaque de fer.

## 5.4 Protection contre la corrosion

### 5.4.1 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 (il faut une anode, un circuit fermé, etc).

### 5.4.2 Passivation

Cette méthode relativement simple consiste à utiliser un composé oxydé du métal qui soit isolant. C'est par exemple le cas de l'aluminium qui bien que très réducteur est protégé par son oxyde, l'alumine. Comme cette couche est résistante, la protection est généralement efficace. De plus, industriellement, les pièces sont anodisées de manière à forcer la création de cette couche afin de la rendre suffisamment épaisse pour encore augmenter ses propriétés mécaniques.

Dans le cas du fer, les oxydes sont poreux et ont des mauvaises propriétés mécanique (résistance et adhérence), la passivation est donc peu efficace.

### 5.4.3 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 ces paires au fur et à mesure de leur usure.

### 5.4.4 Revêtement

Il est possible de recouvrir le métal par une couche isolante et neutre électrochimiquement parlant (peinture par exemple). 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.

Si l'espèce est électroactive, il y a alors deux cas de figure :

- Le métal est moins noble : la corrosion de la protection sera alors plus rapide que celle de la pièce initiale. C'est le cas pour le zinc. Il y a alors un premier effet d'anode sacrificielle, de plus, dans ce cas, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué et donc le zinc. Ce défaut ne viendra qu'augmenter la vitesse de corrosion du zinc tout en préservant la pièce ferreuse.
- Le métal est plus noble : la corrosion de la protection sera alors plus lente. C'est le cas pour le fer. Dans ce cas, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué et donc le fer. Ce défaut viendra alors augmenter la corrosion du fer et entraînera donc l'attaque de la pièce métallique.

## Sixième partie

# Bibliographie

Le Verchier [5] est le livre par lequel commencer. Le Kiel [6] reprend les bases des aspects thermodynamiques. Le Miomandre [7] est intéressant pour les aspects cinétiques. Le Lefrou [8] est un peu entre le Verchier et le Miomandre. Le Girault [9] est un ouvrage avancé mais qui ne cache pas les aspects calculatoires et permet de retrouver certains résultats « tombés du ciel ». Le Bernard [10] est très bien pour les bases expérimentales. Le Harris [11] complète très bien et possède plusieurs exemples exploitables en leçon (les skoog sont plus ou moins équivalents et en français [12, 13]).

## Références

- [1] SARRAZIN, J.; TALLEC, A. *B.U.P.* **1987**, *81*, 1101–1122.
- [2] GRÜBER, R.; GOY, É.; DUMONT, É. *B.U.P.* **2015**, *109*, 1421–1430.
- [3] LE MARÉCHAL, J.-F.; ALBELA, B.; FLEURAT-LESSARD, P. *B.U.P.* **2015**, *109*, 403–419.
- [4] LE TUTOUR, B.; VELAY, B. *B.U.P.* **2013**, *107*, 591–613.
- [5] Verchier, Y.; Lemaître, F. *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*; Ellipses : Paris, 2006 OCLC : 300383208.
- [6] Kiel, M. *L'oxydoréduction : du nombre d'oxydation aux diagrammes de Pourbaix*; De Boeck : Bruxelles, 2010 OCLC : 757418241.
- [7] Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R.; Amatore, C. *Électrochimie des concepts aux applications*; Dunod : Paris, 2014 OCLC : 881678910.
- [8] Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C. *Electrochimie Concepts fondamentaux illustrés*; EDP Sciences : Les Ulis, 2014 OCLC : 957461180.
- [9] Girault, H. H. *Electrochimie physique et analytique*; 2012 OCLC : 870911370.
- [10] Bernard, A.-S. *Techniques expérimentales en chimie*; Dunod : Paris, 2014 OCLC : 891584096.
- [11] Harris, D. C.; Lucy, C. A. *Quantitative chemical analysis*; 2017 OCLC : 1001518808.
- [12] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Buess-Herman, C.; Dauchot-Weymeers, J.; Doneux, T. *Chimie analytique*; 2015 OCLC : 921825762.
- [13] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Buess-Herman, C.; Dumont, F. *Principes d'analyse instrumentale*; De Boeck : Paris, 2003 OCLC : 52360596.