

Electrochimie : Principes et méthodes d'applications

I- Rappels de concepts fondamentaux (notion de base) :

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 XVIII^e 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 poissons 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

Electrochimie

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 ouvrage pédagogiques. C'est d'ailleurs sa seule utilisation, puisque cette pile ne peut fournir qu'une puissance tout à fait négligeable.

Electrochimie

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 : LANTE 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 : LA CLANCHE 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.

Electrochimie

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 ECONOMIQUE 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.

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

Electrochimie

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.

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 dévers 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.

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 électronique 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.

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).

Electrochimie

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.

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).

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.

Bioélectrochimie :

Un autre domaine ou l'électrochimie joue un rôle important dans le déroulement des processus est celui de la biologie : un très grand nombre de phénomènes

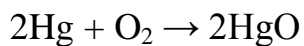
Electrochimie

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 bioélectrochimie est appelée à se développer industriellement dans d'autres secteurs, par exemple par la mise au point de nouveaux procédés.

I.4 OXYDOREDUCTION :

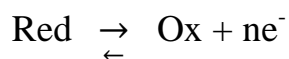
La notion d'oxydoréduction a évolué au cours des siècles. La première notion, introduite par LAVOISIER, était l'oxydation vue comme la réaction d'une espèce chimique avec le dioxygène par exemple :



Une réaction d'oxydoréduction (réaction rédox) est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons. Lorsqu'une espèce, perd un ou plusieurs électrons, on dit qu'il y a oxydation de celle-ci. Lorsqu'elle gagne des électrons, on dit qu'il y a réduction de l'espèce considérée.

Cette transformation est appelée demi-réaction d'oxydoréduction ou demi-réaction rédox.

L'équation bilan de la demi-réaction rédox du couple Ox/Red est du type :



Où

L'oxydant (Ox) : c'est-à-dire la forme susceptible de fixer des électrons.

Le réducteur (R) : c'est-à-dire la forme susceptible de céder des électrons.

Electrochimie

Comme dans d'autres domaines de la chimie, on définit les nombres stœchiométriques de la réaction notés v_i , qui est algébrique. Ils sont comptés positivement pour les produits (composés à droite de l'équation bilan) et négativement pour les réactifs (composés à gauche de l'équation bilan), avec A_i les constituants chimiques mis en jeu dans la réaction :

$$0 \text{} \sum_i v_i A_i$$

Ou usuellement : $\sum_i |v_i| A_i \text{} \sum_j |v_j| A_j$ i : réactifs. j : produits.

La demi-réaction rédox du couple Cu^{2+}/Cu peut s'écrire par exemple dans le sens de la réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

Les nombres stœchiométriques de ces espèces sont alors les suivants :

$$\text{Cu} : v_{\text{Cu}} = +1, \quad \text{Cu}^{2+} : v_{\text{Cu}^{2+}} = -1, \quad e^- : v_{e^-} = -2$$

Dans le cas du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ cette écriture correspond ainsi à

$$0 \text{} \text{Cu} - \text{Cu}^{2+} - 2e^-$$

Compte tenu de ces définitions, pour une demi-réaction rédox, le nombre stœchiométrique des électrons correspond au nombre n (positif) d'électron échangés :

Dans le sens de l'oxydation, les électrons figurent parmi les produits dans l'équation bilan :

$$v_{\text{ox}} > 0 \quad v_e = n > 0 \quad v_{\text{Red}} < 0$$

dans le sens de la réduction, ils sont parmi les réactifs :

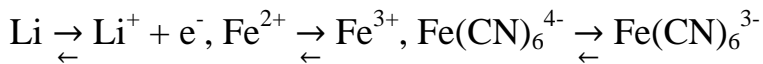
$$v_{\text{ox}} < 0 \quad v_{e^-} = -n < 0 \quad v_{\text{Red}} > 0$$

certaines des espèces mises en jeu sont de type ionique, qui un entier positif ou négatif, est appelé nombre de charge est noté « z_i » on parle d'anion si la charge

Electrochimie

de l'espèce est de signe identique à celle de l'électron ($z_i < 0$) et de cation dans le cas contraire ($z_i > 0$). Mais il n'est à pas de lien entre la charge portée par l'ion et son caractère oxydant ou réducteur.

Les trois exemples suivants illustrent le fait qu'un réducteur peut être une espèce neutre, ainsi bien qu'un cation ou anion : Li , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.



Comment écrire une demi-réaction REDOX ?

Pour un couple rédox dont les deux composés sont connus, on peut écrire le bilan d'une demi-réaction rédox en procédant de différentes façons. Deux méthodes sont décrites brièvement ci-dessous.

Première méthode :

On commence par écrire les deux éléments du couple rédox en ajustant, si nécessaire, les nombres stœchiométriques pour qu'il y ait conservation de l'élément changeant de nombre d'oxydation. Ensuite, le nombre d'électrons échangés est déterminé à partir de la différence entre les nombres d'oxydation de l'élément à l'état oxydé et à l'état réduit, en tenant compte des stœchiométries. On ajoute alors éventuellement des protons. Enfin, on ajoute des molécules d'eau pour qu'il y ait conservation de l'élément hydrogène (ou oxygène) de l'équation bilan

Par exemple, pour le couple $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, on écrit la conservation de l'élément fer :(voir TD)

Second méthode :

On commence par écrire les deux éléments du couple rédox en ajustant éventuellement les nombres stœchiométriques pour qu'il y ait conservation de l'élément changeant de nombre d'oxydation. Ensuite, on ajoute éventuellement

Electrochimie

des molécules d'eau, et des protons, H^+ , pour qu'il y ait respectivement conservation des éléments oxygène et hydrogène. Dans l'équation-bilan, la conservation de la charge de part et d'autre permet enfin de déterminer le nombre d'électrons échangés. Cette méthode, plus formelle, évite le calcul des nombres d'oxydation.

En prenant le couple précédent Fe_2O_3/FeO .

4.1 Classer les couples redox

Si nous 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 blanchâtre. 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.

4.2 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 : $M_s \rightleftharpoons M_{(aq)}^{n+} + n e^-$ couple (M^{n+}/M)

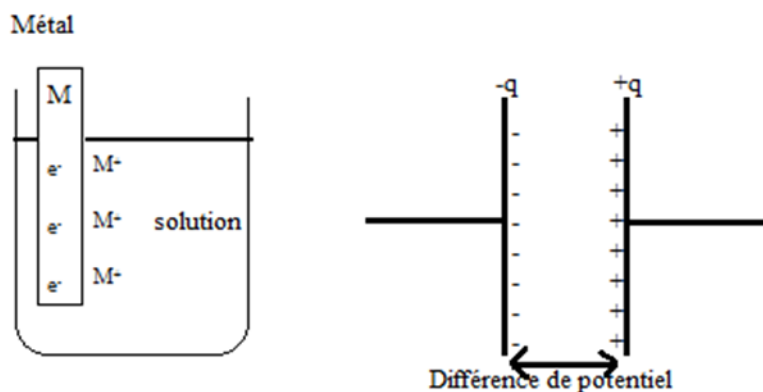


Figure 1.1 : Equilibre métal/Solution

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.

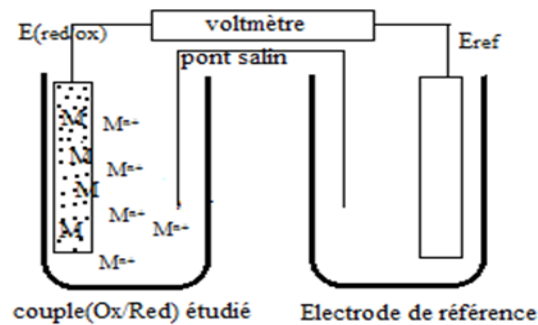
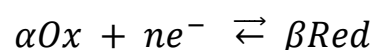


Figure 1.2 : schéma de mesure de potentiel relatif d'équilibre métal(M)/M⁺

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



$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{i(ox)}^\alpha}{\prod_j a_{j(red)}^\beta}$$

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

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

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

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 :

- l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.
- pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons
- 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 $1 mol \cdot l^{-1}$
- 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 $E^{\circ}(Ox/Red)$. Cette grandeur thermodynamique va nous

Electrochimie

permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

4.3 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 Ox_1) avec le réducteur le plus fort (ici Red_2).

Le réactif Ox_1 subira donc une réduction pour se transformer en Red_1

Le réactif Red_2 subira donc une oxydation pour se transformer en Ox_2

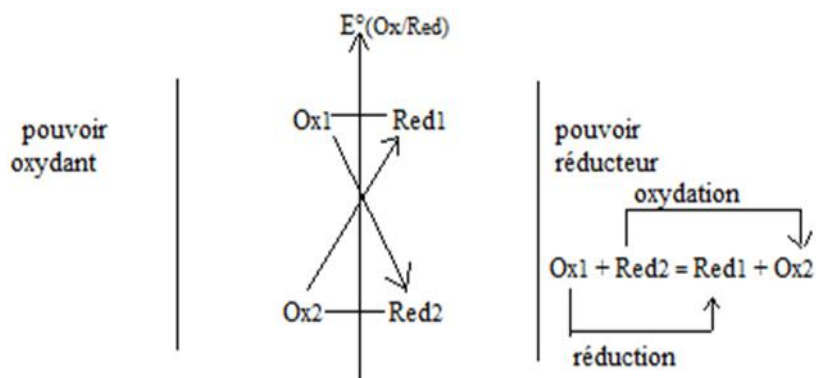


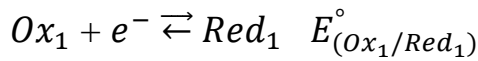
Figure 1.3 : évolution d'une réaction oxydoréduction

4.5 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.

Electrochimie

Considérons la réaction entre deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 qui échangent un seul électron ($n = 1$)



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

La constante d'équilibre associée s'écrit : $K = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Ox_1][Red_2]}$

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

1.5 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.

5. 1) Les électrodes à gaz :

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^-)

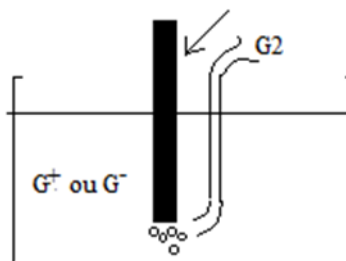
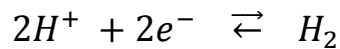


Figure 1.4 : Electrode d'hydrogène

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.

5. 2) 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 la relation de Nernst (si on assimile activité et concentration pour les espèces dissoutes) :

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

5. 3) 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)

Electrochimie

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.

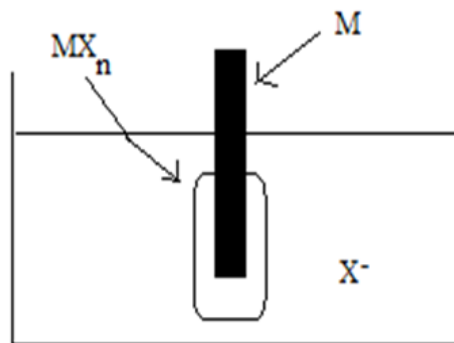
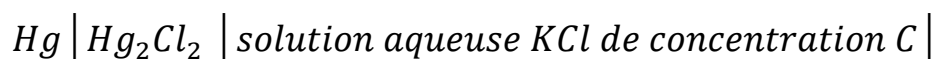


Figure 1.5: électrode deuxième espèce

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 :



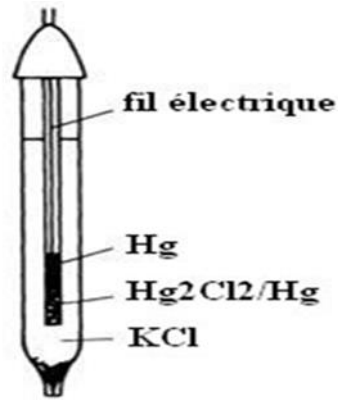


Figure 1.6 : électrode au calomel saturée

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° 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 :

$$\begin{aligned} E - E_{ECS} &= E - E_{ESH} + E_{ESH} - E_{ECS} = E - E_{ESH} - (E_{ECS} - E_{ESH}) \\ &= E_{ESH} - 0.24 \end{aligned}$$

L'électrode d'argent : $Ag/AgCl/KCl_{(saturé)}$

5. 3) 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) :

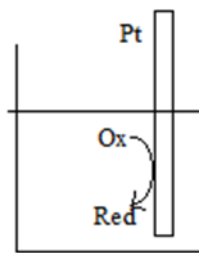
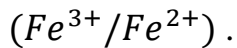
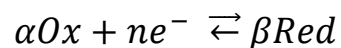


Figure 1.7 : électrodes de troisième espèce (électrode RedOx)

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



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

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

II. INTERPRITATION CINETIQUE

1. CINETIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES

1.1. DEFINITIONS

1.1.1. REACTION ELECTROCHIMIQUE

Considérons la réaction $Ox + ne^- \rightleftharpoons R$ se produisant à la surface d'une électrode. Une telle réaction, dite électrochimique, est le transfert de n électrons entre une phase à conduction électronique, métal ou semi-conducteur, et une phase à conduction ionique, liquide ou solide. Ce transfert de charge se produit à l'interface entre deux phases de natures différentes ; la cinétique électrochimique relève donc de la cinétique chimique hétérogène.

1.2 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.

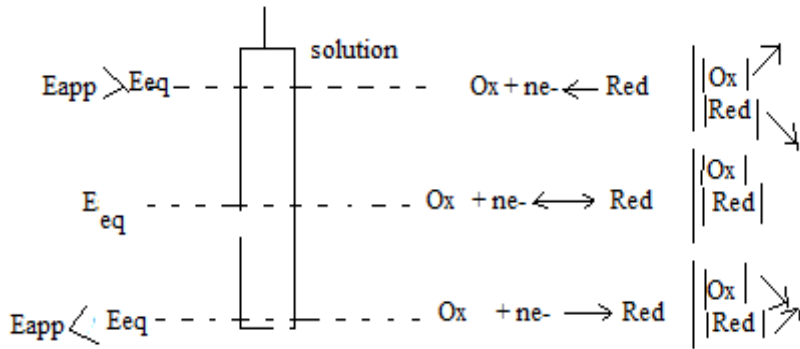


Figure 2.1 : évolution d'un système électrochimique à potentiel imposé

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 courbe « 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.

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

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

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 $Red \rightarrow Ox + ne^-$ 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.

Electrochimie

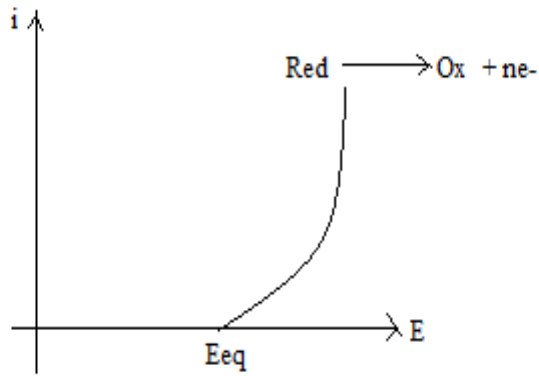


Figure 2.2 : courbe intensité/potentiel réaction d'oxydation

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

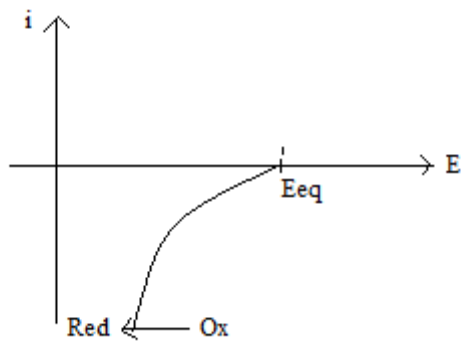


Figure 2.3 : courbe intensité/potentiel réaction de réduction

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 :

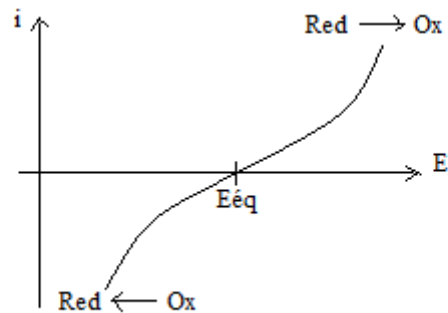


Figure 2.4 : courbe intensité/potentiel d'un système Ox/Red

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.

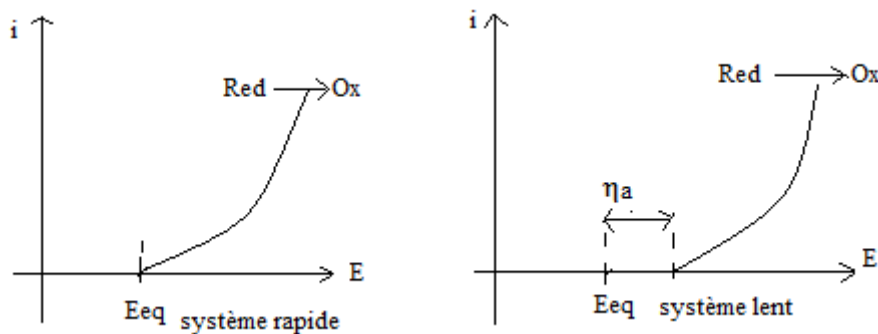


Figure 2.5 : courbe intensité/Potentiel pour deux systèmes

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 la figure 1.9 à gauche). 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 $i = 0$.

Le 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

Electrochimie

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.

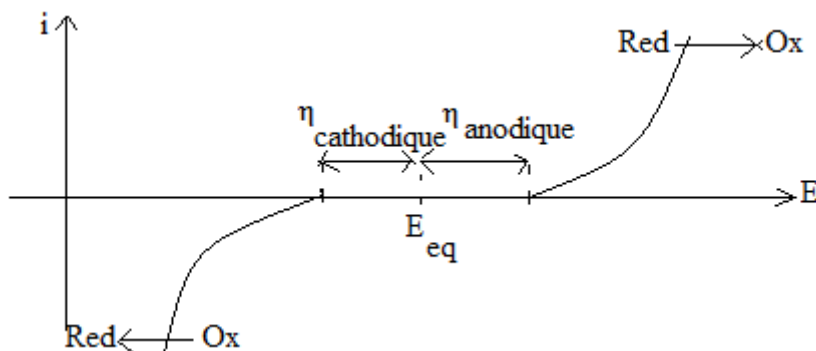


Figure 2.6 : courbe intensité/Potentiel L'allure générale pour un système lente

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 :

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 $pH = 0$)

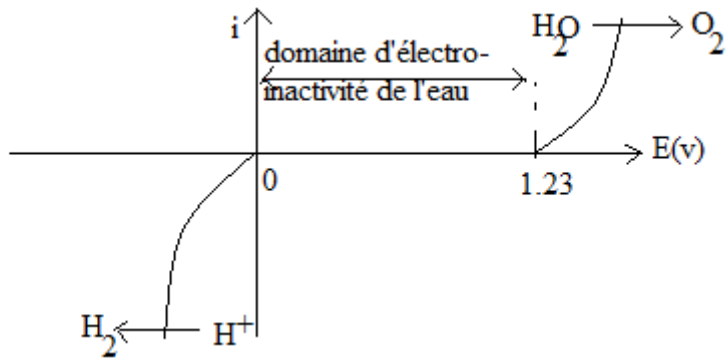


Figure 2.7 : courbe intensité/Potentiel limite d'électroactivité

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.

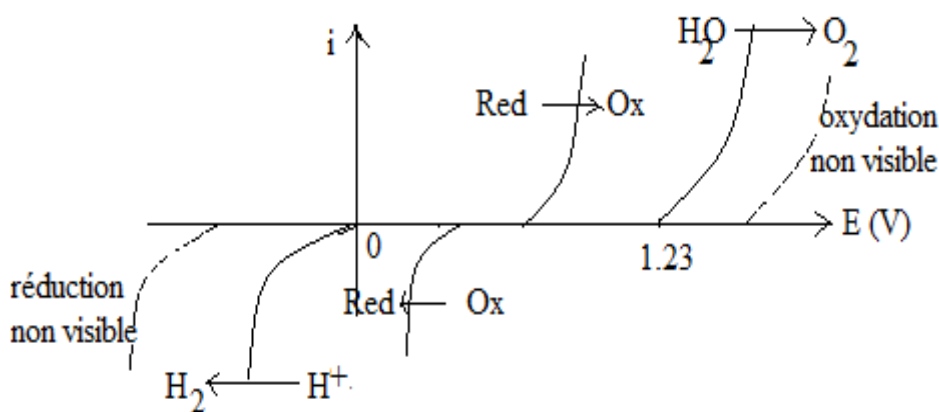


Figure 2.8: courbe intensité/Potentiel « murs de solvant »

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.

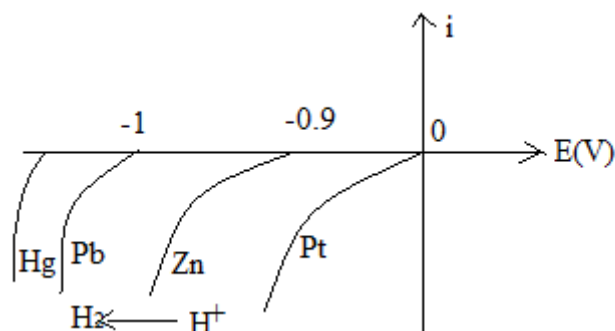


Figure 2.9 : courbe intensité/Potentiel réduction d'hydrogène

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 déterminée 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

Electrochimie

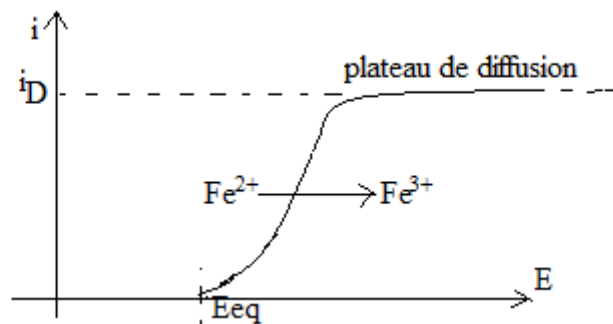


Figure 2.10 : courbe intensité/Potentiel limite de diffusion

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 sera importante.

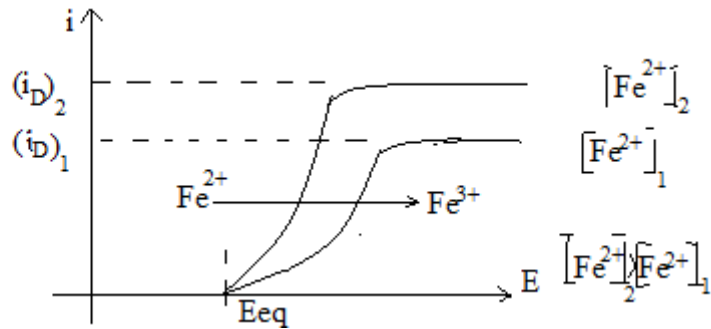
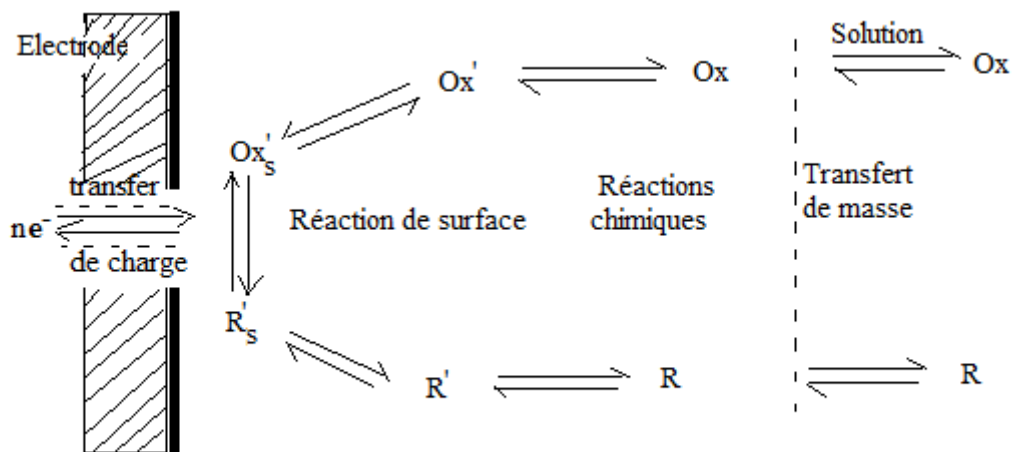


Figure 1.11 : courbe intensité/Potentiel plateaux de diffusion

1.3 MECANISME DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES

1.3.1 LES ETAPES REACTIONNELLES

Les différents types d'étapes qui, de façon générale, peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés sur le schéma de la figure 1.12



En effet, comme la réaction chimique, la réaction électrochimique est généralement une succession d'étapes élémentaires. Ces processus sont :

Le transfert de masse : c'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode (apport de réactif et/ ou départ du produit). On distingue trois modes de transport de matière en solution :

Electrochimie

La migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans un gradient de potentiel électrique.

La diffusion : déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés. La diffusion est le déplacement sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. La réaction électrochimique provoque une variation des concentrations des espèces au voisinage de l'électrode d'où il résulte que la concentration n'est pas la même à la surface de l'électrode et au sein de la solution.

La convection ou convection : les déplacements dus à des phénomènes autres que migration et diffusion sont rangés sous le nom de convection. Ils peuvent être dus à un gradient de température, de pression... L'agitation mécanique de la solution est la plus importante.

Le transfert de charge : le transfert des électrons se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (épaisseur de l'ordre de la dizaine d'angströms)

Des réactions chimiques, telles que des déshydratations, des complexation, des échanges de protons ect... peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons.

Des réactions de surface, telles que l'adsorption et la désorption ou la croissance de cristaux.

Ainsi, des phénomènes de différente nature peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. Un vocabulaire un peu ancien fait état de « polarisation de concentration » lorsque la limitation est due au transfert de masse et de « polarisation d'activation » lorsque la réaction à l'électrode est

Electrochimie

limitante. Dans certains cas, il existe une « polarisation de résistance » liée à la chute ohmique dans l'électrolyte ou à un film résistant autour de l'électrode.

1.4 LOIS DE VITESSE

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 ladite réaction.

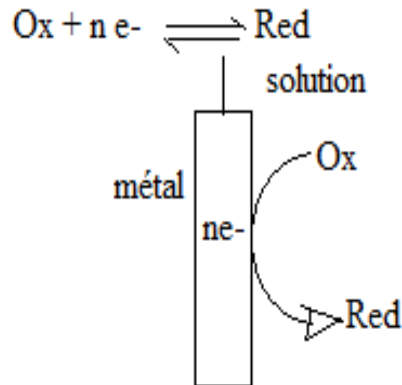


Figure 2.13 : interface métal solution (réaction de réduction)

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)

Electrochimie

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

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.

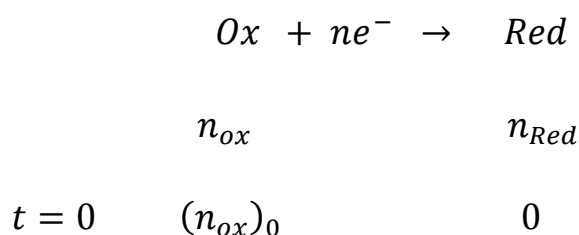
Ainsi, l'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/solution (et qui mène soit à l'oxydation, soit à la réduction d'une espèce) sera fortement dépendant de la surface métallique permettant cette échange.

Il est donc essentiel 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 $mol.S^{-1}.cm^{-2}$.

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



Electrochimie

$$t \quad (n_{(ox)})_t = (n_{ox})_0 - N \quad N$$

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 :

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

On déduit donc la vitesse surfacique :

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

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.

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (\text{i s'exprime donc en } C \cdot S^{-1}, \text{ équivalant à des ampères})$$

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

Electrochimie

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

Comme pour toute réaction en cinétique chimique hétérogène, la vitesse d'une réaction électrochimique peut être en fonction de la concentration des espèces réagissant, de la température et de la pression, mais aussi de l'aire S de l'interface. L'intensité i est proportionnelle à l'aire de l'électrode :

A la différence de la cinétique des réactions chimiques, la vitesse v d'une réaction électrochimique est fonction d'un paramètre supplémentaire, le potentiel E de l'électrode ; elle peut se mettre sous la forme générale :

$$v = k(T, P, E) \times f(c_i)$$

$f(c_i)$ est une fonction de concentrations des réactifs qui peut souvent s'écrire sous la forme d'un produit de ces concentrations c_i élevées à une puissance ω_i , qui définit l'ordre partiel ω_i de la réaction vis-à-vis de chaque constituant :

$$f(c_i) = \prod_i c_i^{\omega_i}$$

$K(T, P, E)$ est la constante de vitesse. Elle est fonction des grandeurs intensives T , P et E .

K peut s'exprimer à l'aide de la théorie du complexe activé, en introduisant l'enthalpie libre ΔG^* d'activation qui peut être ici fonction du potentiel :

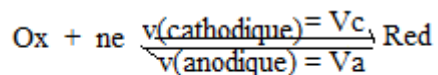
$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

Ainsi, la densité de courant j est une fonction du potentiel E imposé à l'électrode. Elle est proportionnelle à la vitesse de la réaction électrochimique, qu'elle permet de mesurer : au lieu de dénombrer le nombre de molécules Ox_i transformées en Red_i ou inversement, on compte les électrons qui circulent à travers l'électrode en observant le sens de cette circulation. Les courbes intensité-potentiel (ou courbes de polarisation), qui représentent les variations de

Electrochimie

j en fonction de E , sont donc une représentation de l'influence du potentiel sur la vitesse des réactions électrochimiques.

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 apparaitre le sens spécifique de circulation des électrons lorsque la transformation est une oxydation ou une réduction.

1.4.1 DENSITE DE COURANT :

Electrochimie

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 (Acm^{-2}) , c'est-à-dire la somme des densités de flux de charge de chacun des porteurs de charge : $\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$

1.4.2 Courant :

Le courant est une notion macroscopique dont une des premières définitions a été donnée par AMPERE en 1820 : « déplacement global de charges au sein d'un conducteur ».

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 : $\iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} \cdot dS = \frac{dq}{dt}$

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 Acm^{-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 $1A = 1CS^{-1}$. C'est une grandeur qui n'est définie que par référence à une surface.

1.4.3 ELECTRONEUTRALITE 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

Electrochimie

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 :

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

On dit aussi que le courant est conservatif.

Une conséquence importante de cette propriété est illustrée sur la figure 2.14, où l'on considère un conducteur avec une section d'aire non-constante.

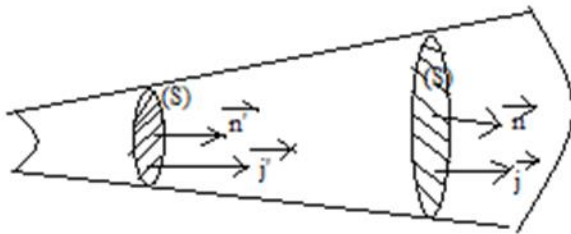


Figure 2.14: schéma d'un courant traversant un conducteur

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

Une convention de l'U.I.C.P.A. indique que les intensités sont comptées positivement si la réaction électrochimique est une oxydation, négativement s'il s'agit d'une réduction. Conventionnellement aussi, l'électrode à la surface de laquelle se produit une oxydation est appelée anode, et celle qui est le siège d'une réduction est dite cathode. Les densités de courants anodique \vec{j}_a et cathodique \vec{j}_c sont liées respectivement aux vitesses des réactions d'oxydation et de réduction :

Electrochimie

$$\vec{J}_a = nFv_{ox}$$

$$\vec{J}_c = -nFv_{red}$$

Lorsque les deux réactions opposées se produisent simultanément sur la même électrode, l'intensité totale j par unité de surface du courant électrique qui traverse l'interface est : $j = j_a + j_c = nF(v_{ox} - v_{red})$

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 2.15 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.

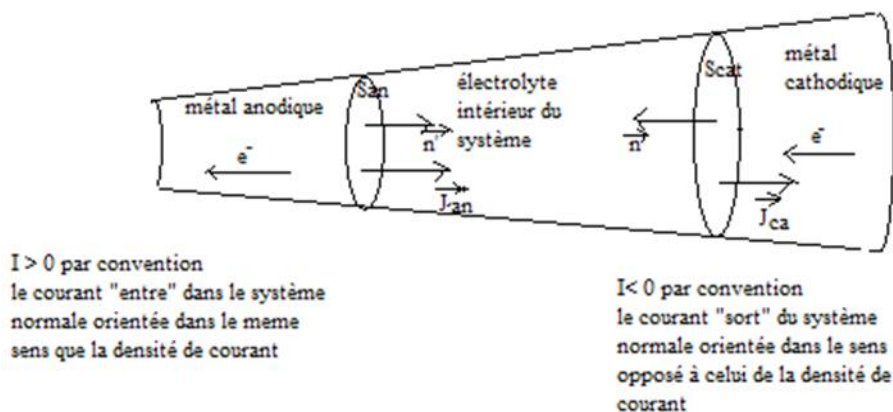


Figure 2.15:Schéma illustrant la convention de signe du courant dans un système électrochimique

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 égale. 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.

Electrochimie

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

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

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 2 mm 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 :

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

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

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

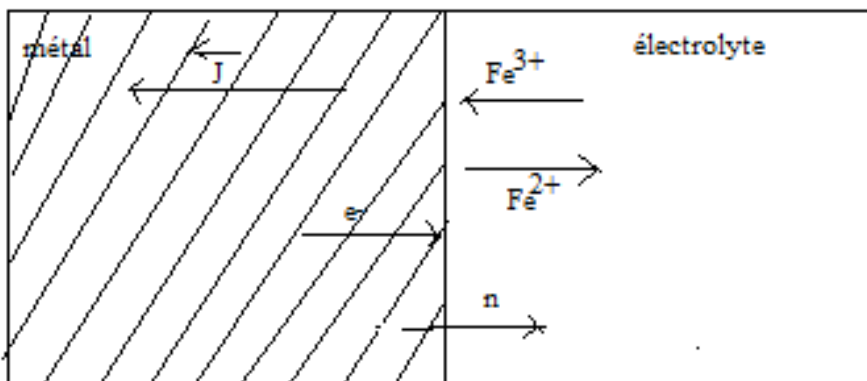
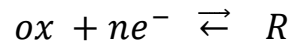


Figure 2.16 : Interface métal/solution

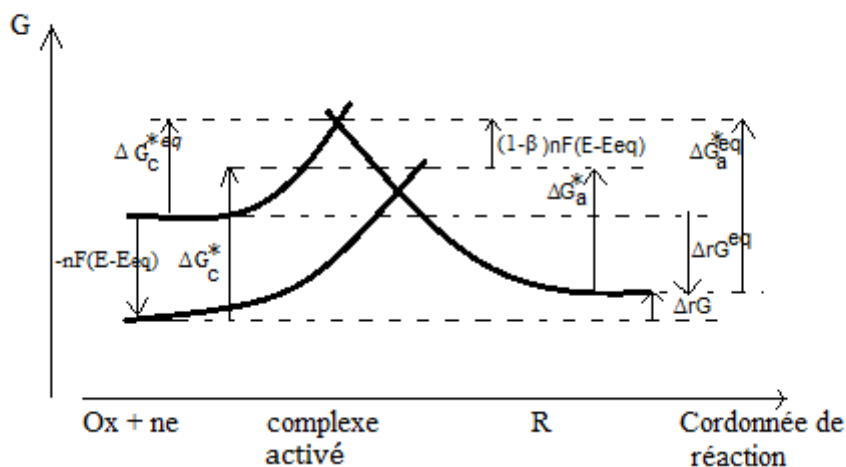
Electrochimie

1.5 EQUATION DE BUTLER-VOLMER

On peut établir l'équation de la courbe intensité-potentiel (ou courbe de polarisation), appelée équation de butler-Volmer, lorsqu'aucun processus autre que le transfert d'électron ne vient limiter la vitesse de la réaction. La surtension est uniquement due au transfert de charge :



En considérant que la réaction électrochimique est un acte élémentaire, au sens cinétique du terme, on peut établir l'équation à l'aide de la théorie du complexe activé. On s'appuie pour cela sur un diagramme présentant l'évolution de l'enthalpie libre des réactifs ($Ox + ne^{-}$) et celle du produit (R) en fonction de la coordonnée de réaction figure 1.6. Ox et R sont en solution tandis que les ne^{-} sont sur l'électrode ou leur énergie est égale à $-nFE$. Il ne faut pas confondre coordonnée et avancement de la réaction, ni énergie potentielle et enthalpie libre. Dans le cadre d'un modèle très simplifié du transfert d'électrons, avec franchissement d'une barrière d'énergie dépendant linéairement du potentiel d'électrode, plutôt qu'une démonstration thermodynamique et cinétique rigoureuse.



Dans un acte élémentaire, les réactions de transfert d'électron sont du premier ordre par rapport aux concentrations aux électrodes, $[R]_e$ et $[Ox]_e$:

$$V_{Ox} = k_a [R]_e \quad V_{red} = k_c [Ox]_e$$

Les intensités correspondant aux deux réactions, sur une surface d'électrode S identique pour la réaction d'oxydation et la réaction de réduction, sont :

$$i_a = nFSk_a [R]_e \quad i_c = nFSk_c [Ox]_e$$

k_a et k_c sont les constantes de vitesse des réactions hétérogènes, qui sont fonction du potentiel E appliqué à l'électrode. Elles peuvent s'exprimer en fonction des enthalpies libre d'activation ΔG_a^* et ΔG_c^* au potentiel E, comme ci-dessus :

$$k_a = A_a \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad k_c = A_c \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

Les enthalpies libres d'activation sont liées aux enthalpie libres de réaction $\Delta_r G^{éq}$ et $\Delta_r G$, pour la réaction $Ox + ne^- \rightleftharpoons R$ par :

$$\Delta_r G = \Delta G_c^* - \Delta G_a^* \text{ au potentiel E}$$

$$\Delta_r G^{éq} = \Delta G_c^{*éq} - \Delta G_a^{*éq} \text{ au potentiel } E_{eq}$$

Le passage de E_{eq} à E provoque une variation de l'enthalpie libre de réaction égale au travail électrique :

$$\Delta_r G - \Delta_r G^{éq} = nF(E - E_{eq})$$

On admet que la courbe représentative de $(Ox + ne^-)$ est translatée le long de l'axe vertical de la quantité $-nF(E - E_{eq})$, tandis que la courbe relative à R est inchangée. Le point d'intersection des deux courbes se déplace le long de la coordonnée de réaction ; les énergies d'activation ΔG^* au potentiel E sont donc différentes des énergies d'activation $\Delta G^{*éq}$ au potentiel d'équilibre figure 1.6 :

Electrochimie

$$\Delta G_c^* = \Delta G_c^{*eq} + \beta nF(E - E_{eq})$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G_a^{*eq} - (1 - \beta)nF(E - E_{eq})$$

β est appelé facteur de symétrie. Compris entre 0 et 1, il reflète la symétrie de la barrière d'activation vis-à-vis de l'oxydation ou de la réduction.

En introduisant ces expressions dans celles des constantes de vitesses :

$$i_a = nFSk_a^\circ [R]_e \exp\left\{\frac{(1 - \beta)nF(E - E_{eq})}{RT}\right\}$$

$$i_c = nFSk_c^\circ [R]_e \exp\left\{\frac{(-\beta)nF(E - E_{eq})}{RT}\right\}$$

Avec
$$k_a^\circ = A_a \exp\left[\frac{-\Delta G_a^{*eq}}{RT}\right]; \quad k_c^\circ = A_c \exp\left[\frac{-\Delta G_c^{*eq}}{RT}\right]$$

Au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant globale est nul :

$$i_a = -i_c = i^\circ$$

Et les constantes de vitesse k_a° et k_c° sont liées à l'intensité du courant d'échange par :

$$i^\circ = nFSk_a^\circ [R]_e = nFSk_c^\circ [Ox]_e$$

En outre, dans les conditions où les réactifs à l'électrode sont en équilibre avec les réactifs au sein de la solution de concentration c_{Ox} et c_R :

$$i^\circ = nFSk_a^\circ c_R = nFSk_c^\circ c_{Ox}$$

L'intensité totale $i = i_a + i_c$ est alors donnée par l'équation de Butler-Volmer, en fonction de l'intensité i° du courant d'échange et de la surtension $\eta = E - E_{eq}$:

$$i = i^\circ \left(\exp\left\{\frac{(1 - \beta)nF(E - E_{eq})}{RT}\right\} - \exp\left\{\frac{(-\beta)nF(E - E_{eq})}{RT}\right\} \right)$$

$$i = i = i^\circ \left(\exp \left\{ \frac{(1 - \beta)\eta}{RT} \right\} - \exp \{ (-\beta)nF\eta/RT \} \right)$$

L'intensité du courant peut également être exprimé en fonction du potentiel normal E° du couple et de l'intensité i° du courant d'échange normal (correspondant aux conditions standard pour Ox et R à l'électrode) :

$$i = i^\circ \{ [R]_e \exp[(1 - \beta)nF(E - E^\circ)/RT] - [Ox]_e \exp[-\beta nF(E - E^\circ)/RT] \}$$

Ou $i = nFSk^\circ \{ [R]_e \exp[(1 - \beta)nF(E - E^\circ)/RT] - [Ox]_e \exp[-\beta nF(E - E^\circ)/RT] \}$

Expression dans laquelle k° est appelée « constante de vitesse de transfert de charge ».

CONSEQUENCES

Apartir des considérations cinétiques précédentes, il est possible de retrouver la loi de Nernst. Lorsque le courant est nul, le terme entre accolades dans la dernière relation ci-dessus est nul et :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_e}{[R]_e} \right)$$

On peut tracer l'allure des courbes de polarisation déduites de la loi de Butler-Volmer pour différentes valeurs du courant d'échange. On retrouve, exprimées de façon quantitative, les notions développées qualitativement au cours de la description phénoménologique du paragraphe 2.1. la densité j° du courant d'échange ($j^\circ = i^\circ/S$) est la grandeur qui mesure la rapidité du transfert d'électrons dans un système.

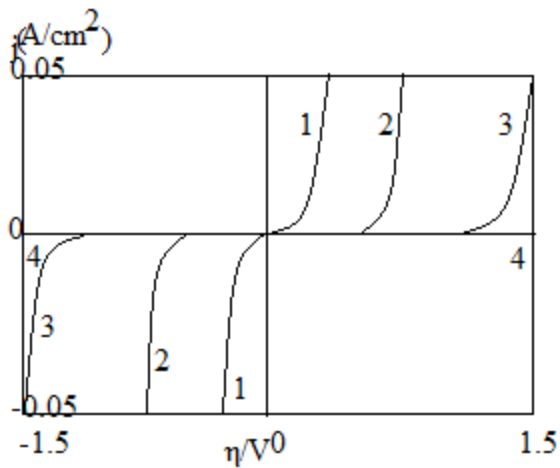
La figure 2.18 montre le tracé des courbes intensité-potentiel d'un couple Ox/R , d'après l'équation de Butler-Volmer, pour $n=1$; $\beta = 0.5$; $T= 298K$ et des

Electrochimie

valeurs de j° (en Acm^{-2}) telles que : 1) $j^\circ = 10^{-3}$; 2) $j^\circ = 10^{-5}$; 3) $j^\circ = 10^{-7}$; $j^\circ = 10^{-9}$. Si j° est très grand, la surtension η est particulièrement nulle quelle que soit l'intensité qui traverse l'électrode : l'électrode est dite impolarisable : inversement, si j° est faible, l'électrode est polarisable : il faut appliquer une grande surtension η pour que l'électrode soit parcourue par un courant même d'intensité faible. Le tableau 1.1 donne les valeurs de la densité du courant d'échange pour le couple H^+/H_2 et quelques couples importants, par ordre décroissant.

Tableau 2.1 : densité du courant d'échange j_0 (en Acm^{-2})

Couple H^+/H_2		Autre couples				
Métal	$-\log j_0$	Métal	$-\log j_0$	Métal	couple	$-\log j_0$
Palladium	3.0	Fer	7	Palladium	Fe^{3+}/Fe^{2+}	2.2
Platine	3.1	Etain	9	Platine	Fe^{3+}/Fe^{2+}	2.6
Rhodium	3.6	Cadmium	10.8	Platine	Ce^{4+}/Ce^{3+}	4.4
Nickel	5.2	Manganèse	10.9	Cuivre	Cu^{2+}/Cu	4.7
Or	5.4	Plomb	12	Zinc	Zn^{2+}/Zn	4.7
Cuivre	6	Mercure	12.3	Fer	Fe^{2+}/Fe	8
				Platine	O_2/H_2O	11



Approximations

- Pour de faibles valeurs de la surtension η , un développement limité au premier ordre des exponentielles dans l'équation de Butler-Volmer montre que la variation de i en fonction de la surtension est linéaire : lorsque x est petit, $e^x \approx (1 + x)$ et :

$$i = i^\circ \frac{nF\eta}{RT} = \sigma_{M/S} \eta \quad \text{où} \quad \sigma_{M/S} = i^\circ \frac{nF}{RT}$$

Cela met en évidence la grandeur $\sigma_{M/S}$ qui a la dimension d'une conductivité : elle représente la conductivité de l'interface métal-solution. Son inverse, $\frac{RT}{nFi^\circ}$

Est parfois appelée « résistance de transfert de charge ».

- Pour des valeurs suffisamment grandes de la surtension η (positive ou négative), l'une des deux exponentielles peut être négligée :

$$\text{- Si } \eta = \eta_a > 0 : i = i_a = i^\circ \exp\left\{\frac{(1 - \beta)nF\eta_a}{RT}\right\}$$

$$\text{Ou : } \eta_a = \left\{\frac{RT}{(1 - \beta)nF}\right\} \ln i - \left\{\frac{RT}{(1 - \beta)nF}\right\} \ln i^\circ$$

Electrochimie

$$- \quad \text{Si } \eta = \eta_c < 0 : \quad i = i_c = i^\circ \exp \left\{ \frac{(-\beta)nF\eta_c}{RT} \right\}$$

$$\text{Ou : } \eta_c = \left\{ \frac{RT}{(-\beta)nF} \right\} \ln i^\circ - \left\{ \frac{RT}{(-\beta)nF} \right\} \ln |i|$$

On obtient les relations linéaires de tafel

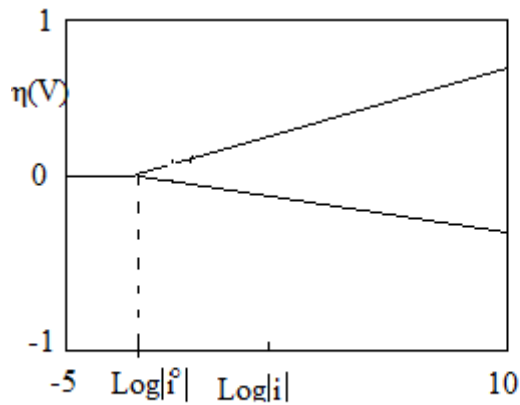
$$\eta_a = a + b \log i \quad \text{ou} \quad \log i = \frac{(\eta_a - a)}{b}$$

$$\text{Avec : } b = \frac{2.3RT}{nF(1 - \beta)} = \frac{0.06}{n(1 - \beta)} \quad \text{et} \quad a = -b \log i^\circ$$

$$\eta_c = a' + b' \log i \quad \text{ou} \quad \log i = \frac{(\eta_c - a')}{b'}$$

$$\text{Avec : } b' = \frac{-2.3RT}{\beta nF} = \frac{-0.06}{\beta n} \quad \text{et} \quad a' = -b' \log i^\circ$$

La représentation de η en fonction de $\log|i|$ fait apparaître les deux branches, cathodique et anodique, qui deviennent linéaires lorsque les surtension sont suffisamment grandes fig 2.19. L'extrapolation des parties linéaires des branches anodique et cathodique permet la détermination de l'intensité du courant d'échange : les deux droites se coupent sur l'axe horizontal au point d'abscisse $\log i^\circ$. La comparaison des pentes des deux branches permet, dans le cas de transfert mono-électroniques correspondant à des actes élémentaires, la détermination du facteur de symétrie β .



REACTIONS COMPLEXES

Dans le cas de réactions complexes, qui comportent plusieurs réactions successives de transfert d'électrons, lorsque l'une de ces étapes est cinétiquement déterminante, l'équation de la courbe intensité-potentiel se présente sous la forme très générale suivante, très semblable à l'équation de Butler-Volmer établie ci-dessus :

$$i = i^\circ \left(\exp \left\{ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right\} - \exp \left\{ \frac{-\alpha' n F \eta}{RT} \right\} \right)$$

α et α' sont les coefficients de transfert anodique et cathodique de la réaction électrochimique. Les pentes des droites de Tafel peuvent permettre de remonter à β , le facteur

De symétrie de l'étape limitante, lorsque toutes les étapes élémentaires sont connues.

COURANT DE DIFFUSION

OBTE NTION D'UN REGIME DE DIFFUSION PURE

Pour que le transfert de masse soit l'étape limitante de la réaction électrochimique, il est nécessaire que l'étape de transfert électronique soit plus rapide. Etant donnée que la vitesse du transfert de charge augmente avec la

Electrochimie

surtension, on peut s'attendre à observer une limitation par le transfert de masse peut être assuré par diffusion, par migration et par convection. Le flux j_i de l'espèce i peut alors s'exprimer en fonction de gradient du potentiel électrochimique $\bar{\mu}_i$ et de la vitesse v de déplacement de la solution (équation de Nernst-Planck) :

$$j_i = -\left(D_i c_i / RT\right) \text{grad} \bar{\mu}_i + c_i v$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , c_i sa concentration au point considéré. La convection n'intervient pas dans les systèmes ne présentant pas de gradient de densité et en l'absence d'agitation de la solution ($v = 0$). Dans ces conditions, le transfert de masse est uniquement dû à l'existence d'un gradient de potentiel électrochimique :

$$j_i = -\left(D_i c_i / RT\right) \text{grad} \bar{\mu}_i$$

Dans le cas de transfert de masse linéaire, par migration et par diffusion, on a donc :

$$j_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \left(\frac{z_i F}{RT}\right) D_i c_i \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

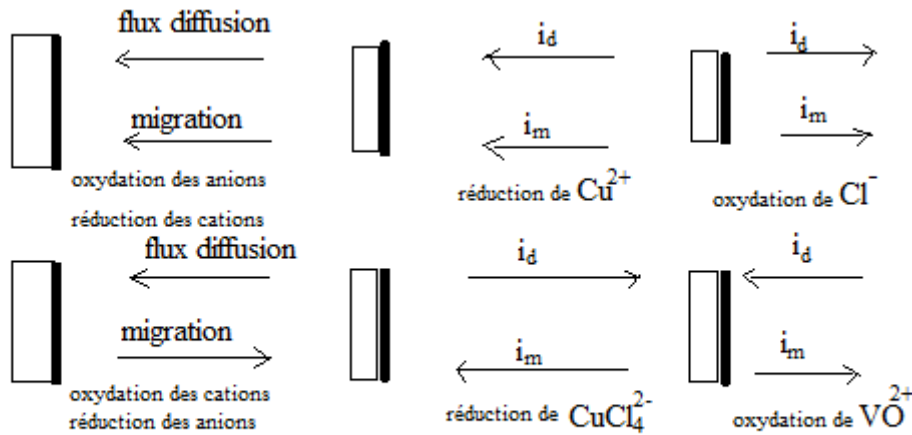
L'intensité correspondant à l'oxydation ou à la réduction de l'espèce i à l'électrode peut être décomposée en un terme i_d dû à la diffusion et un terme i_m dû à la migration : $i_i = i_d + i_m$

La contribution relative de la diffusion et de la migration au flux de l'espèce (i) dépend de la charge z_i et du sens du champ électrique (signe de $\partial \Phi / \partial x$).

Ainsi, pour la réduction cathodique d'une espèce cationique ($Ag^+, Cu^{2+} \dots$) i_d et i_m sont de même signe ; en revanche, dans le cas d'un anion tel que $Ag(CN)_2$ ou $CuCl_4^{2-}$, i_d et i_m sont de signe contraire. De façon

Electrochimie

symétrique, i_d et i_m sont de même signe pour l'oxydation anodique des espèces anioniques et de signe contraire pour l'oxydation des espèces cationiques. Enfin, les espèces neutres ne se déplacent pas par migration.



Pour obtenir un régime de diffusion pure, on ajoute à la solution un électrolyte indifférent, ou électrolyte-support, choisi de telle sorte qu'il ne réagisse pas à l'électrode (non électroactif) et en concentration très supérieure à celle de l'espèce électroactive. Dans ces conditions, le courant de migration (et donc la conductivité de la solution) est assuré par l'électrolyte support, en totalité si la substance électroactive est ionique : i_m est alors proportionnel au nombre de transport, dans la solution, de l'espèce électroactive i , c'est-à-dire à la fraction du total transportée par cette espèce.

INTENSITE DU COURANT DE DIFFUSION

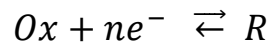
GENERALITES

L'intensité du courant de diffusion en régime stationnaire peut être obtenue à partir de la première loi de Fick (qui correspond alors à l'équation de Nernst-Planck en l'absence des termes de migration et de convection) ; dans le cas d'une électrode plane, l'expression de J est :

Electrochimie

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ; il est de l'ordre de $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ pour les espèces en solution et de $10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ pour les espèces en phase solide ; x est la distance à l'électrode. Pour le transfert de $n e^-$ lors de la réaction :

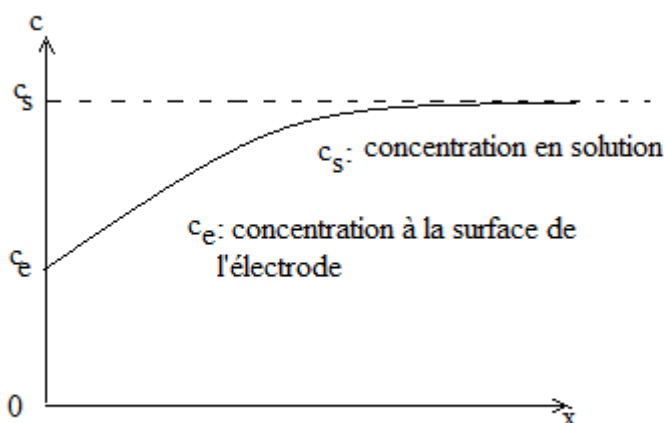


L'intensité du courant de diffusion est donc :

$$|i_d| = nFSD \left| \frac{\partial c}{\partial x} \right|$$

La figure 2.21 représente la variation de la concentration c en espèce électroactive en fonction de la distance x à l'électrode, l'axe x étant orienté de l'électrode vers la solution. Compte tenu des convections adoptées pour le signe des intensités, si la réaction électrochimique est la réduction d'un oxydant Ox, l'intensité est négative :

$$i_d = -nFSD_{\text{Ox}} \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial x}$$

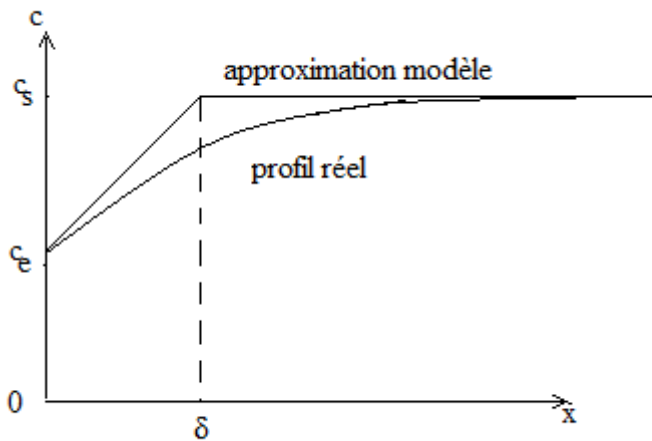


Inversement, pour l'oxydation d'un réducteur R, on a :

Electrochimie

$$i_d = nFSD_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$$

Pour calculer $\frac{\partial c}{\partial x}$, l'une des approximation couramment faites consiste à admettre qu'en régime stationnaire, la diffusion est limitée à une couche, dite couche de diffusion, d'épaisseur δ , dans laquelle $\frac{\partial c}{\partial x}$ est constant figure 2.22



L'intensité i_d du courant stationnaire lié à la diffusion de l'espèce électroactive est alors exprimée en fonction des concentration de cette espèce c_s et c_e respectivement au sein de la solution et à la surface de l'électrode :

$$|i_d| = nFSD(c_s - c_e)/\delta$$

Que l'on trouve souvent noté:

$$|i_d| = p(c_s - c_e) \text{ avec } p = nFSD/\delta$$

Electrochimie

D'autre part, D/δ est homogène à une vitesse ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ; on appelle cette grandeur la constante de vitesse de diffusion de l'espèce considérée ; on peut la noter k^d d'où :

$$|i_d| = nFSk^d(c_s - c_e)$$

COURANT DE DIFFUSION LIMITE

Lorsque l'arrivée à l'électrode de Ox ou de R n'est pas infiniment rapide i.e. lorsqu'elle est limitée par la diffusion de Ox ou de R, les intensités d'oxydation de R ou de réduction de Ox sont données respectivement par :

$$i_a = p_R([R]_s - [R]_e) = nFSk_R^d([R]_s - [R]_e)$$

$$i_c = -p_{Ox}([Ox]_s - [Ox]_e) = -nFSk_{Ox}^d([R]_s - [R]_e)$$

Les indices s et e désignent respectivement les grandeurs en solution et à la surface de l'électrode. $[R]$ et $[Ox]$ désignent les concentrations des espèces R et Ox .

Revenons à l'influence du potentiel. Dans le cas de l'oxydation de R , lorsqu'on augmente la surtension η (positive), l'oxydation devient de plus en plus rapide. A partir d'une certaine valeur de η , toutes les espèces R arrivant à l'électrode sont aussitôt oxydées et l'intensité devient contrôlée uniquement par la diffusion de R . une augmentation supplémentaire de η ne modifie pas l'intensité du courant. La concentration $[R]_e$ de R à l'électrode est alors nulle et l'intensité i_a atteint la valeur limite i_a^l :

$$i_a^l = p_R[R]_s = nFSk_R^d c_R$$

Où l'on note désormais $[R]_s = c_R$ pour simplifier la notation.

Electrochimie

Inversement, pour la réduction de Ox, avec une surtension suffisamment négative, l'intensité est limitée par la diffusion de Ox, et l'on obtient :

$$i_c^l = -p_{Ox}[Ox]_s = -nFSk_{Ox}^d c_{Ox}$$

Où l'on note de même $[Ox]_s = c_{Ox}$ pour simplifier la notation.

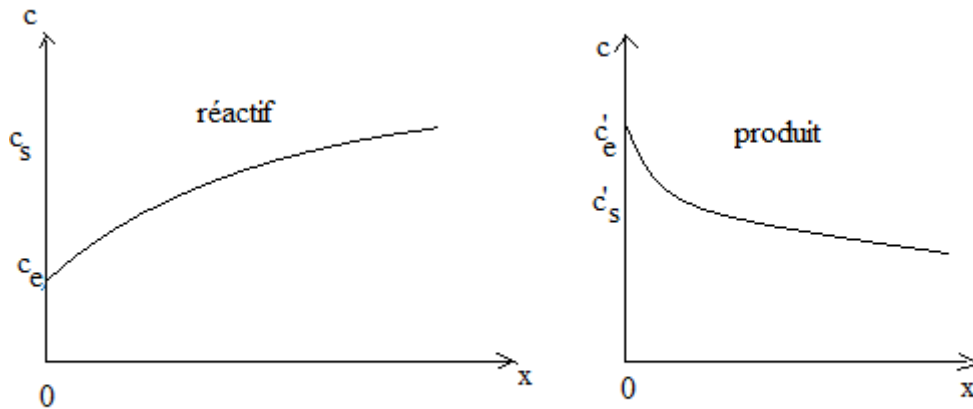
Les intensités limites de diffusion donc sont proportionnelles :

- Au nombre n d'électrons échangés.
- Au coefficient D de diffusion (et à la constante k^d) de l'espèce électroactive.
- A la concentration en solution de l'espèce électroactive.

Lorsque les deux premiers facteurs sont constants, cette dernière propriété peut être mise à profit pour l'analyse quantitative des espèces Ox et R en solution.

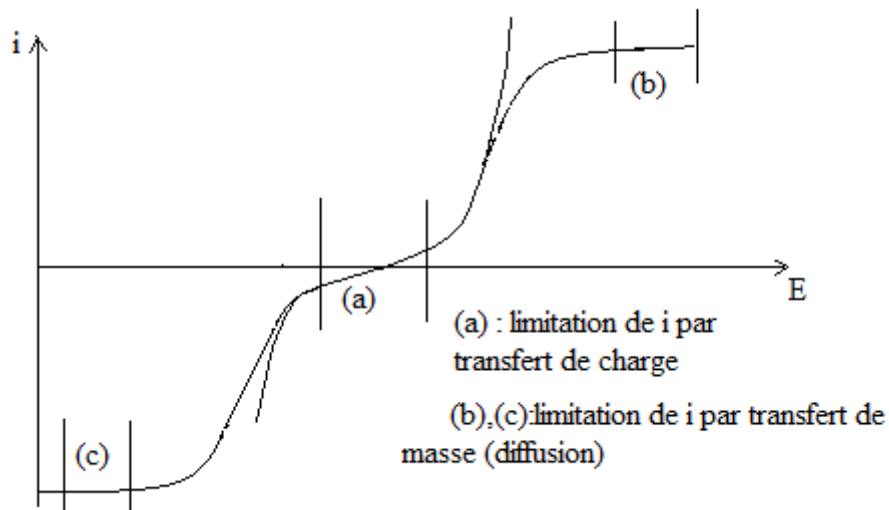
Les considérations précédentes sont relatives soit à l'oxydation d'un réducteur R, soit à la réduction d'un oxydant Ox, qui sont des espèces dissoutes. Les conclusions ne dépendent pas de la nature du produit de la réaction électrochimique. Lorsque ce dernier est une espèce soluble, sa concentration à l'électrode est plus élevée qu'en solution, et il diffuse donc de l'électrode vers la solution. La figure 2.23 représente les variations, en fonction de la distance x à l'électrode, des concentrations de l'espèces dissoutes. Lorsque le transfert de masse est régi par la diffusion, la loi de Fick s'applique tant au réactif qu'au produit et l'intensité qui traverse l'électrode est liée aux concentrations :

$$i = nFSk_R^d(c_R - [R]_c) = nFSk_{Ox}^d(c_{Ox} - [Ox]_e)$$



COURBES DE POLARISATION EN REGIME DE DIFFUSION POUR UN COUPLE OX/R EN SOLUTION

Il s'agit de poursuivre, pour des surtension plus importantes et dans le cas où le transfert de masse est assuré uniquement par la diffusion, la figure 2.24 montre la limitation de l'intensité par le transfert de masse pour les grandes surtensions.



Il a été établi que l'intensité du courant traversant l'électrode est liée aux concentrations de Ox et de R à la surface de l'électrode et au potentiel E de cette dernière par la relation :

Electrochimie

$$i = nFSk^{\circ} \{ [R]_e \exp[(1 - \beta)nF(E - E^{\circ})/RT] - [Ox]_e \exp[-\beta nF(E - E^{\circ})/RT] \}$$

D'autre part, cette intensité est reliée aux concentrations de OX et de R, en régime de diffusion, par les équations

$$[R]_e = c_R - i/nFSk_R^d$$

$$[R]_e = c_{Ox} - i/nFSk_{Ox}^d$$

En posant $\varepsilon = nF(E - E^{\circ})/RT$ et en éliminant les concentrations à la surface de l'électrode entre les trois équations, on obtient l'équation de la courbe intensité-potentiel suivante :

$$i = nFS \frac{c_R \exp\{(1 - \beta)\varepsilon\} - c_{Ox} \exp\{-\beta\varepsilon\}}{\frac{1}{k^{\circ}} + \frac{1}{k_R^d} \exp\left\{(1 - \beta)\varepsilon + \frac{1}{K_{Ox}^d} \exp\{-\beta\varepsilon\}\right\}}$$

Pour les surtension élevées, on retrouve les intensités limites attendues :

$$\varepsilon \rightarrow +\infty \quad : \quad i \rightarrow i_a^l \quad = nFSK_R^d c_R$$

$$\varepsilon \rightarrow -\infty \quad : \quad i \rightarrow i_c^l \quad = nFSK_{Ox}^d c_{Ox}$$

On peut également obtenir une équation réduite de la courbe intensité-potentiel en exprimant c_R en fonction de i_a^l et c_{Ox} en fonction de i_c^l :

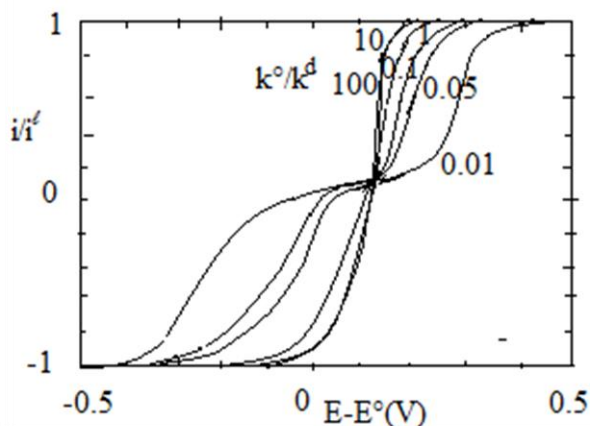
$$i = \frac{\frac{i_a^l}{k_R^d} \exp\{(1 - \beta)\varepsilon\} + \frac{i_c^l}{k_{Ox}^d} \exp\{(-\beta\varepsilon)\}}{\frac{1}{k^{\circ}} + \frac{1}{k_R^d} \exp\{(1 - \beta)\varepsilon\} + \frac{1}{k_{Ox}^d} \exp\{-\beta\varepsilon\}}$$

Les coefficients de diffusion de Ox et de R sont généralement assez proches: $k_R^d = k_{Ox}^d = k^d$.

Electrochimie

La figure 2.25 montre l'évolution de la morphologie de la courbe de polarisation en fonction des valeurs relatives de k° , représentative de la cinétique du transfert de charge, et de k^d , représentative de la cinétique de la diffusion. On constate que lorsque le rapport k°/k^d . Le système est dit rapide. Le terme $1/k^\circ$ peut être négligé dans l'équation de la courbe intensité-potentiel qui peut alors se mettre sous la forme :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_R^d}{k_{Ox}^d} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{(i - i_c^l)}{(i - i_a^l)} \right\}$$



Le point de la courbe pour lequel $i = \frac{1}{2}(i_a^l + i_c^l)$ correspond à un potentiel appelé potentiel de demi-vague. Il est noté $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_R^d}{k_{Ox}^d} \right)$$

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_{Ox}} \right)$$

Le potentiel de demi-vague est une grandeur caractéristique du couple Ox/R dans des conditions de diffusion données. La courbe présente un point d'inflexion pour cette valeur du potentiel. Le potentiel de demi-vague comporte un terme défini thermodynamiquement, E° , potentiel normal du couple oxydoréducteur, et un terme défini par le régime de diffusion des espèces, $\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{D_R}{D_{Ox}}\right)$. Il est d'autant plus proche du potentiel normal E° du couple que les coefficients de diffusion D_{Ox} et D_R sont plus voisins.

Lorsque le rapport k°/k^d est assez faible, le système est dit lent ; la courbe intensité potentiel présente alors deux vagues, une branche cathodique et une branche anodique, d'autant plus séparées que k°/k^d est plus petit. On définit alors un potentiel de demi-vague anodique $E_{1/2a}$ et un potentiel de demi-vague cathodique $E_{1/2c}$:

$$E_{1/2a} = E^\circ + \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \frac{k_R^d}{k^\circ}$$

$$E_{1/2c} = E^\circ - \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{k_{Ox}^d}{k^\circ}$$

Chacun de ces potentiels de demi-vague comporte un terme défini thermodynamiquement, E° , un terme défini par les conditions de diffusion, k^d , et deux termes qui dépendent de la cinétique du transfert d'électron (β et k°).

L'écart $\Delta E_{1/2}$ entre les deux potentiels de demi-vague peut s'exprimer par :

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2a} - E_{1/2c} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{1-\beta} \ln \frac{k_R^d}{k^\circ} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{k_{Ox}^d}{k^\circ} \right)$$

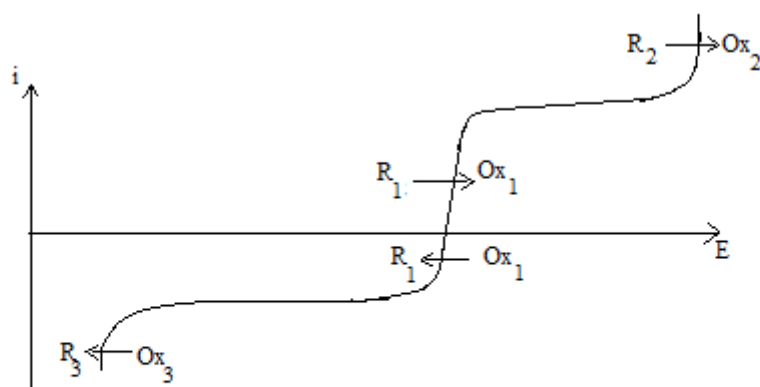
Electrochimie

Il est d'autant plus grand que, pour des valeurs données de k_R^d et k_{Ox}^d , k° est plus petit.

Remarque : l'équation de la vague donnée ci-dessus est également valable lorsque l'une des espèces Ox ou R est seule présente ; on a alors i_c^l ou $i_a^l = 0$

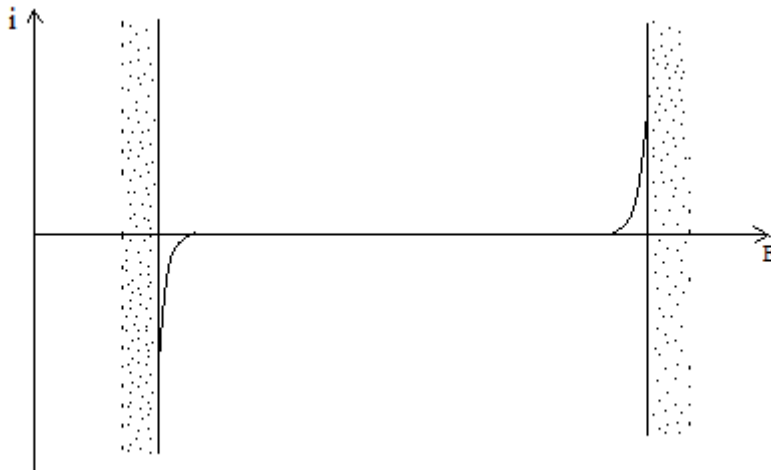
VAGUES SUCCESSIVES ET DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU MILIEU

Lorsque le potentiel atteint une valeur suffisante pour qu'une seconde espèce présente soit oxydée ou réduite, l'intensité croît à nouveau. Il y a en effet additivité des intensités lorsque deux réactions se déroulent simultanément. Les courbes de polarisation peuvent donc présenter plusieurs vagues successives, comme cela est illustré sur la figure 2.26 qui montre l'exemple d'une solution qui contiendrait les espèces Ox_3, R_1, Ox_1 et R_2 .



Le solvant et éventuellement l'électrolyte-support étant présents en grande quantité, leur oxydation et leur réduction ne peuvent être limitées par la diffusion : le domaine de potentiel dans lequel on peut travailler est limité par la

« décharge » du solvant ou celle de l'électrolyte support(figure 2.27). Ce domaine de potentiel est souvent appelé « domaine d'électroactivité » ou « domaine de potentiel utile ». il présente le domaine de potentiel accessible pour l'étude de réactions électrochimiques dans le milieu considéré. La limite en potentiel est parfois appelée de manière imagée « mur du solvant »



APPLICATION A L'ELECTROLYSE

Pour réaliser une électrolyse, il faut disposer d'un générateur de courant continu, de conducteurs métalliques et d'une cellule à électrolyse. Celle-ci est au minimum constituée d'un bac contenant un électrolyte dans lequel plongent deux électrodes. Si la différence de potentiel appliquée entre les électrodes est assez grande, un courant électrique circule dans le circuit.

GENERALITES

Un régime permanent de circulation des charges ne peut s'établir que s'il existe, à la surface des électrodes, une transition entre les deux modes de transport de charge, électronique dans les électrodes, ionique en solution. L'une des électrodes est le siège d'une oxydation, c'est l'anode, l'autre est le siège d'une réduction, c'est la cathode.

Electrochimie

L'électrolyse permet d'effectuer des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamique favorable ($\Delta G > 0$) par apport d'énergie électrique. La quantité d'électrons captée à la cathode : le courant circulant dans les deux électrodes a la même intensité, au signe conventionnel près.

Les réactions aux électrodes obéissent aux lois fondamentales de l'électrolyse formulées par Faraday en 1833.

- La masse de substance formée à l'électrode par suite du passage du courant dans un électrolyte est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a circulé :

$$m = k \int_0^t i dt$$

- La quantité de matière formée à l'électrode est fonction du nombre d'électrons transféré pour chaque ion, atome ou molécule.

Ainsi, le dépôt d'une mole d'argent par réduction du cation Ag^+ nécessite une quantité d'électricité :

$$Q = N_A e^- \approx 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500C$$

Et l'obtention d'une mole de zinc à partir de Zn^{2+} nécessite la circulation de deux moles d'électrons, ce qui correspond à une charge de $2 \times 96500C$.

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la différence de potentiel appliquée entre les électrodes soit telle qu'une réaction électrochimique soit possible sur chaque électrode : l'anode doit être portée à un potentiel E_{ANODE} supérieur au potentiel d'équilibre $E_a^{éq}$ du système le plus facilement oxydable et la cathode doit être portée à un potentiel $E_{Cathode}$ inférieur au potentiel d'équilibre $E_c^{éq}$ du système le plus facilement réductible. Pour une tension appliquée U et une intensité i , les valeurs des surtensions anodique η_a et cathodique η_c sont telles que :

$$i = i_a = -i_c \text{ avec } \eta_a = E_{Anode} - E_a^{éq} \text{ et } \eta_c = E_{Cathode} - E_c^{éq}$$

Electrochimie

Ces conditions signifient qu'à la constante k près qui permet la définition des potentiels d'électrode relatifs, la différence de potentiel entre l'électrode et la solution à son voisinage vaut : à l'anode : $\Phi_A - \Phi_{A'} = E_a^{éq} + \eta_a + K$ ($\eta_a > 0$)

: à la cathode : $\Phi_B - \Phi_{B'} = E_c^{éq} + \eta_c + K$ ($\eta_c < 0$)

Comme par ailleurs, la solution présente une résistance électrique R , les points A' et B' de la solution ne sont pas équipotentiels lorsqu'un courant circule :

$$\Phi_{A'} - \Phi_{B'} = Ri$$

La différence de potentiel aux bornes de la cellule d'électrolyse vaut donc figure(1.17) :

$$U = \Phi_A - \Phi_B = E_a^{éq} - E_c^{éq} + \eta_a - \eta_c + Ri$$

Référence bibliographiques :

- Electrochimie des concepts aux applications F.Moindre ;S.sadki.....
- l'oxydoréduction concepts et expériences J.Sarrazin, M.Verdaguer.
- L'oxydoréduction à l'électrochimie Y.Verchier ; F. Lemaitre
- Electrochimie Principe et méthode d'applications ...