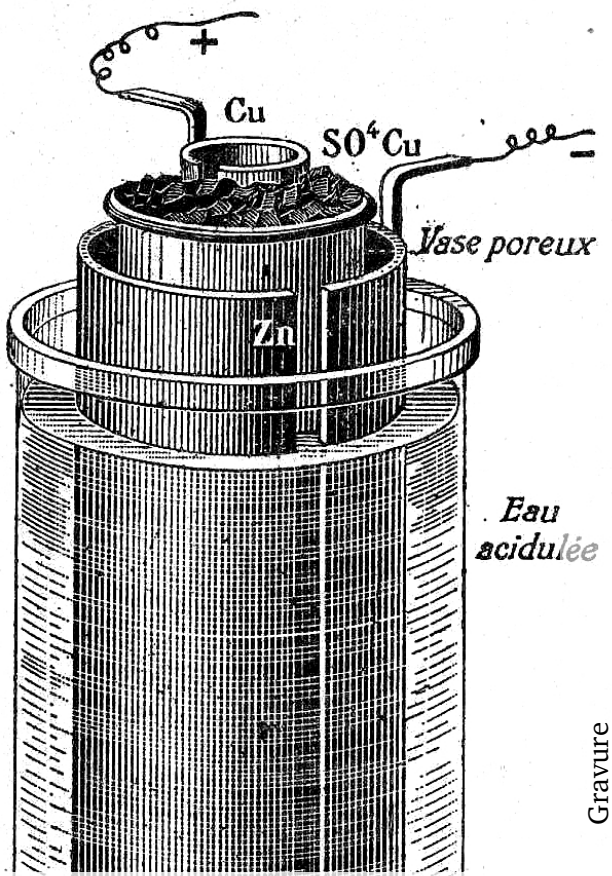
Préparation à l'agrégation de Chimie 2026
École Normale Supérieure de Lyon



Gravure
d'un élément DANIELL

Électrochimie

Des fondements aux applications

UNIVERSITÉ DE LYON

ENS DE LYON

Notes aux lecteurs.

Le présent document est destiné aux étudiants préparant le concours de l'agrégation externe et de l'agrégation externe spéciale de Physique-Chimie – option Chimie – à l'École Normale Supérieure de Lyon. Afin d'optimiser la préparation de chacun, différents degrés de lecture ont été spécifiés à chaque section ou sous-section – allant de $\boxed{\star}$ pour les points élémentaires à $\boxed{\star\star\star}$ pour les spécificités les plus subtiles en passant par $\boxed{\star\star}$. Aussi, pour un lecteur qui débute en électrochimie, il est conseillé d'aborder et de maîtriser prioritairement les points élémentaires $\boxed{\star}$ en les complétant avec les exercices **Au fil du cours** adéquats, avant de se tourner vers des attentes supérieures, à savoir $\boxed{\star\star}$ et $\boxed{\star\star\star}$. Les **problèmes**, quant à eux, permettent de vérifier la maîtrise conjointe de plusieurs composantes du cours.

Les notes en question sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale (CC-**BY**-NC), version 3.0 non transposé.

Auteurs du document.

Ce document a été élaboré principalement par Vincent WIECZNY, avec des éléments de cours repris de Martin VÉROT, et retravaillé par Léo CORNE.

FIGURE DE COUVERTURE. Illustration d'un élément de la pile de DANIELL, d'après Gillard, *Leçon de Physique*, **1904**, Éditions Vuibert et Nony.

Table des matières

1 Introduction à l'électrochimie **5**

1. Oxydants, réducteurs et réactions d'oxydoréduction . . . 5
   - A. Oxydants et réducteurs [⋆] . . . 5
   - B. Degré d'oxydation [⋆] . . . 6
   - C. De la demi-réaction à la réaction d'oxydoréduction [⋆] . . . 9
2. Mesures électrochimiques et électrodes . . . 10
   - A. Électrodes et potentiel d'électrode [⋆] . . . 10
   - B. Cellule électrochimique et mesure de potentiel [⋆] . . . 11
   - C. Échelle de potentiel et électrodes de référence [⋆] . . . 12

2 Thermodynamique électrochimique **17**

1. Approche thermodynamique de l'électrochimie . . . 17
   - A. Critère d'équilibre électrochimique [⋆] . . . 17
   - B. De l'équilibre électrochimique à la relation de NERNST [⋆] . . . 20
   - C. Équilibre chimique d'oxydoréduction et constante d'équilibre [⋆] . . . 23
   - D. Accès aux grandeurs standard de réaction [⋆] . . . 24
   - E. Potentiel standard et influence de la complexation et de la précipitation [⋆] . . . 25
2. Diagrammes en électrochimie . . . 26
   - A. Diagrammes potentiel/pH [⋆] . . . 26
   - B. Diagrammes de FROST [⋆⋆⋆] . . . 31
3. Cœfficient d'activité des ions en solution et loi de DEBYE-HÜCKEL . . . 32
   - A. Des solutions idéales aux solutions réelles : écart à l'idéalité [⋆⋆⋆] . . . 32
   - B. Au cœur du modèle de DEBYE-HÜCKEL [⋆⋆⋆] . . . 33
   - C. Applications du modèle de DEBYE-HÜCKEL [⋆⋆⋆] . . . 35

3 Cinétique électrochimique **37**

1. Introduction à la cinétique électrochimique . . . 37
   - A. L'intensité électrique, une mesure de la cinétique électrochimique [⋆] . . . 37
   - B. Première approche des courbes intensité-potentiel [⋆] . . . 38
   - C. Description qualitative approfondie des courbes intensité-potentiel [⋆] . . . 42
   - D. Exemples de courbes intensité-potentiel [⋆] . . . 45
2. Cinétique électrochimique et transport en solution . . . 48
   - A. Contribution ionique au courant et nombres de transport [⋆] . . . 48
   - B. Modes de transport [⋆] . . . 48
   - C. Conductivité d'une solution . . . 49
   - D. Mobilité et tension de jonction [⋆⋆⋆] . . . 53
3. Cinétique électrochimique et modélisation des courbes intensité-potentiel . . . 54
   - A. Cinétique électrochimique et transfert de charge [⋆⋆] . . . 55
   - B. Cinétique électrochimique et transport de matière [⋆⋆] . . . 59
   - C. Cinétique électrochimique et contrôle mixte [⋆⋆] . . . 61

4 Techniques électrochimiques **63**
1. Régime stationnaire ou régime transitoire ? ⋆⋆⋆ . . . 63
2. Techniques électrochimiques en régime stationnaire ⋆⋆ . . . 64
   A. Électrode à disque tournant ⋆⋆ . . . 64
   B. Ultramicroélectrode ⋆⋆⋆ . . . 65
3. Techniques électrochimiques en régime transitoire ⋆⋆⋆ . . . 67
   A. Chronoampérométrie ⋆⋆ . . . 67
   B. Voltampérométrie cyclique ⋆⋆⋆ . . . 69

5 Applications **77**
1. Titrages électrochimiques . . . 77
   A. Un exemple de titrage électrochimique . . . 77
   B. Titrages potentiométriques . . . 78
   C. Titrages ampérométriques . . . 79
2. Piles et accumulateurs - Électrolyses . . . 81
   A. Définitions . . . 81
   B. Piles et fonctionnement en générateur . . . 81
   C. Électrolyseurs et fonctionnement en récepteur . . . 83
   D. Exemples historiques et industriels . . . 85
3. Capteurs électrochimiques . . . 89
   A. Des capteurs potentiométriques sélectifs : les électrodes spécifiques . . . 89
   B. Exemple de l'électrode de verre . . . 90
4. Phénomènes de corrosion humide . . . 91
   A. Réactions de corrosion . . . 91
   B. Corrosion et considérations thermodynamiques . . . 91
   C. Corrosion et considérations cinétiques . . . 92
   D. Effet de la composition du milieu . . . 95
5. Protection contre la corrosion . . . 95

Chapitre 1

Introduction à l'électrochimie

Électrosynthèses par électrolyse, stockage et conversion d'énergie sous forme de piles et d'accumulateurs, protection contre corrosion, techniques d'analyse et de mesures : autant de domaines appliqués et de technologies où s'illustre l'électrochimie. À l'interface entre la physique et la chimie, l'électrochimie s'attache à décrire la thermodynamique et la cinétique des **transferts électroniques hétérogènes entre un matériau conducteur et une espèce électrochimique** dans une phase distincte. De fait, la description des processus électrochimiques implique nécessairement une profonde intrication entre des outils thermodynamiques et des outils cinétiques, comme l'activation des processus chimiques et la description des phénomènes de transport.

1. Oxydants, réducteurs et réactions d'oxydoréduction

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

A. Oxydants et réducteurs ⋆

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

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

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

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

$$\nu_{\mathrm{Ox}}\,\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \nu_{\mathrm{Red}}\,\mathrm{Red} \tag{1.1}$$

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

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

Exemples. $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$; $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$; $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$; $H^{+}_{(aq)}/H_{2(g)}$; $MnO^{-}_{4\,(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$.

Ajuster une demi-équation d'oxydoréduction.

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

$$MnO^{-}_{4\,(aq)} + 8\,H^{+}_{(aq)} + 5\,e^{-} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \tag{1.2}$$

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

1. ajuster l'élément principal, en l'occurence l'élément manganèse Mn ;
2. ajuster les autres éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène ;
3. ajuster l'élément oxygène, par ajout de molécules d'eau $H_2O_{(\ell)}$;
4. ajuster l'élément hydrogène, par ajout d'ions hydronium $H^{+}_{(aq)}$;
5. ajuster la charge avec des électrons, en gardant en mémoire le fait que les électrons doivent toujours être du côté de l'oxydant du couple, dans la mesure où l'oxydant est l'accepteur d'électrons.

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

✎ Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$ en milieu acide.

Demi-équation d'oxydoréduction en milieu basique

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

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

B. Degré d'oxydation ⋆

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

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

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

$$\text{d.o.} = -(n_{X,\text{espèce}} - Z_X) \tag{1.3}$$

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

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



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

Illustrations pour NH_3, NO_3^- et H_2O_2
✎ Déterminer les degrés d'oxydation des différents éléments chimiques au sein de NH_3, NO_3^- et H_2O_2.

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

- **Règle 1.** Le degré d'oxydation d'un élément, en tant que corps pur simple, est nul.
- **Règle 2.** Pour une espèce monoatomique, le degré d'oxydation correspond à la charge algébrique de cette espèce.
- **Règle 3.** Pour une espèce polyatomique composée d'éléments notés X et de charge totale z, la conservation de la charge assure

$$\sum_{\mathrm{X} \in \text{ espèce}} \mathrm{d.o.}(\mathrm{X}) = z \tag{1.4}$$

- **Règle 4.** Dans le cas où l'élément oxygène est associé à un élément moins électronégatif, le degré d'oxydation de l'oxygène vaut $(-\mathrm{II})$. Dans le cas où l'élément hydrogène est associé à un élément plus électronégatif, le degré d'oxydation de l'hydrogène vaut $(+\mathrm{I})$. En revanche, les hydrogènes des hydrures et les oxygènes des peroxydes présentent tous deux un degré d'oxydation de $(-\mathrm{I})$.

Illustrations pour NH_3, NO_3^- et H_2O_2
✎ Confirmer le degré d'oxydation des différents éléments au sein de NH_3, NO_3^- et H_2O_2 par application des règles usuelles.

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.

Illustrations pour l'élement chlore Cl

✎ Déterminer les degrés d'oxydation extrêmes de l'élément chlore Cl et proposer des espèces chlorées présentant de tels degrés d'oxydation.

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

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

Exemple. Revenons sur l'exemple du couple $MnO^-_{4\,(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ de demi-équation d'oxydoréduction :

$$\underbrace{MnO^-_{4\,(aq)}}_{(+VII)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = \underbrace{Mn^{2+}_{(aq)}}_{(+II)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \tag{1.5}$$

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

POUR ALLER PLUS LOIN - Du degré d'oxydation aux classes d'oxydation en chimie organique ⋆⋆

Dans le cas des molécules organiques, le degré d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel est rarement un indicateur pertinent, comme en témoigne la comparaison du méthanol et de l'éthanol : bien que présentant des réactivités analogues, l'atome de carbone fonctionnel du méthanol présente un degré d'oxydation différent de l'atome équivalent de l'éthanol (FIGURE 1.1).



FIGURE 1.1 – Degrés d'oxydation en chimie organique : comparaison des atomes fonctionnels du méthanol et de l'éthanol. Électronégativité comparées $\chi(C) > \chi(H)$

Aussi, pour identifier une oxydation ou une réduction en chimie organique, comme l'atome d'oxygène (resp. d'hydrogène) est bien souvent l'élément le plus électronégatif considéré (resp. le plus électropositif), il est préférable de s'appuyer sur un gain/une perte d'atomes d'oxygène ou d'hydrogène sur le substrat au cours de la transformation. En particulier, une molécule organique *gagnant un atome d'oxygène ou perdant un atome d'hydrogène* subit donc une *oxydation*. Par opposition, une molécule organique *perdant un atome d'oxygène ou gagnant un atome d'hydrogène* subit une *réduction*.

Face à l'échec du degré d'oxydation pour traduire des réactivités analogues entre composés, des classes d'oxydation ont été introduites : les classes d'oxydation reposent sur le nombre d'hétéroatomes liés directement à l'atome de carbone fonctionnel[1] (FIGURE 1.2).

1. Cette approche ne permet néanmoins pas de classer aisément les alcènes et les alcynes par exemple.

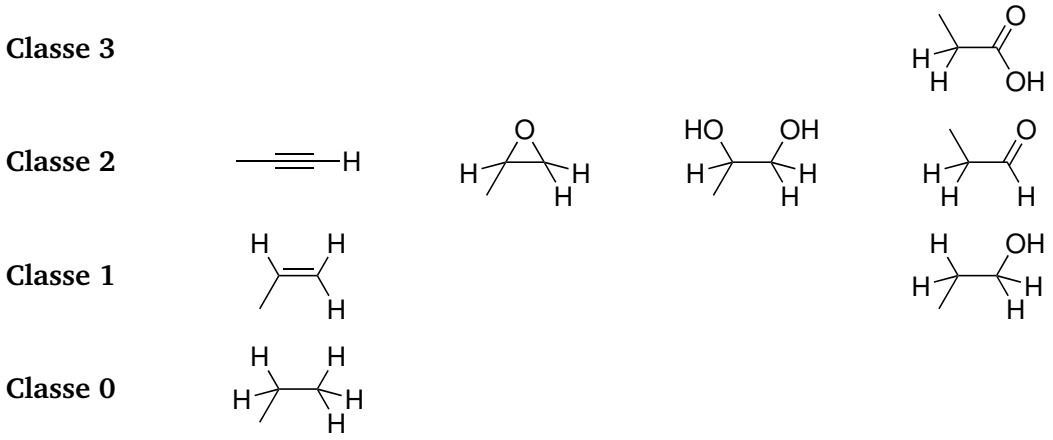


FIGURE 1.2 – Classification de quelques groupes fonctionnels organiques oxygénés ou non au sein de différentes classes d'oxydation. *Exemples de lecture de la classification.* **1.** L'alcène correspond à la classe d'oxydation supérieure par rapport à l'alcane dans la mesure où une réduction par hydrogénation catalytique se traduit par un gain de deux atomes d'hydrogène sur la structure finale. **2.** Un alcène appartient à la même classe d'oxydation qu'un alcool puisque l'alcool n'est autre que la forme hydratée de l'alcène. Il en va de même pour l'époxyde vis-à-vis du diol vicinal.

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

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

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

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

Exemple. Équation de la réaction de titrage des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ par les ions permanganate $MnO^-_{4\,(aq)}$.

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \qquad (\times 1)$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \qquad (\times 5)$$

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,Fe^{2+}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} + 5\,Fe^{3+}_{(aq)} \qquad (6)$$

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

2. Mesures électrochimiques et électrodes

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

A. Électrodes et potentiel d'électrode ⋆

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

On parle aussi de *demi-pile* pour désigner une électrode. Pour autant, il est courant que, par abus de langage, on désigne uniquement le conducteur métallique via le terme *électrode*.

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

Le **potentiel absolu d'électrode** E – ou **tension de GALVANI** – est défini par la différence de potentiel entre le potentiel de phase du conducteur ϕ_{cond} et le potentiel de phase de la solution électrolytique ϕ_{sol} au voisinage du conducteur métallique.

$$E = \phi_{cond} - \phi_{sol} \tag{1.7}$$

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

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

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

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

  Exemple. Une solution de sulfate de cuivre $(Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)})$ en contact avec du cuivre $Cu_{(s)}$.

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

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

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

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

B. Cellule électrochimique et mesure de potentiel ⋆

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

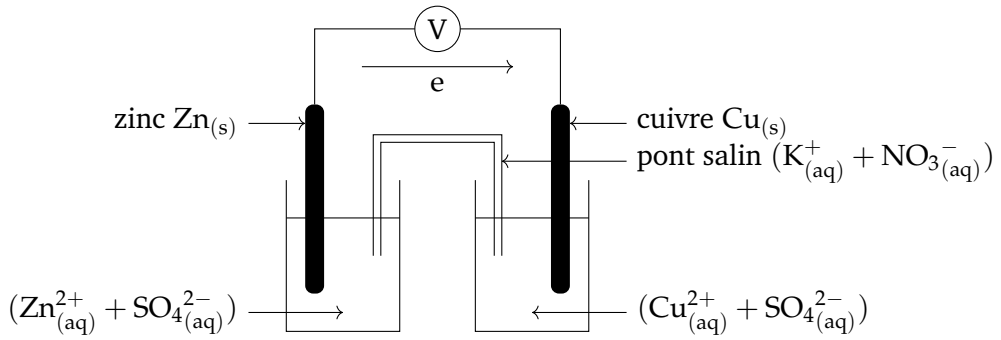


FIGURE 1.3 – Représentation de la cellule électrochimique associée à la pile DANIELL et mesure de la tension de cellule.

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 (membrane, pont ionique, verre fritté) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

On peut schématiser la cellule électrochimique via une écriture symbolique, qui donne dans le cas de la pile DANIELL illustrée en FIGURE 1.3 :

$$\ominus\ Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}|KNO_{3(aq)}|CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}\ \oplus \tag{1.8}$$

$$\ominus\ Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}||CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}\ \oplus \tag{1.9}$$

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

La différence de potentiel e, appelée **tension de cellule en circuit ouvert** et mesurée aux bornes du voltmètre entre la plaque de cuivre et la plaque de zinc, peut notamment s'écrire en fonction des potentiels absolu d'électrode.

Tension de cellule en circuit ouvert dans le cas de la pile DANIELL.

$$\begin{aligned} e &= \phi_{Cu} - \phi_{Zn} \\ &= (\phi_{Cu} - \phi_{S_2}) + (\phi_{S_2} - \phi_{S_1}) + (\phi_{S_1} - \phi_{Zn}) \\ &= E_2 + E_j - E_1 \end{aligned}$$

où 1 et 2 sont respectvement relatifs au compartiment de gauche et de droite de la pile DANIELL.

On met ainsi en exergue, dans l'expression de la tension de cellule en circuit ouvert e, les *potentiels d'électrode* E_1 et E_2 ainsi qu'une *tension de jonction*, noté E_j et souvent appelée abusivement *potentiel de jonction*. On considèrera, sauf mention contraire, que le potentiel de jonction est négligeable devant E_1 et E_2, moyennant le choix d'un électrolyte concentré et de mobilités cationique et anionique proches ($E_j \sim 10$ mV)[2]. Ainsi,

$$\mathrm{e} \simeq E_2 - E_1 \tag{1.10}$$

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

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

C. Échelle de potentiel et électrodes de référence ⋆

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

Par l'intermédiaire d'une électrode de référence, on définit donc une échelle de potentiel d'électrode relatif. *A priori*, toute électrode de référence peut être à l'origine d'une échelle de potentiel d'électrode ; cependant le choix de l'électrode de référence dépendra du solvant ou des espèces en solution. De fait, on précisera *systématiquement* la nature du système de référence pour pouvoir comparer les données.

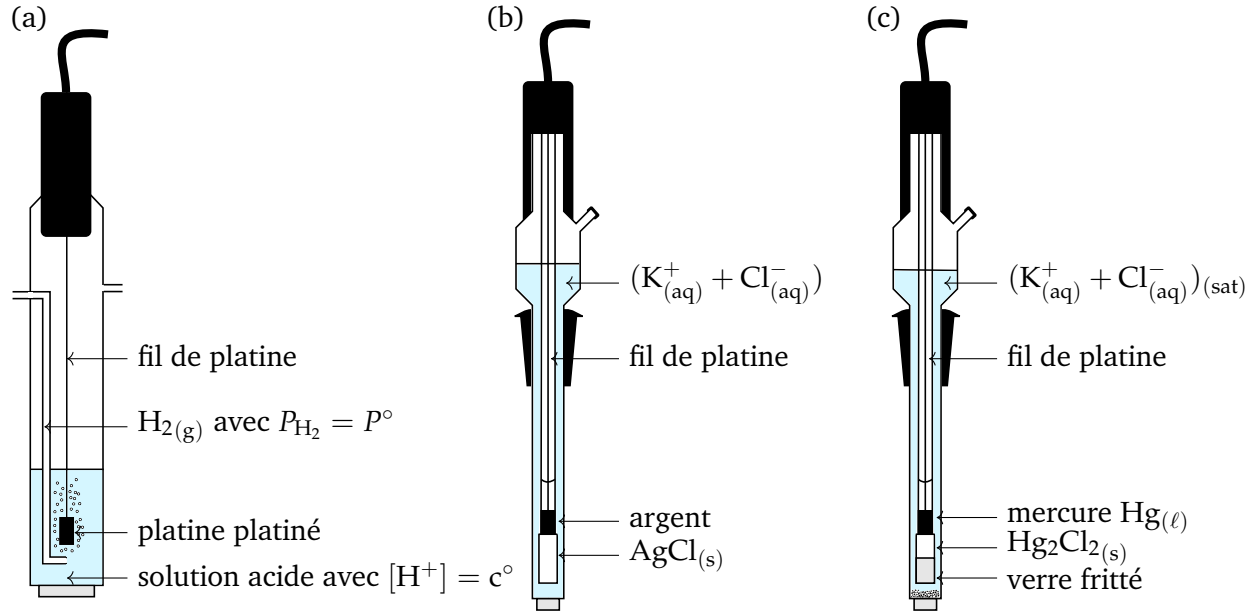


FIGURE 1.4 – Composition de l'électrode normale à hydrogène (ENH) (a), de l'électrode au chlorure d'argent (b) et de l'électrode au calomel saturé (ECS) (c).

2. Ce point sera abordé plus précisément dans le chapitre 3 - 2. D. Mobilité et potentiel de jonction.

1. Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'**électrode standard à hydrogène**, couramment abrégée en **ESH**, sert de référence absolue[3], dans la mesure où le potentiel d'électrode E_{ESH} est fixé *par convention* à 0 V, quelle que soit la température. De fait, toutes les données tabulées sont généralement relatives à l'électrode standard à hydrogène.

Pour autant, l'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode hypothétique dont le potentiel est défini par le couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$, chaque espèce étant dans son état standard de référence, c'est-à-dire à une pression partielle $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1$ bar avec un comportement idéal de gaz parfait et une concentration en ion hydronium $[\text{H}^+] = \text{c}^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un comportement de soluté idéal infiniment dilué si bien que $a_{\text{H}^+} = 1$. Comme les comportements idéaux à des telles concentrations et pressions ne sont pas réalistes, l'électrode standard à hydrogène n'est donc qu'une référence thermodynamique et non pratique.

2. Électrode normale à hydrogène (ENH)

L'**électrode normale à hydrogène** (**ENH**) est une électrode de troisième espèce et correspond à la mise en pratique la plus fidèle possible de l'électrode standard à hydrogène (ESH), sans le comportement idéal (FIGURE 1.4 (a)). Aussi, avec une pression en dihydrogène est de $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1$ bar et une concentration en ion hydronium $[\text{H}^+] = \text{c}^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – d'où le terme *normal* –, l'écart au comportement idéal se traduit par un potentiel d'électrode de l'ordre de $E_{\text{ENH}} = 0{,}06$ V/ESH. Pour que le potentiel d'électrode coïncide avec le potentiel de l'électrode standard à hydrogène (ESH), il faudra accroître légèrement la concentration en acide au-delà de $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour tendre vers une activité $a_{\text{H}^+} = 1$.

3. Électrode au chlorure d'argent

L'**électrode au chlorure d'argent** est une électrode de deuxième espèce, mettant en jeu le couple $\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ (FIGURE 1.4 (b)). Comme l'oxydant et le réducteur du couple sont peu solubles, elle est très utilisée car la construction est très reproductible. Généralement, la solution de chlorure de potassium $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ est concentrée mais non saturée de sorte à éviter la formation d'anions polychloroargentate (I) solubles comme $[\text{AgCl}_2]^-_{(\text{aq})}$ ou $[\text{AgCl}_3]^{2-}_{(\text{aq})}$. Elle est construite par électrolyse très lente afin de créer un dépôt uniforme et adhérent de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$. Son potentiel est égal à 0,21 V/ESH pour une concentration en ions chlorure de $3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Électrode au calomel saturée

L'**électrode au calomel saturée** (ECS) une électrode de deuxième espèce impliquant le demi-couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}$ (FIGURE 1.4 (c)). Le potentiel d'électrode de l'électrode au calomel saturée vaut $E_{\text{ECS}} = 0{,}24$ V/ESH pour une solution saturée de chlorure de potassium $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ à 25 °C. Du fait de sa composition qui intègre du mercure, elle tend à être remplacée par des électrodes au chlorure d'argent. Dans tous les cas, il faut veiller à *saturer l'électrode* avant toute utilisation.

Précautions expérimentales

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

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

5. Récapitulatif sur les électrodes de référence

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

Le TABLEAU 1.1 dresse une liste des électrodes de référence « classiques » avec leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH) à $T = 298$ K.

Électrode de référence	**Demi-pile**	**Potentiel à** $T = 298$ K (V/ESH)
ESH		$0,00$
ENH	$Pt, H_2\,(1\text{ bar})\vert H^+\,(1\text{ mol}\cdot L^{-1})$	$0,06$
ECS	$Hg\vert Hg_2Cl_2\vert\vert KCl\,(\text{sat.})$	$0,24$
AgCl/Ag	$Ag\vert AgCl\vert KCl\,(3\text{ mol}\cdot L^{-1})$	$0,21$
sulfate mercureux	$Hg\vert HgSO_4\vert K_2SO_4\,(\text{sat.})$	$0,64$

TABLEAU 1.1 – Exemples d'électrodes de référence et de leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH) à $T = 298$ K.

Chapitre 2

Thermodynamique électrochimique

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

1. Approche thermodynamique de l'électrochimie

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

A. Critère d'équilibre électrochimique ⋆

Considérons une cellule électrochimique composée de deux demi-piles numérotées ❶ et ❷ séparées par un pont salin supposé parfait de sorte que le potentiel de jonction E_j soit nul. Les demi-piles ❶ et ❷ sont sièges respectivement d'une oxydation et d'une réduction selon les deux demi-équations d'oxydoréduction (2.1) et (2.2) respectivement :

$$\mathrm{Red}_1 = \mathrm{Ox}_1 + n\,\mathrm{e}^- \tag{2.1}$$

$$\mathrm{Ox}_2 + n\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}_2 \tag{2.2}$$

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

$$\mathrm{Red}_1 + \mathrm{Ox}_2 = \mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 \tag{2.3}$$

On considère le système correspondant aux deux demi-piles séparées par le pont salin supposé idéal (FIGURE 2.1).

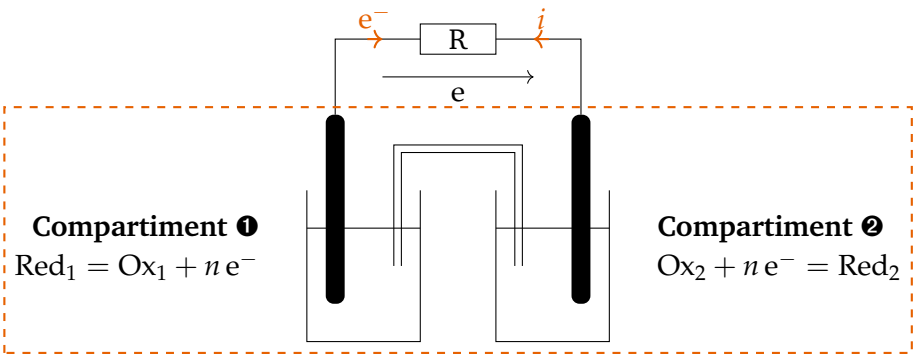


FIGURE 2.1 – Système thermodynamique étudié (en traits pointillés) à l'origine du critère d'équilibre électrochimique.

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

À la recherche d'un potentiel thermodynamique.
Considérons la différentielle de l'enthalpie libre $\mathrm{d}G$.

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(U + PV - TS) \tag{2.4}$$
$$= \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{2.5}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique,

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \tag{2.6}$$

avec $\delta W = -P\mathrm{d}V + \delta W'$, où $\delta W'$ correspond au travail électrique fourni par le système à la résistance, si bien que

$$\mathrm{d}G = \delta Q + \delta W' + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{2.7}$$

Or, d'après le second principe, $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}}$ avec $\delta S_{\text{éch}} = \dfrac{\delta Q}{T}$, d'où

$$\mathrm{d}G = \delta W' - V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T - T\delta S_{\text{cr}} \tag{2.8}$$

À température et pression constantes,

$$\mathrm{d}G = \delta W' - T\delta S_{\text{cr}} \tag{2.9}$$

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

$$\mathrm{d}G = -T\,\delta S_{\text{cr}} + \delta W' \tag{2.10}$$

d'où

$$\mathrm{d}G - \delta W' = -T\,\delta S_{\text{cr}} < 0 \tag{2.11}$$

soit encore, sous forme intégrale,

$$\Delta G < W' \tag{2.12}$$

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



Conditions de réversibilité électrochimique

Les conditions de réversibilité électrochimique correspondent à un courant nul (ou quasi nul) de sorte à ce qu'il n'y ait pas de création d'entropie. 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 conséquence la lenteur de la transformation, des courants faibles et donc des puissances limitées.

Vers un critère d'équilibre électrochimique.
Dans la mesure où $\delta W'$ correspond au travail électrique reçu par la cellule électrochimique pendant un intervalle $\mathrm{d}t$, il vient

$$\delta W' = -ei\,\mathrm{d}t \tag{2.13}$$

avec $i\,\mathrm{d}t = \delta q$, où δq désigne la charge ayant circulé pendant $\mathrm{d}t$ et e la tension de cellule en circuit ouvert.
En considérant que n électrons sont échangés au cours de la réaction chimique, on peut relier la charge ayant circulé à l'avancement de la réaction via

$$\delta q = n\mathcal{F}\mathrm{d}\xi \tag{2.14}$$

si bien que

$$\delta W' = -n\mathcal{F}e\mathrm{d}\xi \tag{2.15}$$

Par différentiation de G en tant que fonction de T, P et ξ, il vient

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \Delta_\mathrm{r}G\mathrm{d}\xi \tag{2.16}$$

En cas de fonctionnement réversible, c'est-à-dire pour de faible courants, $\delta S_\mathrm{cr} = 0$ si bien que la différentielle de G puisse s'écrire également

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T - n\mathcal{F}e\delta\xi \tag{2.17}$$

Par unicité de la décomposition, on en déduit le critère d'équilibre électrochimique sous la forme

$$\Delta_\mathrm{r}G = -n\mathcal{F}e \tag{2.18}$$

Critère d'équilibre électrochimique.

$$\Delta_\mathrm{r}G = -n\mathcal{F}\mathrm{e} \tag{2.19}$$

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

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

POUR ALLER PLUS LOIN - **Thermodynamique électrochimique et potentiel électrochimique.** ⋆⋆

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

$$\widetilde{G} = \sum_i n_i\,\widetilde{\mu}_i \tag{2.20}$$

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

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

$$\widetilde{\mu}_i = \mu_i + z_i\mathcal{F}\phi \tag{2.21}$$

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

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



Potentiel électrochimique et découplage des contributions chimique et électrostatique

L'expression du potentiel électrochimique $\widetilde{\mu}$ découple le terme chimique et le terme électrostatique, comme le suggère le critère d'équilibre électrochimique (2.19). Pour autant, ce découplage, bien que valide en première approximation, peut être interrogé. D'une part, l'activité d'un ion, intervenant dans le potentiel chimique μ, peut dépendre du potentiel de la phase, ce qui tendrait à confirmer un couplage. D'autre part, la définition de l'activité d'un ion est difficile à mesurer expérimentalement, puisque l'électroneutralité de la solution impose de travailler avec un contre-ion : aussi, 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, le condition d'équilibre électrochimique se traduit par :

$$\Delta_r\widetilde{G} = \sum_i \nu_i\widetilde{\mu}_i = 0 \tag{2.22}$$

$$= \sum_i \nu_i\left(\mu + z_i\mathcal{F}\phi_i\right) = \Delta_r G + \sum_i \nu_i z_i\mathcal{F}\phi_i = 0 \tag{2.23}$$

soit encore

$$\Delta_r G = -\sum_i \nu_i z_i\mathcal{F}\phi_i \tag{2.24}$$

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

B. De l'équilibre électrochimique à la relation de NERNST ★

La relation de NERNST permet de traduire le critère d'équilibre électrochimique sous une forme explicite faisant intervenir les activités des espèces oxydoréductrices. Ce résultat est analogue, en thermodynamique chimique, avec l'applicabilité de la condition d'équilibre $Q_{r,éq} = K^\circ$ vis-à-vis de l'égalité des potentiels chimiques. La relation de NERNST pour une réaction

$$\nu_{Ox}Ox + ne^- = \nu_{Red}Red \tag{2.25}$$

s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a_{Ox}^{\nu_{Ox}}}{a_{Red}^{\nu_{Red}}}\right) \tag{2.26}$$

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

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)} \tag{2.27}$$

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

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \tag{2.28}$$

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

Pour un demi-couple impliquant plusieurs espèces, les cœfficients stoechiométriques sont à prendre en compte, en conservant les activités des espèces du côté de l'oxydant au numérateur et les activités espèces du côté du réducteur au dénominateur, chacune étant pondérée par le cœfficient stœchiométrique.
Dans le cas du couple $MnO^-_{4\,(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ de demi-équation d'oxydoréduction

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \tag{2.29}$$

il vient :

Illustration pour le couple $MnO_{4\,(aq)}^-/Mn^{2+}_{(aq)}$.
✎ Écrire la relation de NERNST associée au couple $MnO_{4\,(aq)}^-/Mn^{2+}_{(aq)}$.

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

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}}\log\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \tag{2.30}$$

$$\approx E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\log\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \quad \text{en V à T=298 K} \tag{2.31}$$

Aux sources de la relation de NERNST.

À l'équilibre électrochimique,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \tag{2.32}$$

$$= -n\mathcal{F}(E_2 - E_1) \tag{2.33}$$

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q_r \tag{2.34}$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT\ln\left(\frac{a_{Ox_1}\,a_{Red_2}}{a_{Ox_2}\,a_{Red_1}}\right) \tag{2.35}$$

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

$$E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a_{Ox_2}\,a_{Red_1}}{a_{Ox_1}\,a_{Red_2}}\right) \tag{2.36}$$

On suppose que le comportement ❶ correspond à une électrode standard à hydrogène définie pour le couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ dont les espèces sont prises dans leur état standard de référence et présentent un comportement idéal, si bien que $a_{Ox_1} = a_{H^+} = 1$ et $a_{Red_1} = a_{H_2} = 1$. Par convention, on pose

$E_1 = E_1^\circ = 0$ V pour toute température T de sorte à définir une référence de potentiel standard. Ainsi,

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}\right) \tag{2.37}$$

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

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

$$Ox_2 + n\,e^- = Red_2 \tag{2.38}$$

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

$$Ox_2 + \frac{n}{2} H_{2(g)} = Red_2 + n\,H^+_{(aq)} \tag{2.39}$$

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

$$\Delta_r G_{1/2} = -n\mathcal{F}E \tag{2.40}$$
$$\Delta_r G^\circ_{1/2} = -n\mathcal{F}E^\circ \tag{2.41}$$

Formellement, l'enthalpie libre de demi-équation de réduction associée au couple Ox_2/Red_2 n'est autre que l'enthalpie de réaction (2.39), c'est-à-dire dont l'oxydation met en jeu le couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$. La définition des enthalpies libres de demi-équation est directement liée au fait qu'une réaction d'oxydoréduction n'est autre que la *somme algébrique* d'une réduction et d'une oxydation. Il en est de même pour l'enthalpie libre de la réaction d'oxydoréduction, qui par loi de HESS n'est autre qu'une somme algébrique d'enthalpies libres de demi-équation d'oxydoréduction.

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

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

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

$$Cu_{(s),gauche}|Pt_{(s)}, H_{2(g)}\ (std)|\underbrace{H^+_{(aq)}\ (std)}_{\text{solution }(S_1)}||\underbrace{Ag^+_{(aq)}}_{\text{solution }(S_2)}|Ag_{(s)}|Cu_{(s),droite} \tag{2.42}$$

Potentiel absolu d'électrode et potentiel électrochimique. Pour le couple $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$ de demi-équation $Ag^+_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$, la condition d'équilibre électrochimique à l'interface $Ag_{(s)} - (S_2)$ peut s'écrire :

$$\widetilde{\mu}_{Ag^+} + \widetilde{\mu}_{e^-,Ag} = \widetilde{\mu}_{Ag} \tag{2.43}$$
$$\mu_{e^-,Ag} + \mu_{Ag^+} - \mu_{Ag} = -\mathcal{F}(\phi_{S_2} - \phi_{Ag}) \tag{2.44}$$

soit encore un potentiel absolu d'électrode E

$$E = \phi_{Ag} - \phi_{S_2} = \frac{\mu_{Ag^+} - \mu_{Ag}}{\mathcal{F}} + \frac{\mu_{e^-,Ag}}{\mathcal{F}} \tag{2.45}$$

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

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

$$\begin{aligned}
\mathrm{e} &= \phi_{\mathrm{Cu,droite}} - \phi_{\mathrm{Cu,gauche}} && (2.46)\\
&= (\phi_{\mathrm{Cu,droite}} - \phi_{\mathrm{Ag}}) + (\phi_{\mathrm{Ag}} - \phi_{\mathrm{S_2}}) + \underbrace{(\phi_{\mathrm{S_2}} - \phi_{\mathrm{S_1}})}_{=0 \text{ (jonction idéale)}} + (\phi_{\mathrm{S_1}} - \phi_{\mathrm{Pt}}) + (\phi_{\mathrm{Pt}} - \phi_{\mathrm{Cu,gauche}}) && (2.47)\\
&= \left(\frac{\mu_{\mathrm{e^-,Cu}}}{\mathcal{F}} - \frac{\mu_{\mathrm{e^-,Ag}}}{\mathcal{F}}\right) + \left(\frac{\mu_{\mathrm{Ag^+}} - \mu_{\mathrm{Ag}}}{\mathcal{F}} + \frac{\mu_{\mathrm{e^-,Ag}}}{\mathcal{F}}\right) + \left(\frac{\mu_{\mathrm{H_2}} - 2\,\mu_{\mathrm{H^+}}}{2\,\mathcal{F}} - \frac{\mu_{\mathrm{e^-,Pt}}}{\mathcal{F}}\right) && (2.48)\\
&\quad + \left(\frac{\mu_{\mathrm{e^-,Pt}}}{\mathcal{F}} - \frac{\mu_{\mathrm{e^-,Cu}}}{\mathcal{F}}\right) && (2.49)\\
&= \frac{\mu_{\mathrm{Ag^+}} - \mu_{\mathrm{Ag}}}{\mathcal{F}} + \frac{\mu_{\mathrm{H_2}} - 2\,\mu_{\mathrm{H^+}}}{2\,\mathcal{F}} && (2.50)
\end{aligned}$$

Or, $\mu_{\mathrm{Ag}} = \mu^\circ_{\mathrm{Ag}}$ puisqu'il s'agit d'une phase condensée pure caractérisée par $a_{\mathrm{Ag}} = 1$ et $\mu_{\mathrm{H_2}} = \mu^\circ_{\mathrm{H_2}}$ ainsi que $\mu_{\mathrm{H^+}} = \mu^\circ_{\mathrm{H^+}}$ dans les conditions standard. Ainsi,

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\mu_{\mathrm{Ag^+}} - \mu_{\mathrm{Ag}}}{\mathcal{F}} - \frac{2\,\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} - \mu^\circ_{\mathrm{H_2}}}{2\,\mathcal{F}} && (2.51)\\
&= \underbrace{\frac{\mu^\circ_{\mathrm{Ag^+}} - \mu^\circ_{\mathrm{Ag}}}{F} - \frac{2\,\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} - \mu^\circ_{\mathrm{H_2}}}{2\,\mathcal{F}}}_{=E^\circ_{/\mathrm{ESH}}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\mathrm{Ag^+}} && (2.52)
\end{aligned}$$

On retrouve la relation de NERNST pour la couple $\mathrm{Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}}$ avec $E^\circ_{/\mathrm{ESH}}$ le potentiel standard du couple $\mathrm{Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}}$ relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Remarque. ⋆⋆⋆ Il convient de noter que les expressions

$$E^\circ_{\mathrm{Ag^+/Ag,abs}} = \frac{\mu^\circ_{\mathrm{Ag^+}} - \mu^\circ_{\mathrm{Ag}}}{\mathcal{F}} \qquad \text{et} \qquad E^\circ_{\mathrm{H^+/H_2,abs}} = \frac{2\,\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} - \mu^\circ_{\mathrm{H_2}}}{2\,\mathcal{F}} \tag{2.53}$$

définissent également des potentiels standard dits absolus, c'est-à-dire qu'ils sont définis par rapport à la référence absolue, à savoir l'électron dans le vide. Ce résultat peut être interprété par le fait que $\mu^\circ_{\mathrm{H_2}} - 2\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} \neq 0$, soit encore $E^\circ_{\mathrm{H^+/H_2,abs}} \neq 0$. Des considérations thermodynamiques plus complexes permettent d'établir un lien entre le potentiel $E_{/\mathrm{ESH}}$ relatif à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et le potentiel absolu E_{abs} relatif au vide via

$$E_{\mathrm{abs}} = E_{/\mathrm{ESH}} + 4,44 \ \text{ en V} \tag{2.54}$$

➥ **Les basiques - 2. Pile DANIELL & 3. Démonstration et vérification expérimentale de la relation de NERNST**

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

Par définition, une pile électrochimique en fonctionnement, c'est-à-dire qui débite du courant, est un système chimique hors équilibre. Pour autant, qu'en est-il lorsque la pile est usée et l'équilibre chimique atteint ?

À l'équilibre chimique,

$$\Delta_{\mathrm{r}} G = -n\mathcal{F}\mathrm{e} = 0 \tag{2.55}$$

soit encore

$$E_1 = E_2 \tag{2.56}$$

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

Par ailleurs, la constante d'équilibre associée à l'équilibre chimique étudiée peut s'exprimer à partir des potentiels standard des couples impliqués : en effet,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) = -RT\ln K^\circ \tag{2.57}$$

d'où

$$K^\circ = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT}\right) \tag{2.58}$$

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

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

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \tag{2.59}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)} \tag{2.60}$$

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,Fe^{2+}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)} + 5\,Fe^{3+}_{(aq)} \tag{2.61}$$

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

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

Dans la mesure où (2.61) s'écrit comme une combinaison linéaire de (2.59) et (2.60) selon (2.61)=(2.59)−5×(2.60), il vient :

$$\Delta_r G^\circ_{(2.61)} = \Delta_r G^\circ_{(2.59)} - 5\,\Delta_r G^\circ_{(2.60)} \tag{2.62}$$

avec $\Delta_r G^\circ_{(2.59)} = -5\mathcal{F}E^\circ_{MnO^-_4/Mn^{2+}}$ et $\Delta_r G^\circ_{(2.60)} = -\mathcal{F}E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$
d'où

$$\Delta_r G^\circ_{(2.61)} = 5\mathcal{F}(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{MnO^-_4/Mn^{2+}}) \tag{2.63}$$

si bien que

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{5\mathcal{F}(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{MnO^-_4/Mn^{2+}})}{RT}\right) = 4\cdot 10^{62} \qquad \text{à 298 K} \tag{2.64}$$

D. Accès aux grandeurs standard de réaction ⋆

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

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \tag{2.65}$$

En particulier, dans les conditions standard – ou s'approchant des conditions standard –,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ \tag{2.66}$$

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

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

- pour $\Delta_r S^\circ$,

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}\,T} = -\Delta_r S^\circ = -n\mathcal{F}\frac{\mathrm{d}\,e^\circ}{\mathrm{d}\,T} \quad \text{de sorte que} \quad \Delta_r S^\circ = n\mathcal{F}\frac{\mathrm{d}\,e^\circ}{\mathrm{d}\,T} \tag{2.67}$$

- pour $\Delta_r H^\circ$,

$$\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{\mathrm{d}\,T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = -n\mathcal{F}\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{e^\circ}{T}\right)}{\mathrm{d}\,T} = -n\mathcal{F}\left(\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\,e^\circ}{\mathrm{d}\,T} - \frac{e^\circ}{T^2}\right) \tag{2.68}$$

de sorte que

$$\Delta_r H^\circ = n\mathcal{F}\left(T\frac{\mathrm{d}\,e^\circ}{\mathrm{d}\,T} - e^\circ\right) \tag{2.69}$$

La grandeur $\dfrac{\mathrm{d}\,e^\circ}{\mathrm{d}\,T}$ est appelé **cœfficient de température de la cellule**.

➥ **Les basiques - 4. Changement d'état de l'anhydride arsénieux**

E. Potentiel standard et influence de la complexation et de la précipitation ⋆

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

Détermination du potentiel standard du couple $[\mathbf{Cu(NH_3)_4}]^{2+}_{(aq)}/\mathbf{Cu_{(s)}}$.
✎ Exprimer et calculer le potentiel standard du couple $[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ à partir des données thermodynamiques. Justifier qualitativement le résultat.

Données. Grandeurs thermodynamiques standard tabulées à 298 K.

$$E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}) = 0,34\ \mathrm{V/ESH} \qquad \log\beta_4([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 12,6$$

D'autres exemples mettant en jeu la précipitation sont également très parlants. À titre illustratif, la stabilisation de l'argent (I) sous forme de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ se traduit par un abaissement conséquent du potentiel standard $E^\circ(AgCl/Ag) = 0,22\ \mathrm{V/ESH}$ par rapport au cas de l'ion argent libre $Ag^+_{(aq)}$, $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\ \mathrm{V/ESH}$.

➥ **Les basiques - 5. Stabilité thermodynamique de l'eau oxygénée** & **6. Extraction de l'or d'un minerai**

2. Diagrammes en électrochimie

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

Prédiction de réactivité et considérations cinétiques

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

A. Diagrammes potentiel/pH ⋆

Les diagrammes potentiel/pH, aussi appelés diagrammes de POURBAIX, du nom de leur concepteur, Charles POURBAIX, électrochimiste belge, représentent la **dépendance en pH des potentiels d'électrodes** des différents **couples d'un élément chimique donné**. On délimite ainsi des zones de potentiel et de pH dans lesquelles certaines espèces prédominent ou existent selon leur nature. L'exemple du diagramme de l'élément fer est donné en FIGURE 5.13.

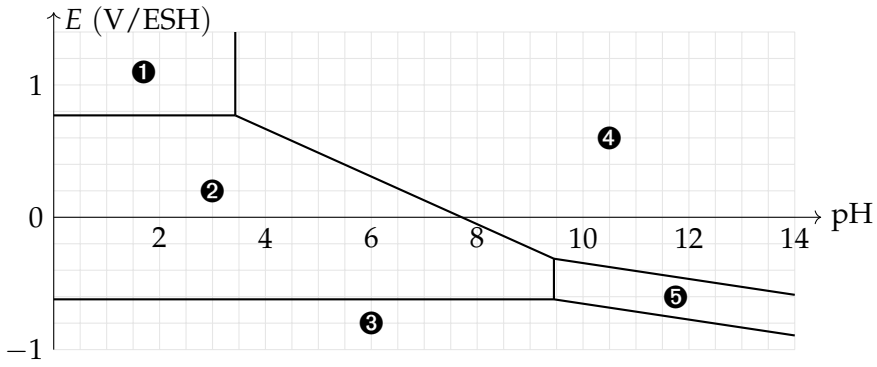


FIGURE 2.2 – Diagramme potentiel/pH de l'élément fer. Cas des hydroxydes à $T = 298$ K et à la concentration de travail en espèces $c_{tr} = 10^{-6}$ mol · L^{-1}.

1. Potentiel standard apparent et influence du pH

Exemple. Pour le couple d'oxydoréduction $MnO_{4\,(aq)}^{-}/Mn_{(aq)}^{2+}$ de demi-équation d'oxydoréduction,

$$MnO_{4\,(aq)}^{-} + 8\,H_{(aq)}^{+} + 5\,e^{-} = Mn_{(aq)}^{2+} + 4\,H_2O_{(\ell)} \tag{2.70}$$

le potentiel de NERNST s'écrit :

$$E = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}\, a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}\, a_{H_2O}^4}\right) = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{8\,RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(a_{H^+}\right) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}\, a_{H_2O}^4}\right) \tag{2.71}$$

$$= E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{8\,RT\,\ln 10}{5\mathcal{F}}\,\mathrm{pH} + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}\, a_{H_2O}^4}\right) \tag{2.72}$$

$$= E^{\circ\prime} + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}\, a_{H_2O}^4}\right) \tag{2.73}$$

$$\text{avec } E^{\circ\prime} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{8\,RT\,\ln 10}{5\mathcal{F}}\,\mathrm{pH} \tag{2.74}$$

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

2. Conventions de tracé

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

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

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

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

— *Concentration en espèces.* Les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égales à la concentration de tracé c_{tr} ;
Exemple. $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_{\text{tr}}$

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

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

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

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

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

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

Application à l'exemple de l'élément fer.
✎ Proposer une première approche graphique du diagramme $E - \text{pH}$ de l'élément fer, sachant que les espèces considérées sont les suivantes : $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$

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

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

Cas de la dismutation.

La *dismutation* correspond à une situation où une même espèce est simultanément l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple d'oxydoréduction, les domaines de prédominance de l'espèce pour chaque couple étant disjoints (FIGURE 2.3). De fait, il y a alors formation de deux espèces de degrés d'oxydation plus élevé pour l'une et plus faible pour l'autre.

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

$$2\underbrace{Cu^{+}_{(aq)}}_{(+I)} = \underbrace{Cu_{(s)}}_{(0)} + \underbrace{Cu^{2+}_{(aq)}}_{(+II)} \tag{2.75}$$

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

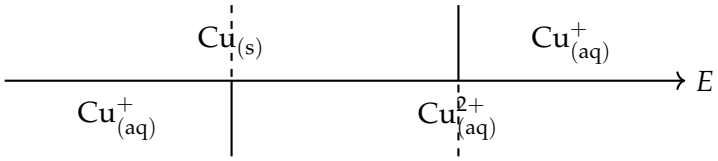


FIGURE 2.3 – Exemple de la dismutation du cuivre. Les domaines de prédominances du cuivre (I) en tant qu'oxydant et réducteur sont disjoints, si bien que le cuivre (I) n'est pas stable thermodynamiquement.

Les diagrammes $E - \text{pH}$ de l'élément cuivre avant et après prise en compte de la dismutation du cuivre (I) sont représentés en FIGURE 2.4.

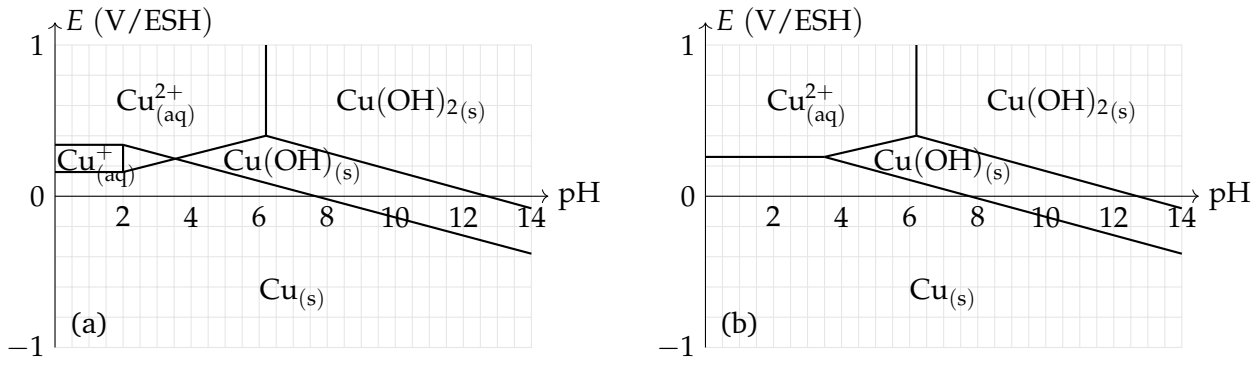


FIGURE 2.4 – Diagramme potentiel/pH de l'élément cuivre avant (a) et après (b) prise en compte de la dismutation. Cas des hydroxydes à $T = 298$ K et à la concentration de travail en espèces $c_{tr} = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cas de la médiamutation.

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

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

$$\underbrace{HClO_{(aq)}}_{(+I)} + H^+_{(aq)} + \underbrace{Cl^-_{(aq)}}_{(-I)} = \underbrace{Cl_{2(g)}}_{(0)} + H_2O_{(\ell)} \tag{2.76}$$

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

4. Applications des diagrammes potentiel/pH

La superposition de deux diagrammes $E - \text{pH}$ permet de prédire la faisabilité thermodynamique d'une réaction à un pH donné : ainsi, deux espèces présentant des domaines d'existence ou de prédominance disjoints vont réagir ensemble.

Stabilité des espèces dans l'eau. Le diagramme potentiel/pH de l'eau découle de la dépendance du potentiel de NERNST des deux couples $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$ et $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ en fonction du pH. La superposition du diagramme potentiel/pH de l'eau et d'un autre élément permet de prédire la stabilité thermodynamique de certaines espèces vis-à-vis du milieu aqueux aéré et désaéré.

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

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

Application à l'exemple de l'élément fer.

✎ Étudier la stabilité des espèces du fer en solution aqueuse aérée et désaérée.

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

— sous forme métallique : on parle de *domaine d'immunité* ;

— sous forme ionique : on parle de *domaine de corrosion*, c'est-à-dire du domaine dans lequel le métal est nécessairement oxydé et soluble – même partiellement ;

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



Confrontation du diagramme potentiel/pH du fer aux constats expérimentaux

Le diagramme permet de mettre en évidence le fait que le domaine de prédominance des ions fer (II) en milieu acide est plus grand, ce qui justifie le fait d'avoir recours au sel de MOHR acidifié en tant que source d'ions fer (II). Les autres sels de fer (II) sont beaucoup plus sujet à l'oxydation en fer (III). Qui plus est, la complexation par les ions sulfate permet également d'accroître le domaine de stabilité du fer (II) relativement au fer (III).
De façon analogue, les ions chlorure – donc notamment en milieu marin – ont tendance à réduire le domaine de stabilité du fer métallique et donc à favoriser thermodynamiquement son oxydation.

Prédiction thermodynamique de réactions d'oxydoréduction. Par analogie avec l'étude de stabilité vis-à-vis du milieu aqueux par superposition du diagramme de l'eau avec le diagramme d'un élément, la superposition de deux diagrammes de deux éléments différents permet de prédire la faisabilité thermodynamique de réactions d'oxydoréduction. L'exemple du titrage de WINKLER met en jeu par exemple la superposition du diagramme du manganèse (FIGURE 2.5), de l'iode et de l'eau.



Résultats expérimentaux et diagramme potentiel/pH du manganèse.

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

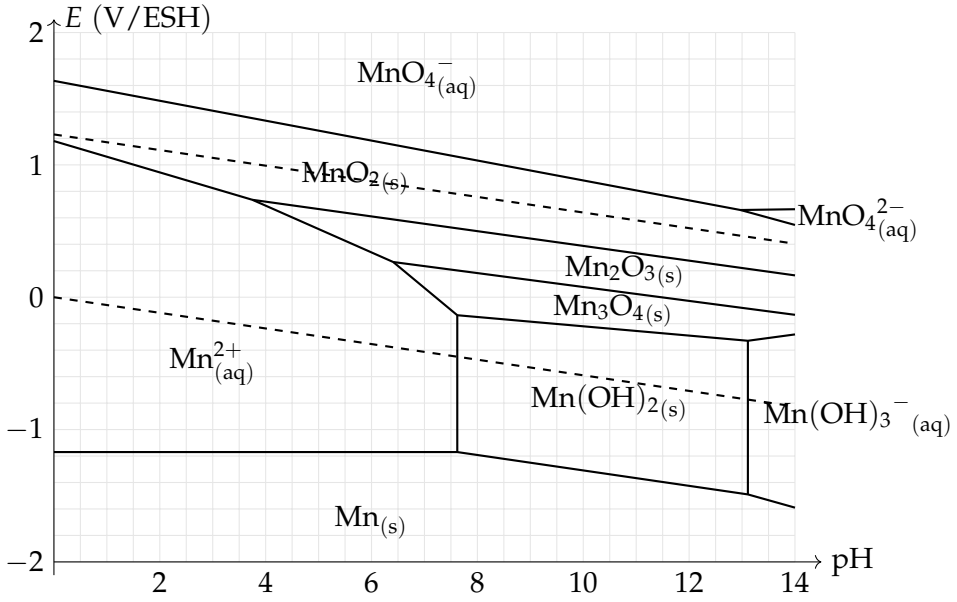


FIGURE 2.5 – Diagramme potentiel/pH de l'élément manganèse. Concentration de tracé en espèces, $c_{\text{tr}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Température $T = 298$ K.

➥ **Les basiques - 7. Titrage du dioxygène dissous par la méthode de WINKLER**

B. Diagrammes de FROST ★★★

Les diagrammes de FROST étudient des espèces de différents degrés d'oxydation d'un même élément chimique à pH donné. Un diagramme de FROST n'est autre que la représentation du produit $n\,E^\circ(\text{X}_{(n)}/\text{X}_{(0)})$ en fonction de n, le degré d'oxydation de l'élément X ; $E^\circ(\text{X}_{(n)}/\text{X}_{(0)})$ désigne le potentiel standard du couple qui met en jeu le degré n et le degré (0) de l'élément X. Les points successifs sont reliés par une ligne brisée (FIGURE 2.6).

Interprétation du diagramme. Du fait que l'équivalence $\Delta_\text{r}G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ(\text{X}_{(n)}/\text{X}_{(0)})$, l'ordonnée correspond ainsi à l'enthalpie libre de formation de l'espèce à l'état d'oxydation n à partir de l'élément à l'état d'oxydation (0) à une homothétie près via la constante de FARADAY $\mathcal{F}$.

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

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

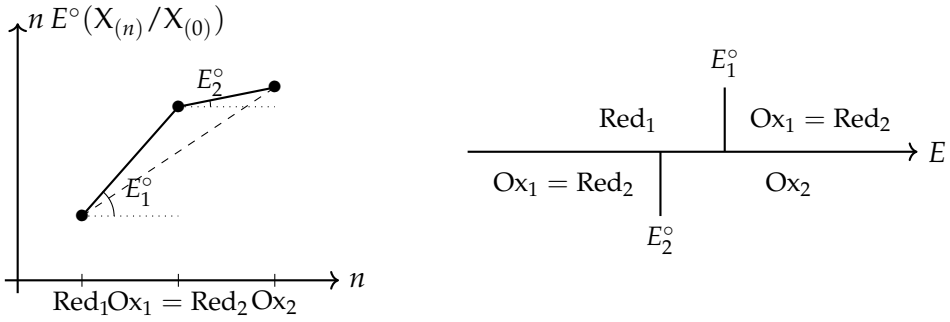


FIGURE 2.6 – Illustration des potentiels relatifs pour un point concave d'un diagramme de FROST. La dismutation de l'espèce correspondant au point concave est thermodynamiquement favorisée.

➥ **Les basiques - 8. Stabilisation du cuivre (I) en milieu ammoniacal.**

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

Dans les solutions réelles, la distribution spatiale des espèces chargées est loin d'être aléatoire. Au contraire, les cations tendent à s'entourer d'anions et réciproquement, pour minimiser l'enthalpie libre du système : il en résulte un écrantage réciproque des charges au sein de la solution, à l'origine d'un écart à l'idéalité.

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

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \tag{2.77}$$

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

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \qquad \text{avec} \qquad \lim_{c_i \to 0} \gamma_i = 1 \tag{2.78}$$

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \tag{2.79}$$

ce qui revient à considérer que la solution tend vers la référence *solution infiniment diluée* $c_i \to 0$ et donc que $\gamma_i = 1$. Ce comportement traduit le caractère négligeable des interactions soluté-soluté, compte tenu de la distance moyenne importante qui sépare deux entités de soluté aux faibles concentrations considérées. En revanche, aux plus fortes concentrations, les interactions soluté-soluté – interactions électrostatiques, liaisons hydrogène ou de VAN DER WAALS – ne peuvent être négligées : on parle d'un **écart à l'idéalité**, qui justifie l'introduction de l'activité a_i – ou de façon équivalente du cœfficient d'activité γ_i – pour décrire une **solution réelle**.

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

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

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

$$\Delta g_i = \mu_i^{\text{réel}} - \mu_i^{\text{idéal}} = RT \ln \gamma_i \tag{2.80}$$

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

$$w_i^{\text{soluté-soluté}} = RT \ln \gamma_i \tag{2.81}$$

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

B. Au cœur du modèle de DEBYE-HÜCKEL ⋆⋆⋆

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

1. Hypothèses du modèle de DEBYE-HÜCKEL ⋆⋆⋆

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

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

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

Modèle de DEBYE-HÜCKEL et solutés neutres

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

2. Résultats du modèle de DEBYE-HÜCKEL ⋆⋆⋆

Pour un ion donné, le modèle de l'atmosphère ionique permet de déterminer la répartition spatiale des ions de charge opposée autour de l'ion central, dont la représentation est donnée en FIGURE 2.7.

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

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{2\, e^2 \mathcal{N}_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} I \qquad \text{avec} \qquad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \qquad (2.82)$$

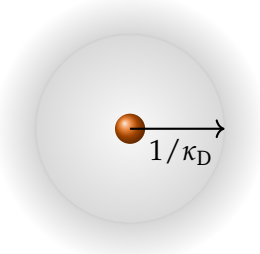


FIGURE 2.7 – Représentation de l'atmosphère ionique autour de l'ion central.

où z_i et c_i désignent respectivement la charge algébrique et la concentration molaire de l'ion i. I correspond à la **force ionique** dans l'échelle des concentrations. La force ionique quantifie l'intensité de l'interaction électrostatique entre ions en solution, justifiant ainsi le terme en z_i^2, comme dans le cas de la force électrostatique. Le facteur $\frac{1}{2}$ permet, quant à lui, d'éviter un double comptage.

On pourra remarquer que la longueur de DEBYE κ_D^{-1} diminue avec la concentration en soluté, ce qui est cohérent avec le fait que l'écrantage est plus efficace lorsque le milieu est davantage chargé. De même, plus le solvant est dissociant (ε_r élevé), plus κ_D^{-1} est plus élevé puisque les interactions électrostatiques sont moins marquées.

À partir de la description de l'atmosphère ionique, on accède au travail molaire d'interaction soluté-soluté $w_{\text{soluté-soluté}}$ et ainsi au cœfficient d'activité de l'ion i via $w_i^{\text{soluté-soluté}} = RT \ln \gamma_i$.

La **relation de DEBYE-HÜCKEL** permet de relier le cœfficient d'activité γ_i d'un ion i à la force ionique I du milieu selon

$$\log \gamma_i = -\frac{A\, z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a\, B \sqrt{I}} \qquad \text{avec} \qquad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2\, c_i \tag{2.83}$$

avec A et B des constantes dépendantes du solvant et de la température et où I et a correspondent respectivement à la force ionique et à la distance inter-ionique moyenne. Dans le cas de l'eau à $T = 298$ K, $A = 0,509\ \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2}$ et $B = 3,29 \cdot 10^9\ \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$.

L'expression du cœfficient d'activité γ_i ne présente qu'**un intérêt limité**, dans la mesure où la déviation de l'idéalité d'un cation ou d'un anion n'est pas accessible expérimentalement : il est nécessaire de prendre en compte la contribution du contre-ion qui assure l'électroneutralité de la solution. On définit de fait un cœfficient d'activité moyen, que l'on peut estimer à partir de la relation de DEBYE-HÜCKEL

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

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

$$\text{C}_{\nu^+}\text{A}_{\nu^-} \rightarrow \nu^+\, \text{C}^{z+} + \nu^-\, \text{A}^{z-} \tag{2.84}$$

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

$$\tilde{\mu}_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_- \tag{2.85}$$

$$= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_{\text{électrolyte}} \tag{2.86}$$

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

Par définition,

$$\mu_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln\left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}\right) + \nu_+ RT \ln\left(\nu_+ c_0\right) + \nu_- RT \ln\left(\nu_- c_0\right) \tag{2.87}$$

$$= \mu_{\text{électrolyte}}^{\text{idéal}} + RT \ln \gamma_{\text{électrolyte}} \tag{2.88}$$

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

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \gamma_{\text{électrolyte}}^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \tag{2.89}$$

Compte tenu de la définition et de relation (2.83), on aboutit à la relation de DEBYE-HÜCKEL étendue.

La **relation de DEBYE-HÜCKEL étendue** permet d'accéder au cœfficient d'activité moyen $\gamma_\pm$ d'un électrolyte, dont la concentration ne dépasse pas 10^{-1} mol $\cdot$ L^{-1}, selon

$$\log \gamma_\pm = -\,|z_+ z_-|\,\frac{A\sqrt{I}}{1+a_\pm B\sqrt{I}} \qquad \text{avec} \qquad I=\frac{1}{2}\sum_i z_i^2\,c_i \tag{2.90}$$

avec A et B des constantes dépendantes du solvant et de la température et où I et $a_\pm$ correspondent respectivement à la force ionique et à la distance inter-ionique moyenne.

Pour des concentrations électrolytiques inférieures à 10^{-2} mol $\cdot$ L^{-1}, on parle de **relation de DEBYE-HÜCKEL simplifiée** ou **limite**, où

$$\log \gamma_\pm = -\,|z_+ z_-|\,A\sqrt{I} \qquad \text{avec} \qquad I=\frac{1}{2}\sum_i z_i^2\,c_i \tag{2.91}$$

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

C. Applications du modèle de DEBYE-HÜCKEL ⋆⋆⋆

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

1. Mesure de potentiel et loi de DEBYE-HÜCKEL ⋆⋆⋆

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

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

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right) + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \tag{2.92}$$

où on introduit le potentiel standard apparent, noté $E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ défini par

$$E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{\mathcal{F}}\ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right) \tag{2.93}$$

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

$$I = \frac{1}{2}\left(z^2_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}] + z^2_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}] + z^2_{Cl^-}[Cl^-]\right) \tag{2.94}$$

$$= \frac{1}{2}\left(2^2\times 10^{-3} + 3^2\times 10^{-3} + (-1)^2\times 5\cdot 10^{-3}\right) = 9\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \tag{2.95}$$

On en déduit le terme correctif $\Delta E = E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ à l'aide de la relation de DEBYE-HÜCKEL limite

$$\Delta E = \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}}\log\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right) = \frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}}\times\left(-A\times 3^2\times\sqrt{I} + A\times 2^2\times\sqrt{I}\right) = -5\,\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}}\,A\sqrt{I} \tag{2.96}$$

$$= -0{,}06\times 5\times 0{,}509\times\sqrt{9\cdot 10^{-3}} = -14\ \text{mV} \tag{2.97}$$

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

2. Comportement réel des cœfficients d'activité ⋆⋆⋆

Le modèle de DEBYE-HÜCKEL, bien que très utilisé, présente des limites. En particulier, il prédit que le cœfficient d'activité doit être nécessairement inférieur ou égal à l'unité. Pour autant, le tracé du cœfficient d'activité de nombreuses espèces présente, au-delà d'une certaine concentration, des cœfficient d'activité supérieur à l'unité, ce qui n'est pas prévu par le modèle de DEBYE-HÜCKEL. À de telles concentrations, les hypothèses du modèle de DEBYE-HÜCKEL ne sont plus valables : il faut donc introduire des corrections supplémentaires, le plus souvent empiriques, pour reproduire le comportement réel du cœfficient d'activité (FIGURE 2.8).

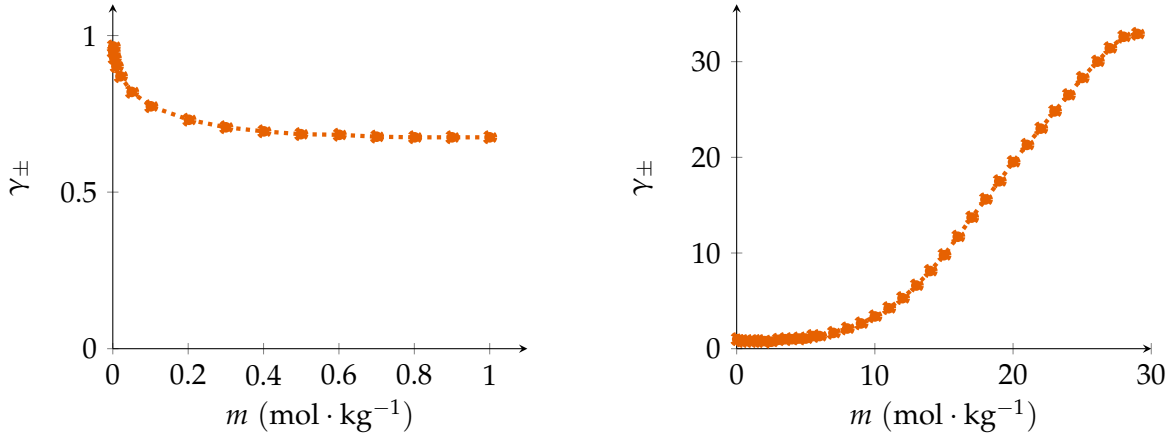


FIGURE 2.8 – Cœfficient d'activité d'une solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau à 25 °C en fonction de la molalité. L'échelle de la molalité est pertinente dans le sens où les variations de volume sont très marquées à fortes concentrations. Le graphe à gauche correspond à un domaine de validité du modèle de DEBYE-HÜCKEL contrairement au graphe à droite.

➥ **Les basiques - 9. Force ionique et cinétique des réactions d'oxydoréduction**

Chapitre 3

Cinétique électrochimique

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

1. Introduction à la cinétique électrochimique

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

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

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

$$\nu_{\text{Ox}}\,\text{Ox} + n\,\text{e}^- = \nu_{\text{Red}}\,\text{Red} \tag{3.1}$$

On définit v la vitesse de réaction par $v = \dfrac{\mathrm{d}\,\xi}{\mathrm{d}\,t}$.

$$v = \frac{\mathrm{d}\,\xi}{\mathrm{d}\,t} = \frac{1}{\nu_{\text{Red}}}\frac{\mathrm{d}\,n_{\text{Red}}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{1}{\nu_{\text{Ox}}}\frac{\mathrm{d}\,n_{\text{Ox}}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}\,n_{\text{e}^-}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{1}{n\mathcal{F}}\frac{\mathrm{d}\,q}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{i}{n\mathcal{F}} \tag{3.2}$$

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

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

$$v_{\text{s}} = \frac{v}{\mathcal{A}} = -\frac{1}{n\mathcal{F}}\frac{i}{\mathcal{A}} = -\frac{j}{n\mathcal{F}} \qquad \text{avec} \qquad j = \frac{i}{\mathcal{A}} \tag{3.3}$$

où j désigne la densité de courant surfacique. On peut de fait comparer les réponses électrochimiques de systèmes d'interfaces de surfaces différentes.

Vitesse et vitesse surfacique

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

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

$$v_c = -\frac{i_c}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{j_c}{n\mathcal{F}} \qquad v_a = \frac{i_a}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = \frac{j_a}{n\mathcal{F}} \tag{3.4}$$

où i_a (resp. j_a) et i_c (resp. j_c) désignent respectivement l'intensité du courant (resp. la densité du courant) associée respectivement à la réaction dans le sens anodique et à la réaction dans le sens cathodique. Il en résulte que la vitesse globale de la réaction électrochimique (3.1) peut s'écrire :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{i}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} \qquad \text{avec} \qquad i = i_a + i_c \tag{3.5}$$

Par convention, le *courant d'oxydation i_a est compté positivement* tandis que le *courant de réduction i_c est compté négativement*. Dans la mesure où $i = i_a + i_c$, le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode : par exemple, si $i > 0$, alors $|i_a| > |i_c|$ soit encore $v_a > v_c$, la réaction correspond majoritairement à une oxydation. Par ailleurs, il en découle que le cas de l'intensité est nulle ($i = 0$) correspond à l'équilibre thermodynamique : en effet, d'un point de vue microscopique, les vitesses anodique v_a et cathodique v_c sont égales et les courants anodique i_a et cathodique i_c se compensent.

Conventions électrochimiques - Convention IUPAC VS convention américaine ?
Historiquement, les électrochimistes se sont beaucoup intéressés à la réduction de cations métalliques sur électrode de mercure. Initialement, les études en réduction étaient donc majoritaires si bien qu'on retrouve encore de nombreuses publications où le courant de réduction est compté positivement, en opposition avec la convention IUPAC. On parle alors de convention américaine. Dans ce cas, il est courant également que l'axe des potentiels soit décroissant vers la droite.

Par l'intermédiaire de la mesure du courant, on a accès à une lecture directe de la cinétique électrochimique. Or, la vitesse de la réaction électrochimique est contrôlée par l'application d'une tension. Comment peut-on alors mesurer simultanément ces deux grandeurs ?

B. Première approche des courbes intensité-potentiel ⋆

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

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

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

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

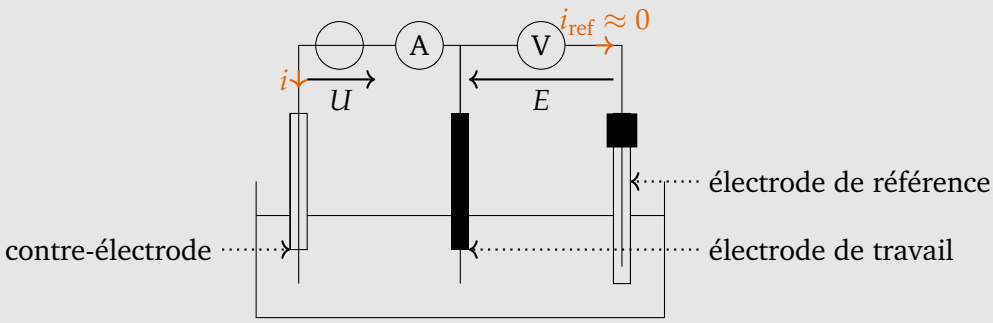
L'acquisition expérimentale des courbes intensité-potentiel repose sur un *montage* spécifique dit *à trois électrodes*, mis en œuvre au sein d'un appareil appelé *potentiostat*.

Montage à deux électrodes et limites. Un montage à deux électrodes ne permet pas d'accéder simultanément au potentiel d'électrode appliqué E et au courant d'intensité i. La mesure du potentiel d'une électrode de travail nécessite une électrode de référence. Or, l'application d'une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entraîne la circulation d'un courant non nul au sein de l'électrode de référence, à l'origine de la modification de la composition de son système

électrochimique. Traversée par un courant i non nul, l'électrode de référence présentera donc un potentiel différent du potentiel thermodynamique fixé, pour lequel elle était utilisée initialement.

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

Dispositif d'acquisition des courbes intensité-potentiel : montage à trois électrodes



2. Processus faradiques et non faradiques ⋆⋆⋆

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

$$i = i_{\text{faradique}} + i_{\text{non faradique}} \tag{3.6}$$

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

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

La contribution des différents courants faradiques et non faradiques est mise en évidence sur la courbe intensité-potentiel proposée en FIGURE 3.1.

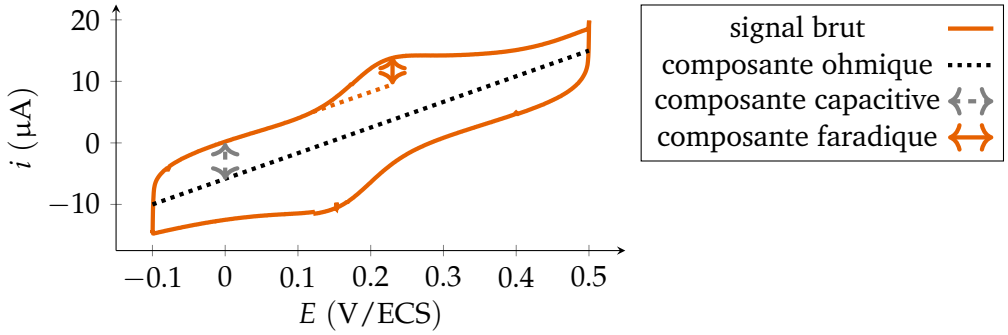


FIGURE 3.1 – Enregistrement d'une courbe intensité-potentiel acquise sur une électrode de platine pour une solution aqueuse de nitrate de potassium inerte électrochimiquement à $0,1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'hexacyanoferrate (III) de potassium, une espèce électroactive, à $0,1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a. Courant non faradique de nature ohmique

Parmi les contributions non faradiques, on dénombre notamment la **chute ohmique** : une solution électrolytique ne peut se comporter comme un conducteur parfait, si bien qu'un signal résistif peut être détecté expérimentalement. Des systèmes de compensation de chute ohmique peuvent être intégrés aux dispositifs d'acquisition pour s'affranchir *a posteriori* de cet effet.

b. Courant non faradique de nature capacitive

En parallèle, dès lors qu'une électrode est polarisée en solution, la répartition des ions au voisinage de l'électrode est modifiée. Il en résulte l'apparition d'une **double électrochimique** à l'origine d'un **courant capacitif**.

Pour un conducteur métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'en surface. Pour autant, pour assurer une neutralité locale, la polarisation du conducteur – liée à la modification du potentiel d'électrode – se traduit par une polarisation opposée de la couche en solution en contact avec le conducteur par l'intermédiaire des ions. On parle alors de *double-couche électrochimique* pour décrire l'accumulation de charges en surface du conducteur, compensée par une accumulation d'ions de charge opposée dans la solution. Cette polarisation peut être modélisée en électrocinétique par un condensateur de capacité C_{dc} (FIGURE 3.2) : le courant non faradique résultant correspond donc à la charge du condensateur en question. On parle donc de **courant capacitif**.

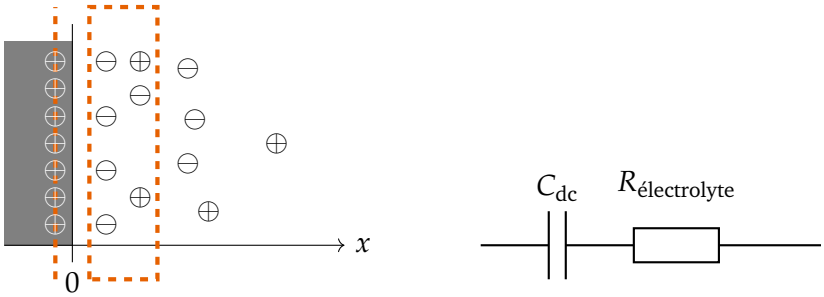


FIGURE 3.2 – Analogie entre double couche électrochimique et comportement capacitif de l'électrode. L'équivalent des armatures du condensateur est identifié par des lignes pointillées.

Caractère négligeable des processus non faradiques

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

POUR ALLER PLUS LOIN - Modélisation de la double-couche électrochimique ⋆⋆⋆

Différents modèles ont été développés historiquement pour expliquer le comportement capacitif des électrodes.

Modèle de HELMHOLTZ. Le modèle de HELMHOLTZ (1879) suppose que la charge de surface de l'électrode est compensée par le même excès de charge de signe opposé à une distance x_H (FIGURE 3.3 (a)), ce qui correspond à un condensateur de capacité C_H définie par

$$C_H = \frac{\varepsilon}{x_H} \tag{3.7}$$

où ε est la constante diélectrique de la solution. Ce modèle n'intègre pas de dépendance de la capacité vis-à-vis de la nature de l'électrolyte, de sa concentration et de la valeur de la différence de potentiel, pourtant observée expérimentalement. D'autres approches – moins rigides que ne l'est le modèle de HELMHOLTZ – ont donc dû être développées pour modéliser la double couche électrochimique.

Modèle de GOUY-CHAPMAN. Le modèle de GOUY-CHAPMAN (1913), qui s'appuie sur une construction analogue au modèle de DEBYE-HÜCKEL, considère que l'écrantage de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique, appelée longueur de DEBYE. La double couche est diffuse, contrairement au modèle d'HELMHOLTZ et s'étend sur une épaisseur $\ell = \kappa_D^{-1}$ dans la solution pour des différences de potentiel suffisamment faibles (FIGURE 3.3 (b)).

Le modèle de GOUY-CHAPMAN constitue une amélioration par rapport au modèle de HELMHOLTZ, dans la mesure où il intègre la dépendance en concentration c ainsi qu'en différence de potentiel appliquée E, si bien que la capacité C_{GC} s'exprime selon

$$C_{GC} = zF\sqrt{\frac{2\,\varepsilon\, c}{RT}}\cosh\left(\frac{zF}{2\,RT}\,(E - E_{PCN})\right) = f(c, E) \tag{3.8}$$

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

Modèle de STERN. Le modèle de STERN (1924) correspond à la mise en série des modèles de HELMHOLTZ et GOUY-CHAPMAN de sorte que le condensateur équivalent présente une capacité C_S qui vérifie

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \tag{3.9}$$

Il postule l'existence d'une zone compacte dite d'HELMHOLTZ correspondant à la non-interpénétrabilité des ions et de l'électrode : son extension est donc très faible, de l'ordre de l'épaisseur d'une monocouche de molécules d'eau. Au-delà de cette zone compacte, se trouve une couche diffuse dite de GOUY-CHAPMAN où l'écrantage se fait par une différence de densité entre les cations et les anions (FIGURE 3.3 (c)).

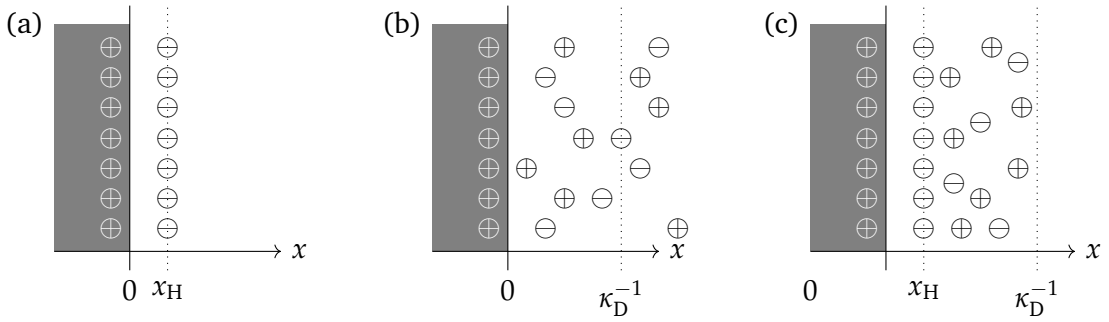


FIGURE 3.3 – Représentation de la répartition des charges selon les différents modèles de double-couche électrochimique. (a) Modèle de HELMHOLTZ. (b) Modèle de GOUY-CHAPMAN. (c) Modèle de STERN.

---

3. Allure de courbes intensité-potentiel ⋆

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

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

Pour un système électrochimique où les deux espèces du couple sont présentes en solution, les courbes intensité-potentiel peuvent présenter des allures limites telles qu'en FIGURE 3.4.

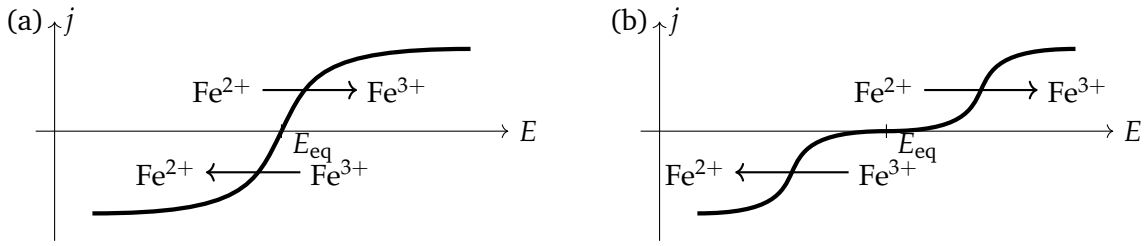


FIGURE 3.4 – Allure des courbes intensité-potentiel pour un système électrochimique Fe^{3+}/Fe^{2+}. (a) Système électrochimique rapide. (b) Système électrochimique lent.

Interprétation de l'allure des courbes intensité-potentiel. Lorsque l'intensité est nulle ($i = 0$), les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales : le système électrochimique est à l'équilibre. Le potentiel associé – dit potentiel à courant nul – correspond au potentiel d'équilibre E_{eq} donné par la relation de NERNST. En s'éloignant du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire en appliquant par exemple une tension E supérieure (resp. inférieure) à E_{eq}, le courant devient positif (resp. négatif) traduisant la prépondérance de réaction électrochimique d'oxydation (resp. de réduction) sur la réaction électrochimique de réduction (resp. d'oxydation).

Caractéristiques des courbes intensité-potentiel. Les courbes intensité-potentiel données en FIGURE 3.4 sont caractérisées par

- un *potentiel d'équilibre* E_{eq} pour lequel le courant est nul ;
- des courants asymptotiques, appelés *courants limites d'oxydation et de réduction*, atteints pour des potentiels E notablement éloignés du potentiel d'équilibre E_{eq} ;
- des *potentiels seuils* au-delà (resp. en-deçà) desquels le courant anodique (resp. cathodique) devient notable.

Une description approfondie des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'acquisition des courbes intensité-potentiel doit être menée pour rendre compte des comportements observés.

C. Description qualitative approfondie des courbes intensité-potentiel ⋆

En électrochimie, la cinétique électrochimique est régie par des processus qui peuvent être responsables – pour tout ou partie – de l'allure des courbes intensité-potentiel.

1. Étapes d'une réaction électrochimique ⋆

La cinétique d'une réaction électrochimique dépend

— du *transport de matière*, c'est-à-dire de l'approche des réactifs de la solution vers l'électrode. Dans certains cas, cette étape peut ne jamais être limitante : en effet, pour l'oxydation du cuivre étudié sur électrode de cuivre, il n'y a pas lieu de discuter de la disponibilité des atomes de cuivre à l'électrode. En revanche, pour les espèces en solution, il est nécessaire de prendre en compte leur transport de la solution jusqu'à l'électrode ;

— du *transfert d'électrons*, c'est-à-dire de la réaction électrochimique de transfert d'électron(s) en tant que telle. La cinétique du transfert d'électrons, comme pour toute réaction chimique, est nécessairement limitée par des facteurs cinétiques liés à la nature du couple étudié, de l'électrode ou encore du solvant utilisés.

Description des étapes d'une réaction électrochimique. Exemple d'une réaction d'oxydation.



Ainsi, ce n'est qu'en appréciant la complémentarité/la compétition entre les phénomènes de transport de matière et de transfert d'électrons que l'on peut interpréter l'allure des courbes intensité-potentiel.

2. Cinétique de transfert d'électrons et systèmes rapides et lents ⋆

L'influence de la cinétique de transfert d'électrons sur l'allure des courbes intensité-potentiel s'observe pour des potentiels E proches du potentiel d'équilibre E_{eq} du système électrochimique.

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

Un système électrochimique est dit **rapide** si un courant d'intensité i significative est atteinte dès lors que la surtension appliquée $\eta = E - E_{eq}$ est très faible.

Un système électrochimique est dit **lent** s'il faut appliquer une surtension $\eta = E - E_{eq}$ non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle.

Remarque. À ce stade, la définition de système électrochimique rapide ou lent est très qualitative. Des arguments quantitatifs seront abordés par la suite.

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

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

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

Des surtensions seuils ...
Il n'est pas rare de parler de surtension dans une approche qualitative. Seule la surtension seuil est précisée sans que l'intensité du courant (ou la densité de courant) qui la définit ne soit explicitement spécifiée. On considèrera alors que, pour la surtension seuil donnée, le courant sera alors « non négligeable », sans plus de précision.

La comparaison des surtensions seuils (définies pour une intensité seuil identique) pour des systèmes électrochimiques différents – tout autre paramètre (concentration, température, surface d'électrode, ...) étant fixé par ailleurs – permet ainsi de mesurer le caractère plus ou moins lent d'un système électrochimique.

Interprétation de la cinétique de transfert d'électrons. La cinétique de transfert électronique dépend entre autres de la nature de la transformation d'oxydoréduction. Dans certains cas, la transformation en question ne met en jeu qu'un simple transfert électronique, comme au sein du couple hexacyanoferrate (III)/(II) $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Au contraire, pour le couple $MnO_4{}^-/Mn^{2+}$, le transfert électronique s'accompagne de ruptures/formations de liaisons chimiques. La complexicité de la transformation contribue donc à en ralentir la cinétique. Des analyses plus fines des cinétiques de transfert électronique permettent notamment d'identifier la nature du mécanisme du transfert, par sphère interne ou par sphère externe.

3. Cinétique de transport de matière et courants limites de diffusion ⋆

L'effet du transport de matière sur la cinétique électrochimique est, entre autres, détectable par la présence de paliers de courants anodique et cathodique, atteints pour de fortes surtensions $|\eta|$. Expérimentalement, l'intensité des paliers dépend notamment

- du nombre n d'électrons échangés ;
- de la concentration c en espèce électroactive consommée ;
- du cœfficient de diffusion D de l'espèce consommée.

L'origine des paliers est due au caractère limitant de l'apport de matière par diffusion au sein d'une fine couche de solvant immobile au voisinage de l'électrode : on parle donc de **palier de diffusion**. Dans ces conditions, toute espèce électroactive arrivant à l'électrode est instantanément consommée, si bien que seule la vitesse d'arrivée des espèces contrôle la cinétique électrochimique. Ainsi, du moment que la surtension est suffisamment marquée, il est toujours possible de se placer suffisamment hors-équilibre de manière à ce que la diffusion du soluté soit toujours le phénomène limitant : c'est ce qui explique la présence systématique de paliers de diffusion.

Cas particuliers des espèces métalliques ou du solvant. Dans certains cas, la diffusion n'est jamais le facteur limitant de la cinétique électrochimique. On peut ainsi penser aux cas où

- l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au matériau d'électrode, comme dans le cas du couple Cu^{2+}/Cu sur du cuivre (FIGURE 3.5 (a)) ;
- l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, comme dans le cas de l'eau étudiée en oxydation et en réduction (FIGURE 3.5 (b)).

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

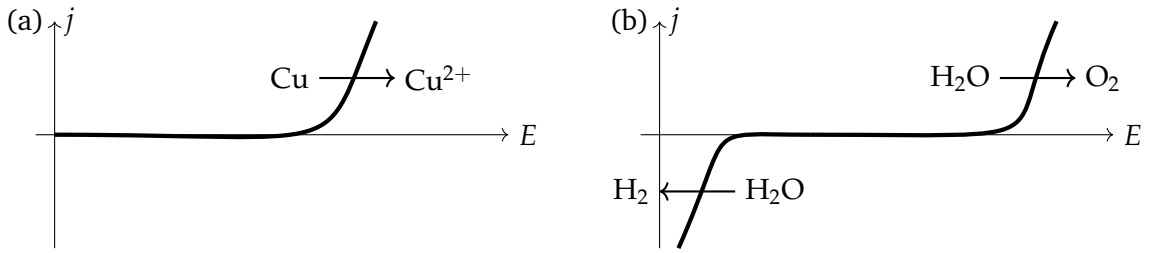


FIGURE 3.5 – Allure des courbes intensité-potentiel acquises (a) sur une électrode de cuivre et (b) sur une électrode de platine dans une solution électrolytique aqueuse inerte

4. Potentiel mixte ⋆⋆

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

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

Le potentiel d'équilibre est alors donné par le potentiel à courant nul pour l'électrode, siège de réactions électrochimiques impliquant des couples d'oxydoréduction différents : on parle de **potentiel mixte**, noté E_M. Le potentiel d'équilibre se déduit donc de la superposition des courbes intensité-potentiel de toutes les espèces électroactives, solvant compris, pour lesquelles on vérifie nécessairement $j_a = -j_c$ de sorte que $j = j_a + j_c = 0$. (FIGURE 3.16)

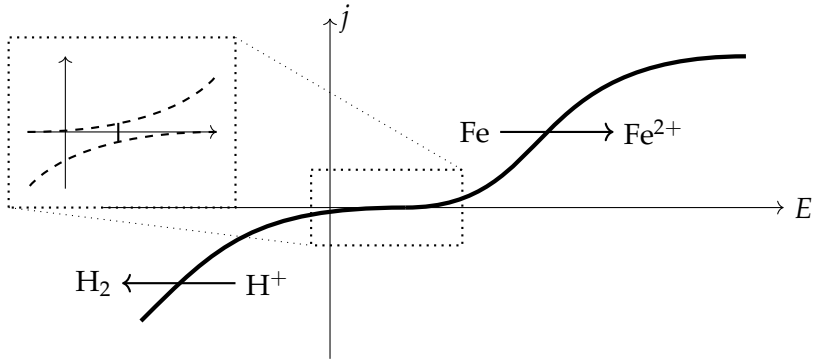


FIGURE 3.6 – Allure des courbes intensité-potentiel pour une solution de fer (II) en milieu acide. Le potentiel mixte est défini relativement au courant d'oxydation dû au couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ et au courant de réduction dû au couple $H^{+}_{(aq)}/H_{2(g)}$.

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

D. Exemples de courbes intensité-potentiel ⋆

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

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

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

$$E_a = E^\circ_{O_2/H_2O} - 0,06\,\mathrm{pH} + \eta_a = 1,94\ \mathrm{V/ESH} \tag{3.10}$$

$$E_c = E^\circ_{H^+/H_2} - 0,06\,\mathrm{pH} + \eta_c = -0,13\ \mathrm{V/ESH} \tag{3.11}$$

L'allure de la courbe intensité-potentiel est donnée en FIGURE 3.7.

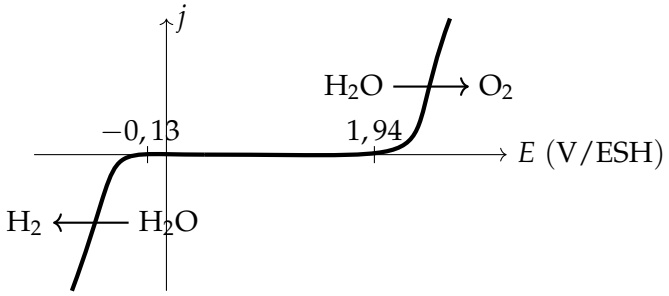


FIGURE 3.7 – Allure des courbes intensité-potentiel de l'eau acquise sur une électrode de platine dans une solution électrolytique à pH = 1.

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

2. Superposition de courbes intensité-potentiel ⋆

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

Méthodologie de tracé de l'allure des courbes intensité-potentiel.

Pour tracer des courbes intensité-potentiel associées à un système électrochimique complexe, il faut :

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

Allures des courbes intensité-potentiel

► Solution aqueuse à $\mathrm{pH} = 1$ de sulfate de fer (II) et de sulfate de fer (III) avec $[\mathrm{Fe}^{2+}] = [\mathrm{Fe}^{3+}] = 1\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ étudiée sur une électrode de platine.

Données. $E^\circ_{\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}} = 0{,}77\ \mathrm{V/ESH}$. Les systèmes $\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$, $\mathrm{H_2/H^+}$ et $\mathrm{O_2/H_2O}$ sont supposés rapides sur platine.

- Solution aqueuse à pH $= 1$ de sulfate de fer (II), de sulfate de fer (III) et de sulfate de cuivre (II) avec $[Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0,5\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ étudiée sur une électrode de platine.

  Données. $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V/ESH et $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ V/ESH. Les systèmes Fe^{3+}/Fe^{2+}, Cu^{2+}/Cu, H_2/H^+ et O_2/H_2O sont supposés rapides sur platine.

- Solution aqueuse à pH $= 7$ de chlorure de sodium molaire étudiée sur une électrode en titane.

  Données. $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1,36$ V/ESH. Les systèmes Cl_2/Cl^- et H^+/H_2 sont supposés rapides sur titane, tandis que le système O_2/H_2O est supposé lent, avec $\eta_a = 0,75$ V.

La cinétique électrochimique est régie à la fois par la cinétique de transport de matière, qui assure le déplacement des espèces ioniques en solution, et par la cinétique de transfert électronique à l'électrode. Pour accéder à une approche plus quantitative notamment du transport de matière, il convient donc de mettre en évidence les modes de transport à prendre en compte ainsi que les outils physiques nécessaire à leur description.

2. Cinétique électrochimique et transport en solution

Le passage d'un courant électrique en électrochimie est assuré par une circulation électronique au sein du matériau conducteur et par une circulation ionique en solution. On s'attachera, dans ce qui suit, à décrire uniquement le déplacement des ions en milieu électrolytique.

A. Contribution ionique au courant et nombres de transport ⋆

Le transport de charge en solution est assuré par un déplacement d'ions. On définit donc naturellement une densité de flux molaire $\vec{J}_i$, qui permet de quantifier la quantité de matière $\mathrm{d}^2 n_i$ d'ions i traversant une surface $\mathrm{d}\vec{S}$ par une unité de temps $\mathrm{d}t$ et par unité de surface :

$$\mathrm{d}^2 n_i = \vec{J}_i \cdot \mathrm{d}\vec{S}\,\mathrm{d}t \tag{3.12}$$

Pour corréler la densité de flux ionique à la densité de courant électronique, il convient d'introduire une densité de flux de charge en solution, notée $\vec{j}_i$:

$$\vec{j}_i = z_i \mathcal{F} \vec{J}_i \tag{3.13}$$

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

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

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i \tag{3.14}$$

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

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{|\vec{j}_i \cdot \vec{j}|}{\left\|\vec{j}\right\|^2} \qquad \text{avec} \qquad \sum_i t_i = 1 \tag{3.15}$$

B. Modes de transport ⋆

En électrochimie, on dénombre ainsi trois modes de transport de matière actifs en solution.

- **Migration.** Sous *l'effet d'un champ électrique* $\vec{E}$ issu de l'application d'une différence de potentiel, les ions sont soumis à une force électrique à l'origine de leur mise en mouvement ;
- **Diffusion.** En électrochimie, dès qu'il y a réaction aux électrodes, il est production et consommation d'espèces à l'origine de la mise en place d'un *gradient de concentration* entre la solution et le voisinage direct de l'électrode : la diffusion s'oppose à l'inhomogénéité du milieu ;
- **Convection.** *L'agitation de la solution* par bullage ou par rotation magnétique se traduit par un mouvement d'ensemble du fluide à l'origine d'un flux de matière.

1. Migration ⋆

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

$$\vec{F}_{\text{él}} + \vec{F}_f = z_i e \vec{E} - 6\pi r \eta \vec{v}_i = \vec{0} \tag{3.16}$$

$$\vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta} \vec{E} = u_i \vec{E} \qquad \text{avec} \qquad u_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta} \tag{3.17}$$

où u_i désigne la mobilité de l'ion i.

Finalement, on accède à la densité de flux de charge $\vec{j}_{i,\text{mig}}$ due à la migration via

$$\vec{j}_{i,\text{mig}} = c_i\, z_i\, \mathcal{F}\, \vec{v}_i = c_i\, z_i\, \mathcal{F}\, u_i\, \vec{E} = \frac{c_i\, z_i^2\, e\, \mathcal{F}}{6\,\pi\, r\, \eta}\vec{E} \tag{3.18}$$

Nombre de transport et migration. En se limitant au transport par migration, le nombre de migration t_i de l'ion i peut alors s'écrire en fonction des mobilités u_k selon

$$t_{\text{mig},i} = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_k c_k z_k u_k} \tag{3.19}$$

2. Diffusion ⋆

La diffusion est décrite par la première loi de FICK :

$$\vec{J}_{i,\text{diff}} = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}\, c_i \qquad \text{soit encore} \qquad \vec{j}_{i,\text{diff}} = -z_i \mathcal{F} D_i \overrightarrow{\text{grad}}\, c_i \tag{3.20}$$

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

3. Convection ⋆

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

$$\vec{j}_{\text{conv},i} = c_i\, z_i\, \mathcal{F}\, \vec{v}_\text{s} \tag{3.21}$$

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

$$\vec{j}_{\text{conv}} = \sum_i \vec{j}_{\text{conv},i} = \left(\sum_i c_i\, z_i\right) \mathcal{F}\, \vec{v}_\text{s} = \vec{0} \qquad \text{car} \qquad \sum_i c_i\, z_i = 0 \tag{3.22}$$

Pour autant, la convection joue un rôle important en électrochimie : elle contrôle notamment l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'électrode.

C. Conductivité d'une solution

1. Mesure de la conductivité d'une solution ⋆

La mesure de la conductivité σ d'une solution – par l'intermédiaire d'une mesure de conductance G – se fait avec une cellule de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné. Le **platine platiné** permet d'*augmenter la surface spécifique* de chaque plaque et est à l'origine de leur teinte noirâtre. La géométrie et l'aire de ces deux plaques sont contrôlées de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance entre les deux plaques est généralement de l'ordre du centimètre. (FIGURE 3.8 (a)) La conductivité σ est reliée à la conductance G par la relation :

$$G = \frac{S}{\ell}\,\sigma = k\,\sigma \tag{3.23}$$

où S désigne la surface des plaques et ℓ la distance entre les plaques. On appelle k la constante de cellule.

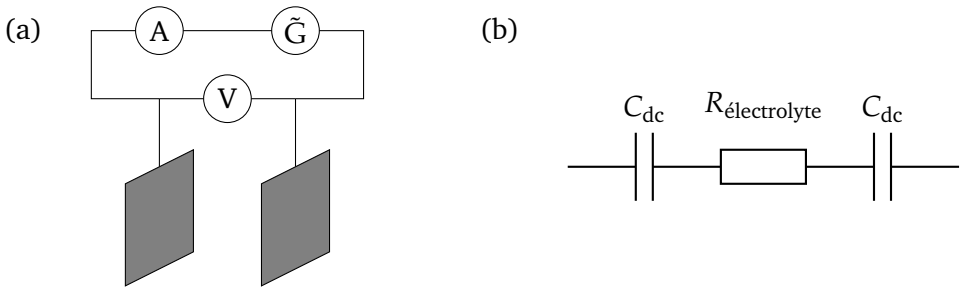


FIGURE 3.8 – Principe de la mesure conductimétrique. (a) Représentation d'une cellule conductimétrique et du dispositif de mesure. (b) Schéma électrique équivalent à une cellule conductimétrique.

La mesure de conductimétrie se fait en **courant alternatif** pour *éviter la formation d'une double couche électrochimique* et donc formellement d'aboutir à la charge complète d'un condensateur : le circuit serait alors ouvert en courant continu. (FIGURE 3.8 (b)) De plus, avec un courant alternatif et en présence d'espèces électroactives, la même plaque joue alternativement le rôle d'anode et de cathode, ce qui n'entraîne pas de modification notable de la composition du milieu.



Cellule de conductimétrie

On parle d'une cellule de conductimétrie et aucunement d'électrode puisqu'on ne considère pas de couple d'oxydoréduction. Aucune réaction électrochimique significative n'a lieu à la surface des plaques de platine platiné.

2. Conductivé molaire et loi de KOLHRAUSCH ⋆

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

$$\lambda_i = z_i \mathcal{F} u_i \tag{3.24}$$

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

$$\lambda_i^\circ = \lim_{c_i \to 0} \lambda_i \tag{3.25}$$

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

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

$$\lambda_i' = \frac{\lambda_i}{|z_i|} = \mathcal{F}|u_i| \tag{3.26}$$

pour avoir une lecture directe comparée de la mobilité des ions.

Exemple. La littérature donne les conductivités molaires ioniques limites en solution infiniment diluée et dans les conditions standard à $T = 298$ K (TABLEAU 3.1).

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

TABLEAU 3.1 – Conductivités molaires limites ioniques tabulées à $T = 298$ K

Les grandeurs tabulées pour les cations alcalins illustrent un ordre de conductivité molaire ionique inattendu. Au regard de (3.17), on s'attendrait à ce que l'ion lithium présente la meilleure conductivité molaire ionique parmi les cations alcalins, compte tenu de son rayon ionique. Ce paradoxe est levé si on considère le rayon hydrodynamique et non pas le rayon ionique : en effet, l'ion lithium, du fait de son faible rayon ionique, présente une densité surfacique de charge élevée d'où une sphère de solvatation plus importante que l'ion sodium et potassium.

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

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

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \tag{3.27}$$

soit encore, avec les conductivités molaires ioniques par unité de charge,

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i' c_i \tag{3.28}$$

Applications de la loi de KOHLRAUSCH

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

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

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}} \tag{3.29}$$

3. Électrolytes forts et électrolytes faibles ⋆⋆

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

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

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}} = \Lambda_m^\circ - k\sqrt{c_{\text{électrolyte}}} \tag{3.30}$$

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

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette dépendance en concentration :

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

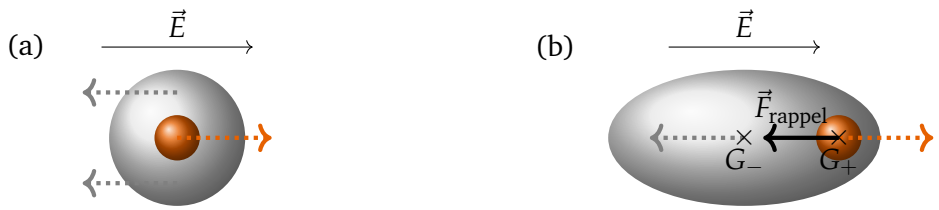


FIGURE 3.9 – Illustration graphique de l'effet électrophorétique (a) et de l'effet de relaxation de l'atmosphère ionique (b).

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

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \tag{3.31}$$

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

$$\Lambda_m\, c_0 = \lambda_{A^-}\,[A^-] + \lambda_{H_3O^+}\,[H_3O^+] \approx \lambda^\circ_{A^-}\,[A^-] + \lambda^\circ_{H_3O^+}\,[H_3O^+] = \left(\lambda^\circ_{A^-} + \lambda^\circ_{H_3O^+}\right)\,\alpha\, c_0 = \Lambda^\circ_m\,\alpha\, c_0 \tag{3.32}$$

si bien que

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda^\circ_m} \qquad \text{où} \quad \Lambda^\circ_m = \lambda^\circ_{A^-} + \lambda^\circ_{H_3O^+} \tag{3.33}$$

Or, dans le cas d'une solution idéale,

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]\,c^\circ} = \frac{\alpha^2\, c_0}{(1-\alpha)\,c^\circ} \tag{3.34}$$

En combinant les équations (3.33) et (3.34), on en déduit la **loi de dilution d'OSTWALD :**

$$\frac{c_0}{c^\circ}\,\Lambda_m = \frac{{\Lambda^\circ_m}^2\, K_a}{\Lambda_m} - K_a \Lambda^\circ_m \tag{3.35}$$

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

➥ **Les basiques - 10. Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie.**

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

De façon analogue à la mobilité, le nombre de transport associé à la migration peut s'exprimer à partir des conductivités molaires ioniques via

$$t_{\text{mig},i} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_k \lambda_k c_k} \tag{3.36}$$

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

L'électrolyte support permet

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

D. Mobilité et tension de jonction ⋆⋆⋆

Deux électrolytes de compositions et/ou de concentrations différentes mis en contact au niveau d'une jonction électrolytique (verre fritté, paroi poreuse, membrane) présente une différence de potentiel de part et d'autre de la jonction de l'ordre de quelques à quelques dizaines de mV : on parle de **tension de jonction** ou, par abus de langage, de potentiel de jonction. La tension de jonction E_j est définie par la différence de potentiel de phase ϕ entre les électrolytes (α) et β

$$E_j = \phi_\alpha - \phi_\beta \tag{3.37}$$

Comment peut-on expliquer l'origine de la différence de potentiel à l'interface solution||solution ?

Origine physique de la tension de jonction. Pour expliquer qualitativement l'origine de la tension de jonction, considérons une solution de chlorure de potassium $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ et une solution d'acide chlorhydrique $(H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ de concentrations égales séparées par une membrane poreuse. (FIGURE 3.10 (a))

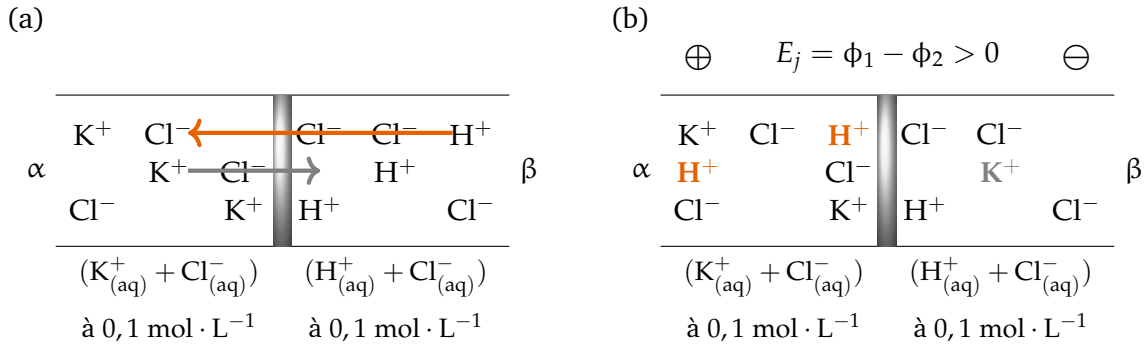


FIGURE 3.10 – Illustration du phénomène de polarisation à l'origine d'une tension de jonction E_j entre deux électrolytes différents α et β. La différence de mobilité relative, représentée qualitativement par des flèches, entre cations entraîne alors une différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane. La représentation est nécessairement simplifiée vu que les ions chlorure Cl^- vont également contribuer à la compensation de la différence de potentiel.

À l'état initial, le système considéré est **hors équilibre** d'un point de vue thermodynamique, dans la mesure où les concentrations ioniques diffèrent de part et d'autre de la membrane poreuse. Ce caractère hors équilibre est assuré par le recours à une membrane poreuse qui ralentit significativement la dynamique d'homogénéisation. Pour autant, du fait de la différence de potentiel électrochimique entre les deux solutions, les ions vont diffuser de part et d'autre de la membrane. Cependant, la mobilité des différents cations et anions diffère – par exemple la mobilité des ions $H^+_{(aq)}$ est bien supérieure à la mobilité des ions $K^+_{(aq)}$ au point d'être à l'origine d'une *accumulation locale de charges aux interfaces solution|membrane*. Dans le cas présent, un excès de charges positives dans la solution initiale de chlorure de potassium et un excès de charges négatives – ou davantage un défaut de charges positives – dans la solution initiale d'acide chlorhydrique. Il en résulte une différence de potentiel associée à ce déséquilibre de charge, correspondant à la **tension de jonction**. (FIGURE 3.10 (b)) Il convient de signaler qu'une telle polarisation génère de fait un champ électrique entraînant également un déplacement de charges par migration, jusqu'à atteindre un *régime quasi-stationnaire* où densité de courant par migration et par diffusion se compensent : on parle alors d'*équilibre dynamique*.

Modélisation des jonctions électrolytiques. La tension de jonction entre deux milieux électrolytiques repose notamment sur la différence de mobilité des ions de part et d'autre de la jonction. Une approche thermodynamique des processus irréversibles permet d'exprimer la tension de jonction entre deux compartiments α et β à partir des nombres de transport t_i et de l'activité a_i des ions via

$$E_j = \phi_\alpha - \phi_\beta = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i} \mathrm{d} \ln a_i \tag{3.38}$$

Dans le cas de deux électrolytes monovalents identiques ne différant que par leurs concentrations respectives, la tension de jonction se simplifie en

$$E_j = \phi_\alpha - \phi_\beta = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{c_\beta}{c_\alpha} \tag{3.39}$$

Ainsi, la tension de jonction ne dépend principalement que de la différence de nombres de transport de l'anion et du cation. (TABLEAU 3.2) Ce comportement peut d'ailleurs être généralisé pour des jonctions électrolytiques mettant en jeu des électrolytes de nature différente.

Électrolyte	t_+	t_-	$\lvert E_j\rvert$ (en mV)
$(K^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)})$	0,51	0,49	0,9
$(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$	0,49	0,51	1,1
$(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$	0,40	0,60	12
$(H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$	0,83	0,17	39

TABLEAU 3.2 – Potentiel de jonction E_j à $T = 298$ K pour différentes solutions électrolytiques monovalentes et pour un rapport de concentration $c_\beta/c_\alpha = 10$.

Minimisation de la tension de jonction. Toute mesure de différence de potentiel nécessite d'avoir recours à des jonctions électrolytiques. Nécessairement, la mesure est affectée par l'existence de tensions de jonction ce qui peut entraîner des difficultés pour lecture de potentiels absolus comme dans le cas de la lecture du pH. Il convient donc de chercher à minimiser les tensions de jonction.

D'après les résultats de la modélisation, avoir recours à des ions ayant des mobilités proches et donc des nombres de transport proches permet de limiter la tension de jonction. Les solutions concentrées de nitrate de potassium et de chlorure de potassium répondent à ce critère, ce qui justifie le fait qu'elles soient couramment utilisées en électrochimie, en tant qu'électrolyte support ainsi que dans les points salins par exemple.

Justification du caractère négligeable d'une tension de jonction

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

3. Cinétique électrochimique et modélisation des courbes intensité-potentiel

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

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

Représentation du système considéré. Exemple d'une réaction d'oxydation.



A. Cinétique électrochimique et transfert de charge ⋆⋆

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

1. Cinétique électrochimique du transfert d'électrons ⋆

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Red} \tag{3.40}$$

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

$$v_\mathrm{a} = k_\mathrm{a}\,[\mathrm{Red}]_0 \qquad \text{et} \qquad v_\mathrm{c} = k_\mathrm{c}\,[\mathrm{Ox}]_0 \tag{3.41}$$

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

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

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

$$i = i_\mathrm{a} + i_\mathrm{c} = n\mathcal{F}\mathcal{A}(v_\mathrm{a} - v_\mathrm{c}) = n\mathcal{F}\mathcal{A}\left(k_\mathrm{a}\,[\mathrm{Red}]_0 - k_\mathrm{c}\,[\mathrm{Ox}]_0\right) \tag{3.42}$$

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

2. Relation de Butler-Volmer ⋆⋆⋆

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

$$k_\mathrm{a} = \kappa_\mathrm{a}\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_\mathrm{a}}{RT}\right) \qquad \text{et} \qquad k_\mathrm{c} = \kappa_\mathrm{c}\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_\mathrm{c}}{RT}\right) \tag{3.43}$$

où $\Delta^\ddagger G_\mathrm{a}$ et $\Delta^\ddagger G_\mathrm{c}$ désignent respectivement les enthalpies libres d'activation anodique et cathodique.

Rôle thermodynamique du potentiel d'électrode. En électrochimie, modifier le potentiel d'électrode de E se traduit par une modification du niveau d'énergie des réactifs ($\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^-$) et des produits (Red). Par exemple, diminuer le potentiel d'électrode de E° à $E < E^\circ$ revient à augmenter le niveau d'énergie des électrons et donc le niveau d'énergie des réactifs : ainsi, on favorise le transfert dans le sens de la réduction. Ce résultat se justifie en déterminant la variation de l'enthalpie libre molaire des réactifs $\Delta_{E^\circ\to E}G_\mathrm{m} = G_\mathrm{m}(E) - G_\mathrm{m}(E^\circ)$ due à la modification de E. On supposera que la diminution de $E = \phi_\mathrm{M} - \phi_\mathrm{sol}$ est uniquement due à la modification du potentiel du métal ϕ_M.

$$\Delta_{E^\circ\to E}G_\mathrm{m} = G_\mathrm{m}(E) - G_\mathrm{m}(E^\circ) = \Delta_{E^\circ\to E}\left(\tilde{\mu}_\mathrm{Ox} + n\tilde{\mu}_{\mathrm{e}^-}\right) = z_\mathrm{Ox}\mathcal{F}\left(\phi_{\mathrm{sol},E} - \phi_{\mathrm{sol},E^\circ}\right) - n\mathcal{F}\left(\phi_{\mathrm{M},E} - \phi_{\mathrm{M},E^\circ}\right) \tag{3.44}$$

$$= -n\mathcal{F}\left(E - E^\circ\right) \tag{3.45}$$

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

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

Modèle de BUTLER-VOLMER. L'hypothèse de BUTLER-VOLMER consiste à supposer qu'une fraction de la variation d'enthalpie libre molaire due à la variation de potentiel $\Delta G_m = -n\mathcal{F}(E - E^\circ)$ va se répercuter sur les enthalpies libres d'activation anodique et cathodique. La fraction en question est ainsi définie par le cœfficient de transfert de charge α_a et $\alpha_c = 1 - \alpha_a$. Ainsi, lorsqu'on passe de E° à $E < E^\circ$, l'enthalpie libre d'activation cathodique va être abaissée de $\alpha_c \Delta G_m$ tandis que l'enthalpie libre d'activation anodique va être augmentée de $\alpha_a \Delta G_m$. Graphiquement, le modèle de BUTLER-VOLMER peut être représenté comme sur la FIGURE 3.11.

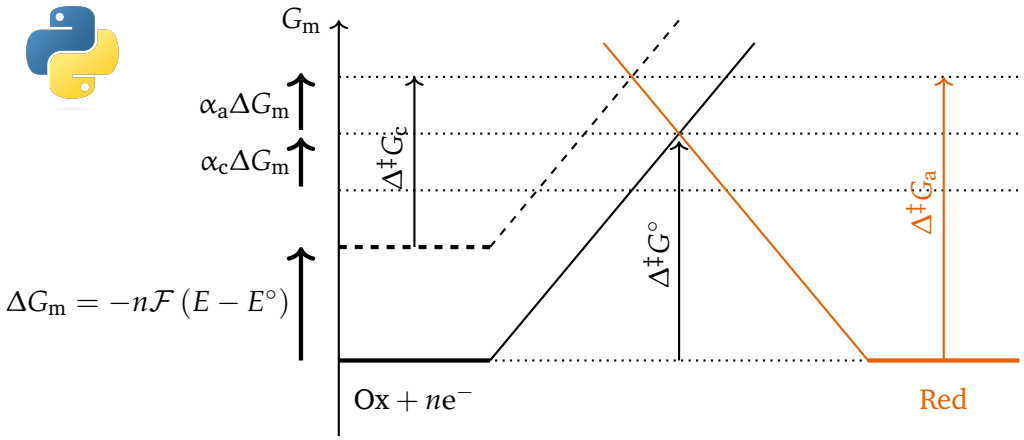


FIGURE 3.11 – Modèle de BULTER-VOLMER et influence du potentiel d'électrode sur la barrière d'activation.

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

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_a \Delta G_m = \Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_a n\mathcal{F}(E - E^\circ) \tag{3.46}$$

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_c \Delta G_m = \Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_c n\mathcal{F}(E - E^\circ) \tag{3.47}$$

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

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ + \alpha_a n\mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \tag{3.48}$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ - \alpha_c n\mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \tag{3.49}$$

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

$$k_a = k_c = k^\circ = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) \qquad \text{avec} \qquad \kappa_a = \kappa_c = \kappa \tag{3.50}$$

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

$$\boxed{i = n\mathcal{F}Ak^\circ \left([Red]_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n\mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) - [Ox]_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n\mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right)\right)} \tag{3.51}$$

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

De fait, il vient :

$$[\mathrm{Red}]_\infty \exp\left(\frac{\alpha_a n\mathcal{F}\left(E_{th}-E^\circ\right)}{RT}\right) = [\mathrm{Ox}]_\infty \exp\left(\frac{-\alpha_c n\mathcal{F}\left(E_{th}-E^\circ\right)}{RT}\right) = \frac{i_0}{n\mathcal{F}Ak^\circ} \tag{3.52}$$

où i_0 correspond au courant d'échange. De l'égalité (3.52), on retrouve d'ailleurs la relation de NERNST à l'équilibre électrochimique :

$$E_{th} = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\mathrm{Ox}]_\infty}{[\mathrm{Red}]_\infty}\right) \tag{3.53}$$

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

$$E - E^\circ = (E - E_{th}) + (E_{th} - E^\circ) = \eta + E_{th} - E^\circ \tag{3.54}$$

il vient

$$\boxed{i = i_0\left(\frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Red}]_\infty}\exp\left(\frac{\alpha_a\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) - \frac{[\mathrm{Ox}]_0}{[\mathrm{Ox}]_\infty}\exp\left(-\frac{\alpha_c\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right)\right)} \tag{3.55}$$

Il ne s'agit que d'une autre forme de la **relation de BUTLER-VOLMER** exprimée en fonction de la surtension η.

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

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

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

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

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

3. Cinétique électrochimique limitée par le transfert de charge ⋆⋆

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

$$i = i_0\left(\exp\left(\frac{\alpha\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right)\right) \tag{3.56}$$

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

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) \qquad \text{et} \qquad i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) \tag{3.57}$$

si bien que la courbe intensité-potentiel n'est autre que la somme de deux exponentielles (FIGURE 3.12).

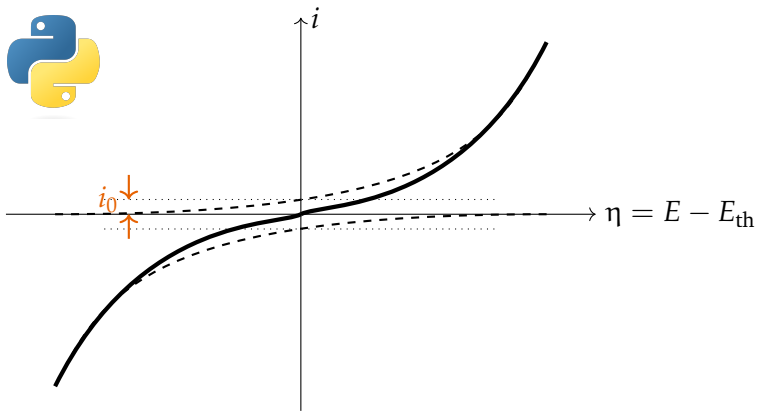


FIGURE 3.12 – Allure de la courbe intensité-potentiel sous contrôle de charge pour un système où les deux espèces du couple d'oxydation réduction sont présentes.

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

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

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

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

$$i = \frac{i_0 n\mathcal{F}}{RT}\eta = \frac{\eta}{R_{TC}} \qquad \text{avec} \qquad R_{TC} = \frac{RT}{i_0 n\mathcal{F}} \tag{3.58}$$

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

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

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

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) \qquad \text{si} \qquad \frac{\alpha\, n\mathcal{F}\eta}{RT} \gg 1 \tag{3.59}$$

$$i \approx -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\, n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) \qquad \text{si} \qquad \frac{(1-\alpha)\, n\mathcal{F}\eta}{RT} \ll 1 \tag{3.60}$$

Ainsi, le tracé de $\ln|i|$ en fonction de la surtension η fait apparaître deux domaines de linéarité aux surtensions très élevées, quelles soient positives ou négatives : on parle de **droites de TAFEL**. L'intersection des deux domaines linéaires avec l'axe des abscisses permet d'accéder au courant d'échange i_0 tandis que la pente des domaines linéaires renseigne sur le cœfficient à transfert de charge α (FIGURE 3.13).

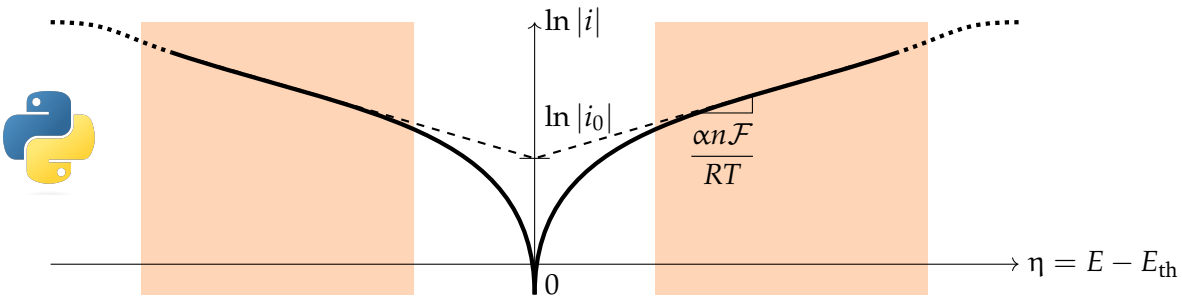


FIGURE 3.13 – Représentation de TAFEL pour un couple d'oxydoréduction dont les deux espèces sont présentes en solution. La zone orangée correspond au domaine de validité de l'approximation de TAFEL.

Droites de TAFEL et régime diffusif

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

➥ **Les basiques - 11. Cinétique de transfert de charge du couple fer (III)/fer (II).**

B. Cinétique électrochimique et transport de matière ⋆⋆

On considère désormais la composante de la cinétique électrochimique liée au transport de matière. Le recours à un électrolyte support permet de supposer que *le transport de masse jusqu'à l'électrode est purement diffusif*, rendant plus aisé la modélisation du système.

1. Diffusion et densité de courant ⋆

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :

$$\mathrm{Red} = \mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \tag{3.61}$$

Le flux de matière à l'électrode est proportionnel à la densité électronique résultant de la transformation électrochimique : on parle de **loi de FARADAY**. En raisonnant vis-à-vis du flux de réducteur, il vient

$$j = -n\mathcal{F}J_{\mathrm{Red},0} \qquad \text{puisque} \qquad |\vec{j}\cdot\mathrm{d}\vec{S}\cdot\mathrm{d}t| = |n\mathcal{F}\vec{J}_{\mathrm{Red},0}\cdot\mathrm{d}\vec{S}\cdot\mathrm{d}t| \tag{3.62}$$

De même vis-à-vis du flux d'oxydant,

$$j = +n\mathcal{F}J_{\mathrm{Ox},0} \tag{3.63}$$

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

$$J_{\mathrm{Red},0} = -D_{\mathrm{Red}}\left.\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{Red}]}{\mathrm{d}\,x}\right|_{x=0}, \quad \text{et} \quad J_{\mathrm{Ox},0} = -D_{\mathrm{Ox}}\left.\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{Ox}]}{\mathrm{d}\,x}\right|_{x=0} \tag{3.64}$$

si bien que

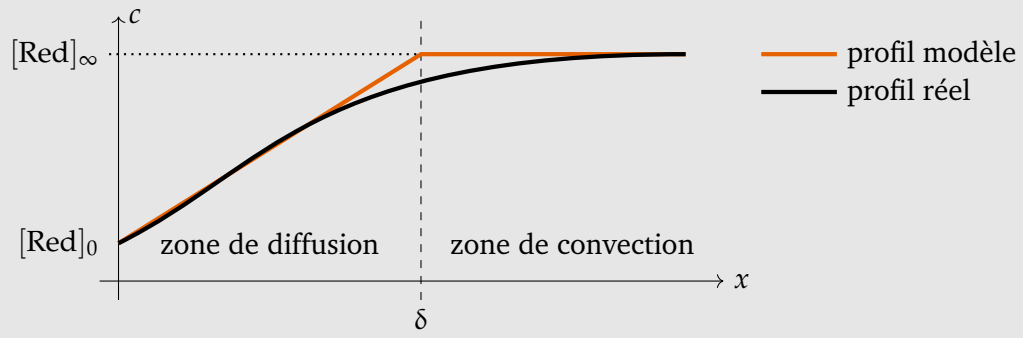
$$j = +n\mathcal{F}D_{\mathrm{Red}}\left.\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{Red}]}{\mathrm{d}\,x}\right|_{x=0} \quad \text{ou encore} \quad j = -n\mathcal{F}D_{\mathrm{Ox}}\left.\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{Ox}]}{\mathrm{d}\,x}\right|_{x=0} \tag{3.65}$$

Problématique. Les profils de concentration $[\mathrm{Red}](x)$ et $[\mathrm{Ox}](x)$ restent inconnus.

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

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

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



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

$$\left.\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{Red}]}{\mathrm{d}\,x}\right|_{x=0} = \frac{[\mathrm{Red}]_\infty - [\mathrm{Red}]_0}{\delta} \tag{3.66}$$

d'où

$$i = n\mathcal{F}AD_{\mathrm{Red}}\frac{[\mathrm{Red}]_\infty - [\mathrm{Red}]_0}{\delta} = i_{\mathrm{a},\infty}\left(1 - \frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Red}]_\infty}\right) \tag{3.67}$$

$$\text{avec} \quad i_{\mathrm{a},\infty} = \frac{n\mathcal{F}AD_{\mathrm{Red}}[\mathrm{Red}]_\infty}{\delta} = n\mathcal{F}Am_{\mathrm{Red}}[\mathrm{Red}]_\infty \tag{3.68}$$

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

➥ Les acides - 2. Mesure *in vivo* de la concentration en dioxygène dissous

Une approche analogue permettrait de montrer que le courant i peut s'exprimer en fonction des concentrations en oxydant comme suit

$$i_{\mathrm{c}} = -n\mathcal{F}AD_{\mathrm{Ox}}\frac{[\mathrm{Ox}]_\infty - [\mathrm{Ox}]_0}{\delta} = i_{\mathrm{c},\infty}\left(1 - \frac{[\mathrm{Ox}]_0}{[\mathrm{Ox}]_\infty}\right) \tag{3.69}$$

$$\text{avec} \quad i_{\mathrm{c},\infty} = -n\mathcal{F}Am_{\mathrm{Ox}}[\mathrm{Ox}]_\infty \tag{3.70}$$

Vers les courbes intensité-potentiel. Pour un système rapide sous contrôle diffusif, bien que l'électrode ne soit pas à équilibre thermodynamique, la relation de NERNST s'applique à l'électrode, conformément à (3.52) et (3.53) : en effet, le système est dans un état de quasi-équilibre à tout instant, dans la mesure où les concentrations sont contrôlées uniquement par le transport de matière. Il vient alors :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{[\mathrm{Ox}]_0}{[\mathrm{Red}]_0} \tag{3.71}$$

Or, dans le modèle convecto-diffusif de NERNST,

$$[\mathrm{Red}]_0 = \frac{i_{\mathrm{a},\infty} - i}{n\mathcal{F}Am_{\mathrm{Red}}} \qquad \text{et} \qquad [\mathrm{Ox}]_0 = \frac{i - i_{\mathrm{c},\infty}}{n\mathcal{F}Am_{\mathrm{Ox}}} \tag{3.72}$$

si bien que

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\left(\frac{m_{\mathrm{Red}}}{m_{\mathrm{Ox}}}\right) + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\left(\frac{i - i_{\mathrm{c},\infty}}{i_{\mathrm{a},\infty} - i}\right) \tag{3.73}$$

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

$$\boxed{E = E_{1/2} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{i - i_{c,\infty}}{i_{a,\infty} - i}\right)} \qquad \text{avec} \qquad E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{m_{Red}}{m_{Ox}}\right) \tag{3.74}$$

Aussi, pour $m_{Red} \sim m_{Ox}$, la mesure expérimentale du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ pour un système rapide renseigne, en première approximation, sur le potentiel standard E° du couple mis en jeu.

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

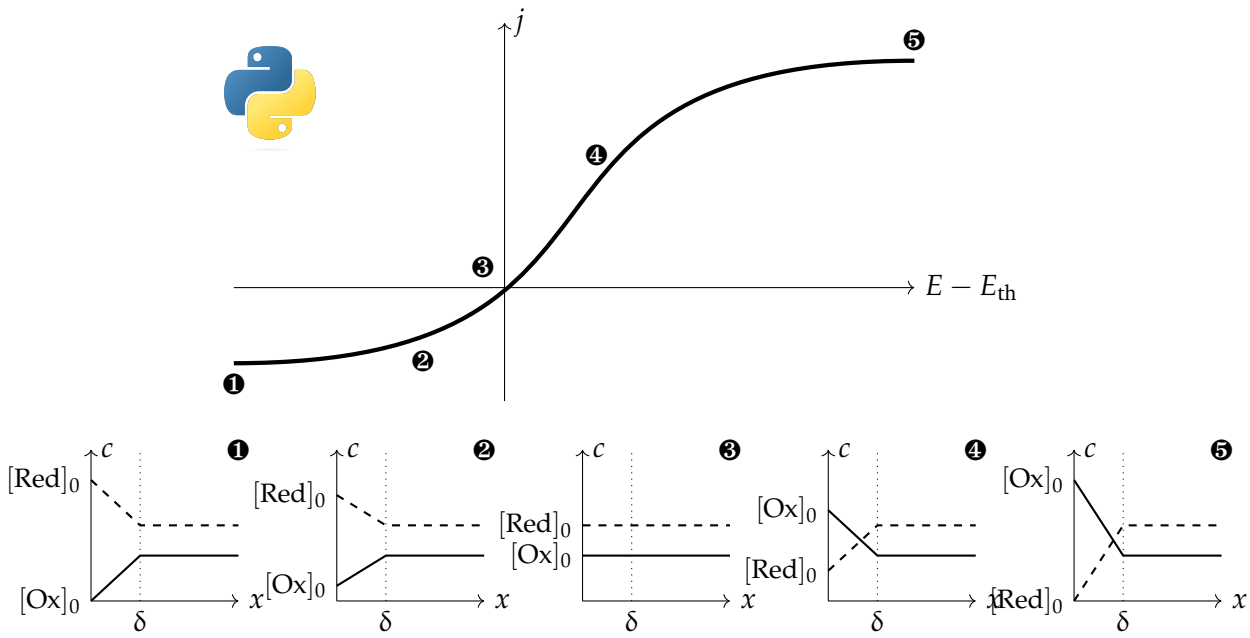


FIGURE 3.14 – Corrélation entre courbe intensité-potentiel et profils de concentration au voisinage de l'électrode. On suppose $D_{Red} = D_{Ox}$ et $[Ox]_\infty < [Red]_\infty$.

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

$$\delta = 1{,}61\, \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \tag{3.75}$$

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

C. Cinétique électrochimique et contrôle mixte ⋆⋆

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

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

En pratique, les constantes de vitesse respectives du transfert de charge et du transport de matière varient sur des plages très différentes (FIGURE 3.15).

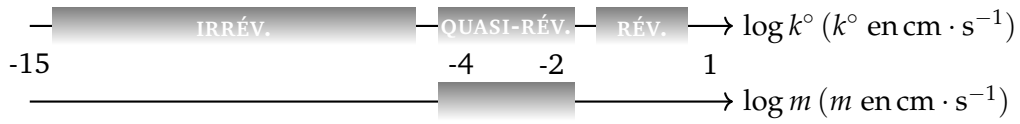


FIGURE 3.15 – Plages de variation des constantes de vitesse caractéristiques du transfert de charge et du transport de masse.

Cas du contrôle mixte. Lorsque le courant est contrôlé à la fois par le transport de matière et par le transfert de charge, on parle de **contrôle mixte** ou encore de **système quasi-réversible**. Dans la plupart des cas, la constante standard de vitesse de transfert de charge est dans la zone intermédiaire, si bien qu'il est possible de passer d'un régime irréversible à proximité du potentiel d'équilibre limité par le transfert de charge à un régime réversible aux fortes surtensions limités par le transport de matière. On peut alors montrer que le courant peut se mettre sous la forme, en combinant (3.55), (3.68) et (3.70) :

$$i = \frac{i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha)\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\right]}{1 + i_0 \left[\frac{\exp\left(\alpha \frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{i_{a,\infty}} - \frac{\exp\left(-(1-\alpha)\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{i_{c,\infty}} \right]} \tag{3.76}$$

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

$$\frac{1}{i} = \underbrace{\frac{1}{i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha)\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\right]}}_{=\frac{1}{i_{TC}}} + \underbrace{\frac{\frac{1}{i_{a,\infty}} - \frac{\exp\left(-\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{i_{c,\infty}}}{1 - \exp\left(-\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}}_{=\frac{1}{i_{TM}}} \tag{3.77}$$

où i_{TC} est le courant de transfert de charge identique au courant trouvé dans le cas où le transfert de charge est limitant et où i_{TM} est le courant de diffusion identique au courant trouvé dans le cas où le transport de matière est limitant. L'allure de la courbe intensité-potentiel associée est donnée en FIGURE 3.16.

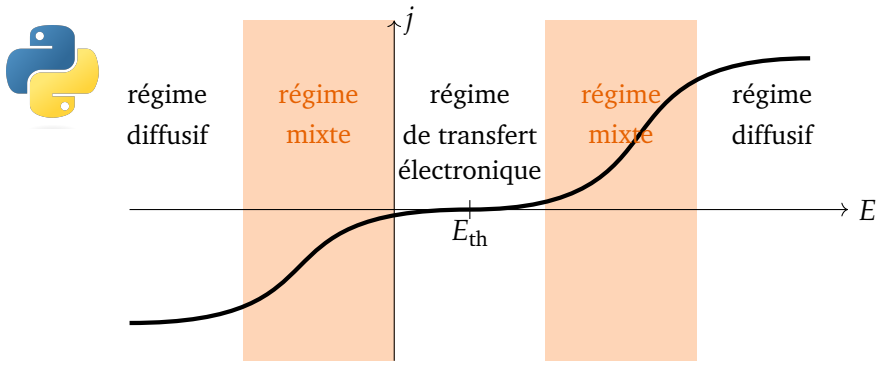


FIGURE 3.16 – Allure d'une courbe intensité-potentiel associée à un système électrochimique quasi-réversible. Aux faibles surtensions, le courant est sous contrôle de charge tandis qu'aux fortes surtensions, la diffusion contrôle la cinétique électrochimique. Le contrôle mixte intervient aux surtensions intermédiaires.

Chapitre 4

Techniques électrochimiques

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

1. Régime stationnaire ou régime transitoire ? ⋆⋆⋆

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

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

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{\delta^2}{D} \qquad \text{et} \qquad \tau_{\text{obs}} = \frac{RT}{\mathcal{F}v} \tag{4.1}$$

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

$$\tau_{\text{diff}} \gg \tau_{\text{obs}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\delta^2}{D} \gg \frac{RT}{\mathcal{F}v} \quad \Leftrightarrow \quad \text{régime transitoire} \tag{4.2}$$

$$\tau_{\text{diff}} \ll \tau_{\text{obs}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\delta^2}{D} \ll \frac{RT}{\mathcal{F}v} \quad \Leftrightarrow \quad \text{régime stationnaire} \tag{4.3}$$

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

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{4.4}$$

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

$$\frac{\Delta c}{\tau_{\text{diff}}} = D \frac{\Delta c}{\delta^2} \quad \Leftrightarrow \quad \tau_{\text{diff}} = \frac{\delta^2}{D} \tag{4.5}$$

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

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

2. Techniques électrochimiques en régime stationnaire ⋆⋆

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

A. Électrode à disque tournant ⋆⋆

Une **électrode à disque tournant** est une dispositif composé d'une disque en matériau d'électrode serti dans une pièce cylindrique de TÉFLON® qui peut être mise en rotation autour de son axe de révolution. La rotation de l'électrode tournante entraîne une mise en mouvement du fluide environnant (FIGURE 4.1) : le fluide est soumis à un écoulement perpendulaire au disque de l'électrode et dirigé vers le centre avant d'être explusé vers la périphérie. Au voisinage de l'électrode, une **couche de diffusion stationnaire** se met en place dont l'**épaisseur est contrôlée par la vitesse de rotation**.

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

$$\boxed{i = \pm 0,62\, n\mathcal{F}\mathcal{A}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}\,(c_\infty - c_0)} \qquad (4.6)$$

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

$$i = \pm n\mathcal{F}\mathcal{A}D\frac{c_\infty - c_0}{\delta} \qquad (4.7)$$

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

$$\delta = 1,61\,\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3} \qquad (4.8)$$

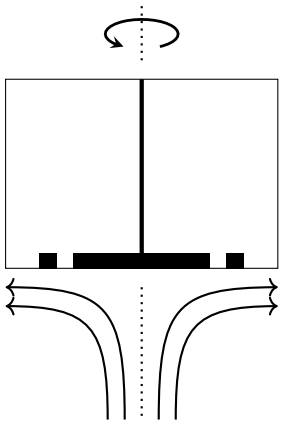


FIGURE 4.1 – Électrode à disque tournant et allure des lignes de courant du fluide.

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

Exemple d'application. Détermination de cœfficients de diffusion d'espèces électroactives.
L'étude des paliers de diffusion d'une espèce électroactive sur électrode tournante à différentes vitesses de rotation permet d'accéder au coefficient du diffusion de l'espèce en question (FIGURE 4.2).

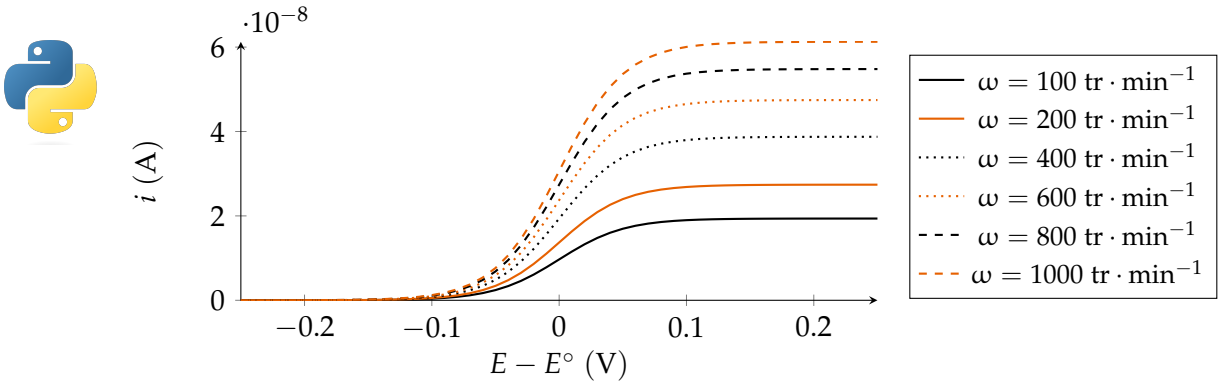


FIGURE 4.2 – Courbes intensité-potentiel modélisées pour l'oxydation d'une espèce électroactive sur électrode à disque tournant de surface $\mathcal{A} = 10^{-5}$ m^2. Étude à la concentration $c = 1$ mmol · L^{-1}, à $v = 10$ mV · s^{-1} et à différentes vitesses de rotation ω.

En faisant varier la vitesse de rotation, l'épaisseur de la couche de diffusion varie et par conséquent le courant limite de diffusion. Or, d'après l'équation de LEVICH, le courant limite de diffusion varie linéairement avec $\sqrt{\omega}$ si bien que le tracé du courant limite de diffusion i_∞ en fonction de $\sqrt{\omega}$ permet de remonter au coefficient de diffusion de l'espèce (FIGURE 4.3).

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

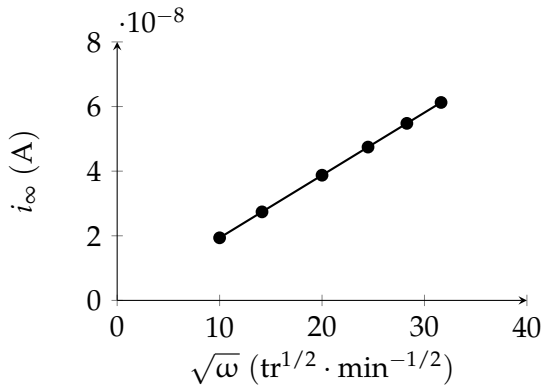


FIGURE 4.3 – Évolution du courant limite de diffusion anodique i_∞ en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\sqrt{\omega}$ de l'électrode tournante. La pente donne accès au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Remarque. Il convient de signaler que la mesure du courant limite de diffusion peut également constitue une méthode de dosage pour accéder à la concentration en espèce électroactive.

B. Ultramicroélectrode ⋆⋆⋆

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

La propriété de régime stationnaire des ultramicroélectrodes résident dans leur taille caractéristique. Contrairement aux électrodes millimétriques à la diffusion plane, la diffusion dans le cas des ultramicroélectrodes est davantage radiale, ce qui n'est autre que la signature plus marquée des effets de bords (FIGURE 4.4).

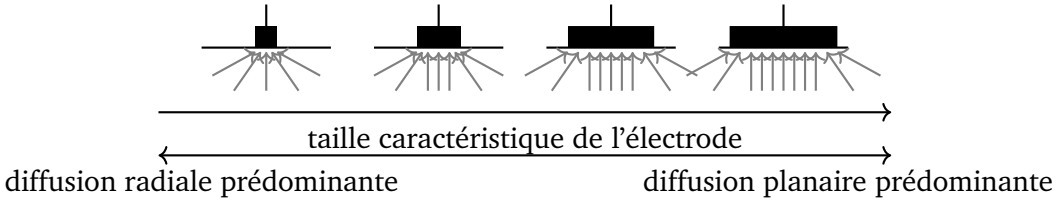


FIGURE 4.4 – Allure du profil diffusif en fonction de la taille caractéristique d'une électrode disque plan.

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

$$i = n\,\mathcal{F}\,\kappa\,r_0\,D\,(c_\infty - c_0) \tag{4.9}$$

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

Pourquoi une ultramicroélectrode permet d'atteindre un régime stationnaire ?

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

$$v \ll \frac{RT}{n\mathcal{F}}\frac{D}{r_0^2} \sim 3 \cdot 10^2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \qquad \text{avec} \qquad D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1},\ r_0 = 10 \text{ µm et } n = 1 \tag{4.10}$$

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

Ainsi, pour des électrodes de géométrie identique et de dimensions différentes, les courbes $i - E$ diffèrent significativement (FIGURE 4.5). Lorsque l'électrode est micrométrique, le régime stationnaire est atteint avec la présence caractéristique de palier de diffusion, du fait de la diffusion radiale. En revanche, la prédominance de la diffusion planaire dans le cas de l'électrode millimétrique se traduit par un régime transitoire, à vitesse de balayage identique.

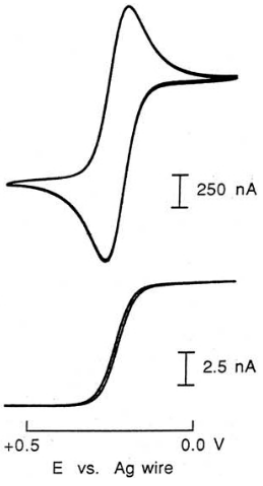


FIGURE 4.5 – Allure des voltampérogrammes sur une électrode de 2 mm de diamètre (haut) et de 10 µm de diamètre (bas) à $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pourquoi avoir recours aux ultramicroélectrodes ?

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

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

➥ **Les basiques - 12. Électrochimie du monoxde d'azote en milieu biologique**

3. Techniques électrochimiques en régime transitoire ⋆⋆⋆

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

A. Chronoampérométrie ⋆⋆

La **chronoampérométrie** est une technique électrochimique consistant à **imposer** à un système en solution non agitée un échelon de potentiel à $t = 0$, du potentiel d'équilibre E_{th} à un potentiel E, généralement suffisamment éloigné du potentiel thermodynamique. On appelle **chronoampérogramme** la **réponse temporelle en courant** $i(t)$ du système à l'échelon de potentiel (FIGURE 4.6).

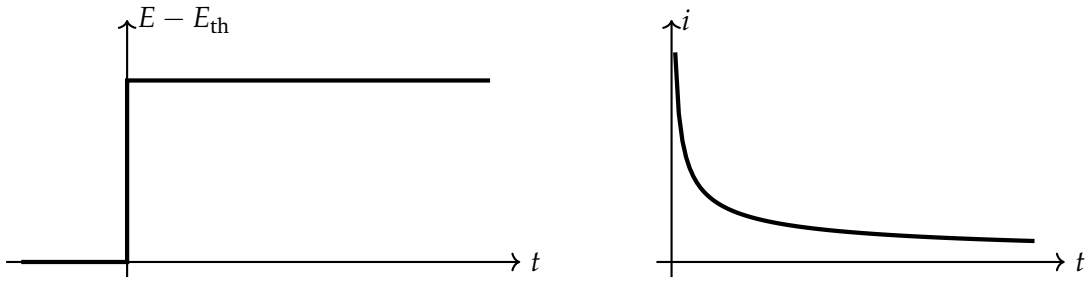


FIGURE 4.6 – Principe d'une expérience de chronoampérométrie : application d'un échelon de potentiel $E > E_{\text{th}}$ (ou $E < E_{\text{th}}$) à $t = 0$ (gauche) et acquisition de la réponse en courant du système (droite).

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

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

$$\boxed{i(t) = \pm n\mathcal{F}\mathcal{A}c_{\infty}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}} \tag{4.11}$$

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

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

Décrire une expérience de chronoampérométrie au cours du temps à l'aide du modèle convecto-diffusif de NERNST revient à considérer que l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta(t)$ augmente au cours du temps (FIGURE 4.7). De fait, le courant résultant peut alors s'écrire :

$$i(t) = \pm n\mathcal{F}\mathcal{A}D\frac{c_\infty - c_0}{\delta(t)} = \pm n\mathcal{F}\mathcal{A}D\frac{c_\infty}{\delta(t)} \tag{4.12}$$

avec $\delta(t)$ l'épaisseur de la couche de diffusion variant au cours du temps et $c_0 = 0$ du fait d'une cinétique de transfert de charge rapide imposée par un potentiel E éloigné de E_{th}. Reste donc à déterminer la dépendance temporelle de l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta(t)$, qui est régie par l'équation de diffusion unidimensionnelle (4.4). En raisonnant à nouveau en ordres de grandeur comme dans (4.5), il vient :

$$\delta(t) \sim \sqrt{Dt} \qquad \text{si bien que} \qquad i(t) \sim \pm n\mathcal{F}\mathcal{A}c_\infty\frac{D}{\sqrt{t}} \tag{4.13}$$

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

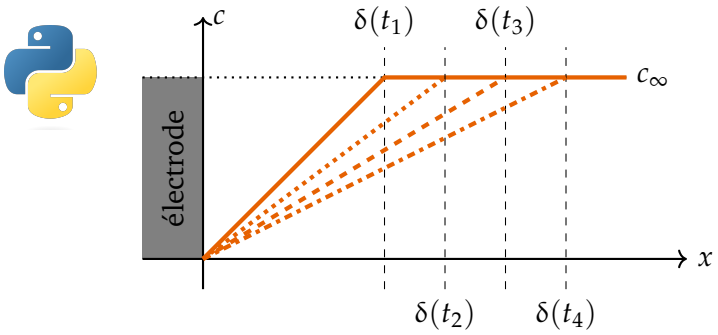


FIGURE 4.7 – Intrépration de l'expérience de chronoampérométrie à l'aide du modèle convecto-diffusif de NERNST. Les temps t_i sont tels que $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Limites de l'équation de COTTRELL.

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

Ainsi, la détermination du cœfficient de diffusion par régression linéaire n'est envisageable sur un intervalle de temps variant que de la dizaine de microsecondes à la seconde (FIGURE 4.8).

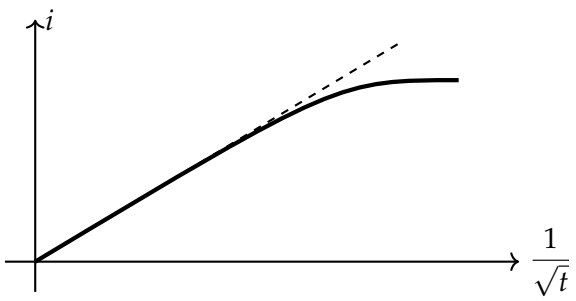


FIGURE 4.8 – Détermination d'un cœfficient de diffusion par linéarisation du courant limite de diffusion (trait plein) selon l'équation de COTTRELL (traits pointillés). L'écart au modèle aux temps longs est dû à la convection naturelle.

B. Voltampérométrie cyclique ⋆⋆⋆

1. Principe de la voltampérométrie cyclique ⋆⋆⋆

La **voltampérométrie cyclique** est une technique électrochimique consistant à **appliquer** à un système en solution non agitée une **rampe de potentiel** à une vitesse de balayage v constante, partant d'un potentiel d'abandon E_i et allant vers un potentiel suffisamment éloigné E_f pour permettre une réaction à l'électrode, avant de revenir au potentiel initial au cours d'un balayage retour. On appelle **voltampérogramme** la **réponse en courant** i **en fonction du potentiel appliqué** E (FIGURE 4.10).

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

$$E(t) = E_\mathrm{i} + vt \qquad \text{pour le balayage aller, c'est-à-dire pour } t < t_\mathrm{inv} = \frac{E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i}}{v} \tag{4.14}$$

$$\text{et} \quad E(t) = E_\mathrm{f} - v(t - t_\mathrm{inv}) \qquad \text{pour le balayage retour} \tag{4.15}$$

ce qui peut être représenté graphiquement comme sur la FIGURE 4.9.

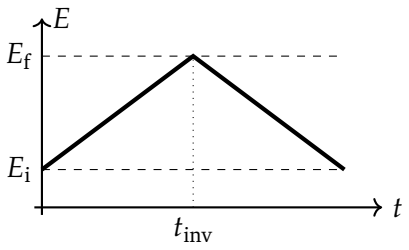


FIGURE 4.9 – Potentiel d'électrode E au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique

Le voltampérogramme se déduit de la mesure de l'intensité du courant i au cours du temps, en repliant le signal sur lui-même à partir du temps d'inversion t_inv (FIGURE 4.10).

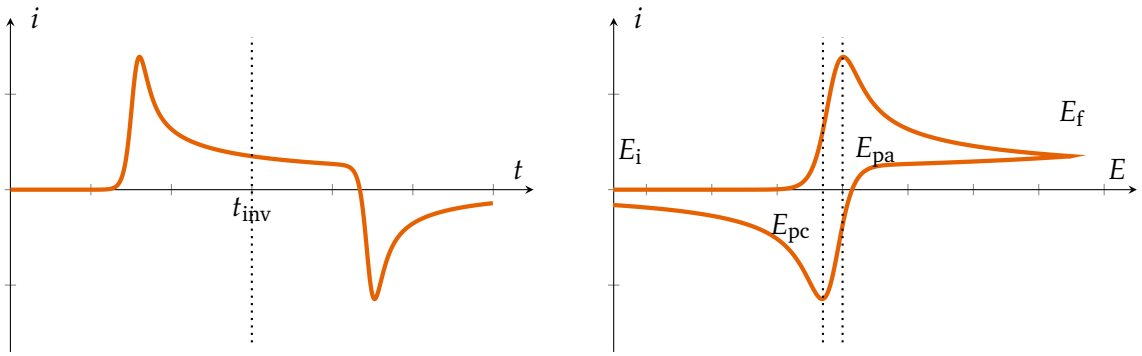


FIGURE 4.10 – Allure de la courbe du courant i en fonction du temps t et du potentiel E au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique. Le temps t_inv correspond au temps d'inversion à partir duquel le balayage retour débute. Le voltampérogramme est ainsi construit par repliement du signal $i(t)$ par rapport à l'axe vertical défini par le temps d'inversion t_inv.

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

$$i(t) = n\mathcal{F}AD_\mathrm{Red}\frac{[\mathrm{Red}]_\infty - [\mathrm{Red}]_0(t)}{\delta(t)} \tag{4.16}$$

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

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

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

La prise en compte de la compétition entre les deux phénomènes de cinétique de transfert de charge à l'électrode et de transport de matière se traduit par le passage par un pic de courant sur le voltampérogramme. Avant que le maximum ne soit atteint, l'effet de l'accroissement du transfert de charge avec le potentiel domine, tandis que la limitation par diffusion prend le relais une fois le pic de courant atteint. Une telle justification peut être interprétée à l'aide des profils de concentration au cours du temps (FIGURE 4.11).

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

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

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

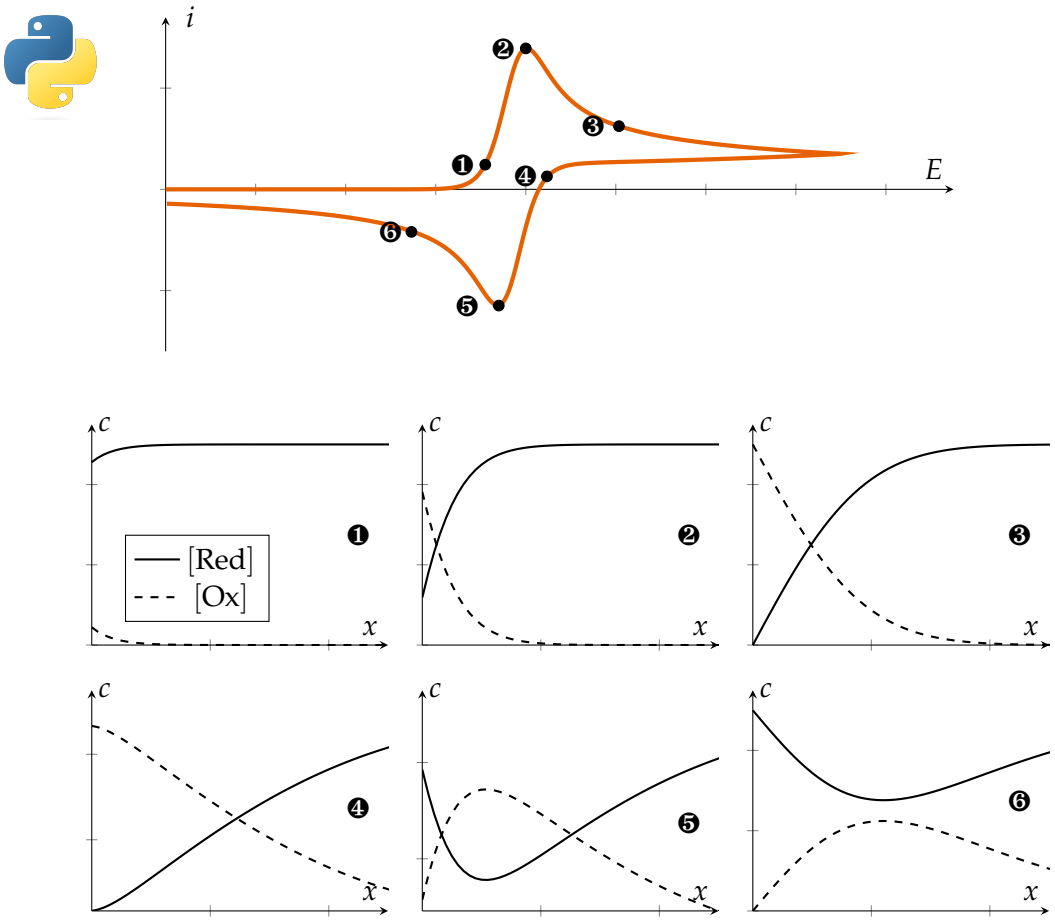


FIGURE 4.11 – Corrélation entre voltampérogramme et profils de concentration à proximité de l'électrode. Le profil de concentration est précisé pour différents points du voltampérogramme (de ❶ à ❻) avec la concentration en réducteur et en oxydant respectivement pour les traits pleins et les traits pointillés.

2. Caractéristiques des systèmes rapides et lents en voltampérométrie cyclique ★★★

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

Cas des systèmes rapides. Les systèmes rapides sont caractérisés par

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

$$i_p = \pm 0,4463\, nF\mathcal{A}\, c_\infty \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \qquad (4.17)$$

  On retiendra que le courant de pic i_p est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et au coefficient de diffusion ainsi que proportionnel à la concentration initiale en espèce électroactive à l'électrode.
- des potentiels de pic E_p indépendant de la vitesse de balayage v, dont l'écart en potentiel ΔE_p vérifie $\frac{56,5}{n}$ (en mV) avec n le nombre d'électrons échangés.
- un point isobestique observé pour un potentiel dit isobestique E_{isob}, qui vérifie $i(E_{isob}) = 0$ quelle que soit la vitesse de balayage v.

Les caractéristiques en question sont représentées en FIGURE 4.12.

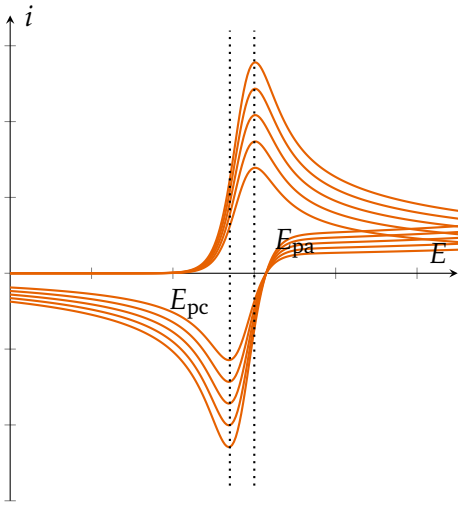


FIGURE 4.12 – Allure des voltampérogrammes d'un système rapide à différentes vitesses v de balayage. Les potentiels de pic sont indépendants de la vitesse de balayage. Un point isobestique est observé pour la vague retour pour $i = 0$.

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

- Le courant de pic i_p, bien que toujours proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage $\sqrt{v}$ et du coefficient de diffusion D, suit l'équation suivante, différente de l'équation de RANDLES-SEVCIK,

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5\, nF\mathcal{A}\, c_\infty \sqrt{\alpha v D} \qquad (4.18)$$

  qui intègre une dépendance envers le cœfficient de transfert de charge α. De fait, en cas d'asymétrie du transfert électronique $\alpha \neq 0,5$, les courants anodique et cathodique de pic diffèrent, $|i_{p,a}| \neq |i_{p,c}|$, par opposition au cas des systèmes rapides.
- Les potentiels de pic E_p dépendent de la vitesse de balayage v. En pratique, l'écart en potentiel entre les pics anodique et cathodique ΔE_p augmente avec v. En revanche, à vitesse de balayage constante, les pics d'oxydation et de réduction seront d'autant plus éloignés que le transfert électronique sera lent à l'électrode.

Les caractéristiques en question sont représentées en FIGURE 4.13.

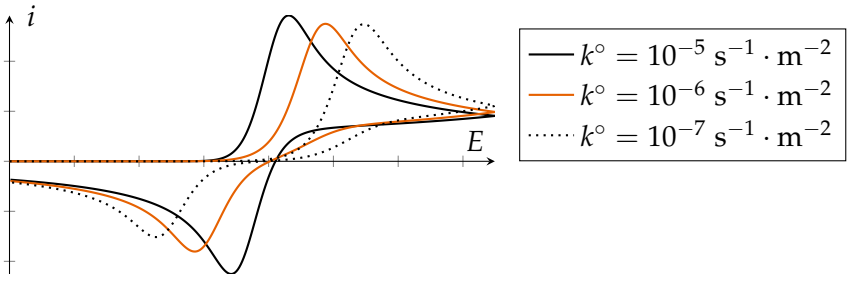


FIGURE 4.13 – Allure des voltampérogrammes de systèmes lents de constantes de transfert électronique k° différentes étudiés à vitesse de balayage v constante. Plus le système électrochimique est lent, plus l'éclatement entre les pics anodique et cathodique est important.

Les caractéristiques voltampérométriques des systèmes modèles rapides et lents sont résumées ci-après.

Paramètres caractéristiques	Système rapide	Système lent
E_p	indépendant de v	dépend de v
ΔE_p	indépendant de v	augmente avec v
i_p	proportionnel à $\sqrt{v}$, à $\sqrt{D}$ et à c_∞	proportionnel à $\sqrt{v}$, à $\sqrt{D}$ et à c_∞
$\left\lvert \frac{i_\mathrm{p,a}}{i_\mathrm{p,c}} \right\rvert$	$= 1$	$\neq 1$ *a priori*

Il convient de signaler que ces caractéristiques correspondent aux cas de deux systèmes limites modèles. De fait, un système qui, par exemple, présente une faible dépendance en v des potentiels de pic sera qualifié de (quasi-)rapide parce qu'il présente des caractéristiques plus proches du modèle du système rapide que du modèle du système lent.

3. Applications de la voltampérométrie cyclique ⋆⋆⋆

a. Réversibilité du transfert électronique : système rapide ou système lent ? La voltampérométrie cyclique est une méthode de référence pour caractériser la réversibilité d'un système d'oxydoréduction, c'est-à-dire son caractère rapide ou lent. En suivant l'évolution des potentiels de pic en fonction de vitesse de balayage, on peut déterminer s'il s'agit d'un système rapide (ou quasi-rapide) si la position des pics ne dépend pas (ou peu) de la vitesse de balayage : l'espacement entre les pics vaut alors $\Delta E_\mathrm{p} = 56,5/n$ (en mV). Dans le cas contraire, il s'agit d'un système lent.

Pour un système totalement irréversible, il n'est pas rare de ne pas observer la vague retour, comme en FIGURE 4.14 où la cinétique de transfert électronique en réduction est infiniment lente.

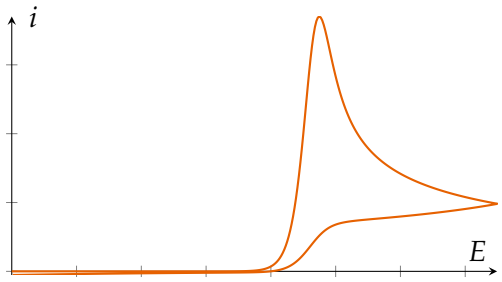


FIGURE 4.14 – Allure du voltampérogramme pour un système irréversible. Le système est profondément lent et asymétrique entre oxydation et réduction dans la mesure où seule l'oxydation est observée.

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

$$E^\circ = \frac{E_\mathrm{p,a} + E_\mathrm{p,c}}{2} \tag{4.19}$$

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

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

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{Red} \xrightarrow{k} \mathrm{P} \tag{4.20}$$

La compétition entre les deux réactions peut être étudiée à travers leurs paramètres caractéristiques respectifs, à savoir la vitesse de balayage v pour l'étape électrochimique et la constante de vitesse k de l'étape chimique.

- **Cas où le temps caractéristique de la réaction chimique est long par rapport à la durée d'existence à l'électrode de l'espèce chimique réactive**, c'est-à-dire k faible et v élevée. À vitesse de balayage suffisamment élevée, P n'a pas le temps de se former à partir de Red que Red est déjà oxydé en Ox au cours de la vague retour, ce qui revient à considérer le mécanisme limite E_r :

  $$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{Red} \tag{4.21}$$

  On retrouve donc un voltampérogramme caractéristique d'un système rapide seul.

- **Cas où le temps caractéristique de la réaction chimique est court par rapport à la durée d'existence à l'électrode de l'espèce chimique réactive**, c'est-à-dire k élevé et v faible. L'allure du voltampérogramme est analogue au voltampérogramme d'un système irréversible, dans la mesure où le mécanisme observé s'écrit

  $$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{P} \tag{4.22}$$

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

Un exemple de mécanisme EC_i est donné en FIGURE 4.15. L'absence du pic de réoxydation lors du balayage retour à la vitesse de $0,1\ \mathrm{V\cdot s^{-1}}$ atteste de l'existence d'une réaction chimique couplée au transfert électronique selon le mécanisme E_rC_i suivant :

$$\mathrm{NO_2}^+ + \mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{NO_2} \tag{4.23}$$

$$2\,\mathrm{NO_2} \rightarrow \mathrm{N_2O_4} \tag{4.24}$$

La restauration du pic de réoxydation à des vitesses de balayage de potentiel plus élevées, telles que $7\ \mathrm{V\cdot s^{-1}}$, traduit le fait que la durée d'existence de NO_2 est trop courte à l'électrode, dans ces conditions, pour subir une dimérisation.

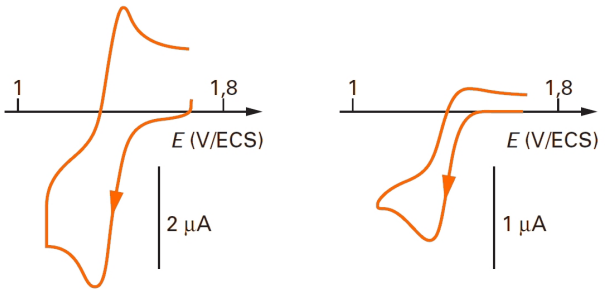


FIGURE 4.15 – Réduction de l'ion NO_2^+ dans l'acétonitrile : un exemple de mécanisme EC_i. Les deux voltampérogrammes ont été tracés à différentes vitesses de balayage, à savoir $v = 7\ \mathrm{V\cdot s^{-1}}$ à gauche et $v = 0,1\ \mathrm{V\cdot s^{-1}}$ à droite.

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

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{Red} \rightleftarrows \mathrm{P} \tag{4.25}$$

À nouveau, les paramètres caractéristiques respectifs pour étudier la compétition entre les deux réactions correspondent à la vitesse de balayage v pour l'étape électrochimique et aux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} de l'équilibre chimique.

- **Cas où le temps caractéristique de mise en place de l'équilibre chimique est long par rapport à la durée d'existence à l'électrode de l'espèce chimique réactive** c'est-à-dire pour k_1 et k_{-1} faibles et v élevée. Par analogie avec l'étude précédent E_rC_i, à vitesse de balayage suffisamment élevée, on se ramène au mécanisme limite E_r d'équation (4.21). On retrouve alors le voltampérogramme associé au système E_r.

- **Cas où le temps caractéristique de mise en place de l'équilibre chimique est court par rapport à la durée d'existence à l'électrode de l'espèce chimique réactive** c'est-à-dire pour k_1 et k_{-1} élevés et v faible. Dans le cas présent, dès qu'une espèce réduite Red est formée, elle est immédiatement engagée dans l'équilibre chimique. De fait, la composition du système à l'électrode est alors représentatif de l'équilibre chimique. Pour autant, dès lors que Ox sera consommé à l'électrode lors de la vague retour, par déplacement d'équilibre, P sera à nouveau transformé rapidement en Ox. On retrouve donc l'allure d'un voltampérogramme d'un système rapide.

Les mécanismes E_rC_r correspondent dans la plupart des cas à des modifications conformationnelles ou à des échanges de ligands, suite à un transfert électronique à l'électrode. Un exemple de mécanisme E_rC_r est donné en FIGURE 4.16

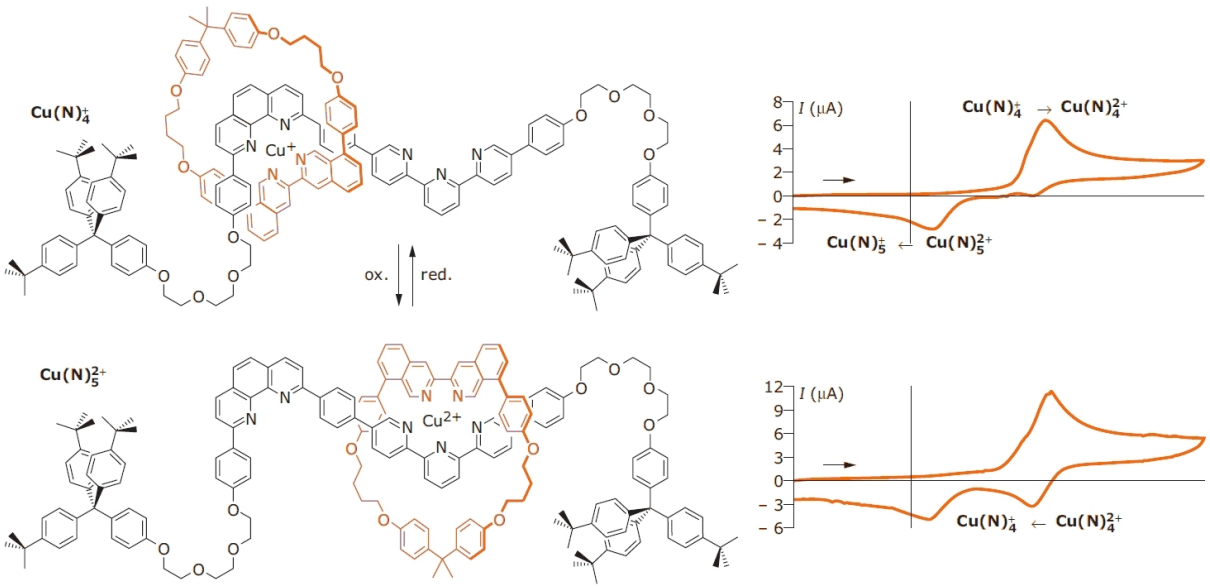


FIGURE 4.16 – Une navette moléculaire au cuivre (I) et (II), siège d'un mécanisme E_rC_r. (À gauche) Structure des formes oxydée et réduite les plus stables du système. (À droite) Voltampérogramme d'une solution de $Cu(N)_4^+$ étudié à $v = 100\ mV \cdot s^{-1}$ (en haut) et à $v = 400\ mV \cdot s^{-1}$ (en bas).

Le complexe de cuivre (I) et (II) se comporte comme une navette moléculaire, dans la mesure où l'oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) se traduit également par le déplacement de l'anneau bipyridine du site de complexation phénanthroline (sphère de complexation à 4 sites azotés) vers le site terpyridine (sphère de complexation à 5 sites azotés). On peut résumer cette situation à l'aide du diagramme carré donné en FIGURE 4.17.

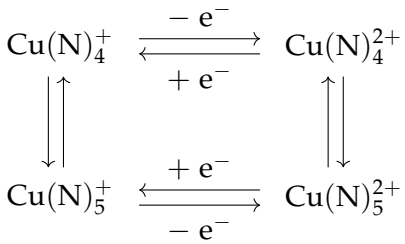


FIGURE 4.17 – Diagramme carré de la navette moléculaire au cuivre (I) et (II)

Aussi, si la vitesse de balayage est suffisamment faible (FIGURE 4.16 - à droite en haut), le temps d'existence de l'espèce $Cu(N)_4^{2+}$, générée à l'électrode, est suffisamment long pour assurer le déplacement de la navette de sorte à former $Cu(N)_5^{2+}$. De fait, la signature en réduction est donc propre à la réduction de $Cu(N)_5^{2+}$ à un potentiel différent de $Cu(N)_4^{2+}$. Par contre, si la vitesse de balayage est suffisamment rapide ((FIGURE 4.16 - à droit en bas), la réorganisation de la sphère de coordination ne peut avoir lieu complètement, si bien qu'au cours de la vague de réduction deux signaux dus à $Cu(N)_4^{2+}$ et à $Cu(N)_5^{2+}$ sont détectés. En balayant encore plus rapidement, on devrait tendre vers le seul signal du couple $Cu(N)_4^{2+}/Cu(N)_4^{+}$.



Des mécanismes couplés à l'agrégation de chimie ?

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

➥ **Les basiques - 13. Une compétition entre ligands étudiée par voltampérométrie cyclique** & **Les acides - 6. Électroréduction du dioxyde de carbone**

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

Chapitre 5

Applications

L'électrochimie s'illustre dans autant de domaines et de technologies, avec autant d'objectifs analytiques, synthétiques ou énergétiques. Au cœur de chacune de ces applications, aussi riches que diversifiées, réside un outil clé pour la compréhension de phénomènes mis en jeu : les **courbes intensité-potentiel**.

1. Titrages électrochimiques

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

A. Un exemple de titrage électrochimique

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

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Ce^{4+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Ce^{3+}_{(aq)} \tag{5.1}$$

Conditions opératoires du titrage.

- Les solutions titrantes et titrées sont acidifiées en milieu acide sulfurique à $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- La concentration initiale en ions fer (II) vaut $[Fe^{2+}]_0 = c_0 = 1,00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Le titrage est mené sous agitation.

Données et hypothèses.

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

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

$$x = \frac{V_{Ce^{4+}}}{V_{Ce^{4+},éq}} \tag{5.2}$$

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

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

Courbes intensité-potentiel au cours du titrage. Compte tenu des modifications de composition de la solution titrée par ajout de la solution titrante, les courbes intensité-potentiel sont modifiées au cours du titrage. L'allure des courbes intensité-potentiel en fonction du paramètre x est donnée en FIGURE 5.1

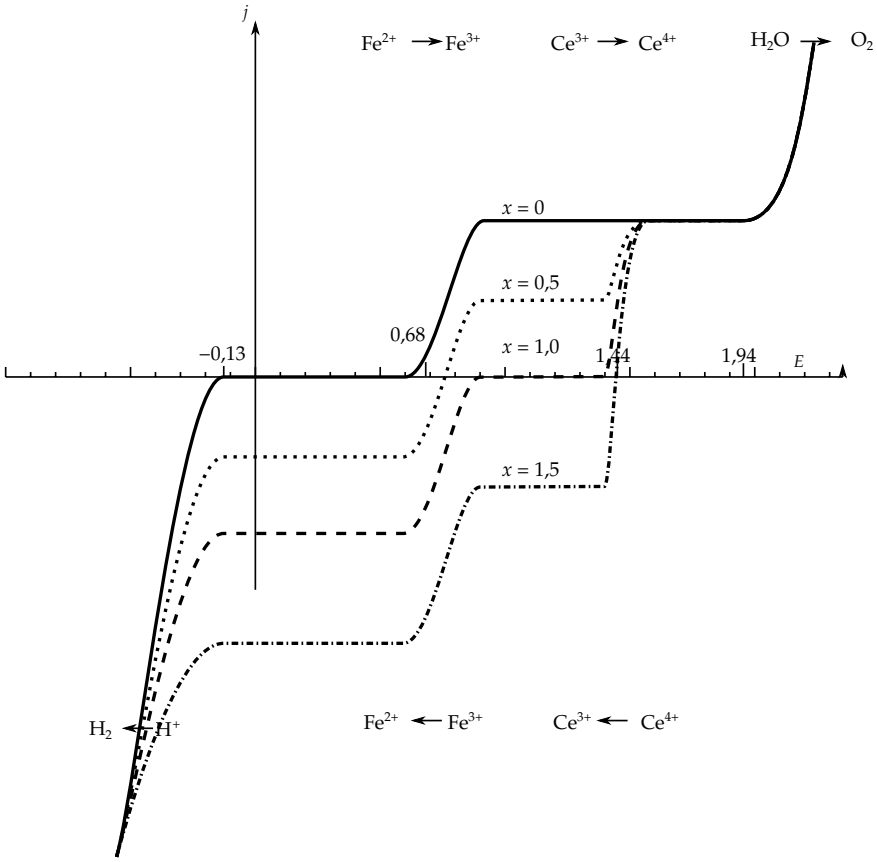


FIGURE 5.1 – Allure des courbes intensité-potentiel en fonction du paramètre x du titrage des ions fer (II) $Fe^{2+}_{(aq)}$ par les ions cérium (IV) $Ce^{4+}_{(aq)}$.

B. Titrages potentiométriques

1. Titrage potentimétrique à courant nul.

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

La courbe de titrage donnant l'évolution du potentiel à courant nul en fonction de x est donnée en FIGURE 5.2. L'évolution du potentiel d'électrode au cours du titrage se déduit de la lecture de l'intersection entre la courbe intensité-potentiel et l'axe des abscisses pour lequel $j = 0$ puisqu'il s'agit d'un titrage à courant nul.

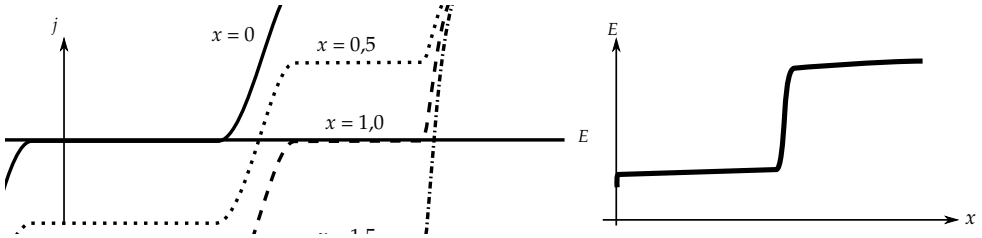


FIGURE 5.2 – Titrage potentiométrique à une électrode indicatrice.

Interprétation. Avant d'avoir versé une goutte de solution d'ions cérium (IV) $Ce^{4+}_{(aq)}$, le potentiel d'électrode correspond à un potentiel mixte, défini par l'oxydation des ions fer (II) $Fe^{2+}_{(aq)}$ et par la réduction des ions $H^{+}_{(aq)}$. Avant l'équivalence, le potentiel d'électrode est défini par le potentiel de NERNST du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} puisque les deux espèces sont présentes. À l'équivalence, le potentiel d'électrode correspond à nouveau à un potentiel mixte défini par la réduction des ions fer (III) $Fe^{3+}_{(aq)}$ et par l'oxydation des ions cérium (III) $Ce^{3+}_{(aq)}$. Après l'équivalence, le potentiel d'électrode est finalement régi par le potentiel de NERNST du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}.

2. Titrage potentiométrique à courant imposé.

Un **titrage potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé** ne fait appel à aucune électrode de référence. Il repose sur l'imposition d'un microcourant i_0 – de l'ordre de 1 à 10 µA – entre deux électrodes de travail afin de définir une différence de potentiel $\Delta E = E_a(i_a = i_0) - E_c(i_c = -i_0)$ suivie au cours du titrage.

Une allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 5.3.

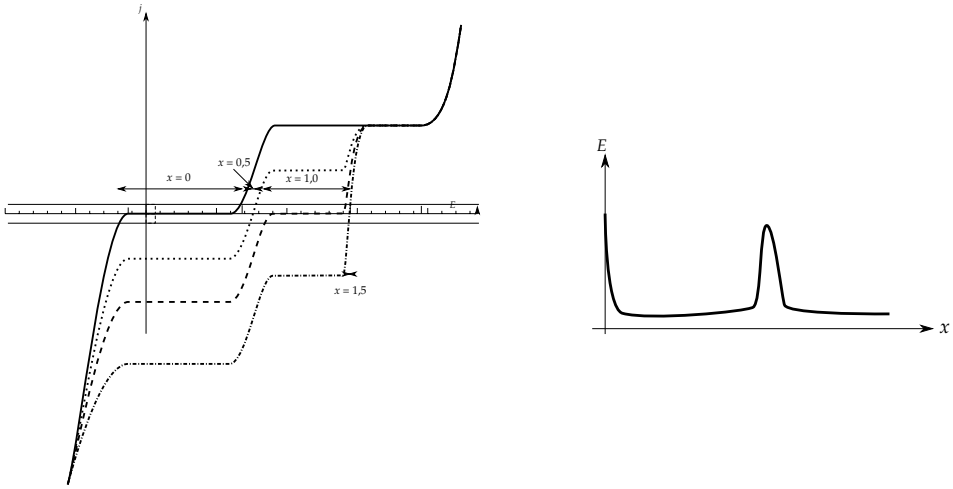


FIGURE 5.3 – Titrage potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé.

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

Titrage potentiométrique à courant imposé et électrolyse

En imposant un courant entre les deux électrodes indicatrices, on se place dans une situation d'électrolyse de la solution. Les courants imposés sont néanmoins si faibles que l'électrolyse n'a qu'une influence minime sur la composition de la solution.

➥ **Les basiques - 14. Analyse du titrage des ions étain par le diiode suivi par potentiométrie**

C. Titrages ampérométriques

1. Titrage ampérométrique à potentiel imposé

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

L'allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 5.4. Graphiquement, le courbe de titrage se déduit de l'intersection entre les courbes intensité-potentiel au cours du titrage et la droite $E = E_0$.

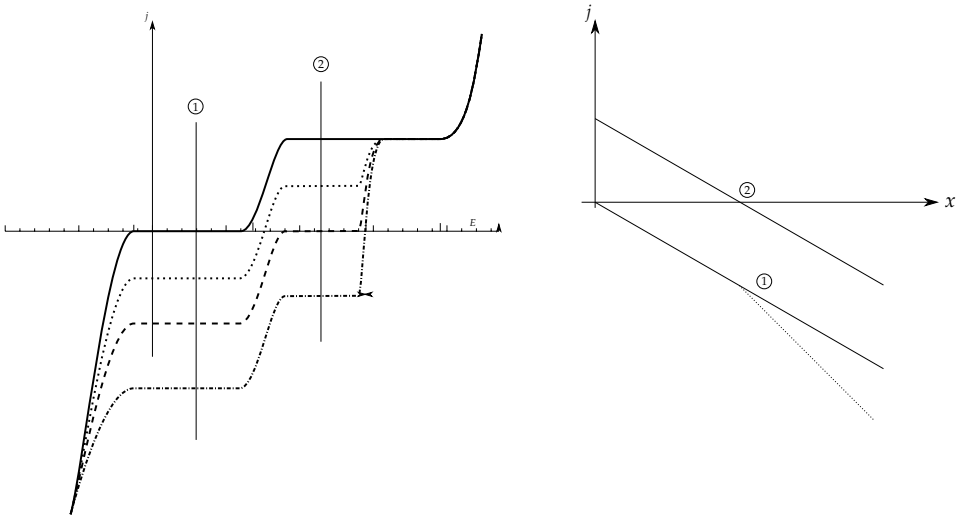


FIGURE 5.4 – Titrage ampérométrique à potentiel imposé. L'étude est proposée pour deux potentiels E_0 différents ① et ②. La courbe de titrage en traits pointillés est obtenue dans l'hypothèse de coefficients de diffusion différents pour les espèces oxydante et réductrice.

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

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

2. Titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée

Un **titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée** s'appuie sur deux électrodes indicatrices entre lesquelles on impose une différence de potentiel ΔE de l'ordre de $0,1$ V. La courbe de titrage traduit l'évolution de l'intensité du courant i au cours du titrage pour une différence de potentiel ΔE imposée.

L'allure de la courbe de titrage est donnée en FIGURE 5.5.

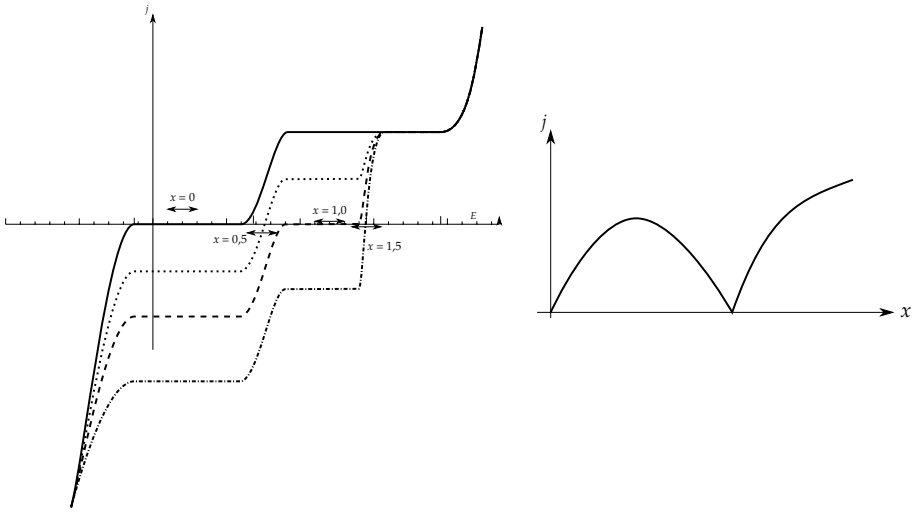


FIGURE 5.5 – Titrage ampérométrique à deux électrodes indicatrices et à différence de potentiel imposée. La différence de potentiel imposée est en pratique faible de sorte que les points de fonctionnement ne soient pas associés aux paliers de diffusion.

Graphiquement, la courbe de titrage se déduit donc de la position des points de fonctionnement du système. Il convient de noter que l'allure en question est fortement dépendante de la nature rapide ou lente des systèmes électrochimiques engagés (FIGURE 5.6).

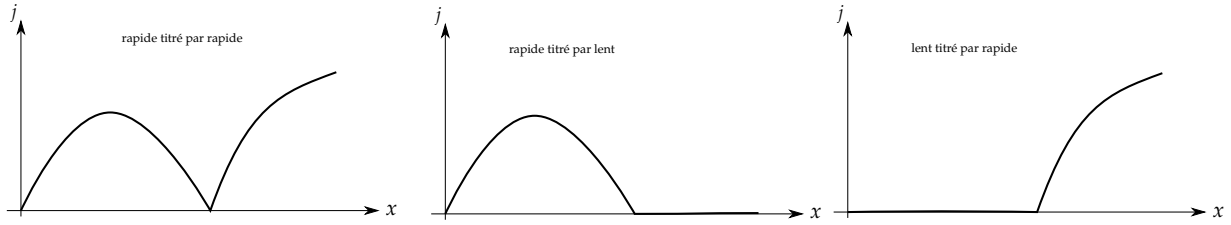


FIGURE 5.6 – Allure des courbes de titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée en fonction de la nature des systèmes électrochimiques étudiés.

2. Piles et accumulateurs - Électrolyses

A. Définitions

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

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

✎ La pile DANIELL, de chaîne électrochimique précisée ci-après, sera utilisée comme exemple d'illustration.

$$\ominus \mathrm{Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}||CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}} \oplus \tag{5.3}$$

B. Piles et fonctionnement en générateur

1. Piles en circuit ouvert et tension à vide

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

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

$$\mathrm{e} = U(i=0) = E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - E_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} \tag{5.4}$$

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

On peut lire directement la tension à vide de la pile sur les courbes intensité-potentiel, comme l'illustre la FIGURE 5.7.

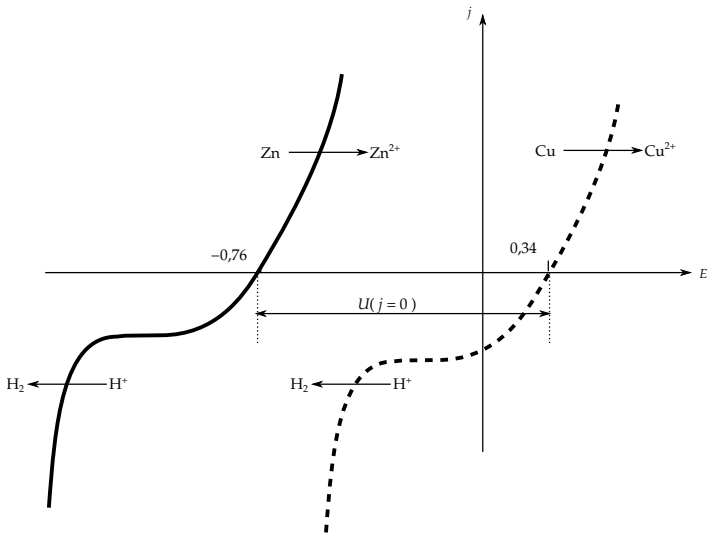


FIGURE 5.7 – Tension à vide et courbes intensité-potentiel de la pile DANIELL.

2. Piles en fonctionnement

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

✎ Dans le cas de la pile DANIELL, la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit

$$\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})} = \mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})} \tag{5.5}$$

La tension de la pile en fonctionnement débitant un courant i se lit sur les courbes intensité-potentiel pour $i_\mathrm{a} = -i_\mathrm{c} = i$. Pour autant, les courbes intensité-potentiel ne renseignent que partiellement sur le point de fonctionnement de la pile : en effet, le passage du courant implique l'existence d'une chute ohmique due à la résistivité du système, qui contribue à réduire la tension observée aux bornes de la pile.

Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement. La tension mesurée aux bornes d'une pile assurant la circulation d'un courant i peut s'écrire

$$U(i) = \underbrace{E_\mathrm{a} + \eta_\mathrm{a}(i) - E_\mathrm{c} - \eta_\mathrm{c}(i)}_{U_\mathrm{max}(i)} - \underbrace{ri}_{\text{chute ohmique}} \tag{5.6}$$

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

✎ Le comportement de la pile DANIELL en fonctionnement est décrit à l'aide des courbes intensité-potentiel du système en FIGURE 5.8.

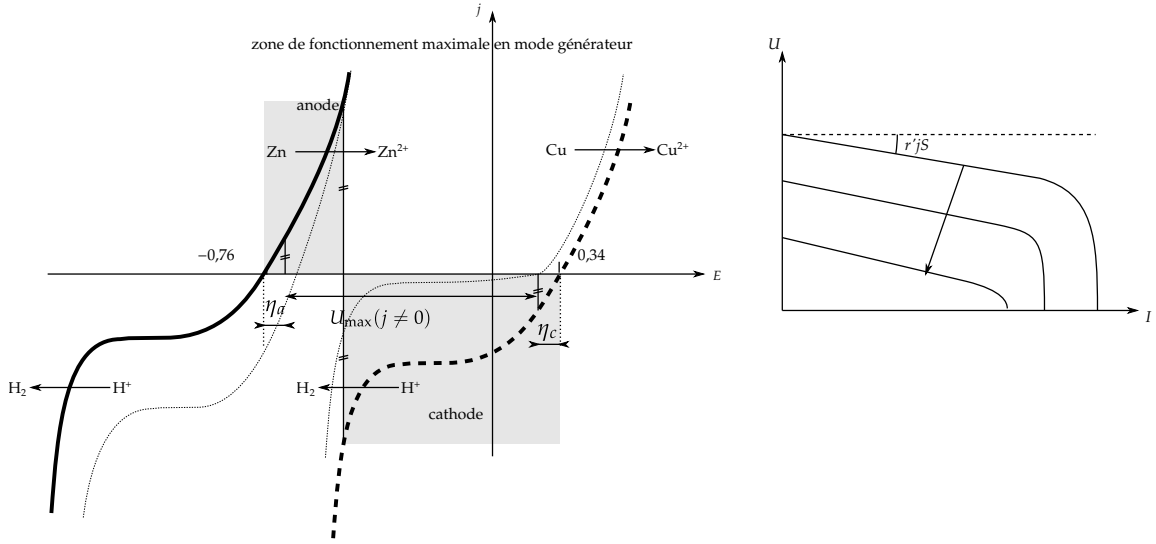


FIGURE 5.8 – Pile DANIELL en fonctionnement : courbes intensité-potentiel et caractéristique de la pile. (À gauche) Les zones grisées correspondent aux zones où la chaîne se comporte en tant que générateur, c'est-à-dire avec une différence de potentiel positive. Les courbes plus fines prennent en compte l'usure de la pile. (À droite) Les différentes courbes correspondent à différents niveaux d'usure de la pile.

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

$$U = U(i = 0) - r'i = \mathrm{e} - r'i \tag{5.7}$$

Aux intensités élevées, l'effrondement de la tension au sein de la caractéristique est due à des problèmes de diffusion, qui deviennent prépondérants (FIGURE 5.8).

3. Piles et rendement thermodynamique

Par analogie avec d'autres convertisseurs d'énergie, on définit un **rendement thermodynamique** η_{th} pour une pile selon

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-W'}{-Q} \tag{5.8}$$

où $-W'$ et $-Q$ désigne le travail électrique maximal récupérable et le transfert thermique libéré par la réaction. Or, en évolution réversible, $W' = \Delta_{\text{r}}G^\circ\,\xi$ et $Q = \Delta_{\text{r}}F^\circ\xi$, avec $\Delta_{\text{r}}G^\circ$ et $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ et ξ respectivement l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'avancement de réaction de fonctionnement de la pile. De fait,

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta_{\text{r}}G^\circ}{\Delta_{\text{r}}H^\circ} \tag{5.9}$$

Remarque. D'autres rendements sont également définis pour des piles, en lien avec les caractéristiques de tension ou de courant atteintes et atteignables.

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

C. Électrolyseurs et fonctionnement en récepteur

1. Tension et courant d'électrolyse

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

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

✎ Dans le cas du système DANIELL en électrolyse, dont la réaction de fonctionnement est précisée ci-après, le comportement électrochimique est décrit à l'aide des courbes intensité-potentiel en FIGURE 5.9

$$\mathrm{Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}} \tag{5.10}$$

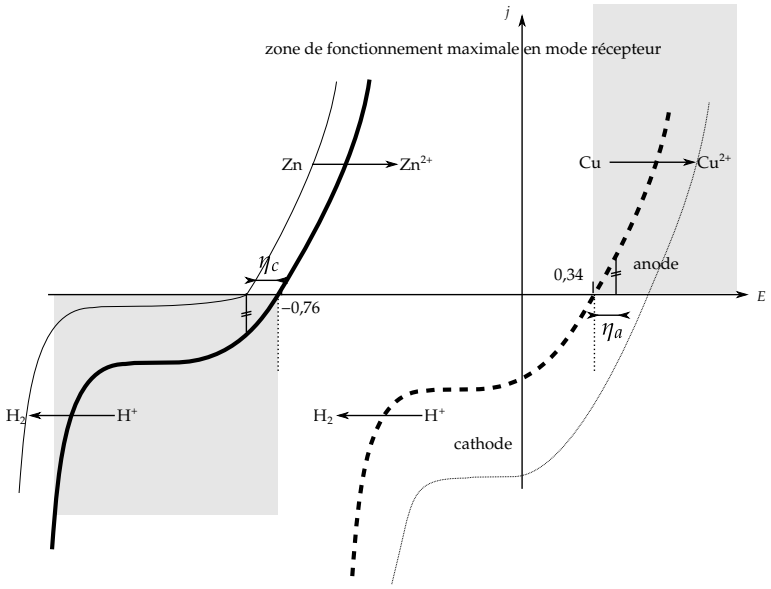


FIGURE 5.9 – Électrolyse du système électrochimique de la pile DANIELL. La zone grisée correspond aux domaines de fonctionnement en tant que récepteur. Les courbes en traits fins correspondent aux courbes intensité-potentiel pour une électrolyse plus avancée.

Tension d'électrolyse. La tension U d'électrolyse à appliquer pour faire circuler un courant i peut s'exprimer comme suit

$$U(i) = U(i=0) + \eta_a(i) - \eta_c(i) + ri \tag{5.11}$$

L'optimisation de la tension ou de l'intensité du courant d'électrolyse est primordiale dans les procédés industriels. Il convient en effet d'adapter l'énergie à fournir au système au regard de la vitesse de production recherchée et des risques potentiels, dans la mesure où l'énergie ΔE_{tot} totale mise en jeu dépend de la tension $U(t)$ et du courant $i(t)$ d'électrolyse via

$$\Delta E_{\mathrm{tot}} = \int U(t) \cdot i(t)\,\mathrm{d}t \tag{5.12}$$

2. Rendement faradique d'électrolyse

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

De fait, on introduit le rendement faradique η_{far} défini par

$$\eta_{\text{far}} = \frac{Q_{\text{réaction}}}{Q_{\text{tot}}} \tag{5.13}$$

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

$$Q_{\text{tot}} = \int i(t)\,\mathrm{d}t \tag{5.14}$$

Industriellement, tout rendement faradique se doit d'être au moins de l'ordre de 95 %.

$Q_{\text{réaction}}$ est généralement déterminée par différence de masse ou à l'aide d'un volume de gaz produit. Aussi, par exemple, on peut également remonter à un rendement faradique anodique et cathodique dans le cas des piles à combustible à hydrogène : la charge utile se déduit en effet de la mesure du volume de dihydrogène et dioxygène produit en fonction du temps.

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

$$Q_{\text{réaction}} = \frac{2\,\mathcal{F}\Delta m}{M_{\text{Cu}}} \tag{5.15}$$

➥ **Les basiques - 15. Purification de l'étain par électrolyse** & **Les acides - 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude**

D. Exemples historiques et industriels

1. Piles et accumulateurs

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

$$\ominus\,\mathrm{Zn_{(s)}}|\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}}|\mathrm{NaCl_{(aq)}}|\mathrm{H^{+}_{(aq)}}|\mathrm{H_{2(aq)}}, \mathrm{Cu_{(s)}}\,\oplus \tag{5.16}$$

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

$$\mathrm{Zn_{(s)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} = \mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^{-}_{(aq)}} \tag{5.17}$$

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

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

La chaîne électrochimique de la pile DANIELL s'écrit :

$$\ominus\,\mathrm{Zn_{(s)}}|\mathrm{ZnSO_{4(aq)}}||\mathrm{CuSO_{4(aq)}}|\mathrm{Cu_{(s)}}\,\oplus \tag{5.18}$$

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

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Zn_{(s)}} = \mathrm{Cu_{(s)}} + \mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} \tag{5.19}$$

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

$$\ominus \mathrm{Zn_{(s)}}|\mathrm{ZnCl_{2(aq)}}, \mathrm{NH_4Cl_{(aq)}}||\mathrm{MnO_{2(s)}}|\mathrm{MnO(OH)_{(s)}}, \mathrm{C} \oplus \tag{5.20}$$

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

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

$$\mathrm{Zn_{(s)}} + 2\,\mathrm{MnO_{2(s)}} + 2\,\mathrm{H^+_{(aq)}} = \mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{MnO(OH)_{(s)}} \tag{5.21}$$

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

$$\mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{MnO_{2(s)}} = 2\,\mathrm{MnO(OH)_{(s)}} \tag{5.22}$$

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

Accumulateur au plomb. Malgré une technologie relativement ancienne, les caractéristiques techniques de l'accumulateur au plomb le rendent toujours aussi attractif. L'accumulateur au plomb permet en effet de délivrer très rapidement une intensité élevée, c'est-à-dire une puissance instantanée marquée, compte tenu des tensions délivrées de l'ordre d'une dizaine de volts. Les inconvénients majeurs des batteries au plomb restent néanmoins leur masse relativement élevée, la toxicité du plomb et le potentiel corrosif des solutions d'acide sulfurique qu'elles contiennent.

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

$$\ominus \mathrm{Pb_{(s)}}|\mathrm{PbSO_{4(aq)}}|\mathrm{H_2SO_{4(aq)}}\ (2\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}})|\mathrm{PbSO_{4(aq)}}, \mathrm{PbO_{2(s)}}|\mathrm{Pb} \ominus \tag{5.23}$$

La réaction de fonctionnement se déduit de la chaîne électrochimique :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} + 2\,\mathrm{HSO_4^-{}_{(aq)}} + \mathrm{PbO_{2(s)}} + 2\,\mathrm{H^+_{(aq)}} = 2\,\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{SO_4^{2-}{}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \tag{5.24}$$

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

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

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

2. Électrolyses

Électrolyse de l'eau et source de dihydrogène. L'électrolyse de l'eau est un enjeu industriel pour la production de dihydrogène. Reste que les deux systèmes électrochimiques sont lents sur la plupart des matériaux, ce qui impose une tension minimale à appliquer élevée : le procédé en est d'autant plus coûteux.

À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène selon

$$2\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \tag{5.25}$$

À la cathode, l'eau est réduite en dihydrogène selon

$$4\,H_2O_{(\ell)} + 4\,e^- = 2\,H_{2(g)} + 4\,HO^-_{(aq)} \tag{5.26}$$

D'un point de vue du bilan réactionnel, le pH de la solution n'est pas modifié par l'électrolyse. Pour autant, la mise en œuvre expérimentale permet de constater l'acidification du milieu au voisinage de l'anode et la basification du milieu à proximité de la cathode.

Les optimisations du procédé visent à rendre les systèmes électrochimiques plus rapides en sélectionnant des matériaux peu coûteux capable de catalyser aussi bien la réduction que l'oxydation de l'eau, à l'image du platine malheureusement trop cher.

Procédé chlore-soude et source de dichlore et de soude. L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium permet de former du dichlore selon les demi-réactions aux électrodes :

$$2\,Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 2\,e^- \qquad \text{à l'anode} \tag{5.27}$$

$$2\,H_2O_{(\ell)} + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} \qquad \text{à la cathode} \tag{5.28}$$

Les problématiques majeures du procédé chlore-soude proviennent du potentiel standard élevé du couple $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$ – $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36$ V/ESH – au regard du potentiel standard de l'eau, $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V/ESH. Pour favoriser l'oxydation des ions chlorure au détriment de l'oxydation de l'eau, il est nécessaire d'optimiser la nature du matériau d'électrode afin de rendre le système électrochimique de l'eau lent et le système du chlore rapide. À noter également que le dichlore $Cl_{2(g)}$ se dismute en milieu basique pour former des ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$:

$$Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \tag{5.29}$$

ce qui justifie la nécessaire séparation des compartiments cathodique et anodique.

Une étude d'un des procédés chlore soude, dit procédé à diaphragme, est proposée dans le fascicule d'exercices et de problèmes.

➥ Les acides - 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

Pour de nombreux métaux, la pureté requise pour les utilisations est extrêmement importante. Bien souvent, seule une étape électrochimique permet de l'atteindre.

Procédé à anode soluble. *Exemple du cuivre.* Dans le cas d'un procédé à anode soluble, l'anode et la cathode sont toutes deux constituées de cuivre : les anodes correspondent à du métal à purifier, tandis que la cathode est faite de métal pur. L'électrolyte, quant à lui, n'est autre qu'une solution acide concentrée de sulfate de cuivre.

$$Cu_{(impur)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \text{à l'anode} \tag{5.30}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(pur)} \qquad \text{à la cathode} \tag{5.31}$$

In fine la dissolution de l'anode permet d'assurer un maintien de la concentration de la solution tandis que du cuivre métallique pur est déposé sur la cathode, ce qui permet d'atteindre un échantillon métallique de pureté accrue (FIGURE 5.10).

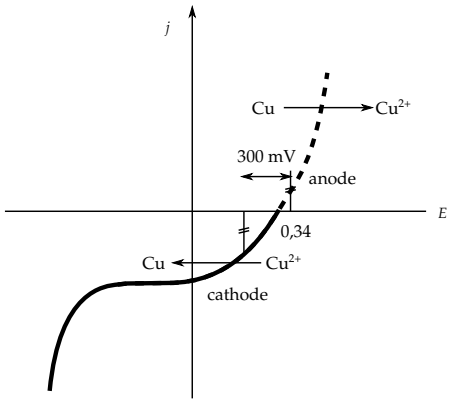


FIGURE 5.10 – Procédé à anoble soluble. Illustration dans le cas du cuivre à l'aide de courbes intensité-potentiel.

Comme les systèmes électrochimiques sont rapides, le procédé en question ne nécessite pas l'application d'une tension d'électrolyse très importante – de l'ordre de 300 mV – vu que les couples mis en jeu à l'anode et à la cathode sont identiques. Pour autant, le processus de dépôt de cuivre permettant d'obtenir une anode en cuivre de faible pureté reste coûteux énergétiquement. Il repose souvent sur une autre électrolyse ou sur une pyrolyse, c'est-à-dire avec recours à un haut-fourneau. Dans le cadre du procédé à anode soluble, les impuretés peuvent présenter plusieurs comportements : les impuretés insolubles se déposent au fond, tandis les autres restent en solution et doivent être périodiquement enlevées pour éviter leur accumulation dans le milieu. De plus, des agents pour faciliter le dépôt régulier sur la cathode sont également ajoutés au milieu. Dans ces conditions, le rendement cathodique varie entre 93 et 98 %.

Extraction électrolytique. L'extraction électrolytique est employée pour les oxydes de cuivre, qui ont été mis en solution par lixiviation en milieu acide. Contrairement au procédé à anode soluble, les réaction à l'anode et à la cathode diffèrent :

$$2\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \qquad \text{à l'anode} \tag{5.32}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)} \qquad \text{à la cathode} \tag{5.33}$$

Par conséquent, la tension d'électrolyse est plus importante – de l'ordre de 2 V – au vu des potentiels standard impliqués $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V/ESH et $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34$ V/ESH, du caractère lent de l'oxydation de l'eau et de la chute ohmique (FIGURE 5.11).

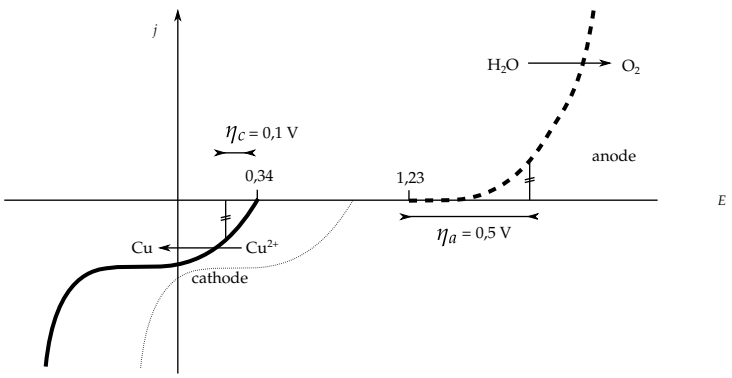


FIGURE 5.11 – Procédé d'extraction électrolytique et courbes intensité-potentiel. La courbe en trait fin met en évidence une situation où une espèce plus facilement réductible, telle que les ions fer (III), vient faire chuter le rendement faradique.

Électrolyse en milieu non aqueux. Certaines électrolyses sont menées en milieu non aqueux, en particulier pour produire du sodium ou de l'aluminium. Dans ce cas, le courant participe bien évidemment à la réaction électrochimique mais également au maintien en température de la solution et des solides en présence par effet Joule : en effet, les solutions non aqueuses présentent des résistivités bien plus grandes qu'en milieu aqueux. Ainsi, pour l'aluminium, des produits fondants sont ajoutés pour abaisser le point de fusion. L'aluminium obtenu est alors sous forme liquide et récupéré par décantation.

3. Capteurs électrochimiques

Toute électrode peut être vue comme un capteur électrochimique puisque le potentiel d'électrode est modulé par les caractéristiques du couple d'oxydoréduction en question : on parle alors de **capteurs potentiométriques**. D'autres dispositifs reposent sur la mesure d'un courant i à un potentiel donné pour quantifier une espèce, d'où leur dénomination de **capteurs ampérométriques**.

A. Des capteurs potentiométriques sélectifs : les électrodes spécifiques

Parmi les capteurs potentiométriques, certains dispositifs électrochimiques permettent d'avoir une réponse électrochimique spécifique à certaines espèces : on parle d'**électrodes spécifiques**.

1. Potentiel d'une électrode spécifique

Une **électrode spécifique** est une électrode dont le potentiel E_{sp} ne dépend que de l'activité d'un ion spécifique i. Le potentiel E_{sp} d'une électrode spécifique suit la **relation de NIKOLSKI**, analogue à la relation de NERNST,

$$E_{\text{sp}} = E_0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln a_i \tag{5.34}$$

où E_0 est une constante – de nature différente d'un potentiel standard –, z_i la charge de l'ion i et a_i l'activité de l'ion i.

Exemple. Un cas d'école d'électrode spécifique en est l'électrode de verre, sensible à l'activité des ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$.

Aussi, la mesure du potentiel d'une électrode spécifique relativement à une électrode de référence donne accès à la concentration en l'ion dont elle est spécifique, pour peu que l'on se place dans le domaine de validité de l'équation de NIKOLSKI.

Spécificité d'électrode et espèces interférentes

En pratique, une électrode n'est jamais spécifique à un ion. Des espèces j, dites interférentes, peuvent influencer le potentiel d'électrode selon la loi de NIKOLSKI :

$$E_{\text{sp}} = E_0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left(a_i + K_p \, a_j^{z_j / z_i} \right) \tag{5.35}$$

où K_p désigne le cœfficient de sélectivité potentiométrique de la membrane, a_j l'activité de l'ion j et z_j la charge de l'ion j. Plus K_p est faible, plus la limite de détection de l'ion i sera faible et plus l'électrode sera sélective.

2. Fonctionnement d'une électrode spécifique

Une électrode spécifique repose sur la coexistence de deux compartiments – dits externe et interne – séparés par une membrane sélective de l'ion i dont elle est spécifique. La différence d'activité de l'ion i dans les deux compartiments est à l'origine d'une polarisation de la membrane pour atteindre l'équilibre électrochimique. La polarisation en question se traduit par une différence de potentiel ΔE_{memb} de part et d'autre de la membrane, appelée tension de membrane et analogue à une tension de jonction. Ainsi, le potentiel d'une électrode spécifique n'est autre qu'une différence de potentiel membranaire entre une solution externe d'activité $a_{i,\text{ext}}$ à étudier et une solution interne d'activité connue $a_{i,\text{int}}$, si bien que

$$E_{\text{sp}} = \Delta E_{\text{memb}} + \text{c}^{\text{te}} \qquad \text{avec} \qquad \Delta E_{\text{memb}} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln\left(\frac{a_{i,\text{ext}}}{a_{i,\text{int}}}\right) \tag{5.36}$$

➥ **Les acides - 4. Autour du fluor** - A. Électrode sélective aux ions fluorure

B. Exemple de l'électrode de verre

L'électrode de verre est de loin l'électrode spécifique la plus courante, dans la mesure où sa spécificité envers les ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ permet de remonter au pH de la solution via une mesure de potentiel. La tension ΔE aux bornes d'une électrode de verre combinée s'écrit notamment

$$\Delta E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a^{\text{analyte}}_{\text{H}^+}}{a^{\text{ref int}}_{\text{H}^+}}\right) \tag{5.37}$$

soit encore

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ref int}} - \frac{\Delta E\, \mathcal{F}}{RT\, \ln 10} \tag{5.38}$$

Le pH varie donc linéairement avec la tension aux bornes de l'électrode. En pratique, pour corriger la non-idéalité de l'électrode, la calibration de l'électrode est menée avec deux solutions tampons T_1 et T_2 de pH connu.

En pratique, la membrane des électrodes de verre n'est pas totalement perméable aux ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$. Pour décrire le fonctionnement de l'électrode, on a recours au modèle de la double couche hydratée de silice (FIGURE 5.12). Lorsqu'un ion H^+ est adsorbée sur une face de la membrane, un autre ion H^+ est libéré à l'autre extrémité de la membrane via l'action des silicates de sodium du verre selon

$$\text{SiO}^-, \text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{SiOH} + \text{Na}^+ \tag{5.39}$$

Expérimentalement, la différence de potentiel entre la compartiment externe et interne de l'électrode est mesurée par l'intermédiaire d'électrodes de référence. Il existe deux types d'électrodes de verre : l'électrode de verre simple, qui nécessite le recours à une électrode de référence externe pour mesurer le pH. L'électrode de verre combinée, quant à elle, est dotée d'une électrode de référence supplémentaire justifiant sa facilité d'utilisation puisuqu'aucune autre électrode n'est nécessaire.

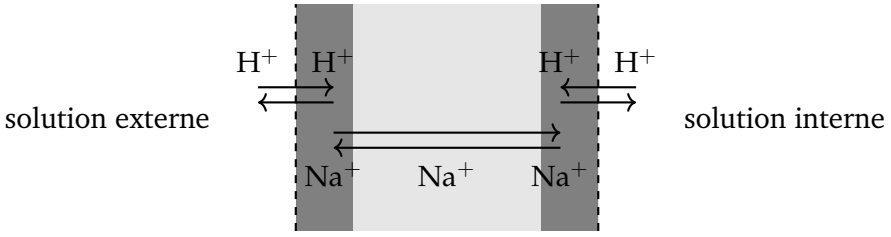


FIGURE 5.12 – Principe d'une électrode à membrane de verre

4. Phénomènes de corrosion humide

On désigne par **corrosion humide** l'oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Le phénomène naturel de corrosion est particulièrement important dans le cas du fer, étant que métal le plus abondamment utilisé dans la vie quotidienne (essentiellement sous forme d'acier). Le coût économique de la lutte contre la corrosion (remplacement, protection, ...) est conséquent : on estime que 3 à 4 % du produit intérieur brut annuel des pays industrialisés y sont consacrés.

Corrosion humique VS corrosion sèche

La corrosion humide s'oppose à la corrosion sèche, c'est-à-dire en milieu non aqueux. La corrosion sèche est décrite principalement sous un angle thermodynamique, à travers des diagrammes dits d'ELLIGHAM. On se limitera à la description de la corrosion humide dans le cadre de cette étude.

A. Réactions de corrosion

On parle d'**immunité** lorsque le métal est stable thermodynamiquement dans les conditions données.
On parle de **corrosion** lorsque le métal est totalement oxydé par son environnement.
On parle de **passivation** lorsque l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif.

En solution aqueuse, les oxydants à l'origine de la corrosion des métaux ne sont autres que l'eau $H_2O_{(\ell)}$ – impliquée dans le couple H^+/H_2 – et le dioxygène dissous $O_{2(aq)}$ issu du couple O_2/H_2O. D'autres solutés contribuent à accélérer la corrosion, en accroîssant la conductivité de la solution ou en complexant les cations de sorte à favoriser une oxydation à plus bas potentiels.

En oxydation, le fer est corrodé en ions fer (II) $Fe^{2+}_{(aq)}$:

$$Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \tag{5.40}$$

En réduction, selon le caractère aéré ou désaéré de la solution, il vient :

$$O_{2(aq)} + 4\,e^- + 4\,H^+_{(aq)} = 2\,H_2O_{(\ell)} \tag{5.41}$$

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)} \tag{5.42}$$

Le lieu de l'oxydation et de la réduction n'est pas nécessairement commun, du fait de la circulation des électrons dans le métal ou encore de la circulation des ions en solution.

B. Corrosion et considérations thermodynamiques

Le diagramme potentiel-pH permet de prédire thermodynamiquement le comportement du métal en milieu aqueux, via la superposition avec le diagramme de l'eau (FIGURE 5.13).

Passivation et domaine de passivation

Les domaines de passivation dans les diagrammes potentiel-pH correspondent uniquement à des domaines de stabilité des formes hydroxydes ou oxydes d'un élément. Pour autant, seules des considérations cinétiques peuvent affirmer si la couche d'oxydes ou d'hydroxydes en question présente des propriétés passivantes.

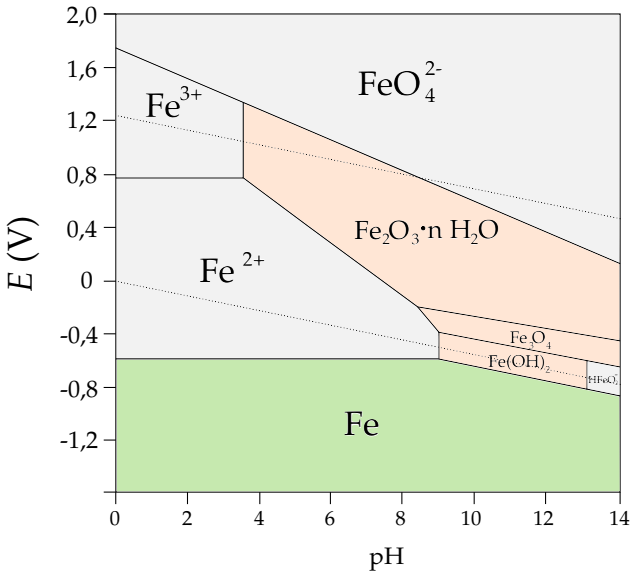


FIGURE 5.13 – Diagramme potentiel-pH de l'élément fer pour une concentration de tracé $c_{\text{tr}} = 10^{-6}$ mol $\cdot$ L^{-1}, appelée concentration de corrosion.

Le dioxygène dissous $O_{2(g)}$ constitue un oxydant thermodynamiquement plus puissant que les ions $H^+_{(aq)}$, ce qui en fait bien souvent un aggravateur du phénomène de corrosion. Pour autant, ces prévisions doivent être confirmées par l'expérience, en particulier en corrosion. Les paramètres expérimentaux influent grandement sur la cinétique de corrosion. Les courbes intensité-potentiel sont alors des outils pertinents pour interpréter et prédire le comportement du système vis-à-vis du milieu aqueux.

➥ **Les acides - 7. Corrosion humide du fer**

C. Corrosion et considérations cinétiques

1. Exemple du fer en milieu aqueux

Sur une plaque de fer en solution aqueuse acide, des bulles de gaz de dihydrogène se forment progressivement, ce qui traduit la réduction de l'eau sur l'électrode et donc nécessairement l'oxydation du métal.

Les courbes intensité-potentiel associées au système étudié sont représentées en FIGURE 5.14. La corrosion en milieu aéré, c'est-à-dire en présence de dioxygène dissous, est plus importante qu'en milieu acide désaéré.

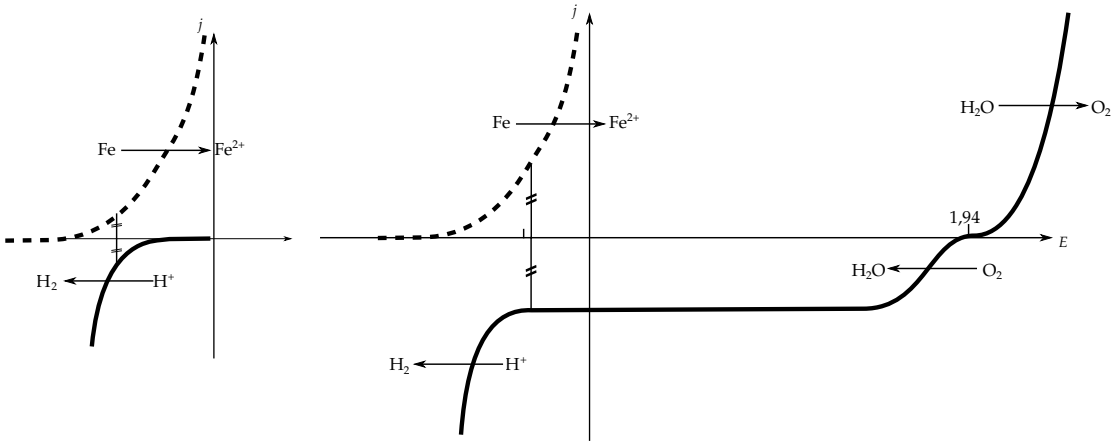


FIGURE 5.14 – Allure des courbes intensité-potentiel pour une électrode en fer trempée dans un milieu acide désaéré (à gauche) et aéré (à droite).

Ainsi, plus la concentration en dioxygène dissous sera élevée, plus la vitesse de corrosion sera grande, à l'image du cas de l'aération différentielle.

Aération différentielle. L'exemple de corrosion par aération différentielle est illustré par l'expérience de la goutte d'EVANS, que se focalise sur la corrosion du fer en milieu aqueux aéré.

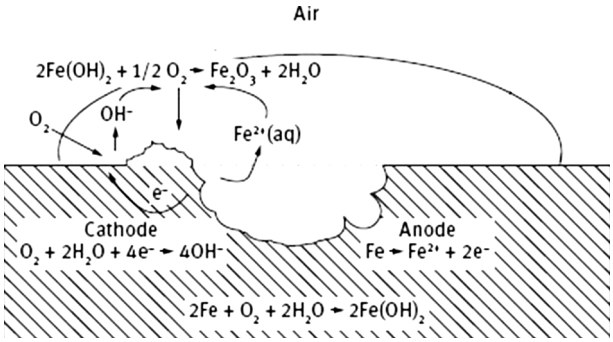


FIGURE 5.15 – Principe de la corrosion par aération différentielle sur l'exemple de la goutte d'EVANS.

Le système électrochimique du fer est rapide si bien que la diffusion du dioxygène est le paramètre limitant dans la cinétique de corrosion du fer. De fait, dans les zones de la goutte à proximité de l'interface eau|air, le concentration plus élevée en dioxygène dissous participe à accroître la vitesse de corrosion : ainsi la réduction du dioxygène a lieu dans les zones à fortes concentrations en dioxygène tandis que l'oxydation du fer intervient dans les zones les moins oxygénées.

2. Potentiel et courant de corrosion

Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aqueux, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permet de comparer les propriétés de différents métaux.

On appelle **potentiel de corrosion** le potentiel mixte de l'électrode constitué du métal et de son milieu corrosif pour laquelle $i_a = -i_c = i_{corr}$ où i_{corr} correspond au **courant de corrosion** associé à la vitesse de corrosion du métal.

Plus un métal $M_{(s)}$ présente un potentiel standard associé au couple $M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}$ faible, plus il sera facilement corrodé, comme en témoigne les courbes intensité-potentiel comparées des différents métaux en FIGURE 5.16 : en effet la surtension associée au couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ est peu dépendante de la nature du métal, à l'exception du platine.

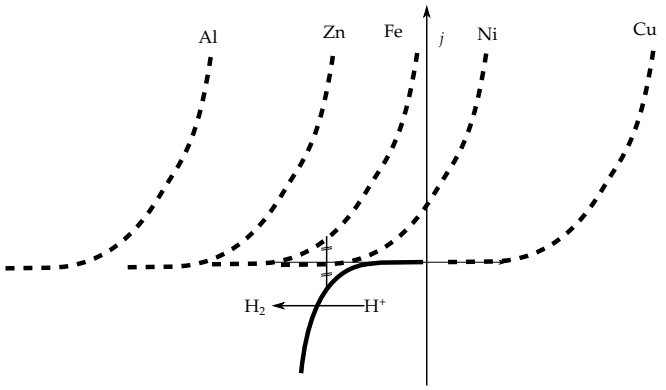


FIGURE 5.16 – Allure des courbes intensité-potentiel pour différents métaux placés en solution acidifiée.

Un métal est dit **noble** s'il résiste à la corrosion. La noblesse d'un métal est une caractéristique relative, qui traduit en fait la cinétique de corrosion comparée entre les différents métaux. Dans le

cas des métaux les plus corrodables, il est pertinent de définir une vitesse d'usure de corrosion, qui quantifie l'épaisseur ou la masse métallique perdue par oxydation par unité de temps et de surface. Pour le fer, la vitesse d'usure en épaisseur v s'écrit :

$$v = \frac{j_{\text{corr}}}{2\mathcal{F}} \frac{M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}}} \tag{5.43}$$

où j_{corr} correspond à la densité de courant de corrosion, $\mathcal{F}$ la constante de FARADAY, M_{Fe} la masse molaire du fer et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Si la vitesse d'usure est inférieure à 1 $\mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ alors le métal est considéré comme non corrodé alors que si la vitesse d'usure dépasse 1 $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$, la corrosion est considérée comme très marquée.

En pratique, la comparaison des seuls potentiels de corrosion permet de définir une échelle de noblesse. (TABLEAU 5.1) Pour autant, il faut garder à l'esprit que le potentiel de corrosion, comme le courant de corrosion, sont fortement dépendant de la nature et de l'état de surface du matériau ainsi que du milieu corrosif (pH, ions, présence de dioxygène).

Couple	Mg^{2+}/Mg	Cd^{2+}/Cd	Al^{3+}/Al	Cu^{2+}/Cu	Ni^{2+}/Ni
E_{corr} (V/ESH)	$-1,20$	$-0,40$	$-0,39$	$0,13$	$0,23$

TABLEAU 5.1 – Potentiels de corrosion pour différentes électrodes métalliques placées en solution aqueuse de chlorure de sodium à 2 % massique.

Détermination du potentiel et du courant de corrosion. On peut chercher à déterminer expérimentalement le potentiel et le courant de corrosion i_{corr} à l'aide des droites de TAFEL. Une électrode métallique placé en milieu corrodant présente un potentiel d'équilibre de l'électrode métallique correspondant au potentiel de corrosion E_{corr}. À l'équilibre électrochimique, les cinétiques d'oxydation et de réduction se compensent : le courant i vérifie $i = i_{\text{a}} + i_{\text{c}} = 0$. Pour mesurer le courant de corrosion i_{corr}, on travaille donc à de faibles surtensions, c'est-à-dire à proximité du potentiel de corrosion, de sorte que la cinétique électrochimique soit limitée par le transfert électronique. La courbe intensité-potentiel acquise sur l'électrode métallique peut alors être modélisée par la relation de BUTLER-VOLMER dans le cas limité par le transfert d'électrons. Par exemple, pour une électrode de fer placée en milieu acide, on peut montrer que

$$i = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c, H}^+} = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \mathcal{F}\eta}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{\text{H}^+/\text{H}_2})\mathcal{F}\eta}{RT} \right) \right] \tag{5.44}$$

Le tracé de $\ln|i|$ en fonction du potentiel d'électrode E ou de la surtension η permet ainsi de remonter au courant de corrosion i_{corr}.

➥ **Les acides - 7. Corrosion humide du fer**

3. Corrosion galvanique et contact entre métaux

La **corrosion galvanique** met en jeu la corrosion spécifique d'un métal lorsqu'il est en contact avec un autre métal, à l'image du fer en contact avec du zinc ou du cuivre.

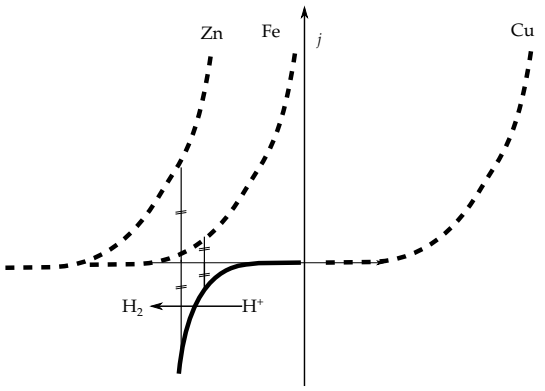


FIGURE 5.17 – Corrosion galvanique et courbes intensité-potentiel

Dans le cas du fer et du zinc, seul le zinc s'oxyde tandis que, avec un contact fer-cuivre, seul le fer est oxydé. La mise en contact de deux métaux en solution aqueuse se traduit toujours par une corrosion plus importante du métal le moins noble avec une cinétique accrue par rapport au cas où il serait seul en solution.

Effet de surface. Du fait de la conservation de la charge, $i_a = -i_c$. Or, dans le cas où la surface de l'anode, qui est oxydée, serait plus faible que la surface de la cathode, la vitesse d'usure en sera d'autant plus accélérée : en effet, $\mathcal{A}_a j_a = -\mathcal{A}_c j_c$ d'où $j_a = -j_c \dfrac{\mathcal{A}_c}{\mathcal{A}_a} \gg -j_c$ dans l'hypothèse où $\mathcal{A}_a \ll \mathcal{A}_c$.

➥ **Les acides - 7. Corrosion humide du fer**

D. Effet de la composition du milieu

Lorsque le milieu électrolytique est très concentré, le transport de charge en solution est facilité par accroîssement de la conductivité. De fait, il est donc plus facile d'atteindre l'électroneutralité de la solution de sorte que la corrosion soit facilitée. En particulier, toutes les espèces dissoutes oxydées participent également à l'augmentation du courant de corrosion.

5. Protection contre la corrosion

1. Protection par courant imposé

Il est possible d'empêcher la corrosion en appliquant un potentiel de manière à se placer dans le domaine d'immunité du métal en imposant le caractère cathodique de la pièce à protéger. Ce procédé est coûteux et difficile à mettre en place.

2. Protection par passivation

La protection par passivation est une méthode qui consiste à utiliser un composé oxydé du métal qui isole le métal de l'environnement oxydant. Expérimentalement, l'efficacité de la passivation se lit dans l'abaissement du courant de corrosion i_{corr} par rapport au cas du métal nu.

Exemple de l'aluminium. L'aluminium, bien que très réducteur, est protégé par son oxyde, l'alumine $Al_2O_{3(s)}$. Puisque cette couche est résistante, la protection est généralement efficace. Industriellement, les pièces métalliques en aluminium sont souvent anodisées de manière à forcer la mise en place de cette couche afin de la rendre suffisamment épaisse pour encore augmenter ses propriétés mécaniques.

Exemple du fer. Dans le cas du fer, les oxydes sont poreux avec de piètres propriétés mécaniques en termes de résistance et d'adhérence : la passivation est donc peu efficace. La passivation du fer est caractérisée par la valeur du potentiel et du courant de Flade. (FIGURE 5.18) Expérimentalement, le tracé de la courbe intensité-potentiel en balayage anodique met en évidence un accroissement du courant correspondant à l'oxydation du fer en ces différents oxydes et hydroxydes. À partir d'un potentiel donné, la surface du fer est recouverte d'une couche suffisament épaisse d'oxydes et d'hydroxydes de fer, principalement $Fe_2O_{3(s)}$, de sorte à ce qu'aucun courant ne passe : le fer est passivé. On parle de potentiel de FLADE pour le potentiel à partir duquel le courant devient négligeable. On rencontre parfois aussi le courant de FLADE correspondant au courant maximal atteint au cours de l'oxydation du fer. Plus haut en potentiel, le caractère partiellement hydratée de la couche d'oxydes rend possible l'oxydation de l'eau sous forme d'un dégagement gazeux de dioxygène, endommageant la couche de passivation : l'oxydation du fer peut alors reprendre.

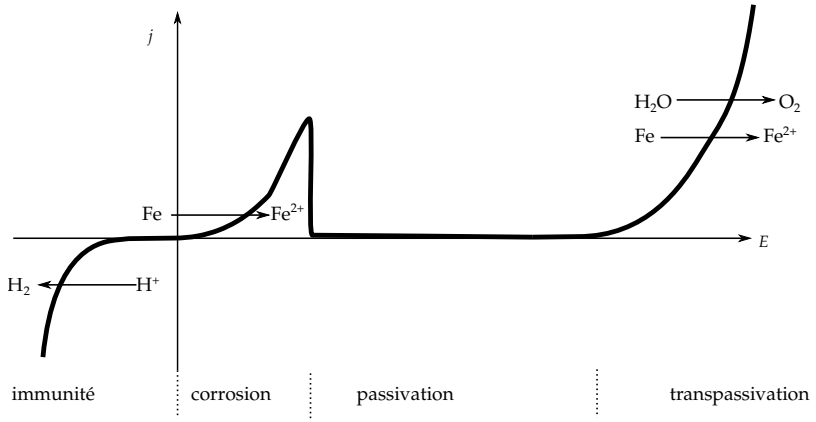


FIGURE 5.18 – Illustration de la passivation d'une électrode de fer en milieu faiblement acide. La formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer se traduit par un effondrement du courant anodique sur la courbe intensité-potentiel. Pour autant, la couche protectrice est perméable et non isolante au regard de sa capacité à conduire le courant pour permettre l'oxydation de l'eau. Dès lors, la couche en question, peu adhérente, est dégradée par production de gaz et l'oxydation du fer reprend : on parle alors de transpassivation.

3. Protection par anode sacrificielle

Dans ce procédé, le phénomène de contact entre deux métaux de noblesse différente est mis à profit pour oxyder préférentiellement le métal le moins noble (du zinc en général). Il suffit alors de renouveler les anodes en question au fur et à mesure de leur usure.

4. Protection par revêtement

Recouvrir le métal par une couche isolante et neutre électrochimiquement parlant telle que la peinture permet de le protéger de l'oxydation. Cette protection est efficace, mais en cas de rupture de la protection, le phénomène d'aération différentielle vient alors accroître le phénomène en augmentant l'oxydation à ce point. Le revêtement en question peut également présenter une électroactivité, auquel cas si

- le métal qui constitue le revêtement est moins noble, la corrosion de la protection sera alors plus rapide (généralement du zinc) que la corrosion de la pièce en fer par effet d'anode sacrificielle. De plus, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué. Ainsi, ce défaut ne viendra qu'augmenter la vitesse de corrosion de métal le moins noble tout en préservant la pièce ferreuse.
- le métal qui constitue le revêtement est plus noble, la corrosion de la protection sera alors plus lente, comme dans le cas du cuivre vis-à-vis du fer. En revanche, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué donc le fer. Ce défaut viendra alors augmenter la corrosion du fer et entraînera donc l'attaque de la pièce métallique.

➥ **Les basiques - 16. Autour de la corrosion de clous de fer**