

# Electrochimie

## I Introduction à l'Electrochimie

Un **oxydant** est une espèce **acceptrice d'électrons** et un **réducteur** est une espèce **donneuse d'électrons**.

→ En conséquence, l'**oxydation** associée à la formation d'un oxydant à partir d'un réducteur, correspond à une **perte d'électrons** subie par le réducteur. A l'inverse, la **réduction** correspond à un **gain d'électrons** subi par un oxydant, formant de fait un réducteur.

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

$$d.o. = -(n_{x, \text{espèce}} - z_x)$$

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

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

Degrés d'oxydation moyens : Le d.o d'un élément est généralement entier. Pour autant, il peut être parfois **fractionnaire**. On parle de degré d'oxydation moyen, dans le cas où il traduit la présence de **sites de d.o différents**.

transferts électroniques possibles :

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

## Potentials électrochimiques et électrodes

Une **électrode** est composée d'un conducteur électronique (métal, semi-conducteur) en contact d'un **conducteur ionique** (solution, gel, polymère) appelé électrolyte.

On parle aussi de **semi-pile**.  
→ **interface**.

Le **potentiel absolu d'électrode**  $\bar{E}$  au **taux de solution** est défini par la différence de potentiel entre le potentiel du conducteur  $\phi_{\text{mét}}$  et le potentiel de la solution électrolytique  $\phi_{\text{sol}}$  au voisinage du conducteur métallique :  $\bar{E} = \phi_{\text{mét}} - \phi_{\text{sol}}$

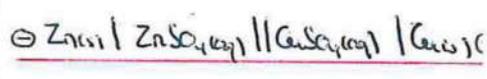
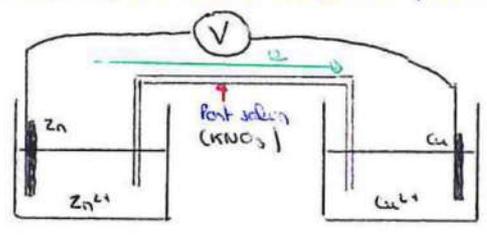
→ renseigne sur la composition du système.

↑ non-mesurable  
↑ dépend de la nature du métal

↑ dépend de la nature des ions, de leur concentration.

⚠ Le potentiel absolu d'une électrode n'est pas directement mesurable. On peut mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes : la mesure du potentiel est donc **relative**.  
 → cellule électrochimique: association de deux demi-piles.

Pile Daniell :



La cellule électrochimique est constituée par l'association de deux interfaces électrode/électrolyte et de deux interfaces métal/métal, à partir desquelles est déterminée la différence de potentiel. Les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

La différence de potentiel  $e$ , appelée tension de cellule exercant court et mesurée aux bornes d'un voltmètre entre la plaque de cuivre et la plaque de zinc, peut notamment s'écrire en fonction des potentiels absolus d'électrode.

$$e = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$= (\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Sc}}) + (\varphi_{\text{Sc}} - \varphi_{\text{Sn}}) + (\varphi_{\text{Sn}} - \varphi_{\text{Zn}})$$

$$= E_2 + E_j - E_1 \quad \text{avec } E_j \text{ tension de jonction (supposée nulle)}$$

$\Rightarrow e = E_2 - E_1$

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel absolu d'électrode est constant à une température donnée.

Les types d'électrodes :

première espèce	Seconde espèce	Troisième espèce
est composée d'un métal $M_{\text{red}}$ et d'un ion soluble $M_{\text{ox}}^+$ dont la forme métallique correspond au réducteur du couple d'oxydo-réduction.	composent un métal $M_{\text{red}}$ et d'une espèce peu soluble $M_{\text{ox}}$ dont la forme métallique correspond au réducteur du couple d'oxydo-réduction.	Metalloréactif en contact avec une solution saturée d'une espèce oxydée et une espèce réduite appartenant à un même couple d'oxydo-réduction.
ex: solution de $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$ en contact avec $\text{Cu(s)}$	ex: solution de chlorure d'argent $(\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-)$ en équilibre avec le sol $\text{AgCl(s)}$ sur $\text{Ag}$ .	ex: solution d'ions ferriqueux et ferreux en équilibre au couple $(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ avec

Électrodes de référence usuelles :

Électrode standard à hydrogène (ESH)	Électrode normale à hydrogène (ENH)	Électrode au chlorure d'argent	Électrode au calomel saturée (ESH)
<p>→ Troisième espèce</p> <p>⚠ <u>électrode hypothétique</u></p> <p>couple: <math>\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})</math></p> <p>fil de platine</p> <p>plaque platine</p> <p>solution acide <math>(\text{H}^+ : 1,0 \text{ mol.l}^{-1})</math></p> <p>on fixe que <math>a_{\text{H}^+} = 1</math> par convention.</p>	<p>→ Troisième espèce</p> <p>électrode <u>réellement utilisée</u></p> <p>on mesure <math>P, \text{Cl}^-</math> pour avoir une activité qui tend vers 1</p>	<p>→ seconde espèce</p> <p>couple: <math>\text{AgCl}/\text{Ag}</math></p> <p>→ très reproductible</p> <p>(<math>\text{Cl}^-</math>) en excès mais pas soluble pour éviter la formation d'ions perchlorate.</p> <p>sélecteur de HCl</p> <p>fil de platine</p> <p>argent</p> <p>chlorure d'argent déposé</p> <p>5. expérimental avec <math>\text{Ag}^+</math> protégé avec chlorure ou nitrate de potassium.</p>	<p>→ seconde espèce</p> <p>couple <math>\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}</math></p> <p>⚠ bon si disponibilité</p> <p>⚠ bien saturer l'électrode.</p> <p>sélecteur de HCl</p> <p>fil de platine</p> <p>mercure</p> <p>calomel</p> <p>chlorure de potassium</p>

# Electrochimie

## Thermodynamique électrochimique

La thermodynamique électrochimique ne distingue de la thermodynamique chimique par le fait qu'elle compte d'opérer des charges portées à des potentiels différents, alors qu'elles naissent en solution ou dans un conducteur métallique pour l'absorption. L'hétérogénéité de phase en électrochimie est à l'origine d'une approche thermo, issue et dérivée de la thermodynamique chimique.

## Potential thermodynamique et critère d'équilibre électrochimique

Est-ce que  $G$  est un bon potentiel?

$T = T_{ext}, P = P_{ext}$

$dG = d(U + PV - TS)$

$= dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

D'après le 1<sup>er</sup> principe:

$dU = \delta Q + \delta W$

$= \delta Q - PdV + \delta W_{el}$  ← travail électrique

D'après le 2<sup>nd</sup> principe:

$dS = \delta S_{och} + \delta S_{cr} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{cr} > 0$

zone on injectant:

$dG = \delta Q - PdV + \delta W' + PdV + VdP - T(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{cr})$

$- SdT$

$= VdP - SdT + \delta W' - T\delta S_{cr}$

A T et P constant:

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

il est  $dG - \delta W' = -T\delta S_{cr} < 0$

soit sous forme intégrale:  $\Delta G(\delta W')$

permet néanmoins de quantifier le travail utile

⚠ Conditions de réversibilité électrochimique: correspondent à un courant nul de sorte à ce qu'il n'y ait pas de création d'entropie. Une des causes d'irréversibilité dans le fonctionnement d'une cellule est le phénomène dissipatif d'effet Joule. En rendant l'évolution du système quasi-statique, on rend la transformation quasi-réversible avec pour conséquences la baisse de la transformation, des courants faibles et des pressions limitées.

Retour sur  $dG = \delta W' - T\delta S_{cr}$

$\delta W'$ , travail reçu.

$-\delta W'$ , travail utile.

d'où:  $-\delta W' = eIdt$

$\delta W' = -eIdt$

$= -e dq$

avec  $dq$  la charge ayant circulé pendant  $dt$ .

$dq = Fndf$

$n$  électrons

$\delta W' = -nFe df$

$dG = -nFe df - T\delta S_{cr}$

Dans le cas réversible (mesure de tension en voltmètre)

$dG = -nFedf$  or  $G = f(T, P, f)$  d'où

$dG = \Delta_r G df$

Il vient  $\Delta_r G df = -nFe df$

Le critère d'équilibre électrochimique peut s'écrire sous la forme:  $\Delta_r G = -nFe$

Ainsi, le critère d'équilibre électrochimique permet de corréler la tension de cellule ou courant avec l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement si bien que la mesure de tension  $E$  donne directement une lecture des caractéristiques thermodynamiques de la transformation.

## Thermodynamique électrochimique et potentiel électrochimique

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

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

Le potentiel électrochimique est généralement exprimé sous la forme :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

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

Le potentiel électrochimique se décompose donc en une contribution chimique  $\mu_i$ , qui correspond à l'énergie molaire nécessaire pour placer l'espèce dans la phase en question (interactions de VDW, liaisons H) en prenant pour référence l'espèce dans le vide et une contribution électrostatique  $z_i F \phi$  associée au travail électrostatique molaire à fournir pour placer une mole d'espèces initialement dans le vide à potentiel nul dans une phase de potentiel  $\phi$  déterminé.

⚠ L'expression  $\tilde{\mu}$  décompose le terme chimique et le terme électrostatique. Le décompte peut être interrogé.

- l'activité d'un ion  $\mu$  peut dépendre du potentiel de la phase
- l'activité d'un ion est difficile à mesurer à cause de l'électroneutralité des sol. l'activité de l'ion est souvent définie comme une activité moyenne, prenant en compte le contre-ion.

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

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \\ = \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F \phi_i) = \Delta_r G + \sum_i \nu_i z_i F \phi_i = 0$$

$$\Delta_r G = - \sum_i \nu_i z_i F \phi_i$$

À l'équilibre électrochimique, la différence de potentiel de phase renseignée dans la compo. des systèmes chimiques.

⚠ Ne pas oublier que  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$

$$\text{Equation de Nernst : } E = E^\circ + RT \ln Q_r$$

Par définition, une pile électrochimique en fonctionnement, c'est à dire qui stabilise le courant, est un système chimique hors équilibre.

À l'équilibre :  $\Delta_r G = -n F E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2$

À l'équilibre chimique, les potentiels d'électrodes associés aux couples mis en jeu sont égaux. On parle d'unicité de potentiel d'électrode à l'équilibre.

$$\Delta_r G^\circ = -n F (E_2^\circ - E_1^\circ) = -RT \ln K$$

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

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

$\Delta_r G = -n F E$ . En particulier dans les conditions standard :

$$\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ$$

Aussi, une étude en température de la pile, c'est à dire le relevé de la tension à vide standard  $e^\circ$  en fonction de  $T$  permet d'accéder aux grandeurs standard de réaction.

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

• pour  $\Delta_r S^\circ$  :  $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ = -nF \frac{de^\circ}{dT}$

$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{de^\circ}{dT}$$

• pour  $\Delta_r H^\circ$  :  $\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = -nF \frac{d\left(\frac{e^\circ}{T}\right)}{dT} = -nF \left(\frac{1}{T} \frac{de^\circ}{dT} - \frac{e^\circ}{T^2}\right)$

$$\Delta_r H^\circ = nF \left( T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)$$

coefficient de température de la cellule.

## Diagrammes en électrochimie

⚠ Les diagrammes en électrochimie nécessitent de données purement thermodynamiques.

### Diagrammes potentiel/pH = Pourbaix

représente la dépendance en pH des potentiels d'électrodes des différents couples d'un élément chimique donné.

#### Conventions de tracé :

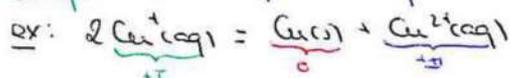
1.  $T = 298 \text{ K}$
2. Les solutés et les gaz sont supposés idéaux
3. Seuls les oxydes ou les hydroxydes sont considérés
4. La concentration de trace est fixe.

#### Convention aux frontières :

- concentration en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égales à la concentration de trace  $c^*$   
ex:  $[I_2] = [I^-] = c^*$
- concentration totale en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale en espèces correspond à la concentration de trace  $c^*$   
ex:  $[I_2] + [I^-] = \frac{c^*}{2} [I_2] + [I^-] = c^*$
- concentration en élément : les concentrations atomiques des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale atomique correspond à la concentration de trace  $c^*$   
ex:  $2[I_2] + [I^-] = 2c^* + c^* = 3c^*$

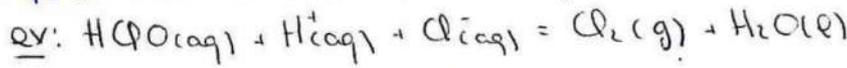
#### Et de la dismutation

La dismutation correspond à une situation où une même espèce est simultanément l'oxydant et le réducteur d'un couple, les domaines de prédominance de l'espèce pour chaque couple sont disjointes. De fait, il y a alors formation de deux espèces de plus élevée et plus faible.



## Os de la métacémentation

La **métacémentation** est la réaction **inverse** de la désintégration. Deux espèces à des **lo différents**, n'ayant **plus de domaine de coexistence** se combinent pour former une espèce de **de intermédiaire**.



⚠ On regarde les **stabilités des espèces** par rapport à l'eau:  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$

## Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation d'un élément métallique

- sous forme métallique: on parle de **domaine d'immunité**
- sous forme ionique: on parle de **domaine de corrosion**
- sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes: on parle de **domaine de passivation**

## Diagrammes de Frost

### Loi de Debye-Hückel

En solution, le **potentiel chimique** s'écrit:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

$a_i$  correspond à l'énergie nécessaire pour placer une mole d'ions  $i$ , initialement dans le vide et sous interaction, dans un solvant à la température  $T$ . De fait, l'énergie molaire prend macroscopiquement en compte la mise en place d'interactions microscopiques, notamment entre **ion et soluté**.

En référence **solution inf. diluée**, l'activité chimique des soluté  $i$  est définie par:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{avec} \quad \lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad \begin{array}{l} \text{uneq. ion-ion} \\ \text{soluté-solvant} \end{array}$$

Pour une **solution idéale**:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$

À plus fortes concentrations, les **interactions soluté-soluté**: électrostatiques,  $\pi$  ou vdW ne peuvent être négligées  $\rightarrow$  écart à l'idéalité. On introduit  $\gamma_i$  ou  $a_i$  pour décrire la solution réelle.

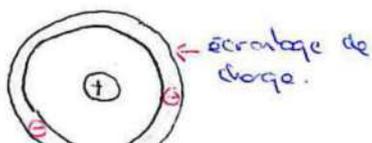
Pour une solution contenant un soluté  $i$ , on considère la variation d'enthalpie libre molaire  $\Delta g_i$  définie par:

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

soit:  $\omega_{\text{soluté-soluté}} = RT \ln \gamma_i$  ← comment déterminer?

Modèle de Debye-Hückel: 1923, Debye et Hückel proposent une approche s'appuyant sur la description d'une **atmosphère ionique** pour déterminer le **coefficient d'activité**  $\gamma_i$  dans l'échelle des concentrations, à partir du travail molaire d'interaction électrostatique entre des solutés ioniques.

Pour décrire l'interaction d'un ion avec les autres ions en solution, Debye et Hückel modélisent l'environnement ionique par un **nuage chargé** continue dont la distribution statistique - spatiale et temporelle - se caractérise par une **prédominance des ions de charges opposées** à l'ion de référence: on parle d'**atmosphère ionique** (charge opposée).



⚠ On ne prend en compte que les espèces ioniques. Écarts mineurs marqués par les solutés neutres.

## Hypothèses

- Les interactions entre ions sont purement de nature électrostatique; les interactions de Van der Waals sont négligées du fait de leur effet à plus courtes distances.
- L'électrolyte est complètement dissocié. Ne prend pas en compte les paires d'ions.
- La solution aqueuse est décrite comme un milieu diélectrique homogène de permittivité relative  $\epsilon_r$ , égale à la permittivité du solvant; les variations de la permittivité sont négligées.
- Les ions sont modélisés par des sphères de rayon uniformément chargées - donc non polarisables - à l'origine de champs électriques à symétrie sphérique.
- L'énergie d'interaction électrostatique est faible devant l'énergie d'agitation thermique.

## Résultats :

La charge de l'ion central est écrantée par l'atmosphère ionique de charge opposée, caractérisée par une extension caractéristique : distance de Debye, notée  $\kappa_D^{-1}$ . Physiquement, cette distance traduit la distance d'écrantage à l'ion central : toute autre charge, située à une distance  $r > \kappa_D^{-1}$  de l'ion référence, "ne verra pratiquement pas l'ion central" et ne pourra pas interagir avec.

$$\kappa_D^{-1} = \frac{e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum z_i^2 c_i = \frac{2e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} I$$

solvant                      agitation thermique

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

force ionique                      suite de la charge

$\kappa_D^{-1}$  diminue avec  $c_i$  &  $\epsilon_r$   
 $\kappa_D^{-1}$  augmente avec  $\epsilon_r$  &  $T$

La relation de Debye-Hückel permet de relier le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un ion à la force ionique du milieu :

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

distance inter ionique moyenne

Pour l'eau à 298 K :  $A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$  ;  $B = 3,29 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ m}^{-1}$

$\gamma_i \leq 1$

Limite car on doit prendre en compte la contre-ion. Impossible à mesurer.

$\Downarrow$   
 coefficient d'activité moyen.

Soit un électrolyte binaire :  $C_1 + A_2 \rightarrow \nu^+ C^{z^+} + \nu^- A^{z^-}$

On définit  $\gamma_{\text{électrolyte}} = \gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}$  - pas mesurable.

$$\gamma_{\text{électrolyte}} = \gamma_{\pm}$$

La relation de Debye-Hückel étendue permet d'accéder au coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  d'un électrolyte dont la concentration ne dépasse pas  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  soln :

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| \frac{A \sqrt{I}}{1 + B a_{\pm} \sqrt{I}} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

distance inter ionique moyenne

Pour des concentrations électrolytiques inférieures à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on parle de relation de Debye-Hückel simplifiée

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

# Conductivité d'une solution

⚠ Ce n'est pas à proprement parler de l'électrochimie

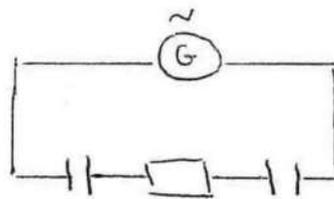
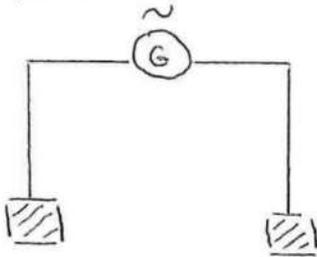
La mesure de la conductivité  $\sigma$  d'une solution par mesure de conductance  $G$  se fait avec une cellule de conductivité constituée de deux plaques de platine - platine augmentant la surface spécifique. La géométrie et l'aire de ces deux plaques sont choisies de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance est de l'ordre du centimètre.

$$G = \frac{S}{l} \sigma = \frac{K}{\sigma} \quad \begin{array}{l} \text{conductivité de la solution} \\ \text{constante de cellule} \end{array}$$

## Important:

→ La mesure de conductivité se fait en **courant alternatif** pour éviter la formation d'une double couche et de modifier le milieu à cause des réactions électrochimiques.

⚠ On parle d'une cellule de conductivité pas d'une électrode.



On travaille à haute fréquence.

## Loi de Kohlrausch:

Conductivité molaire ionique: grandeur électrique mesurable liée à la mobilité des ions:

$$\lambda_i = |z_i| F u_i \quad \lambda_i^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda_i$$

Loi de Kohlrausch: la conductivité d'une solution suit cette loi additive:

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad \text{en } \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

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

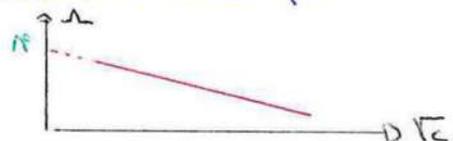
La conductivité d'un unique ion en solution n'est pas accessible à la mesure sans prendre en compte l'effet des contre-ions. Il est courant d'avoir recours à la conductivité de l'électrolyte  $\Lambda_m$  définie par:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{\text{concléctolyte}} = \frac{\lambda_{+} c_{+} + \lambda_{-} c_{-}}{\text{concléctolyte}}$$

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

Électrolytes forts et loi phénoménologique de Kohlrausch: il a mis en évidence que  $\Lambda_m$  diminuait avec  $\sqrt{c}$ .

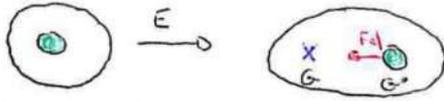
$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{\text{concléctolyte}} = \Lambda_m^\circ - k \sqrt{\text{concléctolyte}}$$



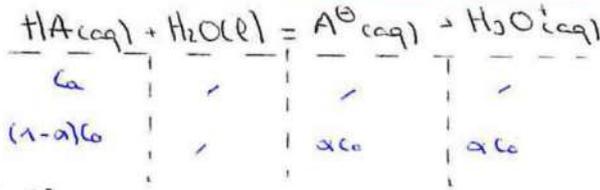
Deuxièmes phénomènes peuvent expliquer cette dépendance en concentration :

- effet électrophorétique : l'ion se déplace dans le sens opposé à son atmosphère ionique aussi, à fortes concentrations, l'atmosphère ionique environnante sera ralentie : la conductivité diminue donc avec la concentration.

- effet de relaxation de l'atmosphère ionique qui se traduit par une déformation de l'atmosphère ionique lors du déplacement de l'ion. Le déplacement est en fait asymétrique, dissocie le barycentre des charges positives et négatives à l'origine d'une force électrostatique de rappel : le déplacement ionique est alors ralenti.



Electrolytes faibles et loi de dilution d'Ostwald



$$\begin{aligned} \Lambda_{m,c_0} &= \lambda_{A^{\ominus}} [A^{\ominus}] + \lambda_{H_3O^{\oplus}} [H_3O^{\oplus}] \\ &\approx \lambda_{A^{\ominus}}^{\circ} [A^{\ominus}] + \lambda_{H_3O^{\oplus}}^{\circ} [H_3O^{\oplus}] \\ &= (\lambda_{A^{\ominus}}^{\circ} + \lambda_{H_3O^{\oplus}}^{\circ}) \alpha c_0 = \Lambda_{m,c_0}^{\circ} \alpha \\ \alpha &= \frac{\Lambda_{m,c_0}}{\Lambda_{m,c_0}^{\circ}} \quad \text{c'est } \Lambda_{m,c_0}^{\circ} = \lambda_{A^{\ominus}}^{\circ} + \lambda_{H_3O^{\oplus}}^{\circ} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[A^{\ominus}][H_3O^{\oplus}]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)c_0}$$

$$\frac{c_0}{c_0} \Lambda_{m,c_0} = \frac{\Lambda_{m,c_0}^{\circ 2} K_a}{\Lambda_{m,c_0}^{\circ}} - K_a \Lambda_{m,c_0}^{\circ}$$

Le nombre de transport associé à la migration s'exprime :  $t_{migr,i} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_R \lambda_R c_R}$   
 leur diminuer la contribution d'un ion au transport par migration → ajout d'un electrolyte support ⇒ transport de charge principalement par diffusion.

- L'électrolyte support permet :
- Supprime la contribution des espèces électroactives au courant de migration ce qui simplifie les relations entre  $\alpha$  et  $c$ .
  - Accroît la conductivité de la solution et ainsi de minimiser la chute ohmique
  - Fixe la force ionique  $I$  à une valeur élevée pour fixer les coefficients d'activité et pour éviter des effets capacitifs à l'interface.

# Electrochimie

## III Cinétique électrochimique

⚠ Le seul critère thermodynamique ne suffit à prédire des caractères effectifs de transfert électronique. La **spécificité** des processus électrochimiques réside dans la **nature de la particule échangée**, l'électron à l'origine d'un **courant électrique**.

Le transfert électronique entre une espèce électroactive et une électrode ont à l'origine d'un **courant électrique d'intensité  $i$**  au sein des matériaux qui traduit la **cinétique de la réaction électrochimique**.

Soit la réaction:  $v_{ox} Ox + ne^- = v_{red} Red$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_{red}} \frac{dn_{red}}{dt} = -\frac{1}{v_{ox}} \frac{dn_{ox}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} = -\frac{1}{nF} \frac{dq}{dt} = \underline{\underline{-\frac{i}{nF}}}$$

← reflet de la cinétique électrochimique.

On définit donc une **vitesses électrochimique surfacique  $v_s$**  qui vérifie:  
 $v_s = \frac{v}{A} = -\frac{1}{nF} \frac{i}{A} = \underline{\underline{-\frac{j}{nF}}}$  avec  $j = \frac{i}{A}$  ← densité de courant surfacique.  
 On peut composer les réponses électrochimiques.

⚠ On ne parle qu'on vitesses surfacique électrochimique.

On peut définir par analogie, la vitesses surfacique de la réaction cathodique (réduction) notée  $v_c$  et la vitesses de la réaction anodique

$$v_c = \frac{-i_c}{nFA} = \underline{\underline{-\frac{j_c}{nF}}}$$

$$v_a = \frac{i_a}{nFA} = \underline{\underline{\frac{j_a}{nF}}}$$

$$v = v_c - v_a = \underline{\underline{-\frac{(i_c + i_a)}{nFA} = \frac{-i}{nFA}}}$$

Le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire.

Le cas  $i=0$  correspond à l'**équilibre thermodynamique**  $v_a = v_c$ . Les courants se compensent ⇒ **équilibre dynamique**

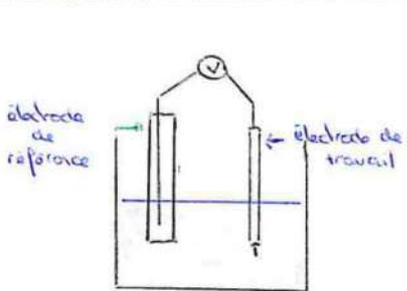
⚠ Conventions: les normes américaines comptent les  $v_c > 0$  → histoire de l'électrochimie. ← on regarde les axes.

### Courbes intensité-potentiel

lors qu'on applique  $E \neq E_{th}$  (potentiel thermo. d'équilibre de l'ornst) → système hors équilibre on ne peut plus appliquer les lois de la thermodynamique. La réponse se traduit par un passage de courant  $i$  pour  $E$  donné.

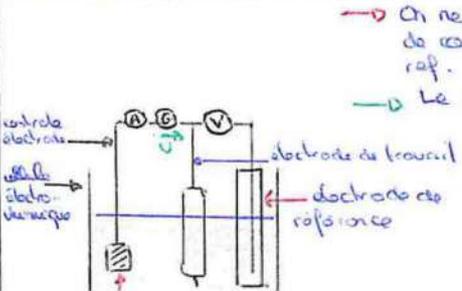
on appelle **courbes intensité-potentiel** ou **courbes  $i-E$**  la représentation graphique du courant d'intensité  $i$  circulant au sein d'une électrode d'intérêt en fonction du potentiel d'électrode  $E$  appliqué.

#### Montage à deux électrodes



→ ne permet pas d'accéder simultanément  $E$  et  $i$ .  
 Si on fait circuler un courant, modifie le potentiel de l'électrode de référence.

#### Montage à trois électrodes



→ On ne fait pas faire circuler de courant dans l'électrode de ref.  
 → Le potentiostat réalise une boucle de rétroaction  $U \rightarrow$  mesure  $E-E_{ref}$

# Processus faradiques et non-faradiques

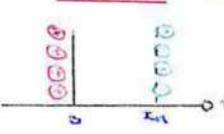
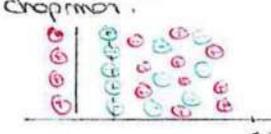
⚠ Le courant  $i$  mesuré à partir d'un montage à trois électrodes ne correspond pas uniquement au courant dû au transport électronique lié à la réaction électrochimique.

$$i = i_{\text{farad}} + i_{\text{non-farad}}$$

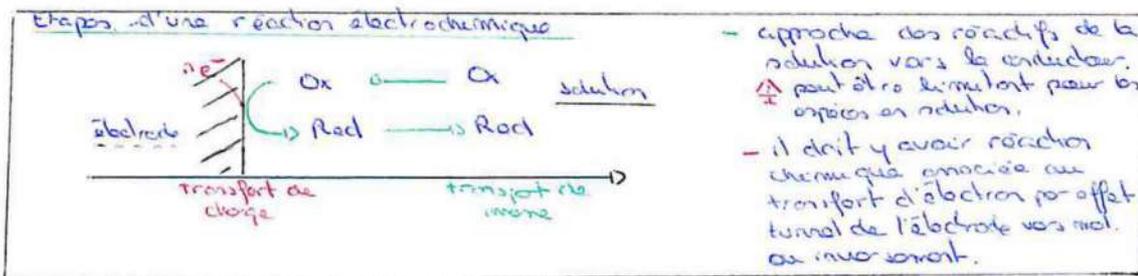
On appelle processus non faradiques tout processus de transport de charge qui n'est pas associé à une transformation chimique.

Double couche électrochimique : pour un conducteur métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'au surface. La polarisation du conducteur se traduit par une polarisation opposée de la couche en solution.  $\Rightarrow$  double couche - électrochimique.

électrode  $\left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \ominus \\ \oplus \\ \oplus \\ \oplus \\ \oplus \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \oplus \\ \oplus \\ \ominus \\ \ominus \\ \ominus \\ \ominus \end{array} \right.$  correspond à un condensateur de capacité  $C$  : le courant non-faradique correspond donc à la charge du condensateur.

Modèle de Helmholtz (1875)	Modèle de Gouy-Chapman (1913)	Modèle de Stern (1924)
<p><math>\rightarrow</math> charge de surface de l'électrode est compensée par le même excès de charge de signe opposé à une distance <math>z_{11}</math>.</p> <p><math>\rightarrow</math> modèle requiert des condensateurs constants</p> $C_{11} = \frac{\epsilon_0}{z_{11}}$ <p>variables : - forces électrostatiques - indépend E etc</p> <p>limitations du modèle</p> 	<p><math>\rightarrow</math> construction analogue au modèle de Debye-Hückel : considère que l'écrantage de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une <u>couche électrostatique</u> appelée <u>couche de Debye</u>.</p> <p><math>\rightarrow</math> double-couche diffuse qui n'est sur une épaisseur <math>\lambda_D^{-1}</math></p> <p>variables : - faible concentration - dépendance en E etc.</p> $C_{GC} = zF \sqrt{\frac{2\epsilon C}{RT}} \cosh\left(\frac{zF}{2RT} E\right) = \rho(C, E)$ <p>Potential de charge nulle E<sub>pc</sub>, C<sub>GC</sub> est maximale, lorsque la surface d'électrode n'est pas chargée.</p> 	<p><math>\rightarrow</math> mise en série des deux modèles.</p> $\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{C_{GC}}$ <p><math>\rightarrow</math> postule l'existence d'une zone compacte dite d'Helmholtz d'extension très faible, de l'ordre de l'épaisseur d'une monocouche d'eau. Au-delà se trouve une couche diffuse dite de Gouy-Chapman.</p> 

⚠ Caractère négligeable des processus non-faradiques  $< 1 \text{ mA}$ .

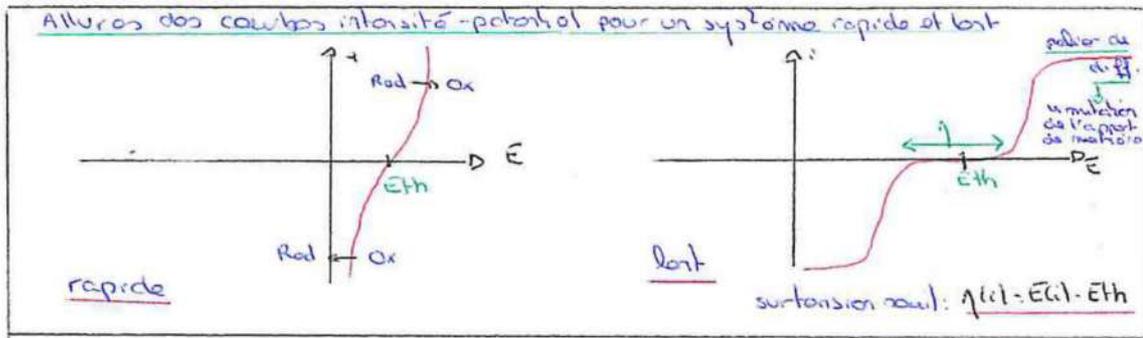


lorsque  $i$  est nulle et que les deux espèces des couples sont présentes :  $i_{\text{ox}} = i_{\text{red}} \Rightarrow$  le système électrochimique est à l'équilibre. Le potentiel à courant nul correspond au potentiel d'équilibre  $E_{th} \rightarrow$  relation de Nernst. Dans ce cas, la composition de la solution est homogène à l'échelle de la solution. En n'appliquant pas le potentiel d'équilibre, c'est à dire en appliquant une surtension  $\eta = E - E_{th}$ , le courant devient non nul dans le but d'atteindre une composition d'équilibre. Deux cas sont envisageables.

- transport de charge =  $ECD$
- transport de masse =  $ECD$

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

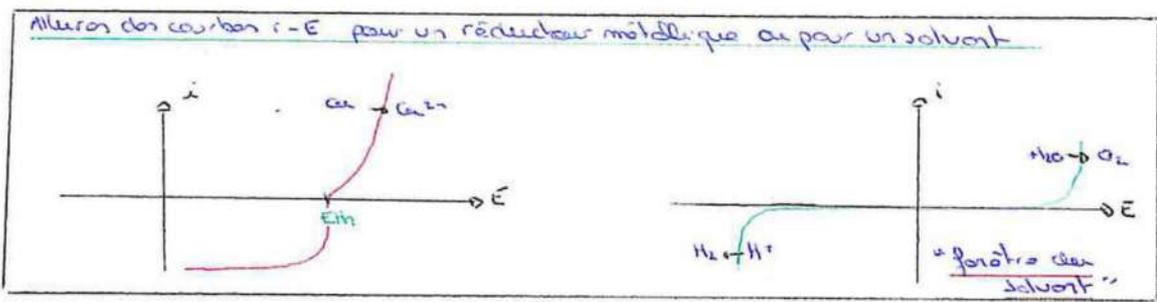
- Un système électrochimique est dit **rapide** si un courant d'intensité significative est atteint dès lors que la surtension appliquée  $\eta = E - E_{th}$  est très faible.
- Un système électrochimique est dit **lent** s'il faut appliquer une surtension  $\eta = E - E_{th}$  non négligeable pour avoir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



⚠ Le matériau utilisé influence la cinétique donc en parle de système électrochimique.

La surtension seul d'un système électrochimique **lent** correspond à la surtension  $\eta = E - E_{th}$  à appliquer pour observer un courant d'intensité seul (ou une densité de courant seul) positif/donc

- En régime diffusif, c'est-à-dire pour de fortes surtensions  $|\eta|$ , les courbes  $i = f(E)$  montrent en surcroissance des plateaux dont l'intensité dépend de :
- nombre d' $e^-$  échangés
  - concentration en espèce consommée
  - coefficient de diffusion de l'espèce consommée.



Cinétique électrochimique et transport en solution

Le passage d'un courant électrique est assuré par une circulation électronique aux bornes des conducteurs et par une circulation ionique en solution.

⚠ électroneutralité

On définit une densité de flux molaire  $\vec{J}_i$  qui permet de quantifier la quantité de matière  $dn_i$  d'ions  $i$  traversent une surface par une unité de temps  $dt$  et par unité de surface  $dS$

$$dn_i = \vec{J}_i \cdot d\vec{S} dt \quad \text{et} \quad \vec{j}_i = z_i F \vec{J}_i$$

charge de l'ion      constante de Faraday

On a donc:  $\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$

pour mesurer la contribution de chaque ion on introduit le nombre de transport:  $t_i = \frac{J_i}{J} = \frac{|\vec{j}_i \cdot \vec{S}|}{|\vec{j} \cdot \vec{S}|} \quad | \quad z_i = 1$

## Migration

→ migration des ions en solution est décrite de façon analogue au modèle de Drude pour les  $e^-$  dans un milieu conducteur métallique. Les ions sont soumis à une force électrique  $\vec{F}_e$  et une force de friction  $\vec{F}_p$

En régime permanent:  $\vec{F}_e + \vec{F}_p = z_i e \vec{E} - 6\pi\eta r_i \vec{v}_i = \vec{0}$   
 $\vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} \vec{E} = u_i \vec{E}$  avec  $u_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i}$  ← mobilité de l'ion

$$\vec{j}_{i, mig} = c_i z_i F \vec{v}_i = c_i z_i F u_i \vec{E} = \frac{c_i z_i^2 u_i F}{6\pi\eta r_i} \vec{E}$$

## Vitesse de transport et migration

$$t_{i, mig} = \frac{\|j_{i, mig}\| \cdot \|\vec{E}\|}{F \sum_j c_j z_j u_j \|\vec{E}\|} = \frac{F^2 |z_i c_i u_i| \|\vec{E}\|^2}{F^2 \sum_j |z_j c_j u_j| \|\vec{E}\|^2} = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_j c_j |z_j| u_j}$$

## Diffusion:

→ décrite par la première loi de Fick:

$$\vec{j}_{i, diff} = -z_i F D_i \vec{\text{grad}} c_i \quad D_i: \text{coefficient de diffusion de l'ion } i.$$

## Convection:

→ La densité de flux de charge due à la convection est directement liée au mouvement macroscopique du fluide:

$$\vec{j}_{conv, i} = c_i z_i F \vec{v}_s \quad \vec{v}_s: \text{vitesse du fluide}$$

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

$$\vec{j}_{conv} = \sum_i \vec{j}_{conv, i} = \left( \sum_i c_i z_i \right) F \vec{v}_s = \vec{0}$$

⚠ Très important pour homogénéiser.

## Stabilité et potentiel de jonction

Deux électrolytes, avec des compositions et/ou des concentrations différentes mis en contact au niveau d'une membrane pour former une jonction entraînent une différence de potentiel électrochimique de part et d'autre de la jonction. La compensation du déséquilibre en question se traduit par la diffusion des différents ions de part et d'autre de la membrane. Cependant, la capacité de diffusion des différents ions dépend de leur nature, c'est pourquoi localement des accumulations de charge peuvent être observées. Il en résulte une DDP.

⚠ Une telle polarisation génère un champ électrique entraînant également un déplacement de charges par migration jusqu'à atteindre un régime quasi-stationnaire où densité de courant par migration et par diffusion se compensent.

## Approche thermodynamique des potentiels de jonction

$$t^+ C^+_{aq}(1) + t^- A^-_{aq}(2) = t^+ C^+_{aq}(2) + t^- A^-_{aq}(1)$$

À l'équilibre électrochimique:  $t^+ \tilde{\mu}_C^+(1) + t^- \tilde{\mu}_A^-(2) = t^+ \tilde{\mu}_C^+(2) + t^- \tilde{\mu}_A^-(1)$

$$t^+ (RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\phi_1 - \phi_2)) = t^- (RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\phi_2 - \phi_1))$$

$$\text{d'où: } E_j = \phi_2 - \phi_1 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

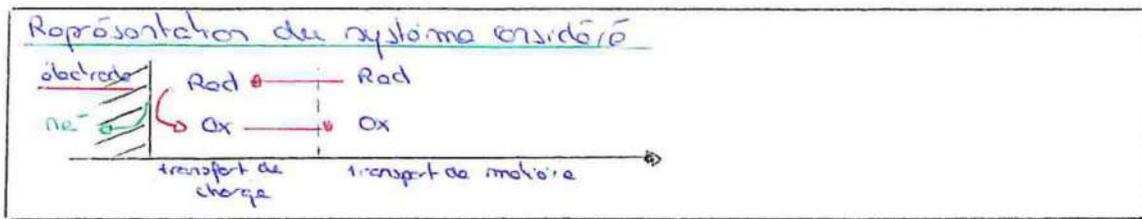
## Potential de jonction et modèle d'Henderson

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \lambda_i (c_{i2} - c_{i1})}{\sum_i \lambda_i (c_{i2} + c_{i1})} \ln \left( \frac{\sum_i \lambda_i c_{i1}}{\sum_i \lambda_i c_{i2}} \right)$$

→ jonction est décrite dans un équilibre quasi-stationnaire

multivalentes ions migration et diffusion. En augmentant les molalités de concentrations des espèces

# Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel



Soit la réaction électrochimique suivante :  $Ox + ne^- = Red$

Par analogie avec la cinétique en phase homogène :

$$j_a = k_a [Red]_0 \quad \text{et} \quad j_c = k_c [Ox]_0$$

On a  $i$  :  $i = i_a + i_c = nFA(j_a - j_c) = nFA(k_a[Red]_0 - k_c[Ox]_0)$

Objectif : faire le lien entre  $i$  et  $E$ .

## Relation de Butler-Volmer

Pour décrire l'évolution des constantes de vitesse superficielle de transfert électrochimique  $k_a$  et  $k_c$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  on procède appuie sur la théorie de l'état de transition.

$$k_a = k_a^0 \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right)$$

← enthalpies libres d'activation anodique

$$k_c = k_c^0 \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right)$$

Modèle de Butler-Volmer : L'hypothèse de BV consiste à supposer qu'une fraction de la variation d'enthalpie libre molaire due à la variation de potentiel  $\Delta G_m = -nF(E - E^0)$  va se répartir sur les enthalpies libres d'activation anodique et cathodique. La fraction en question est ainsi définie par le coefficient de transfert de charge  $\alpha_a$  et  $\alpha_c = 1 - \alpha_a$ . Ainsi, lorsqu'on passe de  $E^0$  à  $E < E^0$ , l'enthalpie libre d'activation cathodique va être abaissée de  $\alpha_c \Delta G_m$  tandis que l'enthalpie libre d'activation anodique va être augmentée de  $\alpha_a \Delta G_m$ .

Démo. voir fiche H1

## Relation de Butler-Volmer :

$$i = nFA k^0 \left( [Red]_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n F (E - E^0)}{RT}\right) - [Ox]_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n F (E - E^0)}{RT}\right) \right)$$

$$k^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)$$

→ BV généralisée par rapport à  $E$ .

$$i = i_0 \left( \frac{[Red]_0}{[Red]_{eq}} \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \frac{[Ox]_0}{[Ox]_{eq}} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right)$$

→ BV généralisée à  $E = E_{th}$ .

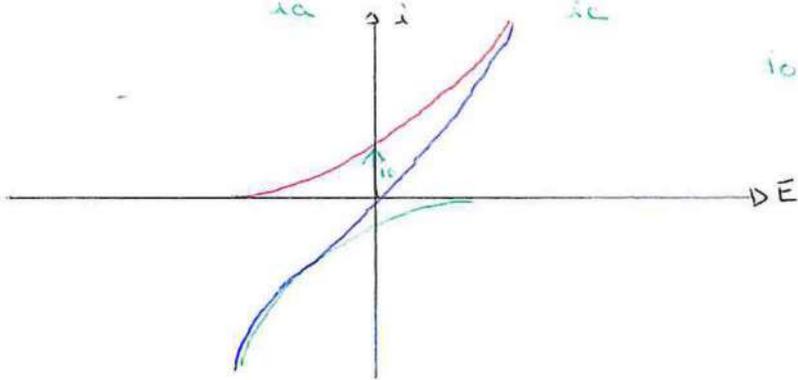
⚠ En l'état, ces équations ne traduisent pas la limitation,  $\alpha$  n'est en réalité pas indépendant de  $E$  → Théorie de Marcus.

Cinétique électrochimique limitée par le transport de charge

sous cette hypothèse:  $[Ox]_0 = [Ox]_{cs}$  et  $[Red]_0 = [Red]_{cs}$  Les équations précédentes

reviennent:

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right)$$

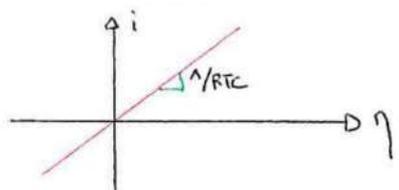


$i_0$ : courant d'échange  $i_0$ : valeur du courant crodique pour  $\eta=0$ .

Le courant d'échange  $i_0$  traduit la cinétique réversible d'un système électrochimique.  
 •  $i_0$  élevé  $\Rightarrow k^0$  élevé  $\Rightarrow$  système réversible rapide  $\Rightarrow$  transfert électronique rapide  
 •  $i_0$  faible  $\Rightarrow k^0$  faible  $\Rightarrow$  système réversible lent  $\Rightarrow$  transfert électronique lent

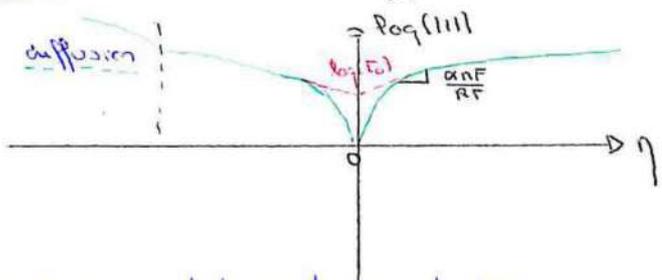
Aux faibles surtensions, c'est à dire  $\eta \rightarrow 0$ , la loi de BV peut se linéariser

selon:  $i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta = \frac{\eta}{R_{tc}}$  avec  $R_{tc} = \frac{RT}{i_0 n F}$  ← résistance de transfert de charge au polarisateur.



Droites de Tafel: permettent de remonter à la valeur du courant  $i_0$  et  $\alpha$  aux fortes surtensions.

- $\eta \rightarrow +\infty$ :  $i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \Rightarrow \ln|i| = \ln|i_0| + \frac{\alpha n F \eta}{RT}$
- $\eta \rightarrow -\infty$ :  $i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \Rightarrow \ln|i| = \ln|i_0| - \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}$



Cinétique électrochimique et transport de matière

On considère que l'on se place dans le cas d'une cinétique électrochimique limitée par le transport de matière. L'électrode permet de supposer que le transport de masse est essentiellement diffusif.

du fait de la cinétique de transfert électronique rapide, le flux de matière est  $\alpha$ : la densité électronique: Loi de Faraday.

$j_a = n F J_{rad}$  En appliquant la 1<sup>ère</sup> loi de Fick

$$J_{rad} = -D_{rad} \frac{d[Red]}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$i_c = n F D_{rad} \frac{d[Red]}{dx} \Big|_{x=l}$$

modèle convectif - diffusif de Stern

- profil unidimensionnel
- régime stationnaire
- couche de diffusion ≠ zone de convection

Dans le cadre du modèle:

$$\frac{d[Red]}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{[Red]_{cs} - [Red]_0}{\delta} \quad (\text{idem pour } [Ox])$$

l'act:  $i_a = nFA D_{red} \frac{[Red]_{cs} - [Red]_0}{\delta} = i_{a,cs} \left( 1 - \frac{[Red]_0}{[Red]_{cs}} \right)$

⇒ limitation par la diffusion: valeur de diffusion  $\propto [Red]$   
→ dosage

l'oc:  $i_{oc} = nFA D_{red} \frac{[Red]_{cs}}{\delta} = nFA m_{red} [Red]_{cs}$   
constante de vitesse de transport de matière

le modèle analogue:

$$i_c = -nFA D_{ox} \frac{[Ox]_{cs} - [Ox]_0}{\delta} = i_{c,cs} \left( 1 - \frac{[Ox]_0}{[Ox]_{cs}} \right)$$

l'oc:  $i_{oc} = -nFA m_{ox} [Ox]_{cs}$

Pour un système rapide sous contrôle diffusif, bien que l'électrode ne soit pas à l'équilibre thermodynamique, la relation de Nernst s'applique à l'électrode. Le système est donc en état de quasi-équilibre.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \right)$$

en injectant les formules de  $[Ox]_0$  et  $[Red]_0$  on fonction de  $i$ , on a:

$$E = \left( E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{m_{red}}{m_{ox}} \right) \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i - i_{c,cs}}{i_{a,cs} - i} \right) \quad \text{on introduit } E_{1/2} \text{ pour: } i = \frac{i_{a,cs} + i_{c,cs}}{2}$$

donc:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i - i_{c,cs}}{i_{a,cs} - i} \right)$$

pour  $m_{red} \sim m_{ox}$ , la mesure de  $E_{1/2}$  renseigne sur le potentiel standard  $E^0$ .

or de Levich:

$$\delta = 1.61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

$\omega$ : vitesse de rotation ( $rad \cdot s^{-1}$ )  
 $D$ : coefficient de diffusion

$\nu$ : viscosité cinématique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

Cinétique électrochimique et contrôle mixte

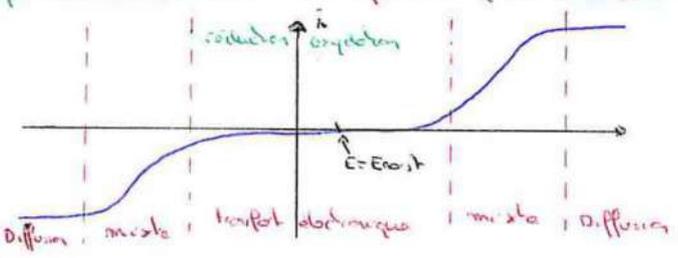
Quo ce soit sous contrôle de transfert de charge ou sous contrôle de transport de matière, on introduit  $m = D/\delta$  → cste de vitesse de transport et  $k^0$  → constante standard de vitesse de transfert de charge.

- $k^0 \gg m$  système réversible ou rapide → limité par diff
- $k^0 \sim m$  système quasi-réversible ou mixte
- $k^0 \ll m$  système irréversible ou lent → transfert de charge le plus lent

$10^{-15} < k^0 < 10$   
 $10^{-4} < m < 10^{-2}$   
↑  
difficile à doser.

les cas de contrôle mixte

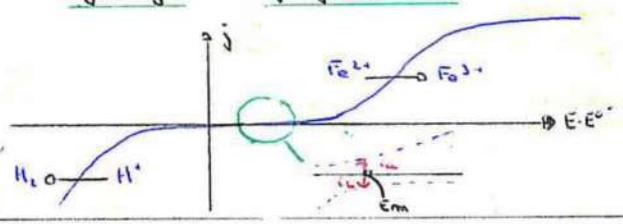
Le système est contrôlé à la fois par le transport de matière et par le transfert de charge → contrôle mixte de système quasi-réversible.



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{rc}} + \frac{1}{i_m}$$

Dans le cas où une seule espèce est présente, Nernst ne permet pas de donner à  $E$  un sens d'équilibre. Le potentiel est alors donné par le potentiel à l'échelle des potentiels de l'électrode, siège de réactions électrochimiques impliquant des couples d'oxydation différents: le potentiel mixte  $E_M$ .

$j_a = -j_c$        $j = j_a + j_c = 0$



⚠️ Potentiel mixte mal défini parce que la zone où  $j_a = -j_c$  est étendue → grande variation

# Electrochimie

## Techniques électrochimiques en régime stationnaire

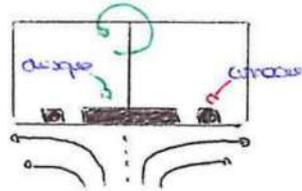
sur matrice ou pièce en régime stationnaire, les dispositifs expérimentaux fonctionnent apparemment avec la convection forcée, soit par des effets de taille.

### Electrode à disque tournant

Une électrode à disque tournant est un dispositif composé d'un disque en matériau d'électrode avec une pièce de Teflon qui peut être mise en rotation. → couche de diffusion stationnaire de matrice plate. L'épaisseur est contrôlée par la vitesse de rotation.

$$i = \pm 0,62 n F A \omega^{1/2} \nu^{1/6} D^{2/3} (c_s - c_0) \quad (\text{équation de Levich})$$

max 1000 tours/min  
 $\delta \approx 100 \mu\text{m}$



L'équation de Levich est de la forme :

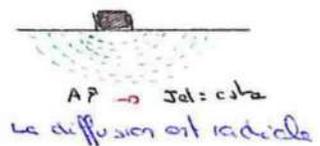
$$i = \pm n F A D \frac{c_s - c_0}{\delta} \longrightarrow \delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

#### Avantages :

- régime stationnaire stable et reproductible
- facile à mettre en place
- permet de faire des dosages et remonter à D...

### Ultramicroélectrode

Une ultramicroélectrode est une électrode de dimensions micrométriques (des dimensions de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) permettant d'atteindre un régime stationnaire pour une large gamme de vitesses de balayage et en présence de convection forcée.



pour une ultramicroélectrode de dimension  $r_0$  :  $i = n F \kappa r_0 D (c_s - c_0)$   
 où  $\kappa$  dépend de la géométrie. Le courant suit le modèle convection-diffusif de Sternst avec une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta = \frac{r_0}{\kappa} \sim r_0$ .

Un régime stationnaire est atteint si :  $\tau_{diff} \ll \tau_{obs}$  ici  $\delta \sim r_0$   
 $\omega \ll \frac{RT}{nF} \frac{D}{r_0^2} \sim 3 \cdot 10^3 \text{ mV.s}^{-1}$

#### Avantages :

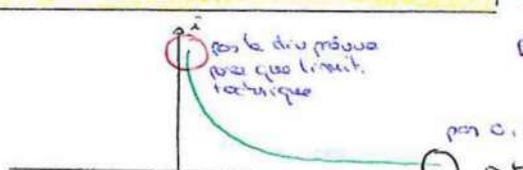
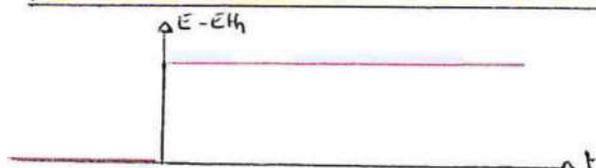
- limitation de la chute ohmique
- travail en milieu biologique.

## Techniques électrochimiques en régime transitoire

### Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique consistant à imposer au système de potentiel à  $t=0$ , un potentiel d'équilibre  $E_{th}$  à un potentiel  $E$  arbitraire. On appelle chronoampérométrie la reprise temporelle du courant.

→ cinétique électrochimique régie par la diffusion.  
 → courant limité de diffusion.



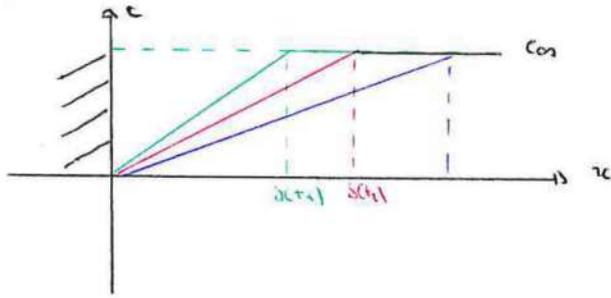
pro: tps courts - tps longs -  
 pas de pertes par convection naturelle

la réponse à l'échelon de tension est donnée par l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \pm nFAc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

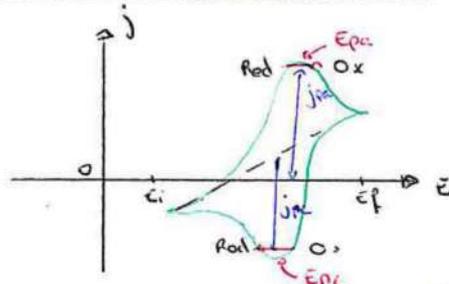
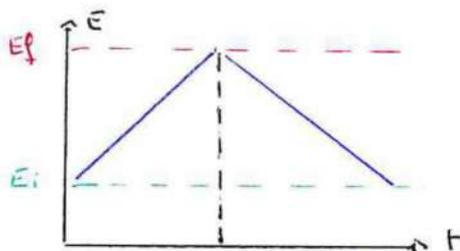
→ décroissance de  $i$  avec le temps du fait que  $\delta$  soit de plus en plus grande. → on ramène à  $D$ .  
 on a  $c_0 = 0$ .  $\delta(t) \sim \sqrt{Dt}$

Profil de concentration :



Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique consistant à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage  $v$  constante partant d'un potentiel d'initiation  $E_i$  et allant vers  $E_p$  abrupt pour permettre la réaction, avant de revenir. On appelle voltampérogramme la réponse à ce type de fonction de potentiel et appliqué.



$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

On peut expliquer l'allure du voltampérogramme à l'aide des modèle cinéto-cinétique

$$i(t) = nFA D_{red} \frac{[Red]_{cs} - [Red]_c(t)}{\delta(t)}$$

- Avec  $E \nearrow$  plus la cinétique de transfert de charge est rapide → consommation marquée donc  $i \nearrow$
- Avec l'accroissement de la cinétique, la diffusion ne peut plus à assurer l'apport de matière →  $\delta \nearrow$  donc  $i \searrow$ .

⚠ Au pic de courant, les concentrations des espèces ne sont pas nulles, le gradient est maximal.

Systèmes rapides

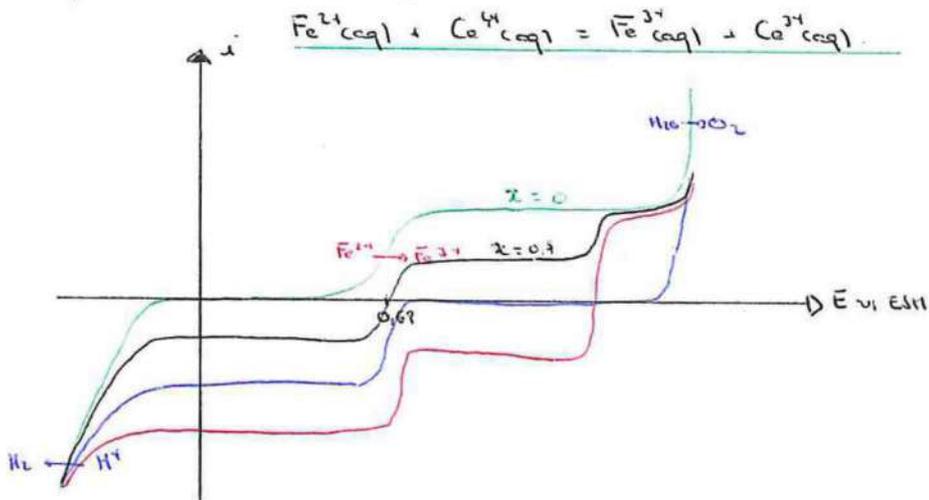
- équation de Randles-Savitt :  $i_p = \pm 0,4463 nFAc_0 \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$
- la position des pics est indépendante de la vitesse de balayage  $\Delta E_p = \frac{59}{n}$  et  $E_p = E^0 \pm \frac{29.5}{n}$
- un pic cathodique observé pour un potentiel redoxique  $i(E_{red}) = 0$   $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1$

Systèmes lents

- $i_p = 2,99 \cdot 10^5 nFAc_0 \sqrt{avD}$  coefficient de transfert de charge.
- la position des pics dépend de la vitesse de balayage.
- $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| \neq 1$

# Electrochimie

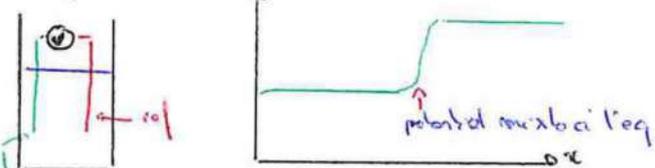
## Titrages électrochimiques



## Titrages potentiométriques

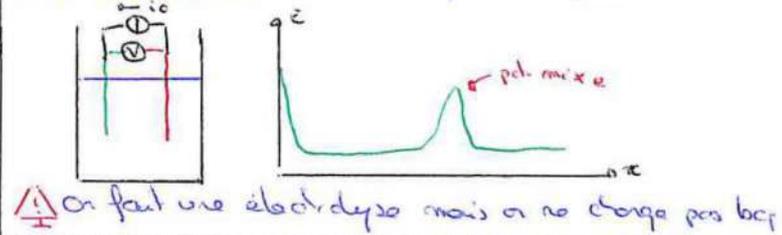
### Titrage potentiométrique à courant nul

Un titrage potentiométrique à courant nul suit la dp entre une électrode de travail et une électrode de ref.



### Titrage potentiométrique à courant imposé

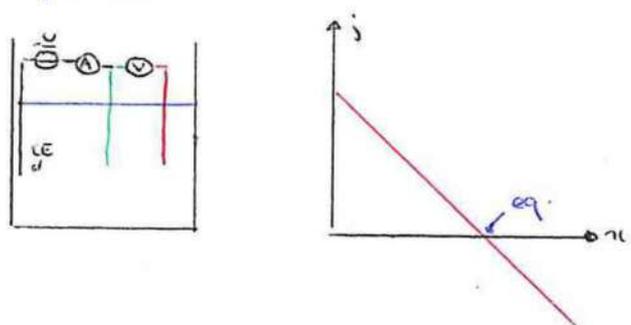
Un titrage potentiométrique à courant imposé ne fait pas appel à une ref. Il repose sur l'imposition d'un microcourant ~ 5-10µA afin de définir une dp.



## Titrages ampérométriques

### Titrage ampérométrique à potentiel imposé

Un titrage ampérométrique à potentiel imposé sionifie en montage à 3 électrodes, qui permet de fixer  $E = E_0$  de l'électrode de travail vis à vis de la ref et de mesurer  $i$  entre ET et CE.



### Titrage ampérométrique à ddp imposé

Un titrage ampérométrique à ddp imposé s'appuie sur deux électrodes indicatrices entre lesquelles on impose une ddp  $\Delta E$  faible.

