

Electrochimie Principes et application :

I.1- Etymologie :

Le mot électrochimie est issu des termes électricité et chimie. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur d'industrie.

Pour être plus précis, on peut définir l'électrochimie comme une science qui analyse et décrit transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charges électroniques contrôlable à l'aide de dispositifs électriques. Ces transformations sont appelées réactions d'oxydoréductions.

I.2- Evolution historique des idées :

Les origines de l'électrochimie sont relativement difficiles à fixer dans l'histoire des sciences. On les situe généralement vers la fin du XVIIIe siècle avec les travaux de GALVANI sur l'électricité animale, a publié ses résultats en 1791 où il a assimilé les muscles vivants à des sortes de bouteilles de Leyde emmagasinant de l'électricité qui se déchargerait lorsque l'on disposait des métaux entre deux points. A cette époque on s'interrogeait beaucoup sur le lien entre l'électricité et la vie, et de nombreux savants s'intéressaient particulièrement aux poisons capables de foudroyer leurs victimes par des décharges électriques.

Les travaux de Galvani, dans la mesure où ils ont été diffusés, ont suscité la curiosité de plusieurs autres savants, dont Sultzer qui a découvert la sensation acide sur la langue en contact avec deux métaux différents (Pb et Ag) en court-circuit. Volta a par ailleurs réalisé un grand nombre d'expérience de ce type, sur sa peau lisse ou écorché, bref il a beaucoup donné de sa personne pour faire progresser la science mais il a surtout été le premier à réaliser des empilements de deux métaux en alternance avec un objet humide (tissu, papier) imprégné par exemple de sels ou d'acide.

Parmi les événements majeurs et les découverts qui ont découlé dans le domaine de l'électrochimie on peut citer :

1800 : NICHOLSON et CARLISLE réalisent la première électrolyse de l'eau au moyen d'une pile et observent un dégagement gazeux (mise en évidence du dihydrogène). On peut remarquer que volta avait aussi réalisé cette expérience, mais n'en avait pas tiré de conclusion.

1807 : GROTHUS avance une théorie sur les électrolytes et le déplacement des charges (séparation des charges sur H et O de l'eau).

1807 : DAVY découvre le potassium, par utilisation d'une pile (de 2000 élément) en électrolysant de la potasse fondue, puis le sodium et le calcium. Par ailleurs il est le premier à bien identifier le rôle des réactions d'électrodes et la décomposition de l'électrolyte.

1824 : DAVY utilise le zinc pour protéger de la corrosion les pièces en cuivre et en fer des bateaux.

1826 : BEQUEREL observe les effets de polarisation des électrodes consécutive au dégagement d'hydrogène. Il propose alors des piles utilisant des dépolarisants (piles à 2 compartiment).

1833 : FARADAY, élève de DAVY, introduit le vocabulaire de l'électrochimie (électrode, anion-anode et cation-cathode) et observe le lien entre la masse de composé produit (ou consommé) et la quantité de courant (lois de l'électrolyse).

1836 : DANIELL construit la pile à deux compartiments qui porte son nom et qui reste l'exemple type de pile électrochimique dans de nombreux ouvrages pédagogiques. C'est d'ailleurs sa seule utilisation, puisque cette pile ne peut fournir qu'une puissance tout à fait négligeable.

1837 : JACOBI invente la galvanoplastie qui connaît de nombreuses applications aujourd'hui.

1839 : GROVE découvre la réversibilité des réactions d'électrolyse de l'eau et pose les bases de la première pile à combustible.

1859 : LANTÉ invente l'accumulateur au plomb, qui reste tout à fait d'actualité car il permet de délivrer des fortes puissances électriques à faible coût.

1868 : LACLANCHE découvre la pile saline à base de zinc et de dioxyde de manganèse qui, elle aussi, connaît encore un franc succès de nos jours.

1874 : KORLAUSCH développe une théorie sur la conductivité des électrolytes.

1886 : HALL aux Etats unis et HEROULT en France mettent au point le procédé d'élaboration de l'aluminium par électrolyse.

1887 : ARRHENIUS développe une théorie acide/base et de la dissociation ionique.

1889 : NERNST élabore la thermodynamique électrochimique.

1897 : BOTTGER met au point l'électrode à hydrogène (premières mesures du pH)

1899 : la première automobile électrique est mise au point. Elle établit le record de 100 km/h (sur quelques kilomètres seulement).

1902 : COTTRELL établit les équations qui régissent les cinétiques d'électrode en régime de diffusion.

1905 : TAFEL établit une loi empirique de surtension d'électrode en fonction du courant sur divers métaux.

1906 : CREMER invente l'électrode de pH à ampoule de verre.

1914 : EDISON développe les accumulateurs alcalins (Ni-Fe).

1922 : HEYROVSKY met au point la théorie de l'électrode de mercure pour la polarographie.

1924-1930 : BUTLER et VOLMER posent les bases de la théorie du transfert de charge à l'électrode.

On pourrait énumérer d'autres événements importants et plus récents, mais c'est vraiment au cours de ces deux siècles qu'ont été formalisées les bases fondamentales de l'électrochimie.

Il est clair que toutes ces découvertes sont interdépendantes et que l'histoire des sciences est ainsi faite..... en grande partie de hasard.

I.3 – Importance économique et sociologique

On peut proposer un classement des différentes applications industrielles de l'électrochimie en sept grandes catégories : électrosynthèse, traitement de surface, stockage et conversion de l'énergie, analyse et mesure, environnement, corrosion et bio-électrochimie.

3.1- Electrosynthèses :

L'électrosynthèse est un procédé utilisé dans l'industrie chimique lourde car il peut avoir, suivant le matériau produit, un meilleur rendement énergétique que les procédés thermiques de synthèse. De plus, les procédés mis en jeu sont facilement contrôlables et sélectifs. Les matières premières produites par électrosynthèse en quantité les plus importantes sont l'aluminium, le dichlore et la soude. Il existe essentiellement trois types de procédés d'électrosynthèse du dichlore et de la soude à partir d'une solution aqueuse de chlorure de sodium : procédés à diaphragme, procédés à membrane et procédé à cathode de mercure.

3.2- Traitements de surface :

Les traitements de surface électrochimique permettent par une bonne maîtrise des conditions expérimentales (courant, tension, ajouts des produits surfactants...) de contrôler la nature du dépôt mais aussi sa qualité (porosité, brillance...). On trouve ce type de procédé dans des applications aussi diverses que le polissage et l'usinage de pièces, la galvanoplastie, la métallisation décorative d'objets. Aujourd'hui ces techniques sont aussi présentes dans l'industrie de la microélectronique.

3.3- Stockage et conversion de l'énergie :

Les générateurs électrochimiques jouent un rôle primordial dans notre société. Les applications de faible puissance sont en très forte croissance actuellement pour toutes les utilisations des appareils électroniques portables (téléphone, ordinateur...) dans le domaine médical (prothèse auditives, pacemakers.....) à l'échelle individuelle, on utilise des générateurs de plus forte puissance, notamment pour le transport (démarrage d'automobile à moteur thermique, ou développement du véhicule électrique) dans ce domaine la demande en énergie est de plus en plus forte.

3.4- Analyse et mesure :

Les capteurs électrochimiques, dont le plus ancien est l'électrode de pH, se développent de plus en plus car leur prix est souvent bas, ils sont généralement faciles à manipuler et surtout ils se prêtent bien aux systèmes de régulation. Le plus utilisé aujourd'hui dans cet esprit est le capteur à dioxygène, qui permet d'optimiser les combustions par analyse des gaz d'échappement (production annuelle de plusieurs millions de pièces, notamment pour le secteur automobile).

La polarographie est une méthode électrochimique utilisant une électrode à goutte de mercure, qui permet d'analyser un très grand nombre d'espèces chimique. Elle est essentiellement utilisée dans l'analyse des cations métalliques en solution aqueuse.

3.5- Environnement :

Dans le domaine de l'environnement, l'utilisation de l'électrochimie est encore assez peu développée à grande échelle, mais on peut prévoir une forte expansion. On peut utiliser des techniques électrochimique pour :

- La séparation, par exemple le dessalement des eaux saumâtres par électrodialyse pour l'approvisionnement en eau douce de sites isolés.
- La récupération, par exemple l'électro-dépôt d'éléments métallique (cuivre, nickel, zinc, cobalt...)
- La concentration ou l'épuration d'effluents (par électrodialyse, par procédés à dépôt cathodique...).
- La destruction de polluants (par exemple l'oxydation d'ion cyanure en dioxyde de carbone et diazote).

3.6- Corrosion :

La corrosion est le phénomène de disparition d'une partie métallique. a généralement lieu de manière spontanée, par exemple par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau (cas de la corrosion humide). En général on cherche à lutter contre ce phénomène, le poids économique de la corrosion est estimé aujourd'hui à 2% du produit national brut dans les pays développés.

3.7- Bio-électrochimie :

Un autre domaine où l'électrochimie joue un rôle important dans le déroulement des processus est celui de la biologie : un très grand nombre de phénomènes intervenant dans le monde du vivant font appel à des réactions d'oxydoréduction ou encore aux mouvements contrôlés d'ions à travers des membranes.

Outre l'utilisation de plus en plus répandue dans le domaine des biocapteurs, la bio électrochimie est appelée à se développer industriellement dans d'autres secteurs, par exemple par la mise au point de nouveaux procédés

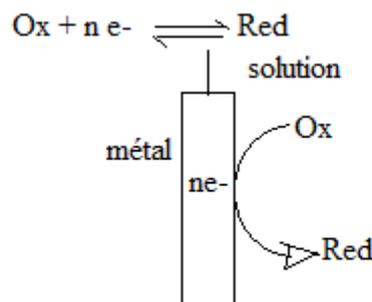
I.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques

Pour procurer des informations sur la vitesse de la transformation chimique (réaction rapide, lente voire très lente...), il va donc être essentiel de considérer l'aspect cinétique des réactions électrochimiques.

4.1- Relation courant/ vitesse d'une réaction électrochimique

La vitesse d'une réaction chimique peut être déterminée en étudiant le comportement d'une des espèces mises en jeu dans la réaction (par exemple, l'apparition d'une espèce pourra être suivie par spectroscopie UV-Visible).

Le cas des réactions électrochimiques est un peu différent car ce type de réaction fait intervenir un échange d'électron. Si la réaction électrochimique a lieu à la surface d'une électrode, l'échange d'électrons va générer un courant électrique traduisant la réalisation de la dite réaction.



Il semble donc évident que le courant généré va dépendre de plusieurs paramètres que nous allons définir par la suite.

Pour mener notre raisonnement, étudions la réaction de réduction dont la vitesse de réaction peut être exprimée en fonction de la quantité de matière de l'espèce oxydante (qui subit la réduction)

$$v(t) = \frac{dn_{Ox}(t)}{dt}$$

Cette formulation provient de la définition de la vitesse spécifique pour une réaction chimique ou toutes les espèces présentes dans la même phase.

Or, une réaction électrochimique fait intervenir des électrons. Rappelons que les électrons sont « libre » et nombreux dans un métal alors qu'ils sont inexistant en solution. L'électrode va donc servir de réservoir d'électrons pour une réaction électrochimique.

Ainsi, l'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/solution (et qui mène soit à l'oxydation, soit à la réduction d'une espèce) sera fortement dépendant de la surface métallique permettant cette échange.

Il donc essentielle de prendre en compte la surface S d'électrode métallique dans l'expression de la vitesse d'une réaction électrochimique. Pour ce faire, nous allons introduire la notion de vitesse surfacique, c'est-à-dire une vitesse ramenée à la surface S de l'électrode, soit :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \frac{dn_{Ox}(t)}{dt}$$

Il faut noter que la vitesse surfacique de la réaction électrochimique est exprimée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Au cours du temps, c'est-à-dire au fur et à mesure que la réaction de réduction s'effectue, la quantité de l'espèce oxydante (n_{Ox}) présente en solution diminue. Cette variation peut être exprimée sous forme d'un tableau d'avancement

Ox + ne ⁻ → Red		
	n_{Ox}	n_{Red}
t=0	$(n_{Ox})_0$	0
t	$(n_{Ox})_t = (n_{Ox})_0 - N$	N

Nous remarquons immédiatement que pour chaque mole d'Ox transformée, n moles d'électrons seront consommées. Il est donc possible, grâce à la loi de Faraday, de faire le lien entre la quantité d'électrons échangés à l'interface métal/solution et la quantité d'espèce oxydante (n_{Ox}) transformée.

Si nous notons N la quantité d'oxydant transformé au cours de la réaction, la charge associée aux électrons mis en jeu (q) s'exprime comme suit :

$$q = N \cdot n \cdot F$$

Nous pouvons donc relier la quantité de l'espèce oxydante présente en solution au temps t à la charge échangée à l'électrode :

$$(n_{Ox})_t = (n_{Ox})_0 - N = (n_{Ox})_0 - \frac{q}{nF}$$

On déduit donc la vitesse surfacique :

$$V(t) = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} \left((n_{Ox})_0 - \frac{q}{nF} \right) = -\frac{1}{S} \frac{d(n_{Ox})_0}{dt} + \frac{1}{S} \frac{d}{dt} \left(\frac{q}{nF} \right)$$

Ce qui nous mène à : $v(t) = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$

Par définition un courant électrique (circulation au sein d'un conducteur) correspond à une variation de charge au cours du temps, il est donc possible de relier les grandeurs charge et intensité.

$i = \frac{dq}{dt}$ (i s'exprime donc en C.s^{-1} , équivalent à des ampères)

Finalement, la vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant au fil du temps les variations de courant électrique traversant l'électrode.

$$V(t) = \frac{i(t)}{nFS} \Leftrightarrow i(t) = n.F.S.v(t)$$

Si l'on s'intéresse au courant généré à l'électrode par une réaction électrochimique. Nous remarquons qu'il s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

La surface de l'électrode.

Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

La vitesse de la réaction électrochimique (en d'autres termes, la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal).

4.2 Densité de courant :

En général, il y a plusieurs types d'espèces chargées en mouvement : le courant total est créé par le mouvement des différents porteurs de charge. La densité de courant \vec{j} est la densité de flux global de charges (vecteur de module exprimé en Am^{-2}), c'est-à-dire la somme des densités de flux de charge de chacun des porteurs de charge : $\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$

4.3 Courant :

Pour toute surface (S) orientée par le vecteur normal \vec{n} et d'aire S. l'intensité du courant traversant cette surface correspond à la quantité de charge la traversant par unité de temps elle est ainsi définie par : $I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} \cdot dS = \frac{dq}{dt}$

Avec : I : l'intensité du courant à travers la surface (S) (signe de I défini par le choix de l'orientation de \vec{n}) [A]

\vec{j} : La densité de courant locale, module en [Am⁻²]

dq : Un petit élément de charge traversant (S) [C]

dt : Un petit élément de durée [s]

Cette définition précise concerne l'intensité du courant qui est un scalaire correspondant aux flux ou débit global de charge ($1A = 1 Cs^{-1}$). C'est une grandeur qui n'est définie que par référence à une surface.

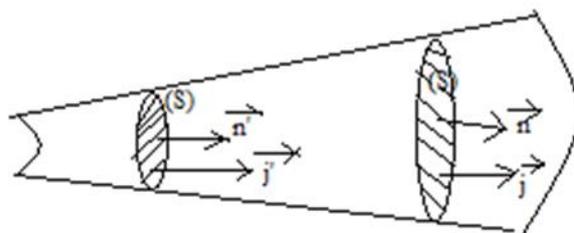
I.5 Electro-neutralité et courant conservatif

Grace à la propriété d'électro-neutralité en volume d'un matériau conducteur, on peut montrer que le courant est le même dans toute section de conducteur, perpendiculaire ou non à la densité de courant. On peut alors définir sans ambiguïté (en dehors de signe) le courant I traversant le milieu conducteur, puisqu'il est identique quelle que soit la position choisie, c'est-à-dire une surface coupant l'ensemble des lignes de courant :

$$I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} \cdot dS = \iint_{(S)} j' n' dS$$

On dit aussi que le courant est conservatif.

Une conséquence importante de cette propriété est illustrée sur la figure ci-dessous où l'on considère un conducteur avec une section d'aire non-constante.



Le courant est le même dans les deux sections considérées. Les densités de courant moyenne à ces niveaux ne peuvent donc pas être identiques : la densité de courant moyenne est supérieure au niveau de la petite section par rapport à la plus grande. On a une relation du type :

$$I = \langle j \rangle S = \langle j' \rangle S'$$

Convention de signe du courant à une interface :

Pour un point de fonctionnement donné, le sens de circulation du courant dans l'ensemble du système, c'est-à-dire l'orientation du vecteur de densité de courant en chaque point, toujours défini sans ambiguïté.

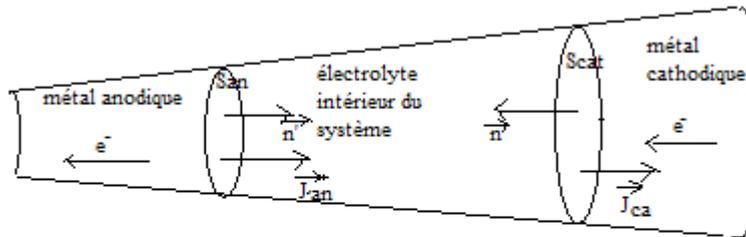
Courant compte positivement si l'électrode est globalement le siège d'une oxydation

$$\text{Anode } I > 0$$

Courant compté négativement si l'électrode est globalement le siège d'une réduction

$$\text{Cathode } I < 0$$

Compte tenu de la définition du courant à travers une surface, la convention adoptée ici revient à orienter la normale à l'interface du métal vers l'électrolyte. (Voir figure ci-dessous) cette convention correspond de plus à une convention habituelle en thermodynamique : ce qui sort du système (ou ce qui fournit par celui-ci) est compté négativement alors que ce qui y entre (ou ce qui lui est fourni) est compté positivement.



$I > 0$ par convention
le courant "entre" dans le système
normale orientée dans le même
sens que la densité de courant

$I < 0$ par convention
le courant "sort" du système
normale orientée dans le sens
opposé à celui de la densité de
courant

- Schéma illustrant la convention de signe du courant dans un système électrochimique

En particulier, le courant qui traverse l'interface anodique a la même valeur absolue que celui qui traverse l'interface cathodique. Cette propriété est importante d'un point de vue pratique, dans la mesure où, les surfaces respectives des deux électrodes n'étant pas nécessairement égales. Il faut en général prendre en compte le fait que les densités de courant moyennes au niveau de chaque interface ne sont alors pas identiques.

En tenant compte de la convention de signe précédemment introduite, on a toujours :

$$|I| = \langle j_{an} \rangle S_{an} = - \langle j_{ca} \rangle S_{ca}$$

Pour illustrer cette propriété, dans un cas de figure important en électrochimie analytique, on considère un système, dont l'électrode de travail est un disque de cuivre de 2mm de rayon (section d'un fil métallique enrobé par un matériau isolant) alors que la contre électrode est un fil de platine de diamètre 1mm plongeant sur une longueur l dans l'électrolyte.

On souhaite estimer la longueur du fil de platine nécessaire pour que la moyenne de la densité de courant à sa surface soit 100 fois plus faible que celle qui traverse l'électrode de travail, lorsque les deux électrodes sont reliées à une source d'énergie électrique extérieure.

La conservation du courant aux deux électrodes, permet d'écrire :

$$|\langle j_{cuivre} \rangle| \times \pi r^2 = |\langle j_{platine} \rangle| \times (\pi r'^2 + 2\pi r'l)$$

Il faut donc une longueur de fil de platine de l'ordre de 20cm

I.6 Polarité des électrodes :

La tension d'une cellule électrochimique, notée U , désigne la différence de potentiel entre les deux électrodes extrême de la cellule et s'exprime en volt (V).ou la notation E (fréquente en électrochimie mais également en électricité).

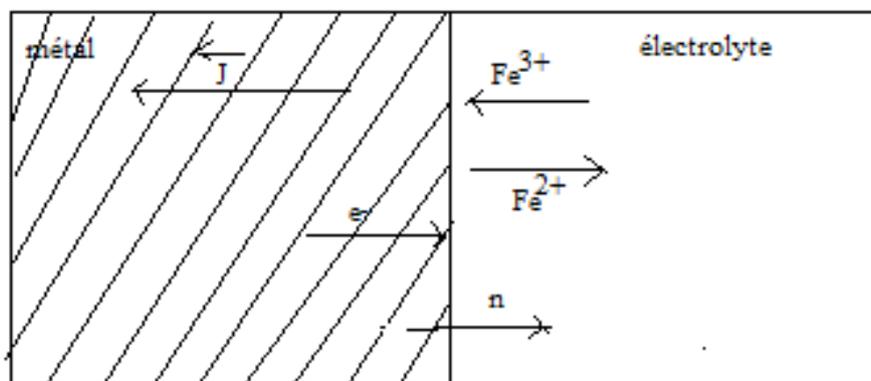
Donner une valeur algébrique à la tension d'une cellule électrochimique nécessite de discriminer les deux électrodes. L'électrode privilégiée est appelée électrode de travail (et notée le plus souvent WE ou W, pour working electrode en anglais). L'autre électrode est appelée contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire

$$U = \varphi_{WE} - \varphi_{WC}$$

La polarité des électrodes, qu'il ne faut pas confondre avec la polarisation est définie par rapport au signe de la tension de cellule. Par exemple si la tension est positive, on attribue la polarité + à l'électrode de travail, que l'on appelle alors parfois l'électrode positive, et la polarité - à la contre électrode parfois appelée électrode négative. Inversement, si U est négatif, c'est l'électrode de travail qui présente la polarité - .

En outre, dès lors qu'un courant parcourt le système, une des électrodes devient anode et l'autre cathode. Mais il n'existe pas de lien automatique entre la polarité d'une électrode et son rôle de cathode ou d'anode. Contrairement aux notions de cathode et anode, la polarité des électrodes est définie même lorsque le système est à l'abandon. Enfin, une même électrode peut, suivant le point de fonctionnement du système électrochimique, être anode ou cathode, et également changer de polarité.

Lorsqu'on n'étudie qu'une seule interface verticale en plaçant le métal à gauche et l'électrolyte à droite



I.7 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique

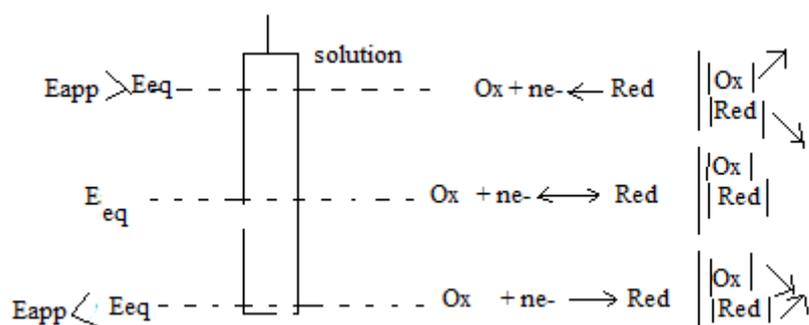
La vitesse d'une réaction électrochimique peut être reliée au courant électrique généré par l'échange d'électrons. Nous allons maintenant voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.

Pour cela, considérons une électrode de troisième espèce constituée par un métal inerte plongeant dans une solution contenant un mélange de deux espèces appartenant à un couple redox (Ox/Red).

Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode au repos (système métal + solution) est donné par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations) :

$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si l'on impose à ce système un potentiel différent de son potentiel d'équilibre, les concentrations en oxydant et en réducteur vont devoir évoluer en conséquence. Concrètement, le système va subir une oxydation ou une réduction afin de s'adapter aux nouvelles conditions qui lui sont imposées.



L'évolution d'un système ($E_{eq} \rightarrow E_{appliquer}$) va donc effectuer en oxydant ou en réduisant à la surface de l'électrode une espèce présente en solution. Ces transformations redox faisant intervenir un échange d'électrons, il sera possible d'étudier la cinétique de la transformation (vitesse d'échange électronique) en suivant l'évolution du courant électrique qui parcourt l'électrode.

Ces études sont réalisées en traçant des courbes « intensité/potentiel » ou $i = f(E)$.

Considérons une électrode de troisième type (Pt ou en Au) et appliquons un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du système.

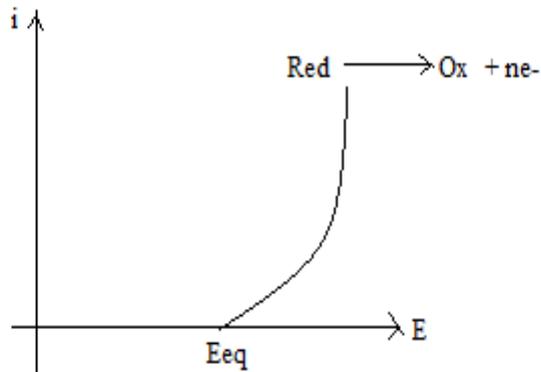
$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}$$

$$E_{app}(Ox/Red) > E_{eq}(Ox/Red) \Rightarrow [Ox] \text{ augmente et } [Red] \text{ diminue}$$

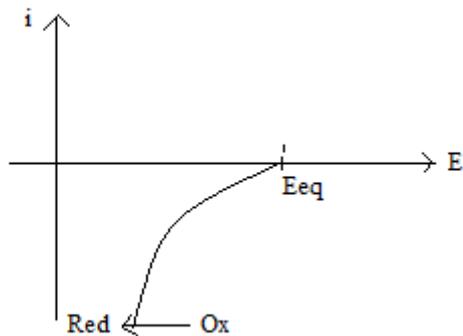
L'augmentation du potentiel d'électrode engendre l'oxydation de l'espèce jouant le rôle de réducteur au sein de couple (Ox/Red). En d'autres termes, nous forçons le système à subir une oxydation.

La cinétique de cette transformation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$ va être suivie en «étudiant la variation qui traverse l'électrode.

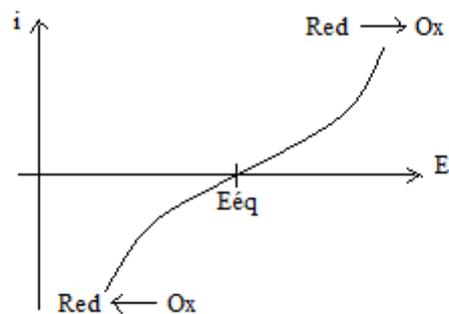
Représentons dans ce cas la courbe intensité/potentiel représentative du système si l'on impose un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple.



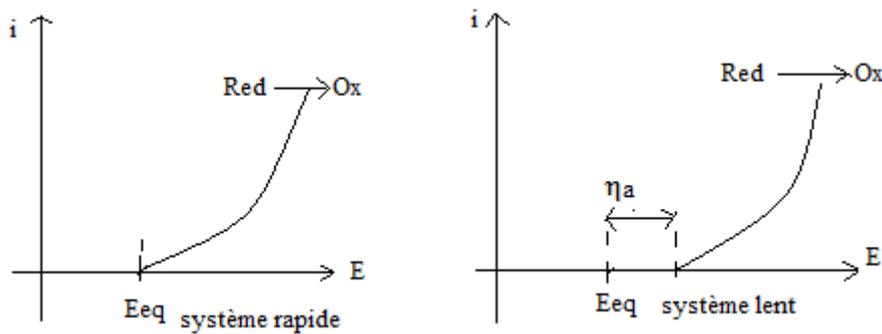
Par contre, si l'on impose un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre du système, il va s'ensuivre une réduction



En faisant varier le potentiel de l'électrode de travail autour du potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red), la courbe $i = f(E)$ obtenue présente l'allure suivante :



Revenons maintenant à l'allure des courbes $i = f(E)$ et pour raisonner, ne considérons que la branche relative à la réaction d'oxydation (réaction anodique). En pratique, les courbes intensité/potentiel vont parfois avoir une allure quelque peu différente des représentations présentées précédemment.



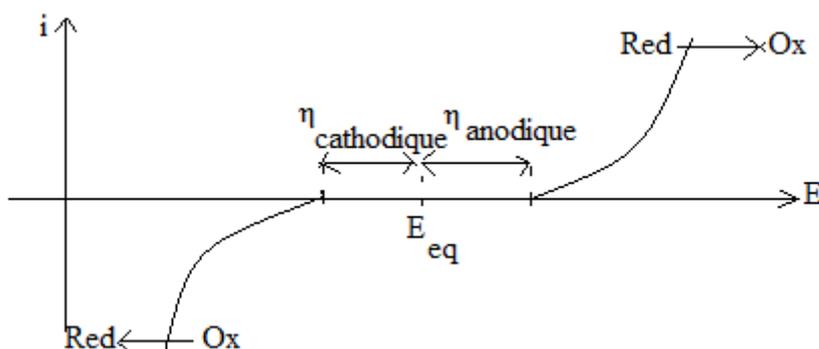
Nous remarquons tout de suite que deux situations se présentent :

Le système est dit « rapide » ou électrochimiquement réversible, ce qui signifie que dès que l'on sort de l'équilibre du système (potentiel d'équilibre de Nernst), le système réagit rapidement et un courant est immédiatement détecté (courant d'oxydation dans notre cas). Ainsi, pour un mélange d'Ox et de Red, on peut déterminer le potentiel d'équilibre du couple directement sur la courbe. En effet, le potentiel d'équilibre est défini pour un courant nul, il suffit donc de lire la valeur de E qui correspond à $i = 0$.

7.1 Système est dit « lent » ou électrochimiquement irréversible.

En d'autres termes, le système ne réagit pas immédiatement et il est nécessaire d'appliquer une surtension η (dans notre cas une surtension anodique η_a) afin de voir la réaction démarrer. Cette surtension reflète la différence entre la prévision thermodynamique et la réalisation réelle de la transformation (la réaction subit une sorte de « retard à l'allumage » traduisant la cinétique du phénomène).

En tenant compte des branches relatives respectivement à la réduction et à l'oxydation, il est possible de voir apparaître des phénomènes de surtensions anodique et cathodique.

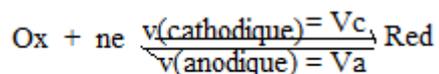


Il résulte de l'allure de la courbe qu'il est impossible de déduire graphiquement le potentiel d'équilibre d'un mélange Ox/Red. A cause des phénomènes de surtension, toute une portion de la courbe correspond à un courant nul. Ce qui rend la détermination graphique de potentiel d'équilibre hasardeuse.

Remarque :

Les courants d'oxydation sont représentés positivement, tandis que les courants de réduction sont comptés négativement (circulation en sens inverse dans le circuit électrique)

Ceci peut s'expliquer en raisonnant sur l'expression du courant établie, un équilibre chimique est une superposition de deux réactions inverses possédant chacune une vitesse propre.



La vitesse globale de la réaction sera définie comme étant la différence entre la vitesse d'oxydation et la vitesse de réduction

$$v = v_a - v_c$$

Le courant global associé est donné par la relation suivante :

$$i = n.F.S.v = n.F.S.(v_a - v_c)$$

Dans le cas où la réaction est déplacée dans le sens de la réduction, $v_c > v_a$

Le courant résultant est alors négatifs :

$$v = v_a - v_c < 0$$

$$i = n.F.S.(v_a - v_c) < 0$$

Une vitesse négative, résulte simplement de la convention choisie pour définir la vitesse d'une réaction redox et permet de faire apparaître le sens spécifique de circulation des électrons lorsque la transformation est une oxydation ou une réduction.

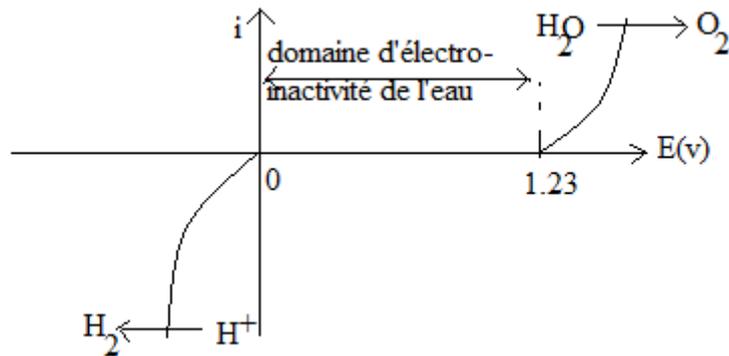
7.2 Courbe intensité/potentiel en pratique

Afin d'étudier la cinétique de réaction électrochimiques, il nous faudra utiliser un montage à trois électrodes. La première étape consistera à définir la gamme de potentiels dans laquelle le solvant est électroactif. Ceci ne permet de déterminer les limites en potentiel qu'il sera possible d'explorer.

Remarque :

Le domaine d'électroactivité d'une espèce au sein d'un solvant représente la plage de potentiels où le solvant n'est pas électroactif (ce qui veut dire que le courant dû au solvant est quasiment nul) le domaine d'électroactivité d'une espèce correspond donc au domaine d'électro-inactivité du solvant.

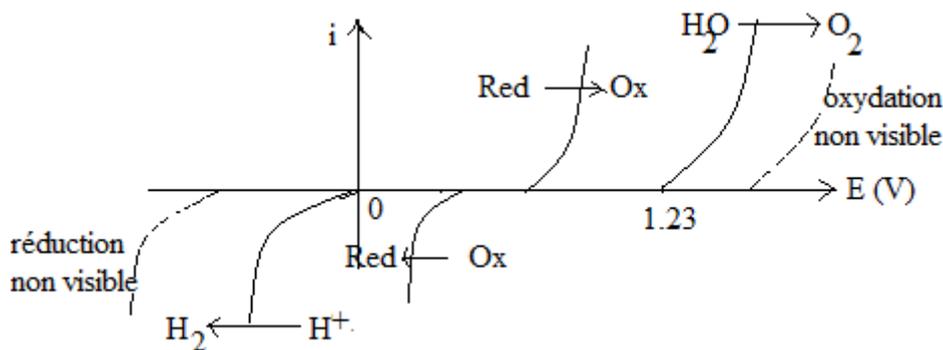
Dans le cas de l'eau, le diagramme $i=f(E)$ à l'aspect suivant (à $\text{pH} = 0$)



Nous remarquons deux limites : l'une correspond à la barrière d'oxydation de l'eau en dioxygène, la seconde correspond à la réduction des protons en dihydrogène.

Ces bornes aussi nommées « murs de solvant » limitent la zone d'étude, ce qui signifie que tout système redox se transformant en dehors de cette zone ne sera pas visible.

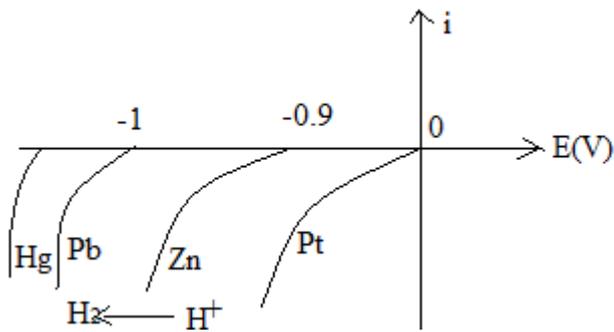
Si le potentiel redox de l'espèce étudiée est compris dans le domaine d'électro-inactivité de l'eau, il sera possible de suivre sa cinétique de transformation.



Notons qu'une grande part des études électrochimiques se fait dans des solvants organiques, dont les domaines d'électro-inactivité sont plus importants que celui de l'eau.

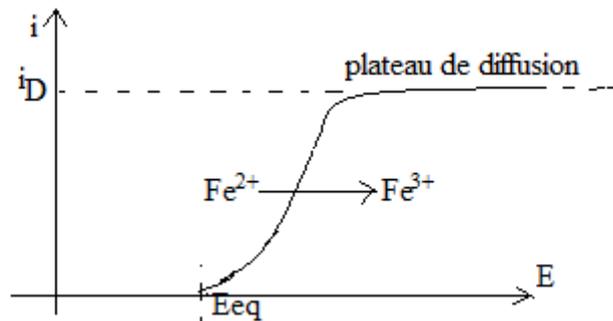
Afin de repousser les limites imposées par les murs de solvant, il est possible de « jouer » sur les surtensions anodiques et/ou cathodiques, permettant ainsi de déplacer certaines courbes en imposant un retard cinétique. Pour cela, il est usuel de faire varier la nature du matériau qui compose l'électrode, modifiant ainsi la cinétique d'échange électronique entre une espèce redox et le métal.

Par exemple, si nous choisissons de modifier la nature de la cathode (siège de la réduction des protons en dihydrogène), nous allons voir la vague de réduction se déplacer.



Ainsi, travailler sur lame de plomb ou sur goutte de mercure permettra d'étudier la cinétique de transformation d'espèces se réduisant entre 0 et -1V.

Une fois la zone d'électro-inactivité du solvant déterminé et le choix de matériau d'électrode effectué, observons ce qui se passe concrètement lorsque l'on étudie la cinétique d'oxydation (ou de réduction) d'une espèce présente à une certaine concentration en solution

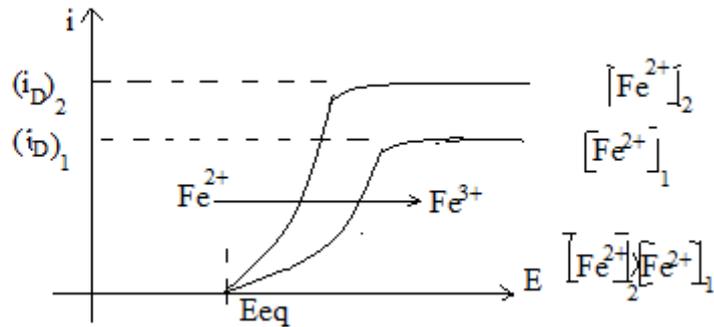


Par exemple considérons une solution d'ions fer (II) dont nous souhaitons connaître la cinétique d'oxydation à la surface d'une électrode de platine.

Tous d'abord, le système (Fe^{3+}/Fe^{2+}) étant rapide sur platine, nous n'observons aucun phénomène de surtension. Par contre la courbe $i=f(E)$ présente un plateau traduisant une limite de courant due à la diffusion des espèces à l'électrode.

En effet, l'oxydation des ions fer(II) en ions fer (III) est, dans un premier temps, contrôlée par la vitesse d'échange électronique. L'augmentation du courant reflétant la cinétique de cet échange. Par la suite, les ions fer(II) présents au voisinage de l'électrode et consommés seront petit à petit remplacés par d'autres ions fer (II) venus du centre de la solution par diffusion. L'oxydation des ions fer(II) sera alors limitée par leur arrivée au voisinage de l'électrode.

Dans notre cas plus la concentration en ions fer (II) sera élevée, plus la valeur du courant limite de diffusion importante.



II. Transport des espèces en solution :

A la fin du premier chapitre, nous avons mis en lumière le fait que la cinétique d'une transformation électrochimique qui se produit à la surface d'une électrode peut, dans certains cas, être limitée par la vitesse « d'arrivée » des espèces à l'électrode.

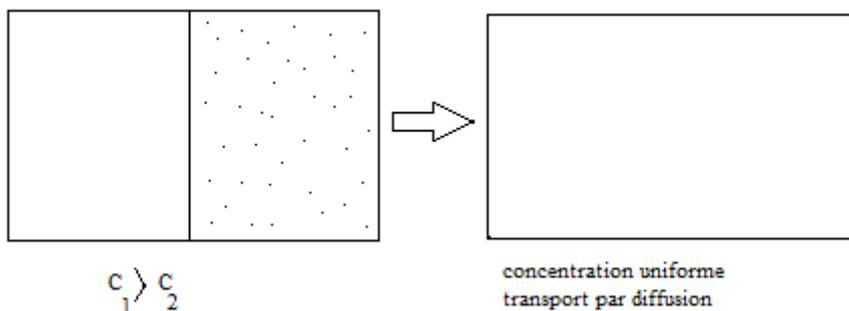
D'autre part, le passage du courant au sein d'une solution ne peut être assuré que par le déplacement d'espèce chargées (tandis que dans un circuit électrique, les électrons assurant le transfert de charge).

Ces deux constatations nous incitent à étudier les différents modes de transport que peuvent utiliser les espèces chimiques pour se déplacer en solution

Le premier mode de transport d'espèce auquel nous pouvons penser est un transport que nous pourrions qualifier de « naturel » : **la diffusion**.

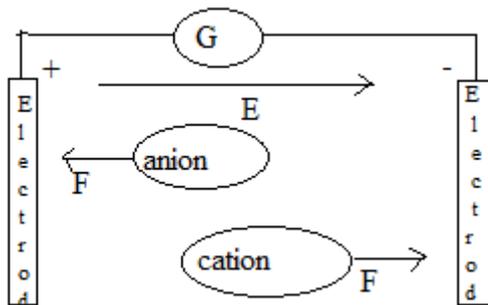
Prenons l'exemple d'une opération relativement simple que nous réalisons quotidiennement, à savoir la préparation d'une boisson à base de thé. Sans nous étendre sur des considérations triviales, se préparer « un thé » consiste à plonger un sachet contenant du thé dans un certain volume d'eau. La coloration due au thé commence par cerner le sachet et très peu de temps après, toute la solution prend la même teinte. Les composés colorés ainsi formés diffusent, dans toute la solution jusqu'à ce que la concentration en thé soit la même en tout point de la solution.

Le phénomène de diffusion s'arrête lorsque le système est à l'équilibre, ce qui signifie qu'il est identiquement composé en tout point.



Ce premier mode de transport est un phénomène naturel car il ne nécessite pas d'intervention extérieure.

Le second phénomène est aperçu dans un générateur électrochimique. En effet, lorsqu'une différence de potentiel existe entre deux électrodes, il se forme un champ électrique qui engendre l'apparition de forces électriques qui s'appliquent aux espèces chimiques chargées.



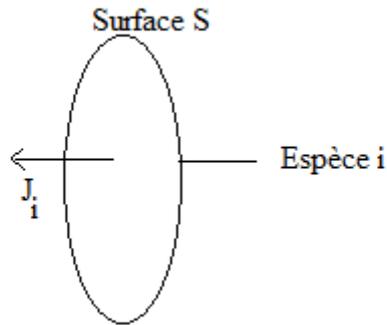
Ainsi, en solution, lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, un champ électrique apparaît, imposant aux espèces chargées un sens de déplacement.

Enfin, le dernier mode de transport que nous pouvons évoquer est relatif aux phénomènes **de convection** qui existent en solution. En d'autres termes, au sein de la solution existent de petit flux de liquide dont l'apparition est liée soit à une agitation mécanique, soit à un gradient de température qui engendre le mouvement de masse du liquide.

II.1 Diffusion et loi de Fick :

Au 19^{ème} siècle, Fick émet des lois empiriques permettant de décrire le mouvement d'espèces présentes au sein d'un milieu dont la concentration n'est pas homogène en tout point.

Pour ce faire, il postule que le flux d'une espèce i (quantités de matière de l'espèce i qui traverse une certaine surface S en un temps donné) est fonction de la différence de concentration qui existe dans le milieu, ainsi que d'un coefficient de diffusion « D » caractéristique de l'espèce qui diffuse (une espèce qui diffuse « rapidement » aura un coefficient de diffusion élevé et inversement).



Mathématiquement, la première loi de Fick décompose le flux \vec{J}_i d'une espèce (grandeur Vectorielle) en trois termes :

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \vec{u}_x + \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \vec{u}_y + \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \vec{u}_z \right)$$

La forme condensée de cette expression fait appel à l'opérateur « gradient »

$$\vec{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}(C_i)$$

\vec{J}_i : Flux de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

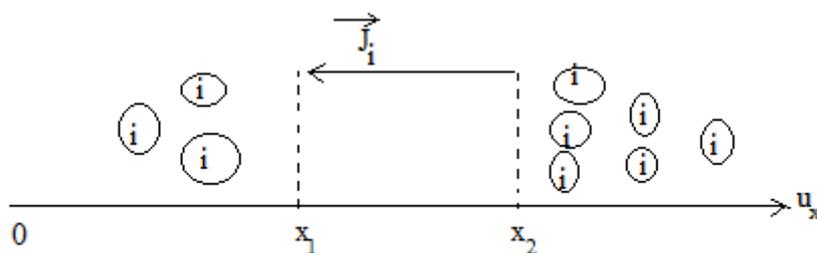
D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i, grandeur positive ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C_i : Concentration de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

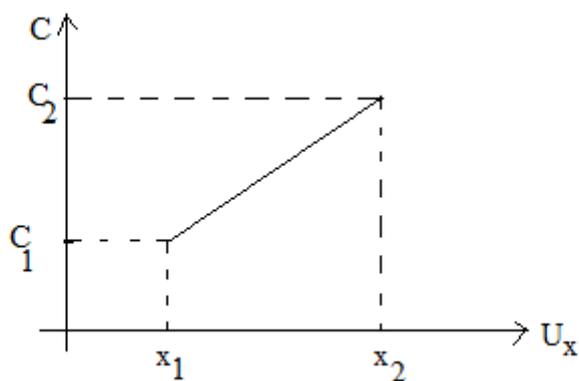
Si l'on raisonne sur un système à une dimension, la loi de Fick se simplifie :

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \vec{u}_x$$

Appliquons la première loi de Fick à un système dans lequel la concentration de l'espèce « i » n'est pas uniforme. De façon naturelle, l'espèce « i » diffuse des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.



Le profil de concentration nous permet de donner une expression simple du gradient de concentration qui apparaît dans la loi de Fick.



$$\|\overrightarrow{grad}(C)\| = \frac{\partial C}{\partial x} = \left[\frac{(C_2 - C_1)}{(x_2 - x_1)} \right]$$

$C_2 > C_1$ et $x_2 > x_1$ Ce qui implique que le rapport ci-dessus est positif de ce fait le flux (\vec{J}_i) et le vecteur unitaire associé à l'axe x (\vec{u}_x) sont en sens contraires.

$$\vec{J}_i = - \left[D_i \frac{(C_2 - C_1)}{(x_2 - x_1)} \right] \vec{u}_x$$

La première loi de Fick permet bien de prévoir le sens de diffusion des espèces.

L'une des conséquences du phénomène de diffusion est la suivante : lorsque des espèces chimiques seront consommées (ou produites) à l'électrode. Un gradient de concentration va s'établir (système hors équilibre) imposant la diffusion des espèces afin de rétablir l'équilibre du système.

II.2 Migration, mobilité et nombre de transport

Le champ électrique généré par la différence de potentiel qui existe entre deux électrodes met en mouvement les espèces chargées. Ainsi, les espèces positives se déplacent vers l'électrode polarisée négativement tandis que les espèces négatives se déplacent vers l'électrode polarisée positivement l'espèce chargée i acquiert alors une vitesse définie par la relation suivante :

$$V_i = u_i \cdot E$$

Puisque le sens de déplacement des espèces diffère selon leur charge, la relation précédente est généralement utilisée sous forme vectorielle :

$$\vec{V}_i = u_i \cdot \vec{E}$$

Le coefficient de proportionnalité (u_i) qui apparaît entre la vitesse de déplacement (V_i) de l'espèce chargée i et le champ électrique (E) est nommé mobilité ionique. Comme son nom l'indique, cette grandeur reflète la plus ou moins grande mobilité d'une espèce en solution soumise à un champ électrique. Elle s'exprime en $m^2 s^{-1} V^{-1}$.

Le tableau suivant présente quelques valeurs de mobilité pour différents cations et anions dans l'eau à 25°C

Cations	H^+	NH_4^+	K^+	Ba^{2+}	Ag^+	Na^+	Li^+
u. 10^8 ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	36.3	7.6	7.6	6.6	6.4	5.2	4.0

Anions	OH^-	SO_4^{2-}	Br^-	I^-	Cl^-	NO_3^-	$CH_3CO_2^-$
u. 10^8 ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	20.6	8.3	8.1	8.0	7.9	7.4	4.2

Nous remarquons que les mobilités des espèces chargées mesurées dans l'eau sont relativement voisines les unes des autres. Seuls les ions H^+ et OH^- possèdent une mobilité bien plus élevée.

En ce qui concerne les autres espèces ioniques, l'ordre des mobilités ne semble pas lié à la masse des ions. $u(Li^+) < u(Na^+) < u(K^+)$

En effet, nous pourrions nous attendre à ce que ce soit l'ion le plus petit, et donc le plus « léger » (Li^+), qui soit le plus mobile on obtient portant le résultat inverse et l'explication n'est pas triviale. On peut montrer que le champ électrique au niveau de la surface d'un ion s'exprime de la façon suivante :

$$E_i^{surface} = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon r_i}$$

Ainsi, plus le rayon de l'ion sera faible, plus le champ électrique à sa surface sera important. Ce champ entrainera la formation de liaison entre l'ion et le solvant, en d'autres termes, un petit ion retiendra plus fortement et en plus grand nombre les molécules de solvant. Il en résulte d'un point de vue qualitatif, la mobilité d'un ion sera inversement proportionnelle à son rayon.

Si on étudie mathématiquement le phénomène de migration d'un ion. Pour ce faire, exprimons le flux d'une espèce i en fonction de sa vitesse de déplacement, ou de sa mobilité ionique.

$$\vec{J}_i = C_i \cdot \vec{v}_i = C_i u_i \vec{E}$$

Afin de tenir compte de la charge de l'espèce qui migre en solution, faisons apparaitre la charge de cette espèce dans l'expression précédente. Nous obtenons alors l'expression d'un flux de charge J_{qi} .

$$\vec{J}_{qi} = z_i F C_i u_i \vec{E}$$

Si le système est considéré à une seule dimension, l'expression précédente se simplifie :

$$\|\vec{J}_{qi}\| = |z_i| F C_i u_i E$$

A ce stade du raisonnement, nous comprenons aisément que les espèces chimiques chargées soumises à un champ électrique vont être plus ou moins mobiles. De plus, la charge électrique qu'elles vont véhiculer sera différente.

Afin d'avoir une idée de la portion de courant transportée par l'espèce i en solution, on définit la notion de « nombre de transport » associé à une espèce. Le nombre de transport t_i de l'espèce i est la fraction de charge transportée par l'ion i dans une solution contenant plusieurs ions affectés par la migration.

$$t_i = \frac{\text{chargé transportée par l'ion}}{\text{charge totale transportée en solution}} = \frac{\| \overline{J_{q_i}} \|}{\sum_i \| \overline{J_{q_i}} \|}$$

$$t_i = \frac{|z_i| F C_i u_i E}{\sum_i |z_i| F C_i u_i E} = \frac{|z_i| C_i u_i}{\sum_i |z_i| C_i u_i}$$

On considère une solution composée d'un mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de concentration égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il est possible de déterminer le nombre de transport associé à chaque espèce.

$$t_{Fe^{3+}} = \frac{z_{Fe^{3+}} C_{Fe^{3+}} u_{Fe^{3+}}}{(z_{Fe^{3+}} C_{Fe^{3+}} u_{Fe^{3+}}) + (z_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}} u_{Fe^{2+}})}$$

Si l'on considère les mobilités de ces ions égales, il advient :

$$t_{Fe^{3+}} = \frac{3.C_{Fe^{3+}}}{(3.C_{Fe^{3+}}) + (2.C_{Fe^{2+}})} = \frac{3}{5} = 0.6$$

$$t_{Fe^{2+}} = \frac{2.C_{Fe^{2+}}}{(3.C_{Fe^{3+}}) + (2.C_{Fe^{2+}})} = \frac{2}{5} = 0.4$$

II.3 Transport de matière au sein d'une cellule électrochimique :

Dès lors qu'une transformation électrochimique se produit à l'électrode de travail, la composition de la solution change suite à l'oxydation ou la réduction d'une espèce électro-active. Le « gradient » de concentration ainsi formé provoque la mise en mouvement des espèces par diffusion.

Dans un même temps, le champ électrique qui s'établit entre l'électrode de travail et la contre électrode provoque la migration des espèces chargées.

En résumé, les espèces vont être soumises à trois types de transport :

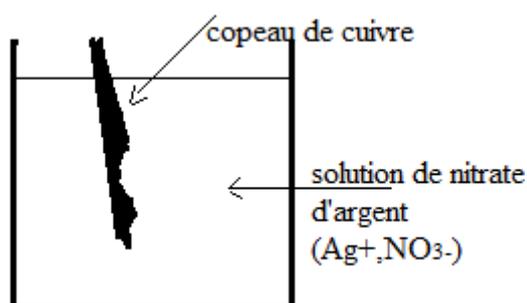
La diffusion, qui affecte les espèces électro-actives, qu'elles soient chargées ou non,

La migration qui effectue les espèces chargées, qu'elles soient électro-active ou pas.

La convection qui affecte toutes les espèces.

III. Notion d'oxydoréduction :

Les réactions d'oxydoréduction (ou « redox ») occupent une place importante aussi bien en chimie (corrosion, générateur électrochimique...) qu'en biologie (réaction enzymatique, transformation de l'ATP...). Pour comprendre parfaitement le fonctionnement de telles réactions raisonnons sur l'expérience suivante. Plaçons un long copeau de cuivre dans une solution contenant des ions argent et observons.



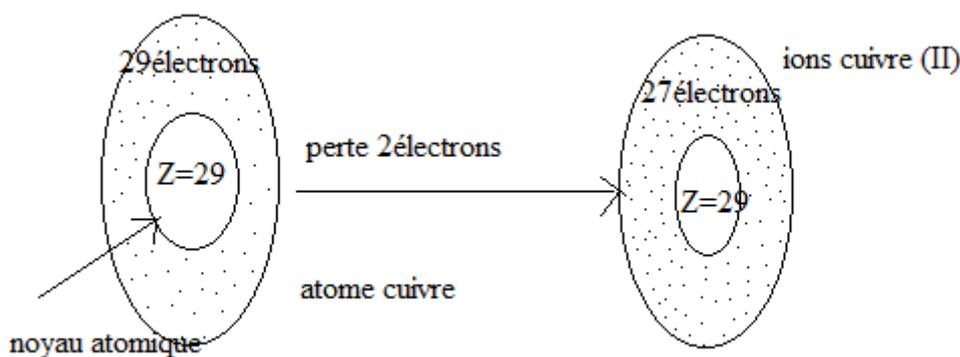
La solution devient bleue (coloration due à la présence en solution d'ions cuivre(II)) tandis que le cuivre se trouve recouvert d'une épaisse couche blanche.

Cette expérience met en lumière deux transformations chimiques simultanées :

Le passage en solution d'une partie du cuivre sous forme d'ions.

La transformation des ions argent (I) en argent métallique déposé sur le morceau de cuivre.

Si nous référons à la structure électronique du cuivre il apparaît que le passage de l'état « cuivre métallique » à l'état « ions cuivre (II) » se fait par perte de deux électrons



Le même raisonnement peut être appliqué aux ions argent (I) qui sont transformés en argent métallique.

Rappel : un atome est constitué d'un noyau (protons + neutrons) entouré d'un nuage électronique (électrons). Les électrons portent une charge négative et les protons une charge positive.

Par définition, un atome est un édifice dont la charge globale est nulle ce qui veut dire que le nombre de protons est égal au nombre d'électrons.

Retirer un (ou plusieurs) électron(s) à un atome en fera un cation (ion positif)

Ajouter un (ou plusieurs) électron(s) à un atome en fera un anion (ion négatif)

La combinaison de ces deux réactions reflète la réaction chimique observée expérimentalement. Le cuivre métallique perd des électrons qui vont être captés par les ions Ag^+ la réaction chimique qui a lieu dans le bécher est nommée réaction d'oxydoréduction.

On définit une réaction d'oxydoréduction (ou réaction redox) comme étant une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électron(s).

Il est néanmoins nécessaire d'aller plus loin en explicitant le mot « oxydoréduction » qui est un condensé des termes « oxydation » et « réduction ».

Un vocabulaire spécifique doit être alors employé pour différencier les espèces qui perdent ou qui gagnent des électrons.

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons

Un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

L'oxydant et le réducteur intervenant dans une réaction d'oxydoréduction forment un « couple redox », chacun étant lié à l'autre par échange d'électrons.



Soit de façon condensée : $\text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}$

Par convention, un couple redox se note de la manière suivante :

(forme oxydée/forme réduite)

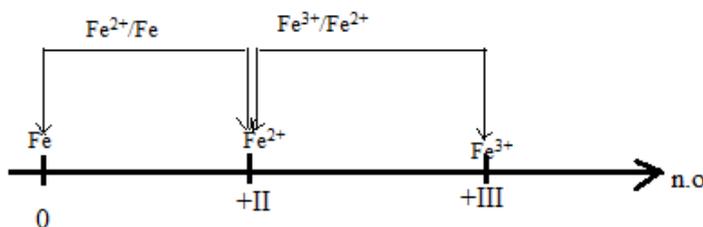
Le couple redox correspondant à la réaction $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ est (Ag^+/Ag) le couple redox correspondant à la réaction $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ est (Cu^{2+}/Cu)

Dans le but de savoir si une espèce joue le rôle d'oxydant ou de réducteur vis-à-vis d'une autre espèce, il est essentiel de connaître son état d'oxydation. Pour ce faire, il nous faut déterminer son nombre d'oxydation,

Le nombre d'oxydation d'un élément (n.o.), grandeur entière positive ou négative et notée en chiffres romains, correspond à la charge fictive portée par une espèce.

Dans un couple redox, le composé chimique de plus grand nombre d'oxydation jouera le rôle d'oxydant. Celui de nombre d'oxydation plus faible sera le réducteur du couple.

Dans le cas du fer, nous pouvons donc définir deux couples redox (Ox/Red)



III.1 Classer les couples redox

Si nous réalisons la même expérience précédente, mais cette fois en remplaçant la solution contenant des ions argent (I) par une solution contenant des ions

zinc(II), il ne se passe rien : le cuivre n'est pas capable de réduire les ions Zn^{2+} en zinc métallique.

Comment peut-on expliquer la différence de comportement du cuivre vis-à-vis des ions argent(I) et des ions zinc(II) ?

Plus généralement, comment prévoir si une réaction entre espèces redox est thermodynamiquement possible ?

Il serait pratique d'associer à chaque couple redox une grandeur thermodynamique qui nous permettrait de classer les espèces redox en fonction de leur « pouvoir oxydant » ou de leur « pouvoir réducteur » et ainsi pouvoir prévoir si une réaction entre deux couples redox est thermodynamiquement possible.

III.2 Notion de potentiel relatif à un couple redox

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions).

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution : $M_{(s)} \rightleftharpoons M_{(aq)}^{n+} + ne^-$ couple redox (M^{n+}/M)

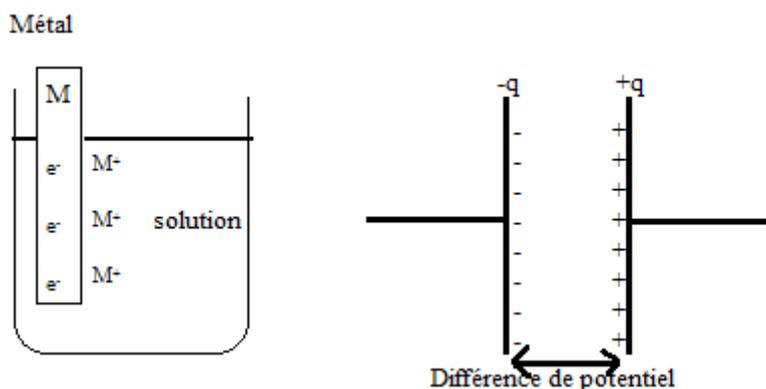


Figure 1.1 : Equilibre métal/Solution

Des lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité de métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en le branchant aux deux bornes d'une pile (en effet, brancher l'un des contacteurs du voltmètre au métal ne pose aucun problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface, et par conséquent un nouvel équilibre d'ionisation).

Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constant.

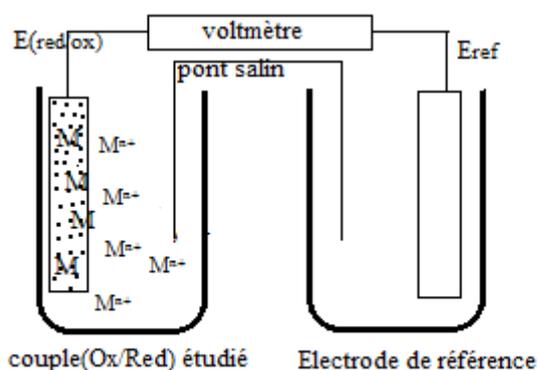


Figure 1.2 : schéma représente une électrode de référence

Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu (prédominance de la forme réduite par rapport à la forme oxydée).

Il est possible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique

$\alpha\text{Ox} + n\text{e}^{-} \rightleftharpoons \beta\text{Red}$:

$$E_{eq}(\text{Ox/Red}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i(\text{Ox})^{\alpha}}{\prod_j a_j(\text{Red})^{\beta}}$$

R: constante des gaz parfait ($R = 8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96500\text{C.mol}^{-1}$)

T : température de mesure exprimée en kelvin ($0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i : correspond à l'activité de l'espèce considérée.

\prod : est l'opérateur « produit ».

E° : potentiel standard du couple.

Nous remarquons que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^{+})
- De la température du milieu d'étude.

Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies.

Les conditions standard sont les suivantes :

- La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1mol.L^{-1}
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1bar.
- Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E^{\circ}_{(\text{Ox/Red})}$. Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

III.3 Evolution d'une réaction d'oxydoréduction

La connaissance de la valeur du potentiel standard de chaque couple redox va nous permettre de les classer sur un axe gradué en termes de potentiels.

Le pouvoir oxydant des espèces augmente de façon ascendante sur la partie gauche de l'axe tandis que le pouvoir réducteur des espèces augmente de façon descendante sur la partie droite de l'axe.

Dans cette configuration. La réaction qui a lieu voit réagir l'oxydant le plus fort (ici Ox₁) avec le réducteur le plus fort (ici Red₁).

Le réactif Ox₁ subira donc une réduction pour se transformer en Red₁

Le réactif Red₂ subira donc une oxydation pour se transformer en Ox₂

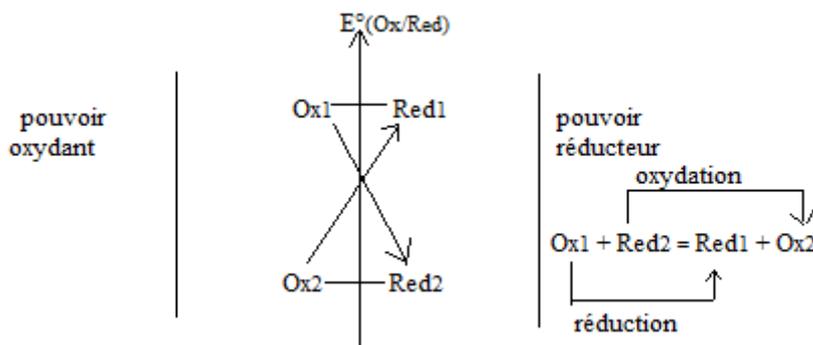


Figure 1.3 : évolution d'une réaction oxydoréduction

III.4 Constante d'équilibre et potentiels redox

La constante d'équilibre (K) d'une transformation chimique est une grandeur capable de nous fournir une information précise quant au sens d'évolution de cette transformation.

Considérons la réaction entre deux couples redox (Ox₁/Red₁) et (Ox₂/Red₂) qui échantent un seul électron (n= 1)



Le bilan global de la réaction est le suivant : $Ox_1 + Red_2 \xrightarrow{K} Red_1 + Ox_2$

La constante d'équilibre associée s'écrit : $K = \frac{(a_{Red1})(a_{Ox2})}{(a_{Red2})(a_{Ox1})}$

L'objectif est donc d'établir une relation entre la constante d'équilibre du système et le potentiel redox associé à chaque couple.

III.5 Familles d'électrodes

En électrochimie il est courant de classer les électrodes en fonction de leur constitution. Nous pouvons ainsi définir plusieurs familles d'électrodes.

Les électrodes à gaz est constituée d'un métal inerte (en général, le platine) qui ne jouera aucun rôle dans la réaction électrochimique, hormis celui de véhiculer les électrons, on fait buller un gaz (G_2) sur le métal qui est plongé dans une solution d'ions du même élément formant ce gaz (G^+ ou G^-)

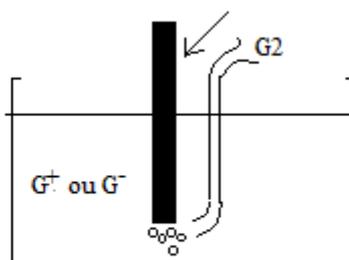
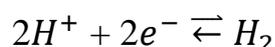


Figure 1.4 : électrode d'hydrogène

L'électrode à hydrogène ($H^+/H_2/Pt$) est l'exemple le plus connu d'électrode à gaz et implique le couple redox (H^+/H_2)



Par convention, le potentiel standard de ce couple est fixe à 0V :

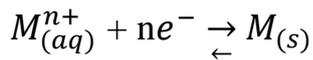
$$E^\circ(H^+/H_2) = 0V$$

Dans les conditions standard ($pH=0$ et $p_{H_2}= 1bar$), une électrode à hydrogène est appelée une électrode standard à hydrogène (ESH). Le potentiel de cette électrode est donc nul et l'ESH constitue la référence absolue des potentiels.

Les électrodes de première espèce :

Ce sont les électrodes les plus simples. Elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant une forme ionique de ce métal. Le couple redox mis en jeu est le suivant : (M^{n+}/M)

Le potentiel d'une électrode de première espèce est donné de façon simple par le relation de Nernst (si on assimile activité et concentration pour les espèces dissoutes) :



$$E(M^{n+}/M) = E^{\circ}(M^{n+}/M) + \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}]$$

Les électrodes de deuxième espèce :

Ces électrodes jouent un rôle majeur en électrochimie car elles vont servir de référence pour les mesures. Pour ce faire, leur potentiel doit être constant et connu (ce qui veut dire qu'il ne doit pas dépendre de la concentration de certaines espèces présentes en solution)

Ces électrodes sont composées d'un métal, entouré d'un de ses sels peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel.

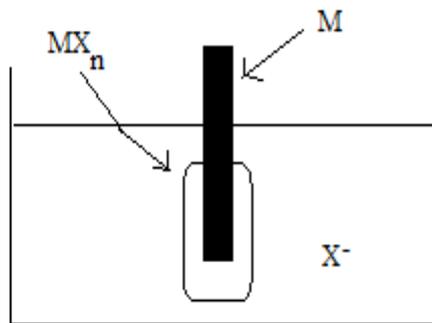


Figure 1.5 : électrode deuxième espèce

Certaines électrodes de seconde espèce sont, en pratique, souvent utilisées en tant qu'électrode de référence

Electrode au calomel (Hg_2Cl_2) :

Elle est réalisée par la mise en contact du mercure avec le calomel (chlorure de mercure(I), Hg_2Cl_2 , solide très peu soluble dans l'eau) et une solution aqueuse de chlorure de potassium. La chaîne électrochimique de la demi-cellule est ainsi du type :

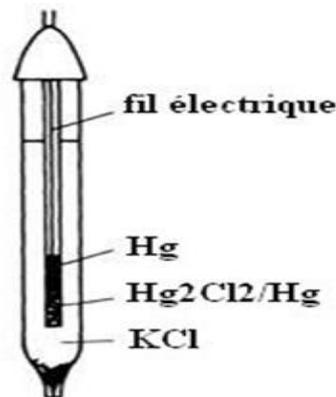
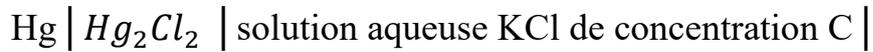


Figure 1.6 : électrode au calomel saturée

ECS : c'est aujourd'hui le système commercial le plus répandu pour les mesures de potentiel en électrochimie et la valeur de son potentiel à $25C^\circ$ est :

$$E_{ECS} = + 0.24V/ESH$$

Le passage d'une échelle de potentiel à une autre se fait par translation. Le changement de référence n'est pas une opération compliquée. Il faut cependant prendre garde au sens de la translation. Un moyen simple est de repérer la valeur de la nouvelle référence (0 dans la nouvelle échelle) sur la première échelle, par exemple + 0.24 pour le passage de l'échelle ESH à l'échelle ECS.

En peut exprimer cela également par l'intermédiaire des relations suivantes pour l'exemple précédent du passage entre les échelles ESH et ECS :

$$E - E_{ECS} = E - E_{ESH} + E_{ESH} - E_{ECS} = E - E_{ESH} - (E_{ECS} - E_{ESH})$$

$$= E_{ESH} - 0,24$$

L'électrode d'argent : Ag/AgCl/KCl_(saturé).

Les électrodes de troisième espèce :

Ces électrodes sont constituées d'un métal inattaquable (en général un fil de platine), plongeant dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox.

Par exemple, la solution peut être un mélange d'ions fer(III) et fer(II) :
(Fe³⁺/Fe²⁺)

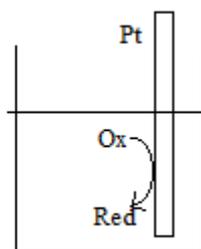
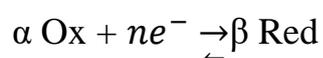


Figure 1.7 : électrode RedOx

Le potentiel de cette électrode nous est donné par la relation de Nernst :



$$E_{eq}(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

Ce type d'électrode est couramment employé pour la réalisation de dosage redox.

III.6 Dosage redox et constantes thermodynamiques :

L'un des grands enjeux de la chimie est de détecter la présence d'une espèce chimique au sein d'un échantillon, et d'en déterminer la quantité de matière avec précision. En d'autres termes,

il s'agit de réaliser le dosage d'une espèce chimique. Nous allons voir que dans le cas des systèmes redox, les méthodes de dosage peuvent être multiples et permettent d'avoir accès à diverses constantes thermodynamiques (potentiel standard, produit de solubilité, constante de complexation.....).

6.1 Dosages redox colorimétriques :

Avant tout, rappelons qu'un dosage redox met en jeu un échange d'électrons entre l'espèce à titrer (dont on souhaite déterminer la concentration en solution) et le composé titrant (réactif apporté dont on connaît la concentration avec précision).

L'une des méthodes de dosage redox (les dosages colorimétriques) repose sur la coloration d'une des espèces qui intervient dans la réaction redox. Sachant qu'un grand nombre de composés appartenant à un couple redox sont colorés (bleu de l'ion cuivre (II), orange de l'ion dichromate, violet intense de l'ion permanganate....), il va être possible de suivre le déroulement du dosage en fonction de la coloration prise par la solution.

Remarque : pour qu'un dosage (redox ou acido-basique) soit valable, il est essentiel que la réaction support à ce dosage soit rapide et totale.

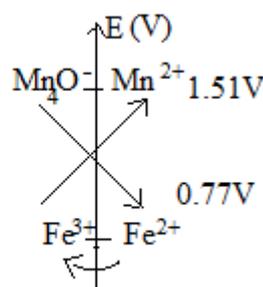
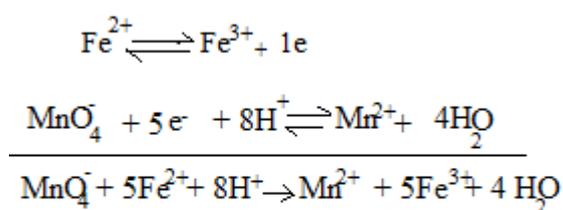
Deux couples redox sont couramment utilisés dans la réaction redox :

Couple du manganèse (MnO_4^-/Mn^{2+}) (violet/incolore)

Couple du chrome ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) (orange/vert)

Pour illustrer la notion de dosage redox colorimétrique, nous raisonnons sur le dosage de l'ion fer (II) présent au sein d'un échantillon. Pour ce faire, nous allons ajouter à l'aide d'une burette graduée une solution de permanganate de potassium dont le titre (la concentration) est connu.

Le bilan de la réaction de dosage est le suivant :



La présence de proton dans le bilan de la réaction indique que le dosage doit être réalisé en milieu acide.

Volume équivalent et concentration :

L'équivalence du dosage redox nous sera donnée par la teinte violette prise par le milieu réactionnel. Le volume correspondant, versé à la burette, sera par conséquent le volume équivalent V_{eq} .

La stœchiométrie de la réaction nous dit qu'une seule mole d'ion permanganate réagit avec 5 moles d'ions Fe^{2+}

1 moles de MnO_4^- réduite \Leftrightarrow 5 moles de Fe^{2+} oxydées

Ce qui veut dire que la quantité d'ions fer(II) présents en solution est cinq fois plus importante que la quantité d'ions permanganate ajoutés :

$$n_{(Fe^{2+})} = \frac{1}{5} n_{(MnO_4^-)}$$

Dans cette expression, introduisons les concentrations et volumes relatifs à chaque espèce :

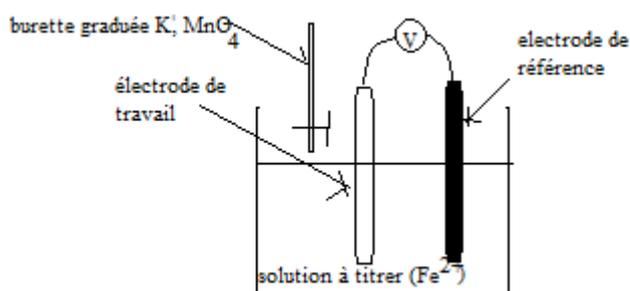
$$[Fe^{2+}] = \frac{1}{5} \frac{[MnO_4^-] \cdot V_{\text{équivalent}}}{V_{\text{initial}}}$$

6.2 Dosage redox potentiométriques :

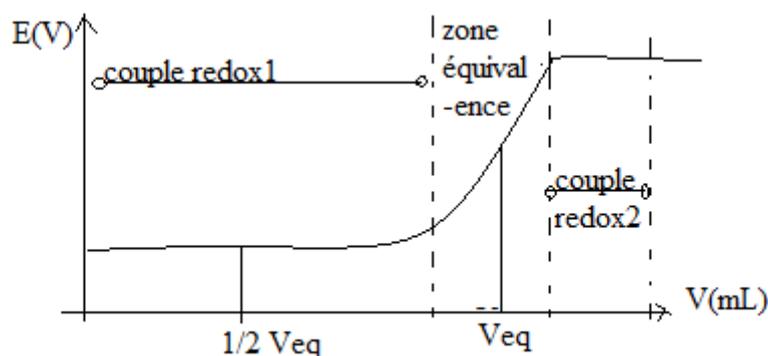
Nous avons pu voir dans précédemment que la mise en présence de deux espèces redox appartenant) un même couple généré une différence de potentiel à la surface d'une électrode. Par ailleurs, la relation de Nernst permet de relier la valeur du potentiel d'un tel système en 'équilibre à la concentration en solution de chacune des formes de ce couple.

Le dosage étudié précédemment peut donc être effectué en réalisant un suivi potentiométriques, c'est-à-dire en mesurant tout au long du dosage le potentiel pris par une électrode plongée dans le milieu réactionnel.

Dans notre exemple, une électrode de platine sera reliée à une électrode de référence par l'intermédiaire d'un voltmètre.

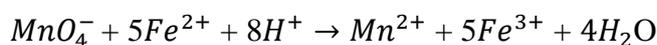


L'allure général de la courbe de dosage peut être explicitée en déterminant en tout point de la courbe quelles espèces chimiques sont présentes au sein du milieu réactionnel.

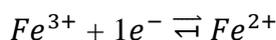


Zone « couple redox1 »

Cette première zone de la courbe de dosage correspond à l'équilibre redox du couple majoritairement présent en solution : (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Chaque ajout de permanganate de potassium va transformer une partie des ions fer (II) en ions fer (III).



A l'interface métal/solution, un potentiel d'équilibre mesurable à chaque instant va s'établir. La relation de Nernst nous donne l'expression de ce potentiel.



$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Cette expression nous prouve qu'à mesure que le dosage est réalisé, le potentiel mesuré à l'électrode augmente. Ainsi, dans la première zone de la courbe de dosage, le potentiel croît.

Zone d'équivalence :

La zone d'équivalence correspond à une zone de forte croissance du potentiel mesuré. A ce stade de dosage, les quatre espèces redox sont présentes dans le milieu réactionnel (certaines sous forme de traces) et l'on passe d'un système dont le potentiel réagit par le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) à un système dont le potentiel correspond à l'équilibre du couple (MnO_4^-/Mn^{2+}).

Le potentiel mesuré peut donc être considéré comme un potentiel « transitoire » qui peut s'exprimer par rapport aux deux couples redox mis en jeu.

Zone « couple redox 2 » :

Le point d'équivalence passé, tous les ions $Fe(II)$ ont été dosés et transformés en ions $Fe(III)$.

Les ions permanganate ajoutés dans le milieu ne sont plus alors transformés en ions manganèse (II). Le potentiel mesuré est alors celui pris par l'électrode de platine, et relatif à l'équilibre du couple redox (MnO_4^-/Mn^{2+}).

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Remarque : lorsque $V = V_{eq}$, le potentiel mesuré peut être calculé en considérant une contribution des deux couple redox. En effet, certaines espèces sont majoritaire tandis que d'autres sont présentes sous forme de traces...

Calcul du potentiel mesuré à l'équivalence :

Au point d'équivalence, le potentiel pris par l'électrode de travail peut être exprimé selon deux expressions :

$$E_{equiv} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]_{equiv}}{[Fe^{2+}]_{equiv}} \quad \times 5$$

$$E_{equiv} = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]_{equiv} \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]_{equiv}}$$

Ce qui nous donne, en combinant les deux expressions :

$$6E_{equiv} = 5E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-][H^+]^8}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \right)_{equiv}$$

Faisons le bilan en termes de prédominance des espèces présentes à l'équivalence : les ions fer (II) et les ions permanganate sont sous forme de traces tandis que la quantité d'ions fer(III) est reliée par un facteur $\frac{1}{5}$ à la quantité d'ions manganèse (II) présent en solution.

Dans des conditions particulières de pH nul, alors $[H^+] = 1$

Le potentiel mesuré à l'équivalence peut alors être exprimé comme suit :

$$E_{equiv} = \frac{5E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})}{6}$$

La demi-équivalence :

Lorsque $V = \frac{1}{2}V_{eq}$, exactement la moitié des ions fer (II) a été transformée en ions fer (III). Ces deux espèces ont donc la même concentration en solution.

Le potentiel mesuré n'est autre que le potentiel standard du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) .

$$\frac{E_{eq}}{2} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]_{V_{eq}/2}}{[Fe^{2+}]_{V_{eq}/2}} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

6.3 Electrode de première espèce : dosage redox

Nous avons défini trois grandes familles d'électrodes. Une électrode de troisième espèce nous a servi dans l'étape précédente à effectuer un dosage **potentiométrique**.

Nous pouvons envisager ici d'utiliser le caractère sélectif des électrodes de première espèce afin de mesurer la concentration d'un ion en solution et ainsi en faire un dosage direct.

Le potentiel pris par l'électrode ainsi constituée va être directement lié à la concentration de l'espèce oxydante présente en solution. Une nouvelle fois, la relation de Nernst nous permet de relier le potentiel redox d'un couple aux concentrations des espèces appartenant à ce couple.

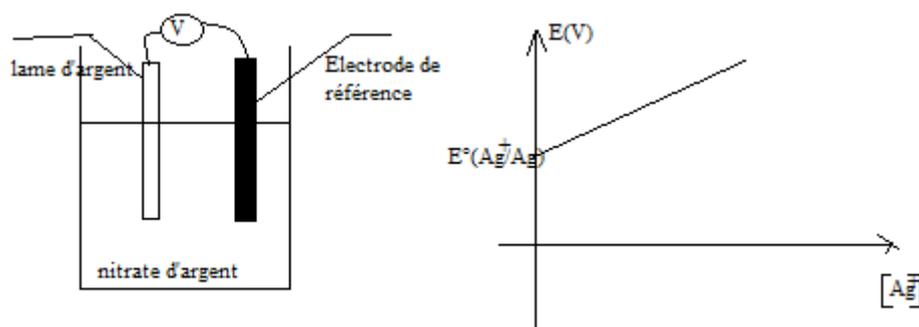
Raisonnons sur une électrode formée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent. Le couple redox considéré est le couple (Ag^+/Ag) l'expression du potentiel d'équilibre pris par cette électrode est la suivante :



$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log[Ag^+]$$

Ainsi, pour une température constamment égale à 25°C, le potentiel associé à cette électrode et la concentration de la solution en ions argent (I) sont reliés de façon linéaire par la relation précédente.

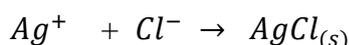
Dans ce cas, une fois la couche d'étalonnage précédente réalisée, une simple mesure du potentiel pris par l'électrode nous permet de remonter à la concentration de la solution en ions argent(I).



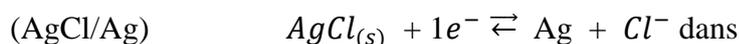
6.3.1 Effet de précipitation sur les potentiels redox :

Reprenons l'électrode précédente mais ajoutons maintenant quelques gouttes de chlorure de potassium (KCl) à la solution de nitrate d'argent.

Une partie des ions argent (I) présent en solution va alors précipiter selon la réaction suivante

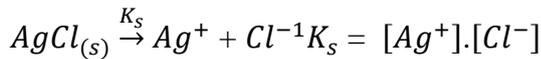


L'argent, au nombre d'oxydation (+I), intervient donc dans deux couples redox :



La question que nous allons nous poser ici est de savoir dans quelle mesure le pouvoir oxydant (ou réducteur) du couple redox (Ag(I)/Ag) va être modifié lorsque l'une des deux formes de ce couple intervient dans un équilibre de précipitation.

Il nous faut rappeler qu'en chimie, un équilibre de précipitation est défini par sa constante de solubilité (nommée aussi produit de solubilité) K_s . Une nouvelle fois, nous assimilerons les activités aux concentrations des espèces solubles.



Rappel : la constante de solubilité K_s est une grandeur thermodynamique qui permet de décrire l'état d'avancement d'un équilibre de dissociation. L'expression de la constante de solubilité fera appel à l'activité des espèces impliquées dans l'équilibre de solubilisation.

L'expression de la relation de Nernst peut alors prendre deux formes, toutes deux relatives à l'argent dans un état d'oxydation (+I).

$$(Ag^+/Ag) \quad E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log [Ag^+]$$

$$(Ag^+/Ag) \quad E(AgCl/Ag) = E^\circ(AgCl/Ag) + 0.06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

Faisons intervenir l'expression du produit de solubilité dans la première équation :

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log [Ag^+]$$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log \left[\frac{K_s}{[Cl^-]} \right]$$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + \log K_s - 0.06 \log [Cl^-]$$

Les deux couples redox de l'argent faisant intervenir l'espèce « argent » aux mêmes états d'oxydation (+I et 0), leurs potentiels d'équilibre peuvent être égalisés. Cette propriété nous permet de relier les potentiels standard des couples (Ag⁺/Ag) et (AgCl/Ag).

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log K_s - 0.06 \log [Cl^-]$$

$$E(AgCl/Ag) = E^\circ(AgCl/Ag) - 0.06 \log [Cl^-]$$

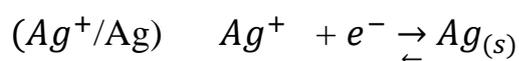
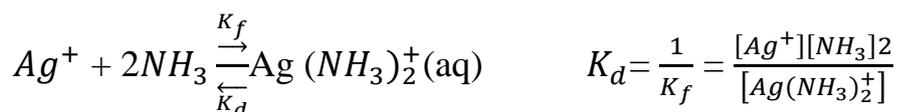
$$E(Ag^+/Ag) = E(AgCl/Ag) \Rightarrow E^\circ(AgCl/Ag) = E^\circ(AgCl/Ag) + 0.06 \log K_s$$

Sachant que $K_s(AgCl) = 10^{-9.8}$, il apparaît très clairement que la précipitation des ions argent diminue le potentiel standard du couple (Ag(I)/Ag) et par conséquent le pouvoir oxydant des ions argent.

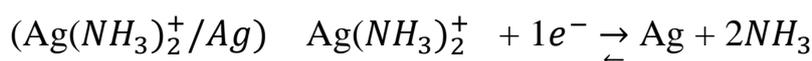
6.3.2 Effet de complexations sur les potentiels redox

Nous avons vu que lorsque l'une des formes d'un couple redox est mise en jeu au sein d'un équilibre de précipitation, la valeur du potentiel standard du couple redox est modifiée. Il est possible d'envisager le même type d'effet dans le cas d'un équilibre de complexations.

Reprenons comme support le couple (Ag^+ / Ag) et mettons les ions argent(I) en présence d'ammoniac. Un complexe va immédiatement se former selon l'équilibre mentionné ci-dessous et caractérisé par une constante de dissociation K_d et par une constante de formation K_f .



$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log[Ag^+]$$



$$E(Ag(NH_3)_2^+/Ag) + 0.06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$$

La participation des ions argent (I) à un équilibre de complexations nous permet de faire apparaître au sein de la relation de Nernst relative au couple (Ag^+ / Ag) l'expression de la constante de dissociation du complexe $Ag(NH_3)_2^+$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log[Ag^+] \quad \dots (1)$$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]K_d}{[NH_3]^2}$$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log K_d + 0.06 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} \quad \dots (2)$$

En identifiant l'expression obtenue précédemment à la relation de Nernst associée au couple ($Ag(NH_3)_2^+ / Ag$), nous obtenons facilement une relation entre les deux potentiels standard :

$$\text{De (1) et (2)} \Rightarrow E^\circ(Ag(NH_3)_2^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0.06 \log K_d$$

La constante de dissociation du complexe considéré étant voisine de 10^{-7} , nous voyons que la complexation des ions argent (I) engendre une diminution du potentiel standard du couple ($Ag(I)/Ag$).

