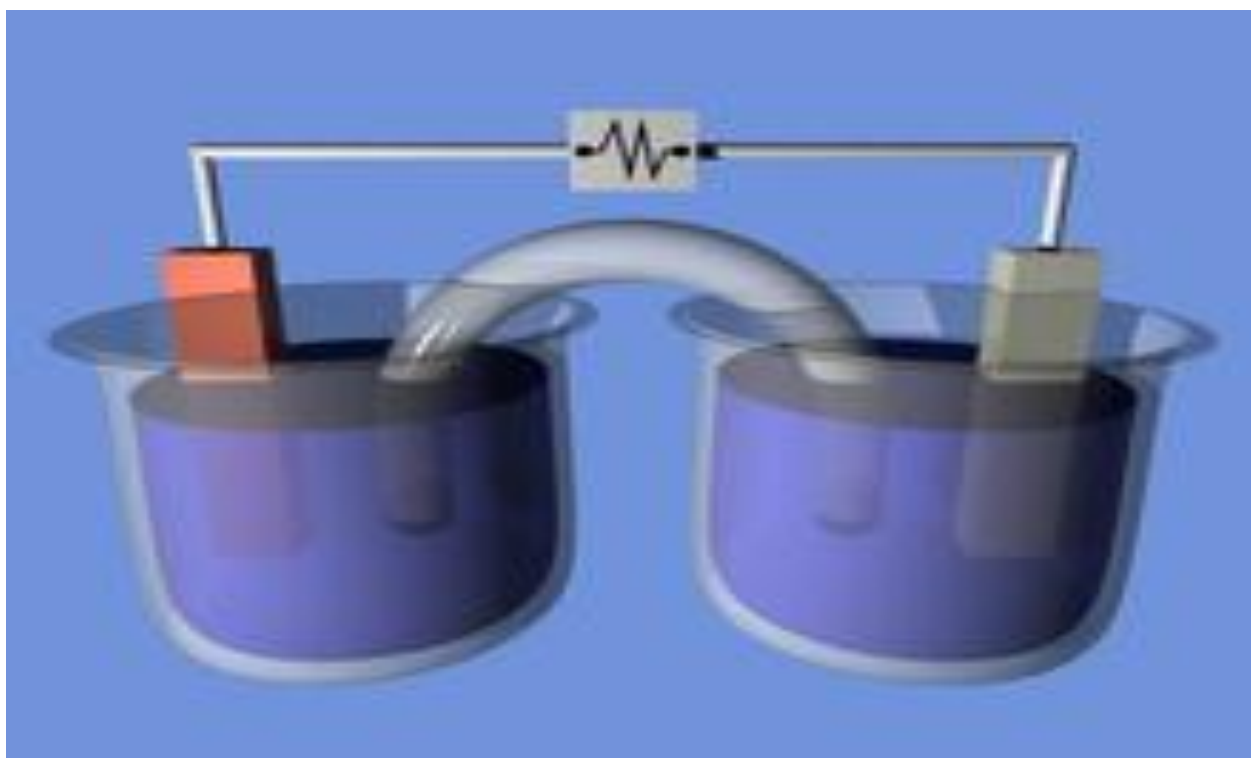


# **Polycopié de Cours**

## **Electrochimie**



**Mme KERMOUNE Hamida epse ISSAADI**

# Préface

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant un master en électrochimie, en chimie analytique, cinétique électrochimique, matériaux et chimie - physique.

Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement et plus généralement à tous les étudiants en sciences.

On va ici continuer le cours d'électrochimie et voir la cinétique de ces réactions. Ce n'est pas parce qu'une réaction est thermodynamiquement favorable qu'elle est effectivement réalisée.

Le but de ce cours est abordé les notions fondamentales des processus électrochimiques, incluant des aspects thermodynamiques, cinétiques, des phénomènes de transport.

Les approches pédagogiques développées dans ce document fourniront sans aucun doute à ses lecteurs une solide base de connaissances. Les étudiants initiés et formés grâce à l'utilisation de ce polycopié bénéficieront de bases sur lesquelles ils pourront accumuler les connaissances plus spécialisées qu'ils acquerront au cours de leurs études et leurs formations scientifique.

Le contenu de ce polycopié se subdivise en trois parties :

Première partie I : Introduction à l'électrochimie

Deuxième partie II : Thermodynamique électrochimique

Troisième III : Cinétique électrochimique

La première partie se concentre sur les notions de base qu'il faut maîtriser pour pouvoir aborder les chapitres suivants. Cette partie s'adresse donc plus ou moins aux débutants en électrochimie. Les systèmes électrochimiques usuels sont décrits dans la deuxième partie qui introduit les lois élémentaires afin qu'elles puissent être appliquées ainsi que les aspects liés à l'équilibre thermodynamique. Cependant, la dernière et troisième partie traite la cinétique électrochimique.

Ces parties, formées de chapitres sont présentés d'une manière simple et facile à concevoir et enrichis par des exercices d'applications pour faciliter la compréhension de ces notions.

## Sommaire

<b>I. Introduction à l'électrochimie</b> .....	1
<b>I.1 Rappel des notions de base</b> .....	1
<b>I.1. 1 Couple Ox/Red</b> .....	1
<b>I.1. 2. Degré d'oxydation</b> .....	1
<b>I.1. 3. Electrolyte</b> .....	1
<b>I.1. 4. Electrode</b> .....	2
<b>II.1. Interface Electrode-Solution</b> .....	2
<b>II.1.Processus Faradiques Processus non Faradiques</b> .....	2
<b>II.2.Double couche électrochimique aux électrodes</b> .....	3
<b>II.2.1 Définition</b> .....	3
<b>II.2.2 Modèles de la double couche</b> .....	3
<b>II.2.3 Tension d'électrode</b> .....	6
<b>II.2.4 Chaînes électrochimiques</b> .....	8
A .....	9
B.....	9
<b>Thermodynamique électrochimique</b> .....	10
<b>I. Thermodynamique de l'oxydoréduction</b> .....	10
<b>I.1. Avancement d'une réaction</b> .....	10
<b>I.2. Enthalpie libre d'une réaction</b> .....	10
<b>I.3. Lois de Nernst</b> .....	11
<b>I.4. Différents types d'électrodes</b> .....	13
<b>II. Piles</b> .....	16
<b>II.1.Définition</b> .....	16
<b>II.2. Différents types de piles</b> .....	16
<b>II. 2.1. Pile galvanique</b> .....	16
<b>II. 2.2. Pile de concentration</b> .....	17
<b>III. Cellules électrolytiques (électrolyseur):</b> .....	18
<b>III.1. Définition</b> .....	18
<b>III.2. Polarités</b> .....	18
<b>III. 3. Loi d'électrolyse (lois de Faraday)</b> .....	21
<b>III.4. Facteurs influant sur les potentiels d'oxydoréduction</b> .....	24
<b>III.4.1. Influence du pH sur les potentiels redox</b> .....	24
<b>III.4. 2. Influence de la précipitation</b> .....	25
<b>III.4.3. Influence de la complexation</b> .....	25
<b>V. Diagramme tension-pH</b> .....	29
<b>V.1.Définition</b> .....	29
<b>V.1. 1.Règles de construction d'un diagramme E-pH</b> .....	29

V.1.2. Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH.....	30
V. 2 Diagramme de l'eau .....	30
V. 3 Diagramme potentiel-pH du fer .....	31
V. 3 .1 Principe du diagramme .....	32
V. 3 .2 Recherche des prédominances acido-basiques.....	32
V. 3. 3 Interprétation du diagramme.....	34
I. Cinétique électrochimique .....	38
I.1 Réactions électrochimiques .....	38
I.1.1 Polarisation d'électrode .....	38
I.1.2 Surtension d'électrode .....	38
I. 2 Vitesse d'une réaction électrochimique Cinétique et mesure de courant.....	39
I.3 Mécanisme des réactions électrochimiques .....	40
I.3.1 Etape déterminante.....	40
I.3.2 Transport de matière .....	41
I.3.3 Electrolyte indifférent.....	43
II. Allure de la courbe de polarisation $i=f(E)$ .....	43
II. 1 Généralités .....	43
II. 2 Tracé d'une courbe intensité - potentiel.....	44
II.3 Allure des courbes de polarisation .....	45
II.3 .1 Cas où seule la vitesse de la réaction intervient .....	45
• Système rapide.....	45
• Système lent .....	47
II.3 .3 Intervention du solvant .....	50
II.3 .4 Réducteur métallique .....	51
II.4. Théorie de la cinétique électrochimique.....	51
II.4. 1. Cinétique d'activation pur .....	51
II.4.2. Cinétique de diffusion pur.....	56
II.4. 3. Régime mixte de diffusion- transfert de charge.....	59

## I. Introduction à l'électrochimie

L'électrochimie est l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface électrode électrolyte. C'est le domaine limite entre l'électricité et la chimie. Ses applications sont d'importances cruciales: piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi électrolyse (métallurgie) et corrosion (rouille).

### I.1 Rappel des notions de base

Les réactions d'oxydoréductions sont des processus au cours desquels un transfert d'électrons se produit entre les espèces réagissantes.

#### I.1.1 Couple Ox/Red



- La forme susceptible de fixer des électrons est appelée oxydant (notée Ox).
- La forme susceptible de céder des électrons est appelée réducteur (notée Red).

#### I.1.2. Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation vise à attribuer un nombre d'électron  $n$  à chaque atome.

Quelques règles sont tout de même généralement admises (IUPAC) [1] :

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

De la définition résulte la propriété suivante :

$$\sum_i D.O(i) = z$$

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

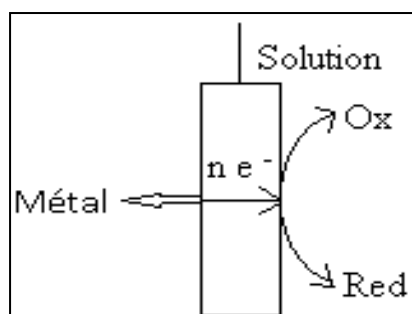
#### I.1.3. Electrolyte

L'électrolyte est un système renfermant des particules de charge positives ou négatives qui se déplacent dans un champ électrique.

## I.1. 4. Electrode

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique (métal, semi-conducteur) en contact avec un conducteur ionique (solution ou électrolyte).

On peut schématiser ainsi l'électrode, lieu d'une réaction électrochimique par la figure (1) :



**Figure1:** Electrode

La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble.

## II.1. Interface Electrode-Solution

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de  $Mn^{n+}$  et les  $e^-$  restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface M/S est polarisée. C'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

### II.1.Processus Faradiques Processus non Faradiques

#### 1- Processus Faradiques

Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert l'électron entre l'électrode et l'espèce réactive ; il y a réaction redox.

#### 2- Processus non Faradiques

Les processus faradiques sont toujours associés à des processus non faradiques : soit parce que le système est dans des conditions de potentiel qui ne permettent pas le transfert (instantané) d'électron entraînent une réorganisation de la charge à l'interface soit parce que la

cinétique de la réaction est très lente. Ces derniers peuvent constituer une grande partie de l'irréversibilité, c'est à dire qu'ils sont responsables de la surtension. En absence de processus Faradique, on dira que l'électrode est idéalement polarisée. Le système se comporte alors comme un circuit qui associe un condensateur et une résistance.

## II.2. Double couche électrochimique aux électrodes

### II.2.1 Définition

Pour une électrode métallique plongeant dans un électrolyte, les atomes du métal auront tendance à passer dans le solvant à l'état d'ions.

Le métal au départ est électriquement neutre. L'arrivée d'ion du métal dans la solution fait que le métal prend une charge négative par excès d'électrons. Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron dans le métal, il existe des forces d'attraction électrique.

A l'équilibre on a un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté de la solution.

Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur.

On appelle cette structure d'interface la double couche électrochimique. L'interface peut être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de charge.

$$E = - \partial V / \partial r \quad (2)$$

Avec  $\partial r$  : distance entre deux points entre lesquels existe une différence de potentiel  $\partial V$ .

Plusieurs modèles cherchent à expliquer les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de cette fine couche de liquide entourant le conducteur métallique et qui est la double couche.

### II.2.2 Modèles de la double couche

#### a - Modèle de Helmholtz

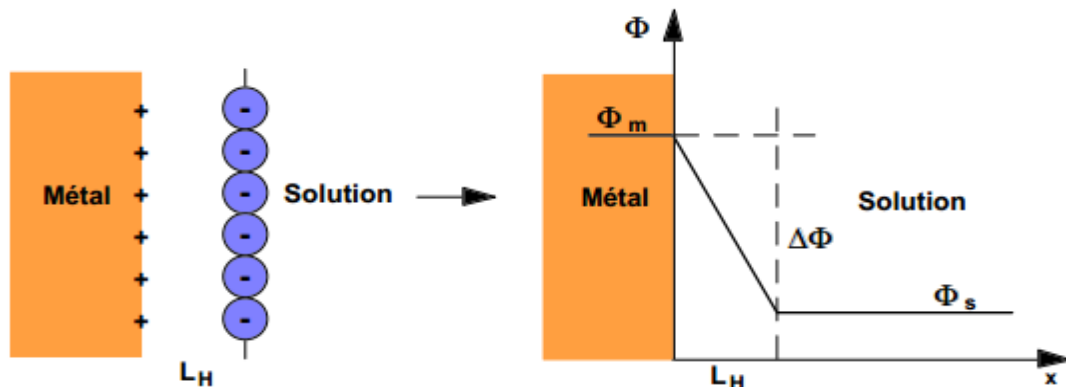
Helmholtz propose un modèle où une couche d'ions de la solution compense l'excès de charges à la surface du métal.

L'interface est constituée de deux plans charges à une distance  $x$ , elle peut être représentée schématiquement comme un condensateur plan parallèle de capacité  $C$ .

$$C_H = \frac{\epsilon}{xH} \quad (3)$$

$\epsilon$  : Constante diélectrique de la solution

La chute de potentiel entre le métal et la solution est linéaire et la capacité est constante quel que soit la tension.

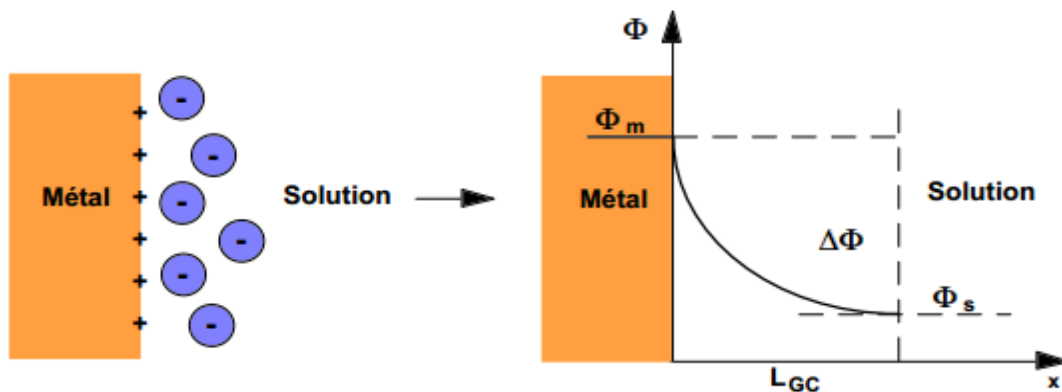


**Figure 2 :** Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Helmholtz.

### b- Modèle de Gouy – Chapman : couche diffuse

Gouy – Chapman ont proposé un modèle par lequel les ions qui forment la charge électrique de l'interface du côté solution, ne sont plus localisés en totalité dans le plan de Helmholtz mais ont une distribution décroissant avec la distance de l'électrode.

La double couche devient couche diffuse. La chute de potentiel va avoir une décroissance avec la distance de l'électrode non linéaire. La capacité varie avec le potentiel de l'électrode.



**Figure 3 :** Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Gouy – Chapman

### c-Modèle de Stern

Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et Gouy- Chapman. Selon Stern, les porteurs de charge en solution ont la même distribution comme dans de couche



diffuse avec la différence que cette distribution ne commence pas à la surface de l'électrode ( $x=0$ ) mais à partir de plan de Helmholtz.

Ce qui implique deux chutes de potentiel :

$$V_M - V_S = (V_M - V_H) + (V_H - V_S) \quad (4)$$

$V_M$  : potentiel de l'électrode,

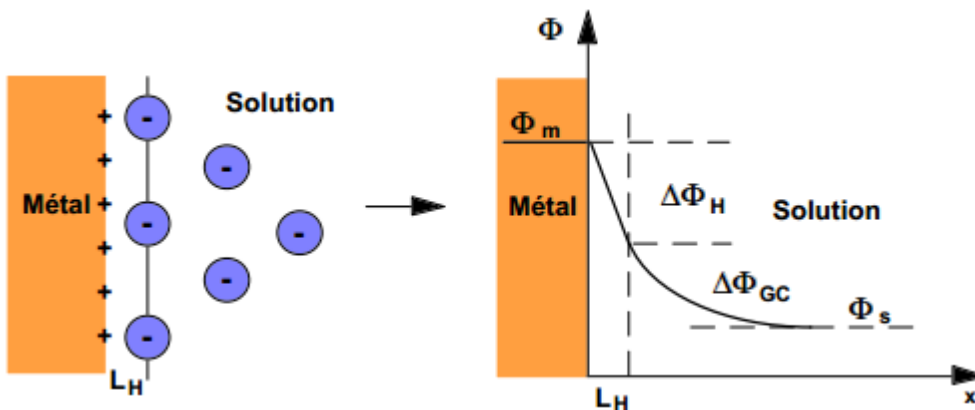
$V_S$  : potentiel dans le sein de la solution,

$V_H$  : potentiel en solution au plan externe de Helmholtz.

Le circuit équivalent à la double couche électrochimique est constitué donc de deux condensateurs en série dont la capacité dépend de la capacité de la couche de Helmholtz ( $C_H$ ) et la capacité de la couche de diffuse ( $C_D$ ).

$$D'où : \frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (5)$$

Pour des valeurs très grande de concentration  $C_D$  est très grande donc  $C = C_H$ .



**Figure 4** : Représentation de la répartition des charges et du profil du potentiel à l'interface dans le modèle de Stern.

Dans le modèle de Stern une partie des ions est liée à l'électrode et une autre partie est diffuse au sein de la solution.

La distribution de potentiel est linéaire jusqu'à PHE, puis au-delà décroît approximativement de façon exponentielle vers zéro.

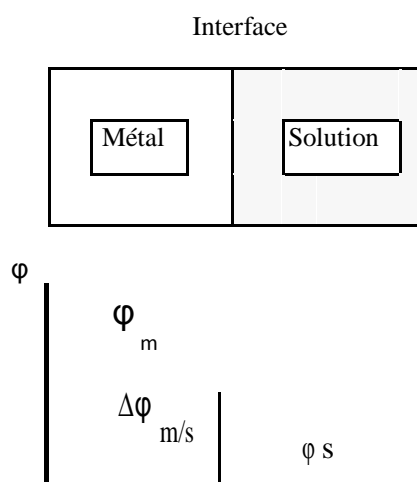
## II.2.3 Tension d'électrode

### II.2.2.3.1 Tension absolue (ddp interfaciale)

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale  $\Delta\phi$  égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Figure 7), appelée tension absolue de l'électrode:

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s \quad (6)$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode / solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence: quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

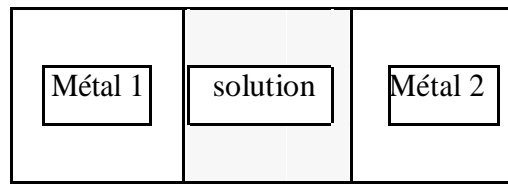


**Figure 7:** DDP interracciale.

### II.2.3.2 Tension relative (tension d'électrode)

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques (Figure 8). Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle:

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \phi_{m1} - \phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s} \quad (7)$$



**Figure 8:** DDP entre deux électrodes

On appelle tension relative ou plus simplement tension (ou potentiel) d'électrode  $E$  la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence.

$$E = \Delta\varphi_{m/ref} = \varphi_m - \varphi_{ref} \quad (8)$$

### II.2.2.3 Électrodes de référence

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

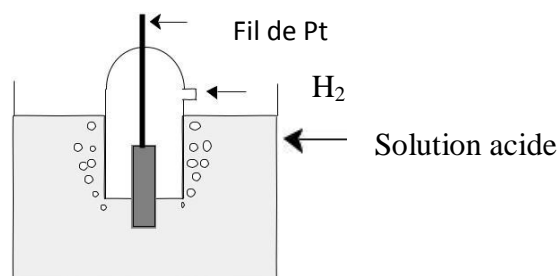
- La mesure d'une différence de potentiel entre deux électrodes de potentiel arbitraire, c'est alors une tension  $U$  qui est mesurée;
- la mesure d'une différence de potentiel par rapport à une électrode de potentiel fixé, il est alors possible de placer les différents potentiels par rapport au potentiel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

- **Électrode normale à dihydrogène**

En pratique, la référence est l'électrode normale à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion  $H^+$ , au contact d'une lame de platine (Figure 9). L'équilibre électrochimique :



est réalisé à l'interface Pt / solution. Son potentiel est égal à 0 V.



**Figure 9:** Electrode à dihydrogène.

L'électrode à dihydrogène est dite normale (ENH) dans des conditions idéales telles que l'activité du proton dans la solution acide et la fugacité du dihydrogène dans la phase gazeuse au contact de cette solution soient égales à un, ainsi que leurs coefficients d'activité et de fugacité respectifs [2].

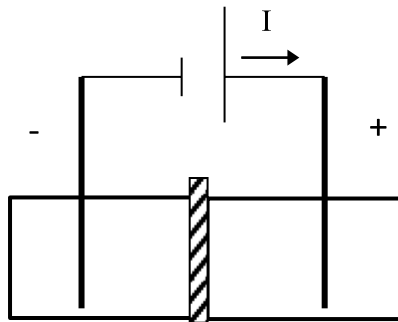
Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine de potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V / ENH.

## II.2.4 Chaînes électrochimiques

### II.2.4.1. Définition

La mesure du potentiel se fait généralement avec un système impliquant une mesure de différence de potentiel entre deux conducteurs métalliques séparés par un nombre quelconques d'électrolytes (Figure 10).

L'ensemble du montage est appelé chaîne électrochimique.



**Figure 10** : Cellule d'électrolyse.

La chaîne électrochimique est représentée par une écriture de la forme suivante :

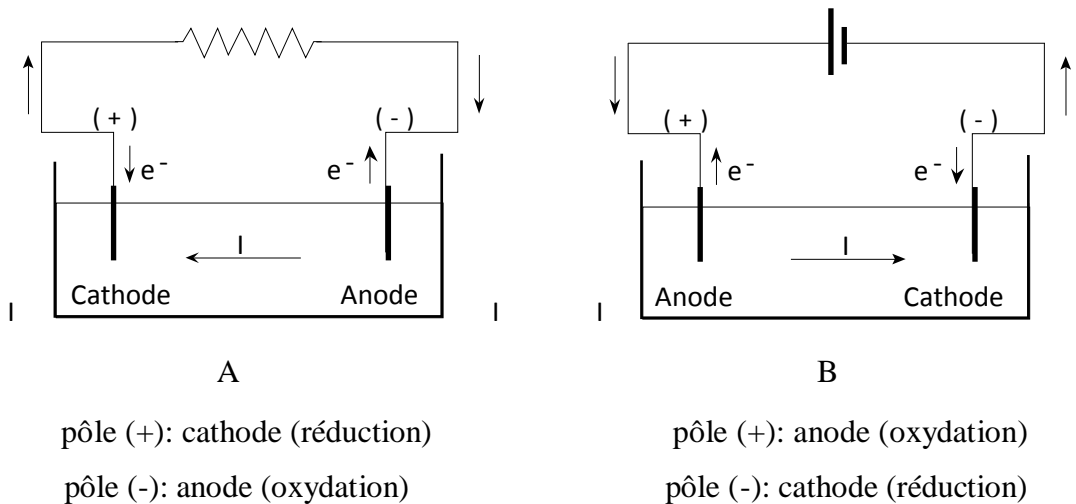
électrode (1) / solution (1) || solution (2) | électrode (2)

- Un trait oblique indique une interface entre un conducteur électronique et un électrolyte.
- Un double trait oblique indique une jonction liquide (pont salin).
- Si cette chaîne n'est parcourue par aucun courant, la différence de potentiel (d.d.p) aux bornes en circuit ouvert est égale à la force électromotrice  $U_i = 0 = E_{i(+)} - E_{i(-)} = 0$ .
- Si la chaîne est parcourue par un courant I, l'électrode où se produit une oxydation est dite anode, l'autre cathode. La différence de potentiel aux bornes de la chaîne (cellule d'électrolyse):

$$E = e_a - e_c + RI \quad (10)$$

### II.2.4 2. Types de fonctionnement d'une chaîne

Une chaîne peut fonctionner en pile lorsqu'elle débite un courant dans un circuit en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique (Fig. 4A) ou en électrolyseur lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanées d'espèces chimiques aux interfaces électrode / solution électrolytique (Fig. 4B).



**Figure 11** : Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique:

A- Générateur (pile ou accumulateur en décharge),

B- Récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge).

## Série

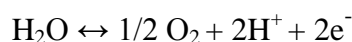
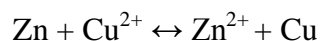
### Exercice 1

Répondre par vrai ou faux

- 1-Un cation est chargé positivement
- 2-Un réducteur est toujours un anion
- 3- On peut mesurer le potentiel absolu d'une électrode.
- 4- L'anode est toujours l'électrode siège d'une réaction d'oxydation.
- 5- L'anode est toujours l'électrode négative du système.
- 6- L'anion peut se réduire à l'anode ?

### Exercice 2

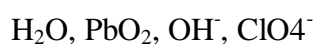
Dans les réactions qui suivent :



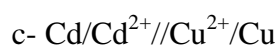
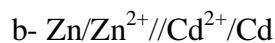
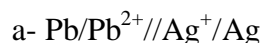
1- Indiquer :

- Le couple rédox
- L'espèce oxydante
- La charge algébrique de l'oxydant
- La charge algébrique du réducteur
- L'espèce qui va s'oxyder

2- Indiquer le degré d'oxydation de l'oxygène dans les composés :



3- Écrire les demi-réactions aux électrodes et les réactions de cellules pour les notations - suivantes: et calculer le potentiel standard de chaque cellule



4- Ecrire la demi-réaction du couple  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$  en milieu acide.

## Thermodynamique électrochimique

L'hétérogénéité de phase en électrochimie est à l'origine d'une approche thermodynamique distincte de la thermodynamique chimique.

### I. Thermodynamique de l'oxydoréduction

#### I.1. Avancement d'une réaction

Dans ce système intervient le champ électrique créé par des différences de potentiel entre les phases des systèmes (exemple entre l'électrode et l'électrolyte).

Soit la réaction suivante :

$$\sum v_i A_i = 0 \quad (11)$$

$A_i$  : espèces chimiques prenant part à la réaction,  $v_i$  : coefficients stœchiométriques, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissants).

Le nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant  $A_i$  varie au cours du temps.

On appelle avancement de la réaction le rapport :

$$d\xi = \frac{dn}{v_i} \quad (12)$$

#### I.2. Enthalpie libre d'une réaction

Pour une transformation réversible d'un système fermé mettant en jeu que des forces de pression, l'enthalpie libre  $dG$  s'écrit :

$$dG = dH - d(TS) = -SdT + VdP \quad (13)$$

La forme différentielle de l'enthalpie libre d'un système ouvert est :

$$dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (14)$$

À T et P constante l'enthalpie libre d'un système ouvert s'écrit :

$$dG = \mu dn \quad (15)$$

Par intégration on trouve :

$$G = \mu n \quad (16)$$

Pour  $n = 1$  on définit l'enthalpie libre molaire :

$$G = \mu \quad (17)$$

À T constante l'enthalpie libre d'un système fermé s'écrit :

## Thermodynamique électrochimique

$$dG = VdP \quad (18)$$

Par intégration on trouve, et en considérant un gaz parfait :

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P}{P_0} \quad (19)$$

Pour  $n = 1$  on obtient :

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (20)$$

Ce qui donne :

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

Ou encore, pour une pression initiale = 1 atm

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln P \quad (22)$$

$\mu^0(T)$  est appelée le potentiel chimique standards à T et à  $P = 1$  atm.

Potentiel chimique standard d'un constituant dans une solution liquide, et par analogie on obtient ;

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (23)$$

Ou encore, pour une concentration initiale = 1 mol.l<sup>-1</sup>.

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln C \quad (24)$$

$\mu^0(T)$  potentiel chimique standards à T et à  $C_0 = 1$  mol.l<sup>-1</sup>.

Par convention le potentiel chimique standards de l'ion hydronium est égale à zéro quelque soit la température :  $\mu^0(H^+) = 0$ , pour les restes des ions, le potentiel chimique est calculé par rapport au potentiel chimique de l'ion d'hydrogène.

### I.3. Lois de Nernst

Soit un métal M en contact avec une solution :



Pour une transformation réversible de ce système électrochimique, l'enthalpie libre électrochimique  $\Delta \tilde{G}_i$  s'écrit :

$$\Delta \tilde{G}_i = \Delta G_i + n_i F \Phi \quad (26)$$

$$\Delta \tilde{G}_i = \sum v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (27)$$

Où :

$\Delta \tilde{G}_i$  : L'enthalpie libre de réaction électrochimique.

Le potentiel électrochimique n'est que le potentiel chimique prenant en compte les interactions électrostatiques.



## Thermodynamique électrochimique

Généralement, le potentiel électrochimique est exprimé sous la forme :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_i F \Phi_i \quad (28)$$

Où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$ ,  $n_i$  est la charge de l'espèce  $i$ ,  $F$  désigne la constante de faraday (la charge d'une mole d'électrons  $F = N_A e = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ) et  $\Phi_i$  est le potentiel électrique du milieu contenant l'espèce chargée  $i$ .

$$\Delta \tilde{G}_i = \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i) + n_i F \Phi_i) = 0 \quad (29)$$

$$\Delta \tilde{G}_i = \Delta G_i + \sum \nu_i n_i F \Phi_i = 0 \quad (30)$$

Ce travail est fournie à l'extérieur et par conséquent négatif, on obtient alors la relation :

$$G = - n F E \quad (31)$$

$$\text{Or, } \frac{dG}{dT} = - S \quad (32)$$

On en déduit :

$$-S = \frac{dG}{dT} = - \frac{dnFE}{dT} = -nF \frac{dE}{dT} \quad (33)$$

$$- S = - n F \frac{dE}{dT} \quad (34)$$

$$\Rightarrow S = n F \frac{dE}{dT} \quad (35)$$

$\frac{dE}{dT}$  : représente alors le coefficient de la température de la pile

Lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation d'enthalpie libre chimique  $\Delta G$  de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique  $WE$  nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel  $E$ . L'enthalpie libre de réaction électrochimique (enthalpie libre de réaction chimique + énergie électrique) est alors nulle. Pour la réaction (25) considérée, l'énergie électrique s'écrit en valeur absolue :

$$WE = nF E \quad (36)$$

La variation d'enthalpie libre chimique de la réaction (25) et en considérant, ainsi que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient:

$$\Delta G = \Delta Gr^0 + RT \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (37)$$

Où  $\Delta Gr^0$  est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée,  $[M]$  l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) et  $[M^{n+}]$  la concentration en ions métalliques dans la solution.

L'égalité des relations (36) et (37) avec  $[M] = 1$  donne:

$$n F E = \Delta Gr^0 + RT \ln [M^{n+}] \quad (38)$$

$$E = \frac{\Delta G_r^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} [M^{n+}] \quad (39)$$

Et en posant  $E^0 = \frac{\Delta G_r^0}{nF}$

On obtient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} [M^{n+}] \quad (40)$$

Cette expression est appelée équation de Nernst de la réaction à l'électrode.

$E^0$  : potentiel standard de l'électrode de métal M

La relation de Nernst est donnée parfois avec des logarithmes en base 10, cela implique une conversion avec un facteur  $\frac{RT}{nF} \ln_{(10)}$  devant le logarithme.

Ce terme vaut environ  $\frac{0,06}{n}$  V à 298° K.

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}] \quad (41)$$

## I.4. Différents types d'électrodes

Chaque électrode met en jeu un couple redox. Selon la nature de ce couple redox, On distingue plusieurs types d'électrodes :

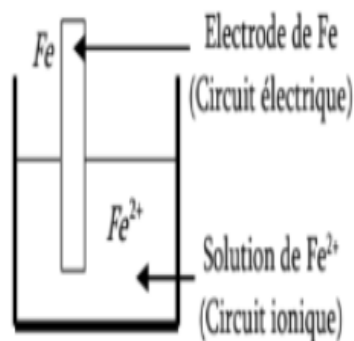
### a- Électrode de 1<sup>ère</sup> espèce

Un métal au contact d'une solution contenant un de ses sels constitue une électrode appelée électrode de 1<sup>ère</sup> espèce (exemple,  $Mn^+/M$  :). Ainsi le métal de l'électrode participe au couple redox et l'électrode est dite attaquable.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} (a_{Mn^+}) = E^0 + \frac{0,06}{n} \log ([Mn^+]) \quad (43)$$

Exemple : Lame de fer dans une solution de sulfate de fer :  $Fe|FeSO_4$ .



**Figure 12:** Electrode de 1<sup>ère</sup> espèce

### b- Électrode de 2<sup>ème</sup> espèce

L'électrode est constituée d'un métal recouvert d'un sel (ou oxyde) peu soluble, en contact avec une solution contenant l'anion de ce sel. On l'utilise comme électrode de référence (M/MX/X<sup>-</sup>) : métal|sel peu soluble de ce métal|anion du sel.

Exemple : Ag/AgCl/KCl

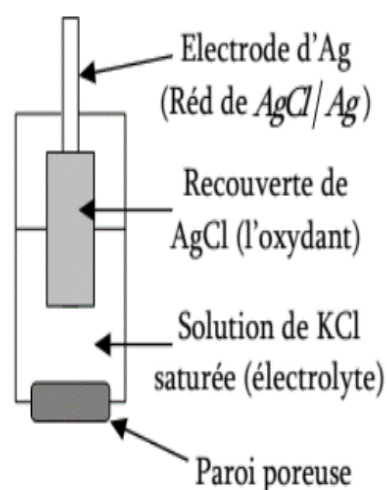


$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0.06 \log \left( \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (45)$$

$$\text{Avec } K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (46)$$

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log K_s - 0.06 \log [\text{Cl}^-] \quad (47)$$

Le potentiel d'une telle électrode ne dépend que de la température et de la concentration en anion (Cl<sup>-</sup>). Cette électrode, nommée par simplification électrode au chlorure d'argent, sera notée : Ag/AgCl(s)/Cl<sup>-</sup>



**Figure 13:** Electrode de 2<sup>ème</sup> espèce

Le potentiel d'une telle électrode dépend de la concentration en anion (Cl<sup>-</sup>).

Cette électrode, est une électrode indicatrice d'ions chlorure.

Les électrodes de référence dépendent énormément des systèmes et conditions d'étude. Le tableau ci-dessous présente quelques électrodes de référence et leur potentiel.

**Tableau 1** : Quelques électrodes de référence et leur potentiel

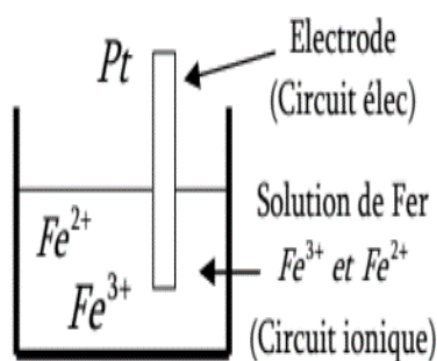
Électrode	Demi-couple	Potentiel (V/ESH) à 25°C
ESH		0,00
ENH	Pt,H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup> ((1mol /L)	0,06
ECS	Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> //KCl (sat.)	0,24
Ag	Ag/AgCl/KCl	0,21
Sulfate mercurieux	Hg/HgSO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sat)	0,64
Sulfate de cuivre	Cu CuSO <sub>4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

De nos jours, l'électrode au calomel saturé, SCE est le système commercial le plus répandu utilisé pour les mesures de potentiel en électrochimie. Le passage d'une échelle potentielle à une autre se fait via une translation. C'est une action facile. Cependant, il faut être attentif quant au sens de la traduction. Une procédure simple consiste à repérer, sur la première échelle, la nouvelle référence (0 dans la nouvelle échelle).

### c- Électrode de 3<sup>ème</sup> espèce

Appelées aussi électrodes redox sont constituées d'un métal inerte souvent le platine au contact d'un électrolyte contenant l'oxydant et le réducteur (deux degrés d'oxydation différents d'un même élément). Le métal de l'électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.

Exemple : Pt plongeant dans une solution contenant Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>.



**Figure 14** : Electrode de 3<sup>ème</sup> espèce

## II. Piles

### II.1. Définition

Ce sont des dispositifs qui fournissent de l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique. Les piles sont constituées d'au moins deux électrodes (conducteurs électroniques) en contact avec un conducteur ionique et qui sont reliées par un fil conducteur.

L'électrode où aura lieu une oxydation sera l'anode. C'est le pôle négatif (-). Elle est caractérisée par un potentiel  $E_a$ . L'électrode où aura lieu une réduction sera la cathode. C'est le pôle positif (+). Elle est caractérisée par un potentiel  $E_c$ .

La différence de potentiel entre les deux électrodes, est appelée force électromotrice (notée f.e.m) de la pile.

$$\text{f.e.m. pile} = E(\text{cathode}) - E(\text{anode}) > 0 \quad (48)$$

$$\text{Où f.e.m.} = E(+)-E(-) \quad (49)$$

### II.2. Différents types de piles

#### II. 2.1. Pile galvanique

Une pile galvanique est constituée de conducteurs électronique (métal) au contact de conducteur ionique (électrolyte). A l'interface, les électrons sont générés spontanément lors de la réaction électrochimique permettant le transfert de l'énergie chimique en énergie électrique.

Exemple : Pile Danielle

La pile de Daniell est constituée de deux compartiments appelées demi piles :

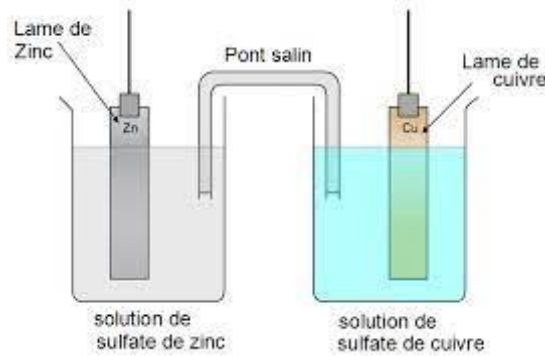
- une demi-pile qui comprend une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre
- une deuxième demi-pile constituée d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (solution de chlorures de potassium KCl).

Ce dernier a pour rôle d'assurer la fermeture de circuit et la neutralité électrique dans les deux compartiments de la pile.

La représentation simplifiée de la pile de Daniell est la suivante :





**Figure 15** : Pile galvanique (Danielle)

La réaction d'oxydation de l'atome du zinc génère deux électrons selon la réaction suivante :

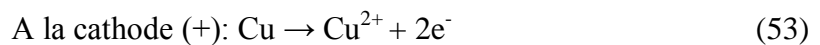
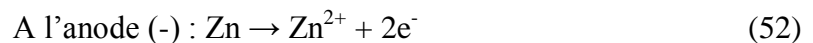


Les électrons négativement chargés se dirigent du pôle négatif vers le pôle positif (vers la cathode) cette dernière est le siège de la réaction de réduction, arrivés à la cathode les électrons sont impliqués dans une réaction de réduction :



- Le cuivre métallique ainsi produit vient se déposer sur électrode de cuivre qui va gagner en masse.
- Le passage du courant électrique à l'extérieur de la pile, se fait de la lame de cuivre vers la lame du zinc.
- Le sens de déplacement des électrons est le sens contraire du courant.

Bilan de la transformation :



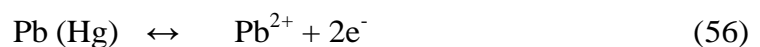
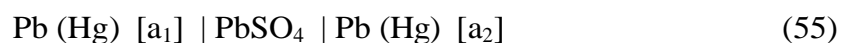
Dans la pile:



## II. 2.2. Pile de concentration

Elle est basée sur une différence de concentration entre les espèces électroactifs.

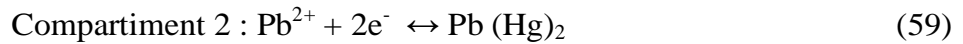
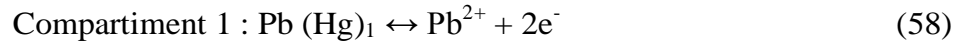
Le matériau constituant les électrodes a une concentration variable. Les électrodes à gaz ou à amalgame rentrent dans cette classification.



$$E = E^\circ (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + 0.06 \log \frac{a_1 [\text{Pb}^{2+}]}{a_2 [\text{PbHg}]} \quad (57)$$

Si  $a_1 > a_2 \Rightarrow E_2 > E_1$

Donc :



La réaction globale :



Dans ce cas, le plomb migre spontanément de l'électrode de forte activité vers celle de faible activité.

$$E = E_1 - E_2 = 0.06 \log \frac{a_1(\text{PbHg})_1}{a_2(\text{PbHg})_2} \quad (61)$$

### III. Cellules électrolytiques (électrolyseur):

#### III.1. Définition

En imposant aux bornes d'une cellule électrochimique une ddp supérieure à sa f.e.m à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la cellule qui fonctionne alors en récepteur: il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

#### III.2. Polarités

Dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement ou un accumulateur en charge :

Le pôle (+) est l'anode de la chaîne. Il subit une réaction d'oxydation à l'interface électrode - solution.



Le pôle (-) est cathode, subit une réaction de réduction.



## Exercice d'application

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  entre deux électrodes de platine.

1- Préciser les équations des réactions électrochimiques qui interviennent à chaque électrode et en déduire qui sont les meilleurs oxydants et réducteurs présents.

2- Donner le bilan de l'électrolyse et préciser le potentiel de la cellule E.

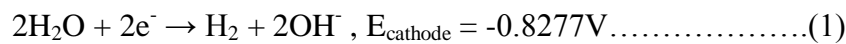
Même question pour l'électrolyse des solutions suivantes:

1- KI

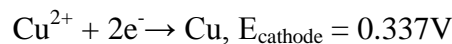
2-  $\text{NaSO}_4$

1-L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  :

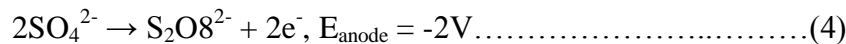
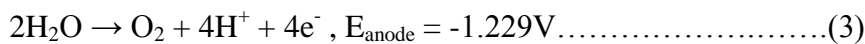
a- Les Réactions de réduction possibles:



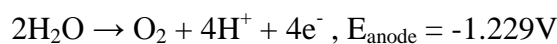
En comparant les deux tensions de réduction, nous constatons que la réduction des ions de cuivre est plus facile que la réduction de l'eau ( $E_2 \geq E_1$ ) donc la réaction de réduction la plus probable est:



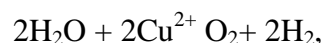
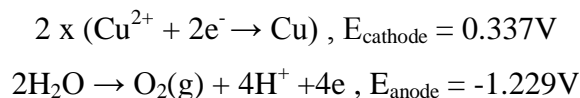
b- Les réactions d'oxydation possibles:



En comparant les deux tensions d'oxydation, nous constatons que l'oxydation de l'eau est plus facile que l'oxydation des ions sulfate, ( $E_3 \geq E_4$ ) donc la réaction d'oxydation la plus probable est:



L'équation bilan de l'électrolyse de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  entre deux électrodes de platine est la somme de deux demi-réactions (2) +(3) :

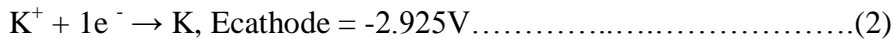


$$E = -0.892\text{V}$$

**2-L'électrolyse d'une solution KI :**

a- Les Réactions de réduction possibles :

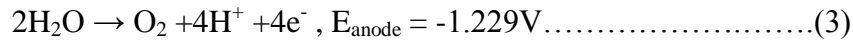




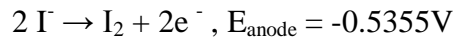
En comparant les deux tensions de réduction (réaction 1 et réaction 2), nous constatons que la réduction de l'eau est plus facile que la réduction de  $\text{K}^+$ , ( $E_1 \geq E_2$ ) donc la réaction de réduction la plus probable est:



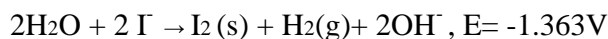
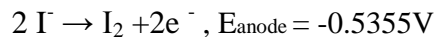
b- Les réactions d'oxydation possibles (oxydation de l'eau ou les ions  $\text{I}^-$ ) :



En comparant les deux tensions d'oxydation, nous constatons que l'oxydation des ions  $\text{I}^-$  est plus facile que l'oxydation de l'eau, ( $E_4 \geq E_3$ ) donc la réaction d'oxydation la plus probable est:



L'équation bilan de l'électrolyse de KI entre deux électrodes de platine est la somme de deux demi-réactions (1) +(4) :



### 3-L'électrolyse d'une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

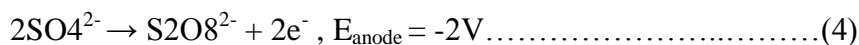
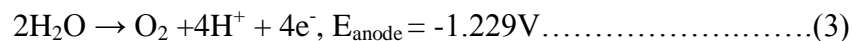
a- Les Réactions de réduction possibles:



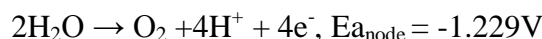
Nous constatons que la réduction de l'eau est plus facile que la réduction de  $\text{Na}^+$ , ( $E_1 \geq E_2$ ) donc la réaction de réduction la plus probable est:



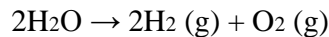
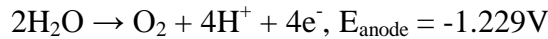
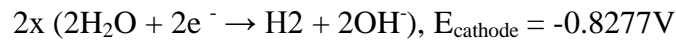
b- Les réactions d'oxydation possibles:



Nous constatons que l'oxydation de l'eau est plus facile que l'oxydation des ions sulfate, ( $E_3 \geq E_4$ ) donc la réaction d'oxydation la plus probable est:



L'équation bilan de l'électrolyse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entre deux électrodes de platine est la somme de deux demi-réactions (1) +(3) :



$$E = -2.0567\text{V}$$

### III. 3. Loi d'électrolyse (lois de Faraday)

En 1833, Michael Faraday énonce les lois fondamentales d'électrolyse.

**a. Première loi :** elle stipule que la quantité de substance  $m$  formé (ou consommée) aux électrodes (par l'oxydation à l'anode ou par la réduction à la cathode) est proportionnelle à la quantité d'électricité  $Q$  qui traverse l'électrolyte.

Avec :

$$Q = i.t \tag{64}$$

$m \propto Q$  (en Coulomb) ou  $m \propto i$  (Ampère).  $T$  (s)

**b. Deuxième loi :** quand une quantité d'électricité constante traverse plusieurs cellules d'électrolyse connectée en série, la quantité de substance de divers éléments formées ou consommés aux électrodes est proportionnelle aux masses équivalentes de ces éléments.

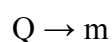
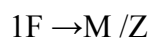
$m \propto M/Z$

On écrit :

$$m_1/M_1 / Z_1 = m_2 /M_2/ Z_2 = m_3 /M_3/ Z_3 \tag{65}$$

#### c. Loi générale de l'électrolyse

Quand une quantité d'électricité constante de  $1F$  traverse n'importe quel électrolyte, elle forme ou consomme une masse équivalente gramme de n'importe quel élément.



$$\Rightarrow Q = mF / M/Z \tag{66}$$

**Exercice d'application :**

## Thermodynamique électrochimique

---

On sait par expérience que le cuivre métallique est attaqué chimiquement s'il est plongé dans une solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . L'analyse chimique au cours de la réaction met en évidence l'apparition d'ions ferreux et cuivriques (respectivement  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ).

1-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

2-Préciser parmi les espèces chimiques présentes celles qui jouent le rôle d'oxydant / le rôle de réducteur lors de la réaction.

3-Soit la constante d'équilibre de la réaction à température ambiante :  $K = 4.10^{14}$ .

Donner l'expression littérale de  $K$  à l'équilibre.

On réalise maintenant le dispositif expérimental suivant, dans lequel les concentrations sont :

- compartiment 1 : solution de sulfate de cuivre :  $[\text{CuSO}_4] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- compartiment 2 : solution de chlorure de fer II  $[\text{FeCl}_2] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  + chlorure de fer III  $[\text{FeCl}_3] = 0,01$

On réalise maintenant le dispositif expérimental suivant, dans lequel les concentrations sont :

- compartiment 1 : solution de sulfate de cuivre :  $[\text{CuSO}_4] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- compartiment 2 : solution de chlorure de fer II  $[\text{FeCl}_2] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  + chlorure de fer III  $[\text{FeCl}_3] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le pont salin est quant à lui constitué d'une solution gélifiée de chlorure de potassium de concentration massique  $[\text{KCl}] = 75 \text{ g L}^{-1}$ .

4-Calculer la concentration molaire de la solution du pont salin.  $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ .

5-Déterminer le quotient réactionnel  $Q$  du système au début de l'expérience (interrupteur ouvert).

6- Après 60 minutes, on peut mesurer que la masse électrode de cuivre a diminué de 88,9 mg .  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ .

-Quelle quantité (en mol) de cuivre métal a été consommée ?

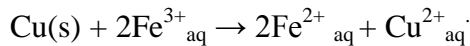
-Quelle est la quantité d'électricité (en C) échangée pendant ces 60 minutes ?  $1 \text{ F} = 96500 \text{ C/mol}$ .

-Quelle a été l'intensité moyenne du courant électrique débité par la pile pendant ce temps (I moyenne sur 60 minutes) ?

-Donner alors la valeur du quotient réactionnel du système.

**Corrigé :**

1-L'équation-bilan de la réaction.



2-Le cuivre Cu(s) s'oxyde en ion  $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$  suivant :



Le cuivre Cu(s) joue le rôle de réducteur.

$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  se réduit en  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  suivant :  $2\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$

$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  joue le rôle d'oxydant.

3-L'expression de K à l'équilibre.

$$K = [\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}]^2 [\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}] / [\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}]^2$$

4- Calcule de la concentration molaire de la solution du pont salin.  $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g/mol}$ .

$$M(\text{KCl}) = 39,1 + 35,5 = 74,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{Concentration molaire} = \text{concentration massique} / \text{masse molaire} = 75 / 74,6 = 1,0 \text{ mol/L}$$

5-Le quotient réactionnel Q du système.

$$Q = [\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}]_{\text{i}}^2 [\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}]_{\text{i}} / [\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}]_{\text{i}}^2 = 0,01^2 \cdot 0,01 / 0,01^2 = 0,01$$

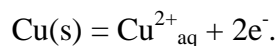
$Q \ll K$  donc évolution spontanée dans le sens direct.

6-  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ .

-Quantité (en mol) de cuivre métal consommée ?

$$n = m / M = 88,9 \cdot 10^{-3} / 63,5 = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

-Quantité d'électricité (en C) échangée pendant ces 60 minutes. Sachant que faraday :  $1 \text{ F} = 96500 \text{ C/mol}$



d'où la quantité de matière d'électrons  $n(\text{e}^-) = 2 n(\text{Cu}) = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

$$Q = n(\text{e}^-) F = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 = 270,2 \sim 270 \text{ C}$$

-Quelle a été l'intensité moyenne du courant électrique débité par la pile pendant ce temps (I moyenne sur 60 minutes) ?

$$I = Q/t = 270 / (60 \cdot 60) = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ A.}$$

Au bout d'un temps très long, l'intensité du courant décroît et finit par s'annuler.

-Donner alors la valeur du quotient réactionnel du système.

L'équilibre est atteint :  $Q = K = 4 \cdot 10^{14}$ .

### III.4. Facteurs influant sur les potentiels d'oxydoréduction

Dans de nombreux cas, les propriétés oxydantes ou réductrices d'un couple redox ne dépendent pas seulement de leur  $E^0$  et des concentrations relatives Ox et Red mais aussi d'autres facteurs.

Les propriétés oxydo-réductrices peuvent être :

- fonction du pH
- modifiée par précipitation de certaines formes.
- ou par la complexation de certaines espèces.

#### III.4.1. Influence du pH sur les potentiels redox

Nous considérons donc ces différents facteurs en confondant activités et concentrations.

##### Potentiel standard apparent

Lorsque un équilibre redox mettent en jeu des espèces autres que les électrons, à savoir des protons  $H^+$ , ou encore de l'eau, les propriétés oxydantes ou réductrices d'un couple redox sont modifiées.

Si on considère le système:



Le potentiel associé au couple étudié en tenant compte toutes les formes est donné par :

$$E = E^0 + \frac{m}{n} 0.06 \text{ pH} + 0.06 \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (68)$$

$$E^{\text{app}}_{\text{app(Ox/Red)}} = E^0 + \frac{m}{n} 0.06 \text{ pH} \quad (69)$$

D'après la relation de Nernst, on constate que le potentiel redox du couple dépend de la concentration en ion  $H^+$ , et donc de la valeur du pH

Nous constatons que le pH a une grande influence sur le potentiel standard d'un couple redox, et donc sur le pouvoir oxydant ou réducteur des espèces composant ce couple.

Donc le potentiel standard apparent  $E^{\text{app}}$  (Ox/Red) est un potentiel standard généralisé, au sens où il tient compte du pH de la solution d'étude

## III.4. 2. Influence de la précipitation

Exemple du : Ag (s) / AgCl, Cl<sup>-</sup>.

La réaction se fait en deux étapes :



Donc:



$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \text{ Log } [\text{Ag}^+] \quad (73)$$

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,059 \text{ Log } 1/[\text{Cl}^-] \quad (74)$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (75)$$

Et

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,059 \text{ Log}[\text{Ag}^+]/K_s \quad (76)$$

Et nous avons:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E(\text{AgCl}/\text{Ag}) \quad (77)$$

et donc

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,059 \text{ Log}[\text{Ag}^+]/K_s = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \text{ Log } [\text{Ag}^+] \quad (78)$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{ p}K_s \quad (79)$$

$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$  est Le potentiel standard apparent et noté  $E_{\text{app}}^{\ominus}$ .

La précipitation des ions argent diminue le potentiel standard du couple (Ag<sup>+</sup>/Ag), et par conséquent le pouvoir oxydant des ions Ag<sup>+</sup>.

Donc la mise en jeu l'une des formes d'un couple redox au sein d'un équilibre de précipitation modifiée la valeur du potentiel standard du couple redox.

## III.4.3. Influence de la complexation

**Exemple :** Ag/Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>

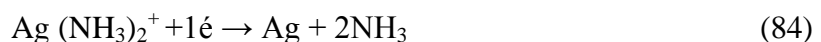


$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[\text{Ag}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \quad (81)$$



$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } [\text{Ag}^+] \quad (83)$$

(Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Ag):



$$E(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (85)$$

## Thermodynamique électrochimique

---

La participation de  $\text{Ag}^+$  à un équilibre de complexation nous permet de faire apparaître au sein de la relation de Nernst relative au couple ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) l'expression de dissociation du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } [\text{Ag}^+] \quad (86)$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] K_d}{[\text{NH}_3]^2} \quad (87)$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } K_d + 0,06 \text{ Log } \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (88)$$

$$E(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (89)$$

et:

$$E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \text{ Log } K_d \quad (90)$$

Donc

$$E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \text{ p}K_d \quad (91)$$

La complexation des ions  $\text{Ag}^+$  engendre une diminution du potentiel standard du couple ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ).

La formation de complexe agit sur les propriétés oxydo-réductrice.

En général, il y a diminution du pouvoir oxydant en relation avec la stabilisation du complexe.

## Série

1. On place une lame de zinc dans une solution de nitrate de plomb 0,1M. Après quelques instants, on constate un dépôt à la surface du zinc.

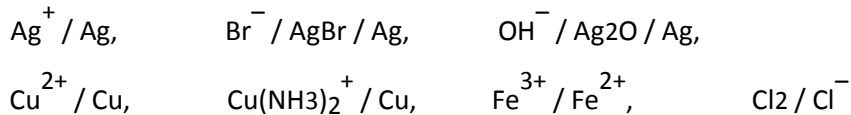
1) Quels sont les réactions mises en jeu

2) Donner l'équilibre rédox

3) Connaissant les potentiels standards de :  $Zn^{2+}/Zn = -0,76\text{ V}$  et  $Pb^{2+}/Pb = -0,13\text{ V}$ , prévoir le sens de la réaction.

4) Donner l'équilibre global, calculer la constante et conclure.

2. Les couples redox suivants sont susceptibles de participer à des équilibres électrochimiques à différentes interfaces électrode / solution aqueuse:



1) Écrire chaque équilibre électrochimique puis préciser à la surface de quel métal cet équilibre est susceptible de s'établir. Classer les couples redox selon la nature de l'équilibre: électrode redox, électrode de première ou de deuxième espèce, faisant intervenir ou non le solvant ( $H_2O$  et ses ions), électrode à gaz.

2) Écrire pour chaque couple l'expression de son potentiel thermodynamique d'oxydoréduction selon la loi de Nernst.

3. Si on plonge une électrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent  $1.10^{-2}\text{ M}$  tamponnée à  $pH=2$ , on mesure un potentiel de  $0,62\text{ V}$ . Mais si le milieu est tamponné à  $pH=10$ , on mesure un nouveau potentiel de  $0,58\text{ V}$ .

-Interpréter ces deux valeurs ? En déduire le produit de solubilité de  $AgOH$ .

Données:  $E^\circ (Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$

4. On considère la pile  $Mn(s) / Mn(OH)_2(s) // Cu^{2+} (10^{-2}M) / Cu(s)$  dont le fil de manganèse ( $Mn(s)$  est plongé dans une solution saturée de  $Mn(OH)_2(s)$  de  $pH$  égal à 9,86.

1) Exprimer  $K_s$  d'une part, en fonction des concentrations des ions  $OH^-$  et  $Mn^{2+}$  et d'autre part, en fonction de  $S$ . Déterminer les valeurs de  $S$  et de  $K_s$ .

2) Calculer le potentiel de chacune des électrodes et donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de ses pôles. Donner la valeur de la f.e.m de cette pile.

3) Indiquer les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu au niveau de chacune des électrodes et donner la réaction globale de la pile.



- 4) Déterminer le potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)}$ .
- 5) Après une certaine durée de fonctionnement, le pH de l'anode devient égal à 9,0. Calculer, dans ce cas, la fem de la pile.

Données:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}/\text{Mn}) = -1,56\text{V}$

**5.** On réalise une pile : Fe |  $\text{FeSO}_4$  ||  $\text{NiSO}_4$  | Ni

- 1) Calculer et comparer les deux potentiels rédox.
- 2) Ecrire les deux demi-réactions dans le sens où la pile débite du courant.
- 3) Faire un schéma de la pile en indiquant les signes des pôles ainsi que leur nom.
- 4) Ecrire le bilan de la réaction mise en jeu quand la pile débite. Calculer l'enthalpie libre de cette réaction. Commenter son signe.

Données :  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25\text{V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

## V. Diagramme tension-pH

L'étude de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur est réalisée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit alors de diagrammes potentiel-pH (diagrammes  $E$ -pH) ou diagrammes de POURBAIX.

### V.1. Définition

Les diagrammes potentiel-pH, également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom de l'électrochimiste belge qui les a conçus en 1938, sont des outils graphiques permettant d'étudier les réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse.

Le diagramme  $E$ -pH d'un élément A et l'ensemble des composés susceptibles de se former par oxydation ou réduction de cet élément en présence d'eau, est un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable, le domaine de stabilité de l'élément pour une concentration de tracé choisie. L'axe horizontal présente le pH et l'axe vertical le potentiel  $E$  en volts.

#### V.1. 1. Règles de construction d'un diagramme $E$ -pH

Quelques règles bien précises sont nécessaires à la réalisation des diagrammes de Pourbaix.

1. Un diagramme de Pourbaix est réalisé pour un élément de la classification périodique.
2. Le solvant est l'eau.
3. Les solutions sont supposées idéales et les gaz parfaits. L'activité des espèces solide vaudra 1.
4. Le diagramme est réalisé à température ( $25\text{C}^\circ$ ) et pression totale constantes (1bar).
5. Les potentiels redox font référence à l'électrode standard à hydrogène.
6. Sur une frontière, la somme des concentrations des espèces soluble sera choisie comme étant à  $10^{-n}$ .
7. Sur une frontière, la somme des pressions partielles des espèces gazeuses sera prise comme étant à 1 bar.
8. Sur une frontière séparant deux domaines relatifs à des espèces dissoutes, les concentrations de ces espèces sont supposées égales.

## V.1.2. Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH

### a. Classement des espèces

- Classer les différentes espèces contenant l'élément X du diagramme par nombre d'oxydation croissant de bas en haut.
- Identifier les couples acide-base et faire apparaître sur un axe horizontal les domaines de prédominance.

Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence ou de prédominance. Utiliser pour cela les constantes d'équilibre correspondantes :

- $K_a$  (constante d'acidité) pour les réactions acido-basiques
- $K_s$  (produit de solubilité) pour les réactions de précipitation.

### b. Première construction du diagramme.

- Construire un premier tableau d'espèces prépondérantes à partir duquel se déduisent les frontières nécessaires à la construction du diagramme.
- Numéroté ces différentes frontières. On aura intérêt à numéroté de bas en haut (sens des n.o. croissants) et de gauche vers la droite (sens des pH croissants). (Cet ordre permet de corriger rapidement le tableau en cas d'une éventuelle dismutation).
- Intervention d'une dismutation (ou d'une médiamutation): Rechercher au brouillon l'équation des droites frontières se trouvant le plus à gauche et les tracer afin de remarquer s'il apparaît une dismutation (ou une médiamutation). Dans ce cas, modifier le tableau précédent en conséquence, en faisant apparaître les nouvelles frontières.

### c. Tracer du diagramme.

Déterminer les équations des droites frontières à partir des données thermodynamiques (valeurs des potentiels rédox standards, des  $pK_a$  ou des  $pK_s$ ) et des conventions sur les frontières.

## V. 2 Diagramme de l'eau

Pour l'eau, le potentiel des deux couples  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  vaut respectivement 0,00 V et 1,23 V à  $pH = 0$ . De plus, l'écriture des deux demi-couples permet de donner la demi-équation relative au couple  $O_2/H_2O$  s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit sous la forme :

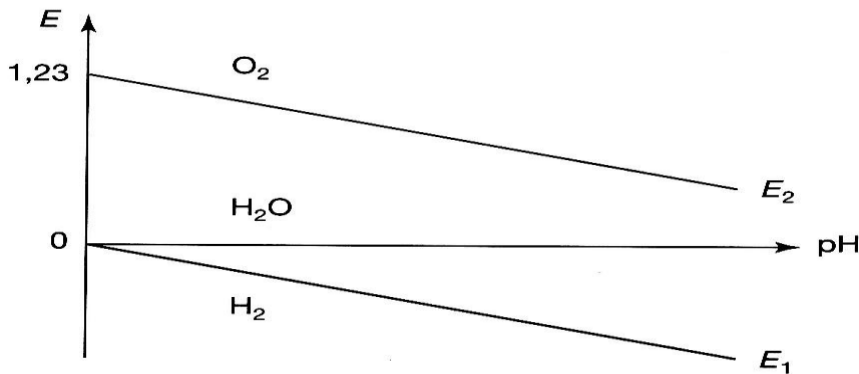
$$E = E^0 + \frac{0.06}{4} \log [\text{H}^+]^4 p\text{O}_2 = 1,23 - 0.06 \text{ pH}. \quad (93)$$

La demi-équation relative au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  s'écrit :



Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit sous la forme

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2} \right) = - 0.06 \text{ pH} \quad (95)$$



**Figure 15 :** Diagramme potentiel-pH de l'eau

Entre les deux droites l'eau n'est ni oxydée ni réduite, elle est stable on parle de domaine de stabilité de l'eau. Le domaine supérieur est le domaine de formation du dioxygène  $\text{O}_2(\text{g})$  tandis que le domaine inférieur est le domaine de formation du dihydrogène. Pour un pH fixe, plus le potentiel E s'élève plus les espèces oxydées sont rencontrées.

### V. 3 Diagramme potentiel-pH du fer

Pour le tracé du diagramme, les espèces du fer rencontrées en solution aqueuse et prise en considération sont :  $\text{Fe}(\text{s})$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

La concentration de tracé est  $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .

Les  $pK_s$  des précipités  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sont respectivement 15 et 38 à  $25^\circ\text{C}$ .

Les potentiels standards sont donnée à la même température par  $E^0_{(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+})} = 0.77 \text{ V}$

et  $E^0_{(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})} = - 0.44 \text{ V}$ .

### V. 3 .1 Principe du diagramme

Pour tracer le diagramme, on classe les espèces par nombre d'oxydation croissant :

no = 0 : fer solide Fe (s)

no = +II : l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (s) ; on donne :  $pK_{S1} = 15$  et  $= -0,44$  V

no = +III : l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (s) ; on donne :  $pK_{S2} = 38$  et  $= 0,77$  V

On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance a une concentration  $C_0$ . On prendra pour le premier tracé  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### V. 3 .2 Recherche des prédominances acido-basiques

On calcule les pH d'apparition de chaque précipité d'hydroxyde, on obtient deux frontières verticales.

Les premiers grains de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  apparaissent à :

$$K_S = [\text{OH}^-]^2[\text{Fe}^{2+}] \quad (96).$$

$$10^{-15} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 \quad (97)$$

Ainsi pour  $\text{pH} = 6,5$ , le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est présent. Au-dessus de ce pH la seule forme du fer reste l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

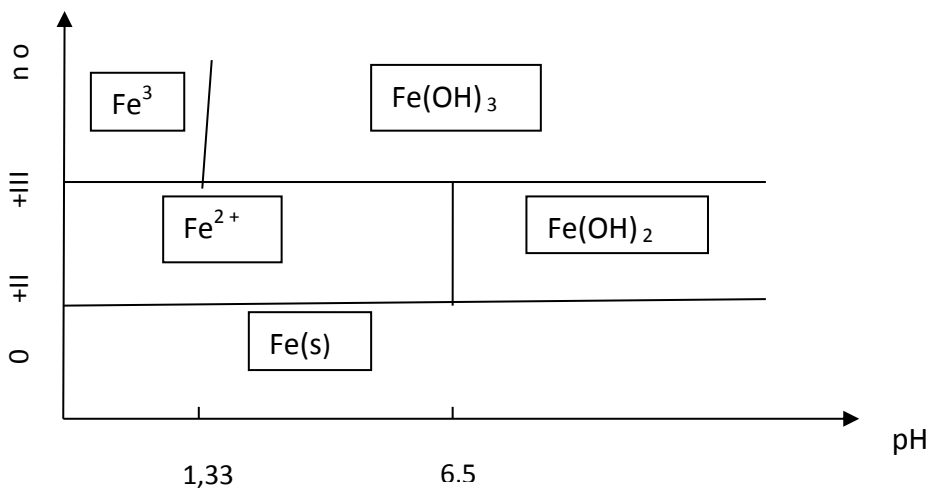
De la même façon on étudie le fer au degré d'oxydation +III.

Les premiers grains de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  apparaissent à :

$$\text{pH} = [\text{OH}^-]^3[\text{Fe}^{2+}] \quad (98).$$

$$10^{-38} = 10^{-2} \left(\frac{K_e}{h}\right)^3 \quad (99)$$

Ainsi pour  $\text{pH} = 1,33$ , le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est présent. Au-dessous de ce pH la seule forme du fer reste l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . On obtient alors un premier diagramme préliminaire n.o. en fonction du pH.



**Figure 16** : Diagramme préliminaire du fer

On étudie ensuite séparément les couples rédox du fer.

- **Etude du couple Fe (II) / Fe (0)**

Deux frontières interviennent : - si  $\text{pH} < 6,5$  frontière  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  qui ne dépend pas du pH,

$$E_3 = -0,44\text{V}$$

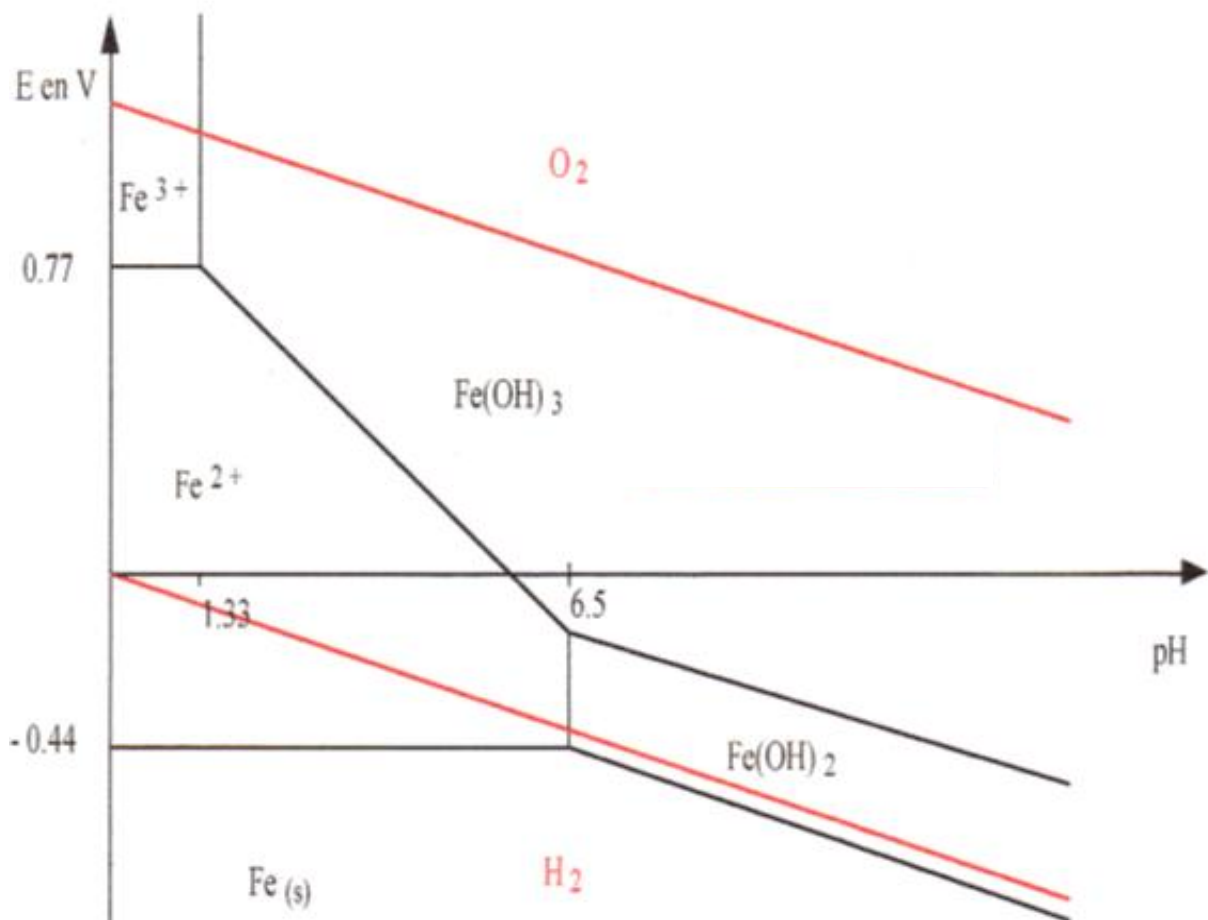
- si  $\text{pH} > 6,5$  frontière  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) / \text{Fe}$  qui dépend du pH, on trouve  $E_4 = 0,85 - 0,06 \text{ pH}$ . On vérifie la continuité du potentiel pour  $\text{pH} = 6,5$  : on trouve bien  $E_4 \approx -0,44 \text{ V}$ .

- **Etude du couple Fe (III) / Fe (II)**

Trois frontières interviennent: - si  $\text{pH} < 1,33$  frontière  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  qui ne dépend pas du pH,  $E_5 = +0,77 \text{ V}$

- si  $1,33 < \text{pH} < 6,5$  frontière  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) / \text{Fe}^{2+}$  qui dépend du pH, on trouve  $E_6 = -1,01 - 0,18 \text{ pH}$

- si  $\text{pH} > 6,5$  frontière  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) / \text{Fe(OH)}_2(\text{s})$  qui dépend du pH, on trouve  $E_7 = 0,23 - 0,06 \text{ pH}$



**Figure 17 :** Diagramme potentiel- pH du fer

### V. 3. 3 Interprétation du diagramme

Dans un système en équilibre, tous les couples redox présents ont le même potentiel. En conséquence, deux espèces appartenant à des couples redox différents ne peuvent coexister que si leurs domaines de prédominance ont une partie commune.

Le fer (II) réducteur du couple III/II et oxydant du couple II/0 a un domaine de prédominance bien défini : il ne se dismute pas.

Par contre le fer solide et le fer III ayant des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister : une solution ferrique orangée est décolorée par la limaille de fer selon la réaction de médismutation :



### Stabilité relative des différents n.o. du fer

Stabilité du fer dans l'eau désoxygénée

Le dioxygène dissous dans l'eau a été chassé par ébullition et refroidissement sous gaz inerte ou en faisant barboter du diazote.

On constate que les domaines de prédominance du fer II et du fer III sont inclus dans le domaine de stabilité de l'eau. Les espèces correspondantes sont donc stables dans l'eau désoxygénée.

Par contre, le domaine de prédominance du fer solide est disjoint de celui de l'eau, surtout en milieu acide : on dit qu'il y a corrosion du fer par l'eau et les acides c'est-à-dire oxydation du fer par l'eau ou réduction de l'eau par le fer avec dégagement de dihydrogène.

- Action d'une eau aérée

Le dioxygène de l'air se dissout dans l'eau, un équilibre s'établit et l'on obtient de l'eau aérée.

Le dioxygène a un domaine de prédominance disjoint de ceux du fer 0 et du fer II.

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

## Série partie II

1. Tracer le diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium, pour une concentration totale en élément aluminium dissous égale à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  et mettant en jeu les espèces  $\text{Al}^{3+}$  (aq),  $\text{Al(OH)}_3$  (s),  $[\text{Al(OH)}_4^-]$  (aq) et  $\text{Al(s)}$ .

Données :  $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66\text{V}$ ,  $\text{pK}_s(\text{Al(OH)}_3) = 32.2$  ;  $C = 1. 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2. Pour tracer le diagramme E-pH du cadmium, on considère les espèces  $\text{Cd(s)}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$ .

1. Déterminer les nombres d'oxydation du cadmium dans les espèces considérées.
2. Déterminer l'équation de la frontière verticale puis dessiner un diagramme préliminaire.
3. Déterminer l'équation de la frontière horizontale et la pente de la frontière oblique.
4. Tracer le diagramme E-pH du cadmium.

Données :  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40\text{V}$ ,  $\text{pK}_s(\text{Cd(OH)}_2) = 14.3$  ;  $C = 1. 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

3. On considère les espèces suivantes du cobalt :  $\text{Co}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_3$ .

On se propose de tracer le diagramme potentiel-pH du cobalt pour une concentration totale en espèces dissoutes :  $C=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

1. Déterminer le pH de début de précipitation de  $\text{Co(OH)}_2$ .
2. Déterminer le pH de début de précipitation de  $\text{Co(OH)}_3$ .
3. Etablir la liste des couples à étudier en précisant la zone de pH correspondante.
4. Etablir les expressions E-pH pour les couples faisant intervenir le cobalt aux degrés d'oxydation 0 et +II en tenant compte les valeurs du pH trouvés à la question précédente.
5. Etablir les expressions E-pH pour les couples faisant intervenir le cobalt aux degrés d'oxydation +II et +III en tenant compte les valeurs du pH trouvés à la question précédente.
6. Tracer le diagramme E-pH du cobalt en précisant les espèces dans chaque zone du diagramme.

Données :  $E^0(\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2})=1,84\text{V}$  ;  $E^0(\text{Co}^{+2}/\text{Co})=-0,26\text{V}$  (potentiels repérés par rapport à ENH)  
 $\text{pK}_s(\text{Co(OH)}_2)=15$  ;  $\text{pK}_s(\text{Co(OH)}_3)=40,9$  ;

4. Un diagramme potentiel-pH de l'étain est représenté sur la figure ci-dessous. Les espèces prises en compte sont :  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{HSnO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .

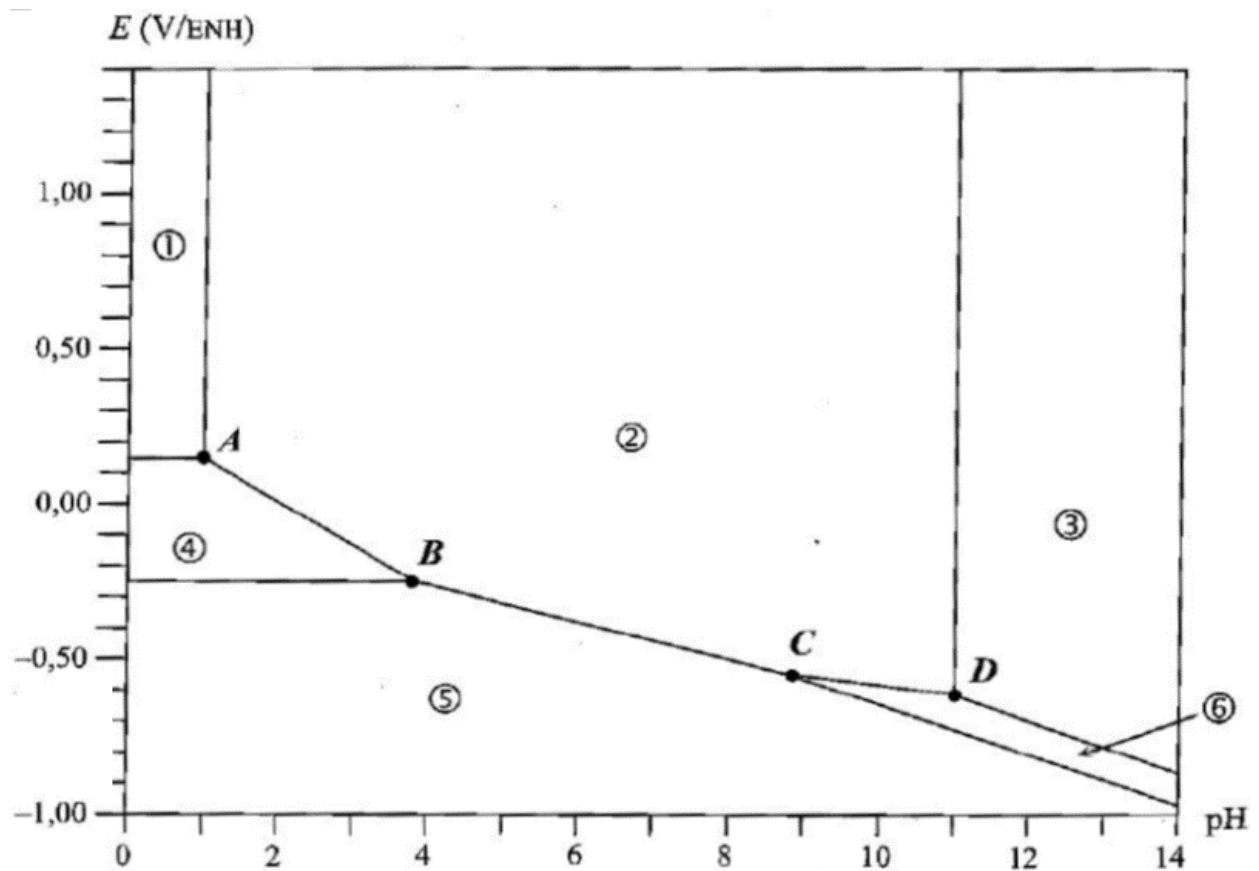
Le tracé a été réalisé pour  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- 1) Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.



- 2) Indiquer l'état physique de chaque espèce.
- 3) Dédire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  et déterminer la pente de la droite  $AB$ .
- 4) Calculer la valeur du pH en  $B$ . Qu'observe-t-on en ce point ?
- 5) Dédire du diagramme la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{SnO}_2/\text{SnO}_3^{2-}$

Données :  $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$ ;  $E(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,14\text{V}$ .



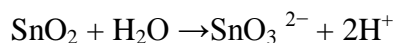
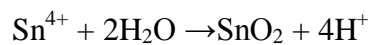
1. Classons d'abord les espèces par nombre d'oxydation

+IV :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,

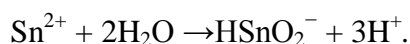
+II :  $\text{HSnO}_2^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$

0 : Sn

Les demi-équations acido-basiques entre elles. Pour le no IV, on a les réactions



Pour le no +II, l'équation s'écrit sous la forme



+IV (1)  $\text{Sn}^{4+}$  (2)  $\text{SnO}_2$  (3)  $\text{SnO}_3^{2-}$

+II (4)  $\text{Sn}^{2+}$  (6)  $\text{HSnO}_2^-$

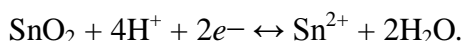
0 (5) Sn

2 :  $\text{SnO}_2$  (s),  $\text{SnO}_3^{2-}$  (aq),  $\text{Sn}^{4+}$ (aq),  $\text{HSnO}_2^-$ (aq),  $\text{Sn}^{2+}$ (aq), Sn(s),

3 1-La frontière  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  est la frontière redox 1/4. L'équation de frontière est donnée par la loi de Nernst,

$$\begin{aligned} E_f &= E^0 (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \log [\text{Sn}^{4+}]_f / [\text{Sn}^{2+}]_f \\ &= E_- (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) \\ E^0 (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) &= 0,14\text{V}. \end{aligned}$$

La droite AB est la frontière redox associée au couple  $\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}$ , dont la demi-équation redox s'écrit :



La loi de Nernst s'écrit alors

$$E_f = E^0 (\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \log [\text{H}^+]^4 / [\text{Sn}^{2+}] = E^0 (\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) - 0,03 \log c_0 - 0,12\text{pH}.$$

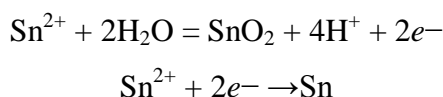
On en déduit que la pente de la droite AB vaut  $-0,12$  V.

4. Au point B on peut établir

$$E_f = E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log [\text{Sn}^{2+}] = E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log c_0 = -0,23\text{V}.$$

$$-0,23 = 0,23 - 0,12 \text{pHB} \text{ d'où } \text{pHB} = 3,8.$$

Au-delà du point B, on observe la disparition du domaine de stabilité du no +II : il y a une réaction de dismutation.

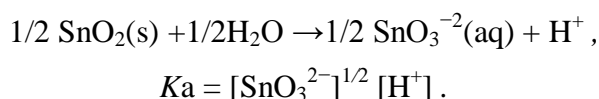


et l'équation bilan de la réaction :



5.  $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+$

soit:



À la frontière acido-basique séparant les domaines de stabilité de ces deux espèces, on lit :

$\text{pH} = 11$  et par convention  $[\text{SnO}_3^{-2}] = c_0$ , d'où

$K_a = 10^{-3,2} \times 10^{-11} = 3,2 \cdot 10^{-13}$  d'où  $\text{p}K_a = 12,5$ .

## I. Cinétique électrochimique

Les outils de la thermodynamique électrochimique permettent, entre autres, de prédire le sens d'évolution ainsi que l'état d'équilibre final d'un système soumis à un transfert électronique. Cependant le seul critère thermodynamique ne suffit à prévoir le caractère effectif du transfert électronique : la vitesse de la réaction peut être suffisamment lente pour qu'il soit difficile de l'observer à l'échelle du temps de l'expérience. Ce qui fait la spécificité des processus électrochimiques, l'électron, à l'origine d'un courant électrique, reflet de la cinétique électrochimique.

### I.1 Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique ou réaction d'électrode met en jeu un transfert d'électrons entre le métal d'électrode et une espèce de l'électrolyte. Il s'agit d'une réaction en phase hétérogène dont les réactifs et les produits peuvent être, outre les électrons, le métal lui-même, un sel peu soluble, un oxyde, ou à l'inverse des espèces dissoutes, ions ou molécules de la solution électrolytique, ou encore une espèce en phase gazeuse, etc.

Ainsi, pour la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, la tension à appliquer est généralement bien supérieure à celle prévue par la thermodynamique

#### I.1.1 Polarisation d'électrode

La polarisation d'électrode  $E - E_{I=0}$  est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension à  $I=0$  (tension d'abandon). Cette différence est la somme de la variation de la ddp interfaciale électrode / solution ou polarisation interfaciale ( $\Pi$ ) et d'un terme de chute ohmique  $RI$  localisée essentiellement dans la solution électrolytique : (cf. p.14):

$$E - E_{I=0} = \Pi + RI \quad (101)$$

#### I.1.2 Surtension d'électrode

La polarisation d'une électrode est définie indépendamment du nombre et de la nature des réactions qui se déroulent à l'interface électrode / solution. La surtension d'électrode est définie que pour une réaction électrochimique donnée.

Exemple : la surtension de dégagement du dihydrogène sur une électrode.

La surtension d'électrode relative à une réaction est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et le potentiel thermodynamique du couple redox mis en jeu dans la réaction.

$$E - E_{th} = \eta + RI \quad (102)$$

Cette différence  $E - E_{th}$  se décompose en une contribution purement électrochimique,  $\eta$ , qui est le "moteur" de la réaction électrochimique et le terme de chute ohmique  $RI$  située entre l'interface électrode / solution et le plan équipotentiel de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence.

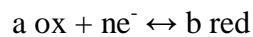
### I. 2 Vitesse d'une réaction électrochimique Cinétique et mesure de courant

Un des grands intérêts de l'électrochimie vient des électrons échangés. La mesure du courant permet d'avoir directement accès à la cinétique du transfert de ces électrons.

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (103)$$

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

Ainsi, pour la cinétique de transfert d'électron de la demi-équation rédox :



$$i = \frac{I}{S} \quad (104)$$

En cinétique chimique, les expressions des vitesses de réaction sont comme suit :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{ox}]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[\text{red}]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_{\text{red}}}{dt} \quad (105)$$

$\frac{d[\text{ox}]}{dt}$ : Variation du nombre de moles du corps ox qui disparaissent par unité de temps dt et de surface.

On peut relier la vitesse de la réaction à la densité de courant qui correspond à l'échange d'électrons nécessaire à la réaction

$$V_{\text{red}} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} \quad V_{\text{ox}} = \frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} \quad (106)$$

Une densité de courant  $i = I/S$  correspond à une quantité d'électricité qui a circulé par unité de surface et de temps.

Et comme  $dq = F dn_{e^-}$

Pour une surface unité  $i = \frac{dq}{dt} = F \frac{dn_{e^-}}{dt}$

$$V_{\text{red}} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} \quad \text{d'où: } i = -V_{\text{red}} nF \quad (107)$$

$$V_{\text{red}} = -\frac{i_{\text{red}}}{nF} = -\frac{I_{\text{red}}}{nFS} \quad (108)$$

$$V_{\text{ox}} = \frac{i_{\text{ox}}}{nF} = \frac{I_{\text{ox}}}{nFS} \quad (109)$$

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges la vitesse de la réaction est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode selon

$$V = \pm I / nFS$$

I : intensité de courant (A) ; F : faraday (c/mol) ; S : surface de l'électrode (m<sup>2</sup>) ; V : vitesse mol/m<sup>2</sup>.s

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

$$I = I_a + I_c \quad (110)$$

avec pour une unique réaction :

$$I_a = nFSv_{\text{ox}} \text{ et } I_c = -nFSv_{\text{re}} \quad (111)$$

### I.3 Mécanisme des réactions électrochimiques

#### I.3.1 Etape déterminante

Le courant électrique traduit la vitesse du processus électrochimique.

Considérons une réaction électrochimique :



En général, cette réaction résulte, d'une combinaison d'étapes élémentaires et le courant dépend de la vitesse des différents processus. On peut distinguer deux types de phénomènes :

- Transport des espèces entre solution et électrode ;
- Processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décomposent en :

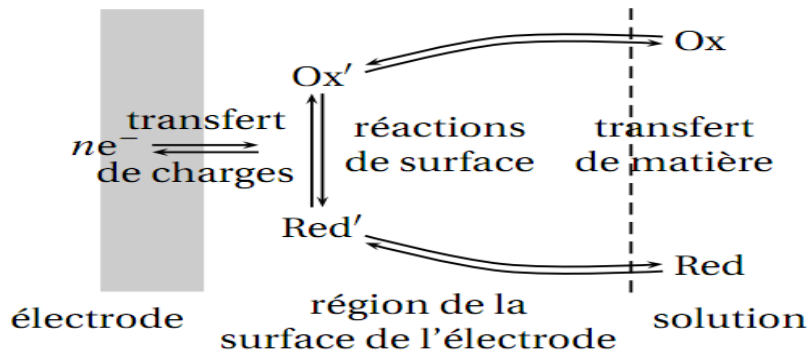
-Transferts de charge (échange d'électron à l'interface électrode – solution) entre l'espèce électroactive et la surface de l'électrode.)

-Réactions chimiques associées: (complexation, protonation, etc...)

-Phénomènes de surface (adsorption, croissance de couche cristalline, etc...)

Le phénomène limitant la vitesse peut être n'importe lequel de ces processus élémentaires. En pratique, deux situations présentent une importance particulière :

- le transfert de matière par diffusion est lent, il est donc cinétiquement limitant
- le transfert de charge est lent, il est donc cinétiquement limitant.



**Figure 19** : Mécanisme d'une réaction électrochimique

### I.3.2 Transport de matière

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

Les porteurs de charge présents dans un électrolyte se déplacent sous l'influence:

- du champ électrique - migration électrique;
- d'un gradient de concentration - diffusion chimique;
- de la convection naturelle ou forcée.

En électrochimie le courant électrique est directement lié au flux de particules chargées par la loi de Faraday.

#### a-Migration

Le transport par migration concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique  $E$ . Le passage du courant dans la solution est assuré par la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique.

Le flux des particules  $A$  est le champ vectoriel donné par le produit de la concentration  $C_A$ , de la mobilité électrique  $U_A$  et du champ électrique  $E$  existant dans la solution:

$$\vec{J}_{A,m} = C_A U_A \vec{E} \quad (112)$$

Mais le champ électrique est le gradient du potentiel électrique:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \quad (113)$$

D'où:

$$\vec{J}_{A,m} = -C_A U_A \vec{\nabla} \phi \quad (114)$$

Les espèces neutres ne sont pas influencées par le champ électrique, donc le flux de migration de celles-ci est nul. Les anions migrent vers l'anode. Les cations vers la cathode.

### b-Diffusion

Le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration (déplacement des espèces des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées).

L'expression du flux de diffusion pour l'espèce A est donnée par :

$$\vec{J}_{A,d} = -C_A u_A \vec{\nabla} \mu_A \quad (115)$$

où  $u_A$  est la mobilité molaire de l'espèce A, qui est liée à la mobilité électrique par la relation:

$$U_A = z_A F u_A \quad (116)$$

$z_A$  est le nombre de charge et F est la constante de Faraday.

Le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \delta_A \frac{C_A}{C_A^\circ} \quad (117)$$

Où  $\mu_A^\circ$  et  $C_A^\circ$  sont le potentiel chimique et la concentration de A à l'état standard et  $\gamma_A$  est le coefficient d'activité.

$$\text{D'où: } \vec{J}_{A,d} = -D_A \vec{\nabla} C_A \quad (118)$$

Où  $D_A = u_A RT$  est le coefficient de diffusion d'espèce A, qui est dépend de la température T.

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

$$\vec{J}_{\text{diffusion}} = -D z F \overrightarrow{\text{grad}} (C) \quad (119)$$

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

### c-Convection

Son rôle est d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'espace. On distingue deux types de convections :

- Naturelle : différences de température, de densité au sein du fluide.
- Forcée : agitation mécanique ou rotation de l'électrode.

Le flux de convection pour une espèce A s'exprime par le produit de la concentration  $C_A$  et de la vitesse de déplacement du fluide  $V_f$ .

$$\vec{J}_{A,C} = C_A V_f \quad (120)$$

Pour trouver le flux de transport d'une espèce A il faut faire la somme des flux de migration, diffusion et convection:



$$\vec{J}_A = \vec{J}_{A,d} + \vec{J}_{A,m} + C_A V_f \quad (121)$$

En remplaçant les flux par les expressions présentées ci-dessus, on obtient le flux total ou relation de Nerst-Planck:

$$\vec{J}_A = C_A V_f - C_A U_A \vec{\nabla} \Phi - D_A \vec{\nabla} C_A \quad (122)$$

### I.3.3 Electrolyte indifférent

L'utilisation d'un électrolyte indifférent va rendre le flux de migration des espèces électro-actives négligeable par rapport aux flux de diffusion et de convection. Par l'ajout d'un composé ionique à une concentration élevée, par comparaison avec la concentration des espèces électro-actives, composé qui ne réagit pas aux électrodes dans les conditions expérimentales données. Ce composé est appelé électrolyte indifférent ou électrolyte support.

## II. Allure de la courbe de polarisation $i=f(E)$

### II. 1 Généralités

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique, donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad (123)$$

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre. Un transfert de charge se produit entre l'électrode et la solution.

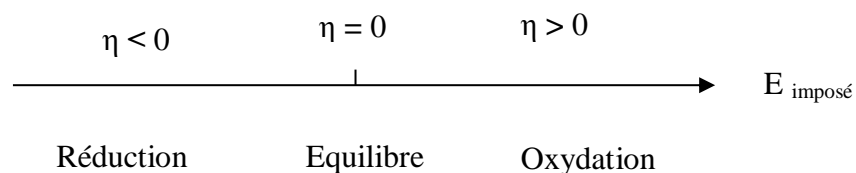
La surtension,  $\eta$ , est la différence entre la tension( $E$ ) de l'électrode et sa tension d'équilibre ( $E_{th}$ ) :

$$\eta = E - E_{th} \text{ (Volt)} \quad (124)$$

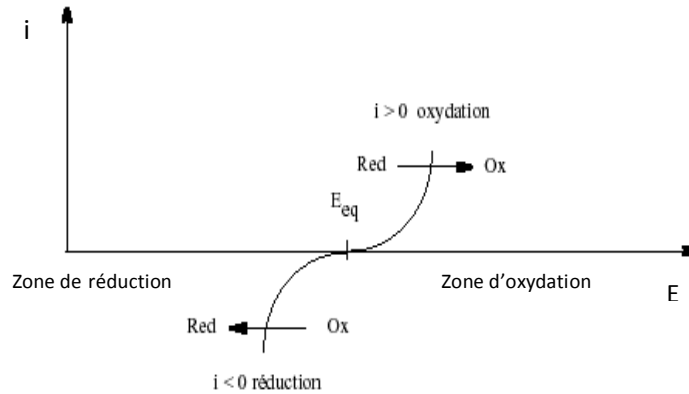
$\eta > 0$  si  $E > E_{th}$ , il se produit une réaction d'oxydation.

Et

$\eta < 0$  si  $E < E_{th}$ , il se produit une réaction de réduction.



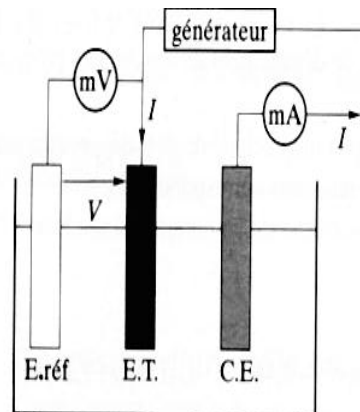
La courbe  $i = f(E)$  est appelée courbe intensité – potentiel ou courbe de polarisation. L'intensité étant directement liée à la vitesse.



**Figure 19:** Allure d'une courbe de polarisation

## II. 2 Tracé d'une courbe intensité - potentiel

Pour le tracé des courbes  $i = f(E)$ , on fait varier régulièrement le potentiel de l'électrode et on mesure l'intensité  $i$ . On utilise pour cela un montage à trois électrodes. Le dispositif consiste en :



**Figure 20:** Montage à trois électrodes

Une cellule contenant :

- Le solvant : de grande constante diélectrique et moment dipolaire pour favoriser la dissociation des sels ;

Des exemples de grande constantes diélectriques  $\epsilon$  (grand pouvoir dispersant) :

Eau :  $\epsilon = 82$  ; Méthanol  $\epsilon = 32$  ; Acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$   $\epsilon = 38$  ; DMF  $\epsilon = 36,7$  et le Cyclohexane  $\epsilon = 2,3$ )

- Électrode de travail ( $E_T$ ) : siège de la réaction électrochimique ;
- Electrode auxiliaire (CE) : assure le passage du courant ;
- Electrode de référence ( $E_{ref}$ ) : permet le control du potentiel de l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué est :

$$V = E_{\text{app}} = E_T - E_{\text{ref}} \quad (125)$$

Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

L'allure des courbes  $i = f(E)$  dépend de la vitesse de la réaction électrochimique et des éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.

Deux modes de montage peuvent être établit :

-Montage potentiostatique dans lequel la différence de potentiel  $V$  est imposée par un potentiostat, en appliquant une ddp entre électrode de travail et l'électrode de référence, on établit ainsi la courbe  $i = f(E)$ . Cette méthode expérimentale constitue la voltampérométrie.

-Montage intensiostatique, c'est l'intensité  $I$  traversant l'électrode qui est imposé par intensiostat ou galvanostat.

## II.3 Allure des courbes de polarisation

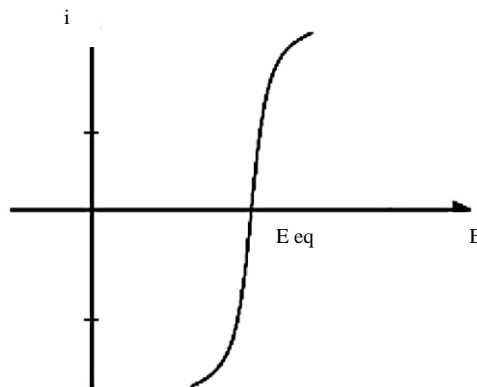
### II.3 .1 Cas où seule la vitesse de la réaction intervient

L'allure des courbes  $i = f(E)$  permet de distinguer deux cas typiques : les systèmes rapides et les systèmes lents.

- **Système rapide**

Une faible surtension,  $\eta = E - E_{\text{th}}$  provoque le passage d'un courant important dans le système.

A l'inverse le passage d'un courant ne fait que très peu varier le potentiel de l'électrode.

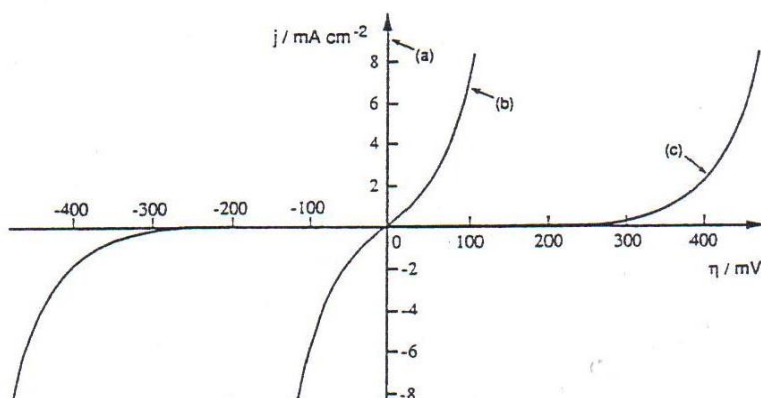


**Figure 21:** Système rapide

Les systèmes redox sont caractérisés par la constante de vitesse standard  $k^\circ$  en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Si  $k^\circ$  diminue, les branches s'écartent

Si  $k^\circ$  augmente, les branches se rapprochent



**Figure 22:** Evolution du système avec  $k^\circ$

**Tableau 2 :** Valeurs (à 20°C) de la constante de vitesse standard  $k^\circ$  de quelques systèmes électrochimiques en solution aqueuse

Système	Electrode	Electrolyte	$k^\circ$ (cm.s <sup>-1</sup> )
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	platine	KNO <sub>3</sub> 1M	0,12 ( $\alpha=0,49$ )
	palladium	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	platine	"	4.10 <sup>-3</sup> ( $\alpha=0,52$ )
	rhodiu m	"	3.10 <sup>-3</sup>
V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	mercure	HClO <sub>4</sub> 1M	5.10 <sup>-3</sup>
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	platine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.10 <sup>-3</sup>
	mercure	0,5M KCl	10 <sup>-5</sup>
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	platine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	2.10 <sup>-4</sup> ( $\alpha=0,58$ )
Pb <sup>2+</sup> /Pb	mercure	HClO <sub>4</sub> 1M	2,0
Cd <sup>2+</sup> /Cd	mercure	KNO <sub>3</sub> 1M	1,0
Zn <sup>2+</sup> /Zn	mercure	NaNO <sub>3</sub> 0,5M	5,4.10 <sup>-3</sup>
Ag <sup>+</sup> /Ag	argent	HClO <sub>4</sub> 1M	1,1.10 <sup>-4</sup>
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	platine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	env 10 <sup>-2</sup>
	divisé	"	" 10 <sup>-5</sup>
	platine poli	"	" 10 <sup>-6</sup>
	or	"	" 10 <sup>-7</sup>
	fer	"	" 10 <sup>-8</sup>
	argent	"	" 10 <sup>-14</sup>
	mercure plomb	"	" 10 <sup>-15</sup>

- **Système lent**

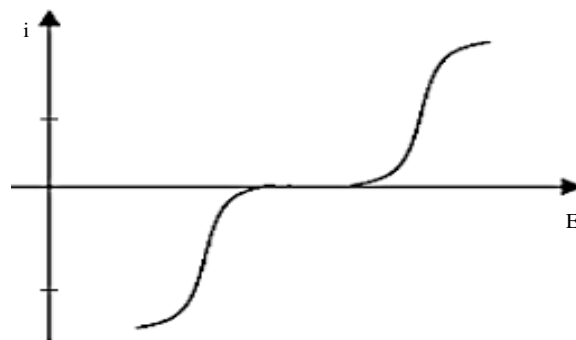
Différents cas de système lent sont envisagés :

- **La réaction est lente dans les deux sens**

Une surtension minimale  $\eta_m$  doit être appliquée de part et d'autre du potentiel thermodynamique  $E_{th}$  pour qu'un courant puisse passer, donc pour que la réaction puisse se produire.

Dans la partie de courbe où le courant reste nul, l'électrode est dite indifférente vis à vis du système considéré. On l'appelle aussi électrode idéalement polarisable

Le système est dit irréversible.

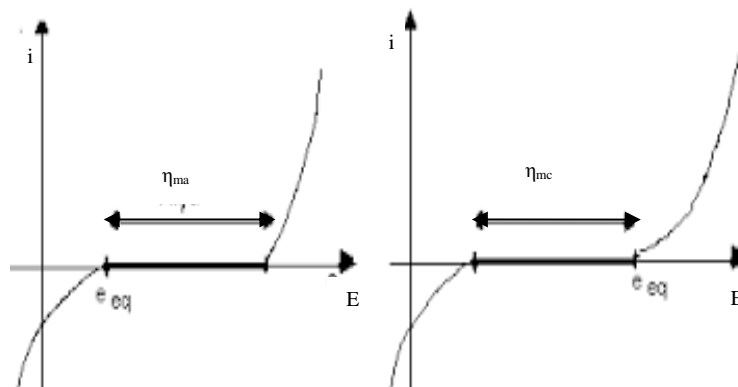


**Figure 23:** Réaction lente dans les deux sens

- **La réaction est lente dans un sens**

Il existe une surtension minimale soit cathodique soit anodique, pour que la réaction électrochimique se déroule.

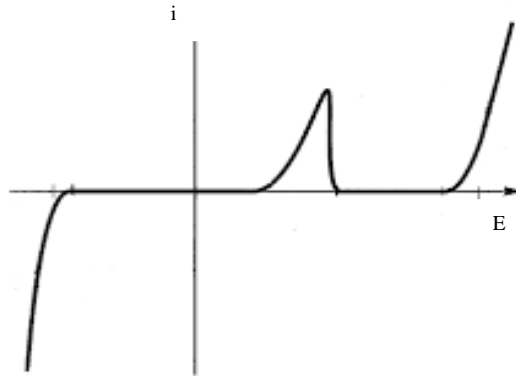
Cette dissymétrie des courbes résulte de l'intervention d'un phénomène supplémentaire qui influence sur la cinétique de réaction dans ce sens (cristallisation du métal, formation d'une couche passivante...).



**Figure 24 :** Réaction lente dans un seul sens

- **Électrodes irréversiblement polarisables (Polarisables)**

Elles ne prennent pas leur potentiel d'abandon initial  $E_{i=0}$  après avoir être traversé par un courant .Elles gardent une polarisation permanente, l'interface est modifiée par formation d'un dépôt, un oxyde superficiel ou une gaine gazeuse autour de l'électrode.



**Figure 25** : Électrodes polarisables

**Remarque**

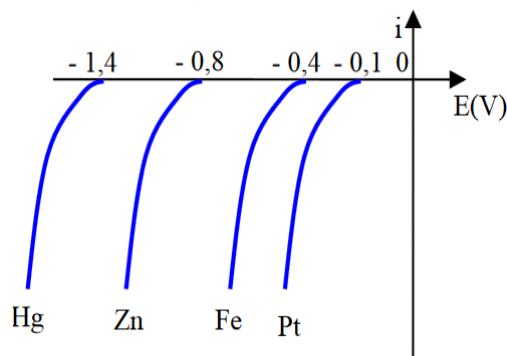
-Lorsqu'un système électrochimique constitué d'un seul couple redox est à l'équilibre, on définit sa densité de courant d'échange :

$$i_o = i_{ox} = | i_{red} | \tag{126}$$

-Pour un système rapide, la densité de courant d'échange  $i_o$  est nettement supérieur à celle d'un système lent.

Un système peut être rapide sur un métal est lent sur un autre. Considérant l'exemple de réduction du système  $H^+ / H_2$ .

À pH=0, la surtension de réduction  $|\eta|$ :  $H^+ \rightarrow H_2$  sur différents métaux augmente du Pt vers Hg.



**Figure 26**: Réduction de  $H^+$  en  $H_2$  sur différents métaux.

### II.3 .2 Analyse d'une courbe de polarisation d'un système rapide

On considère le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  avec pour électrode indicatrice du platine Pt. La réaction oxydoréduction est :

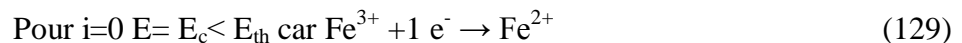


$$E_{th} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (128)$$

- La courbe (a) est tracée à partir d'une solution ne contenant quasiment que des ions  $Fe^{2+}$  (réducteur seul).

Pour  $i=0$ ,  $E = E_a > E_{th}$  et donc  $E - E_a > 0$  provoque l'oxydation de  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}$

- La courbe (b) est tracée à partir d'une solution ne contenant quasiment que des ions  $Fe^{3+}$  (oxydant seul).



$E - E_c < 0$  provoque une réduction

- si la solution contient en proportion presque identiques de  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  la courbe de polarisation du système (c) est la somme des courbes (a) et (b) car la densité de courant globale  $i$ , suite à une surtension appliquée au système, est la somme :

$$i = i_{ox} + i_{red} \quad (130)$$

Pour  $i = 0$ ,  $i_{ox} = |i_{red}|$ , la vitesse d'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  est égale à la vitesse de réduction des ions  $Fe^{3+}$ , le système est à l'équilibre  $E = E_{th}$

$$i = i_{ox} + i_{red} = nF(V_{ox} - V_{red}) = 0 \quad (131)$$

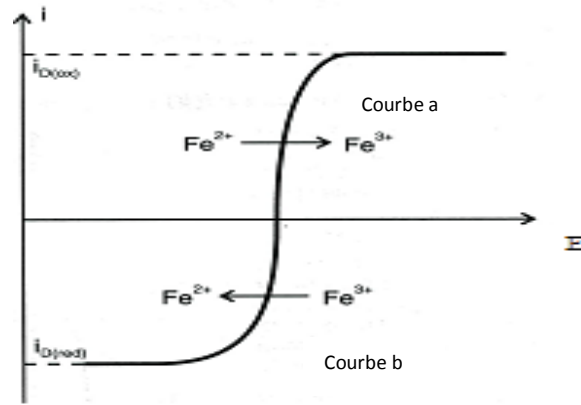
$$\text{Donc } V_{ox} = V_{red}$$

Si  $E > E_a$  seul la réduction de l'oxydant a lieu.

Si  $E < E_c$  seul l'oxydation du réducteur a lieu.

si  $E_a < E < E_c$  les deux réactions (oxydation- réduction) ont lieu simultanément avec les intensités respectives  $i_{ox}$  et  $i_{red}$  et la composition de la solution évolue vers l'oxydant soit vers le réducteur suivant la valeur de  $i_{ox}$  et  $i_{red}$ .

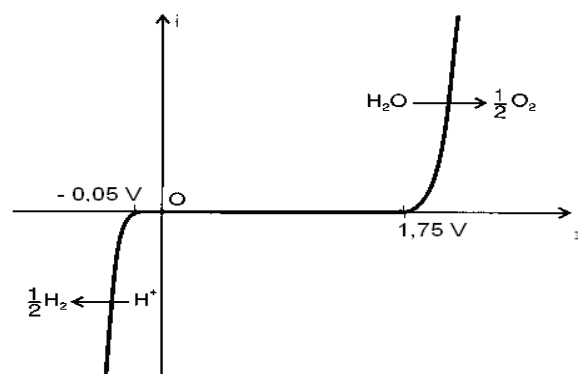
Donc la composition de la solution change suivant la tension imposée à l'électrode.



**Figure 27:** Courbe (c) somme des courbes (a) et (b)

### II.3 .3 Intervention du solvant

On fait varier le potentiel d'une électrode plongé dans une solution aqueuse d'un électrolyte indifférent, on observe aucun courant jusqu'à ce que le potentiel atteigne la valeur d'oxydation ou de réduction de l'eau en oxygène ou en hydrogène. Puisque la courbe d'oxydation ou de réduction de l'eau n'est pas limitée par la diffusion, on aurait pour ce potentiel un courant énorme que l'on ne peut pas atteindre expérimentalement. On utilise souvent l'expression mur du solvant. La zone de potentiel comprise entre les deux murs constitue le domaine d'électro-inactivité du solvant et on ne peut donc réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou réducteurs dont le potentiel d'équilibre est situé dans cette zone.



**Figure 28 :** Le domaine d'électro-inactivité du solvant

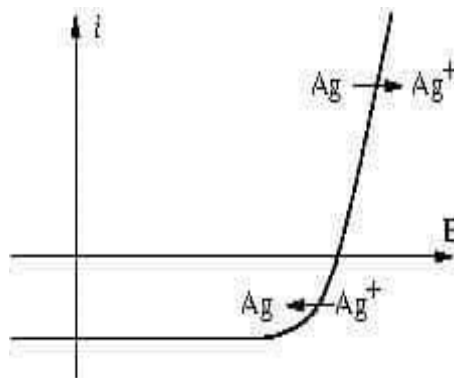
Généralement lors de l'étude d'une cinétique d'une réaction électrochimique la première étape consistera à définir la gamme de potentiel dans laquelle le solvant est électroactif. Ceci nous permet de déterminer les limites en potentiels qu'il sera possible d'explorer.



## II.3.4 Réducteur métallique

Lorsque l'électrode est de premier type, le métal la constituant peut jouer le rôle de réducteur et être oxydé par réaction électrochimique. L'espèce n'a alors pas à diffuser puisqu'elle est déjà présente sur l'électrode, la courbe d'oxydation de l'électrode constitue un mur qui ne peut pas être dépassé. En réduction, l'intensité est limitée par la diffusion des ions  $\text{Ag}^+$ .

Exemple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$



**Figure 29** : Réduction métallique de Ag

## II.4. Théorie de la cinétique électrochimique

La réaction électrochimique globale met en jeu un processus de diffusion et en même temps un processus de transfert de charge.

Lorsqu'un mécanisme réactionnel comprend une succession d'étapes élémentaires dont l'une est infiniment plus lente, on dit que cette étape est limitante.

La cinétique de la réaction électrochimique permet de discerner deux cas :

- Cinétique de régime d'activation pur (transfert de charge intervient comme facteur limitant)
- Cinétique de régime de diffusion pur (transfert de masse intervient comme facteur limitant de la vitesse)

### II.4.1. Cinétique d'activation pur

Ce paragraphe a pour objet d'établir la relation entre la densité de courant  $i$  et la surtension  $\eta$  relatives à l'électrode étudiée lorsque le transfert de charge règle seul la vitesse

de la réaction électrochimique globale. La relation obtenue est celle de Butler – Volmer (B.V).

### a-Relation de Butler – Volmer

Considérons la réaction ;



On suppose que la réaction est d'ordre un par rapport à l'oxydant et le réducteur.

La densité de courant globale  $i = i_a + i_c$

On peut exprimer les vitesses d'oxydations  $v_a$  et de réduction  $v_c$  de la façon suivante :

$$v_a = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp(-\Delta G_a^*)/RT \quad (133)$$

$$v_c = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp(-\Delta G_c^*)/RT \quad (134)$$

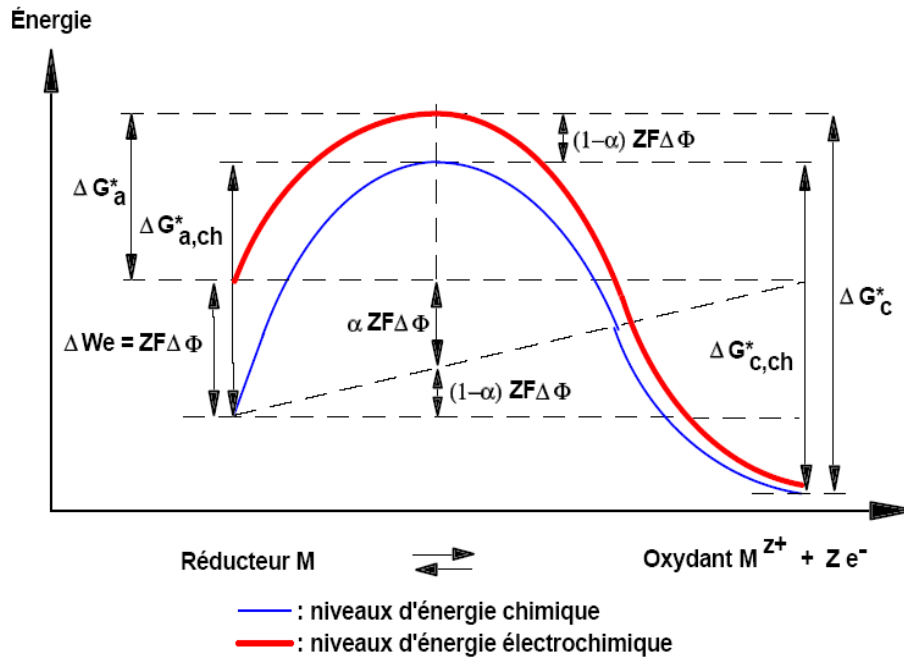
L'oxydation du réducteur en oxydant passe par un complexe active OÙ  $k_{\text{Red}}$  et  $k_{\text{Ox}}$  sont des constantes,  $C_{\text{Red}}$  et  $C_{\text{Ox}}$  les concentrations en espèces réagissantes,  $\Delta G_a^*$  et  $\Delta G_c^*$  les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température (en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation  $\Delta G_{\text{ch}}^*$  (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel  $\Delta\phi$  qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,\text{ch}}^* - \alpha z F \Delta\phi \quad (135)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,\text{ch}}^* - (1-\alpha) z F \Delta\phi \quad (136)$$

$\Delta\phi$  : représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charges ( $0 < \alpha < 1$ ) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure ci-dessous.



**Figure 30** : Influence du potentiel  $\Delta\phi$  sur l'énergie d'activation d'une réaction électrochimique

Si l'on applique un potentiel  $\Delta\phi > 0$  à l'électrode M, l'énergie du métal diminue d'une quantité  $\Delta We = zF\Delta\phi$  en cédant facilement des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de  $\alpha zF\Delta\phi$ , alors que celle de la réaction inverse augmente de  $(1 - \alpha) zF \Delta\phi$ .

Pour une valeur de  $\alpha = \frac{1}{2}$  correspond une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie  $\Delta We$  fournie se répartit à égalité dans chaque réaction partielle. En reportant les relations (135) et (136) dans les expressions des vitesses de réaction (133) et (134) et en utilisant l'expression de la densité de courant (131) on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$i_a = z F k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp(-\Delta G_{a,\text{ch}}^*/RT) \exp(\alpha z F \Delta\phi / RT) \quad (137)$$

$$i_c = z F k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp(-\Delta G_{c,\text{ch}}^*/RT) \exp(-(1 - \alpha) z F \Delta\phi / RT) \quad (138)$$

La vitesse  $v$  de la réaction électrochimique est donnée par  $v = v_a - v_c$  ou encore, en termes de densité de courant d'échange :  $i = i_a - i_c$ .

D'autre part, le potentiel de l'électrode  $E$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel  $E_{\text{ref}}$  est constant. On a donc :

$$E = \Delta\phi - E_{\text{ref}} \quad (139)$$

En utilisant les relations (137), (138) et (139) et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes  $k_{\text{Red}}$  et  $k'_{\text{Ox}}$  on obtient :

$$i = i_a - i_c = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp(\alpha z F E / RT) - z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp(-(1 - \alpha) z F E / RT) \quad (140)$$

avec :

$$k'_i = k_i \exp(-\Delta G_{i,\text{ch}^*} + \chi_i E_{\text{ref}}) / RT, \quad \chi_{\text{Red}} = -\alpha z F \text{ et } \chi_{\text{Ox}} = (1 - \alpha) z F \quad (141)$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange  $i_0$  (ou la vitesse globale  $v$ ) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit  $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ .

$i_0$  est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible  $E_{\text{rev}}$  de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst (19). En utilisant les expressions de (140) :

$$i_0 = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp(\alpha z F E_{\text{rev}}) / RT = z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp(-(1 - \alpha) z F E_{\text{rev}}) / RT \quad (142)$$

Si l'on introduit l'expression de  $i_0$  dans (140), on obtient :

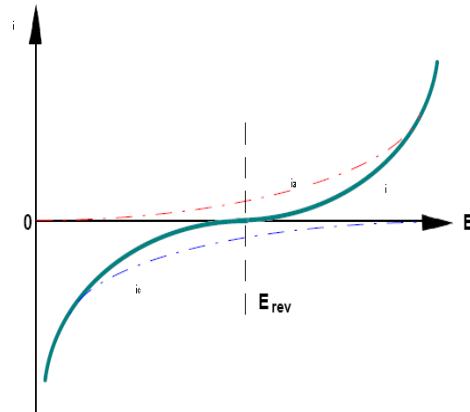
$$i = i_0 [\exp(\alpha z F \eta) / RT - \exp(-(1 - \alpha) z F \eta) / RT] \quad (143)$$

Avec  $\eta = E - E_{\text{rev}}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{\text{rev}}$  pour laquelle  $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ , et  $i = 0$ .

La relation (143) est l'équation de Butler-Volmer de l'électrode.

### **b- Approximation de Tafel**

Les droites de Tafel permettent de remonter à la valeur de  $i_0$  et  $\alpha$ . Pour une surtension  $\eta$  suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (143) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure 31.



**Figure 31** : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel.

où l'on a représenté l'évolution des densités de courant  $i$ ,  $i_a$  et  $i_c$  en fonction du potentiel  $E$ .  
Lorsque le courant est purement anodique (c'est-à-dire dû à la réaction d'oxydation).

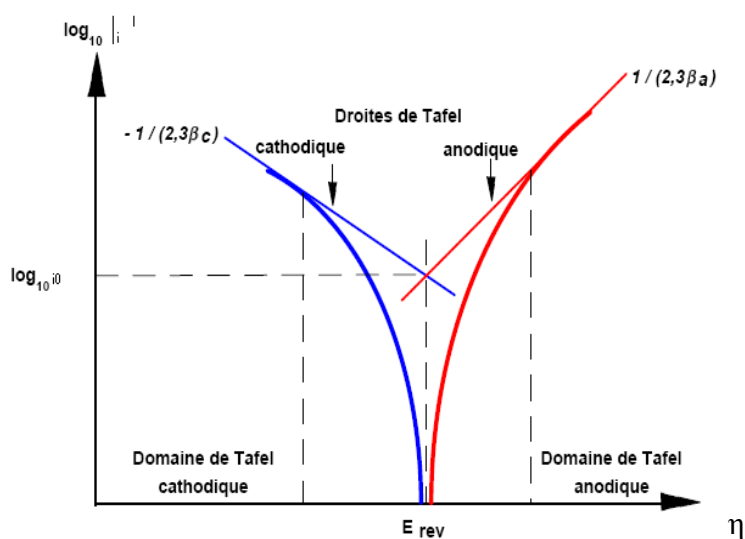
$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{zF\eta_a}{RT}\right) \quad (144)$$

En appliquant la fonction logarithme népérien à l'expression (144), nous obtenons l'équation d'une droite de pente  $\alpha \frac{zF}{RT}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(i_0)$ .

Lorsque le courant est purement cathodique (c'est-à-dire dû à la réaction de réduction) :

$$i = i_c = -i_0 \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF\eta_c}{RT}\right) \quad (145)$$

En appliquant la fonction logarithme népérien à l'expression (145), nous obtenons l'équation d'une droite de pente  $-(1-\alpha) \frac{zF}{RT}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(i_0)$ .



**Figure 32** : Courbe de  $\log(|i|)$  en fonction de  $(\eta)$  ; droites de Tafel.

Sur les deux branches, le tracé de  $\ln (|i|)$  en fonction de  $(\eta)$  permet alors de remonter à la valeur de  $i_0$  qui correspond à l'intersection des asymptotes en  $\eta = 0$  ainsi qu'à  $\alpha$  qui est lié à la pente des asymptotes (figure ci-dessus). Ces asymptotes étant les droites de Tafel.

### c. Résistance de polarisation

Pour des surtensions  $\eta$  relativement faibles, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation [27] par leurs développements limités au premier ordre ( $e^x \rightarrow 1+x$  si  $x \rightarrow 0$ ).

Ainsi,

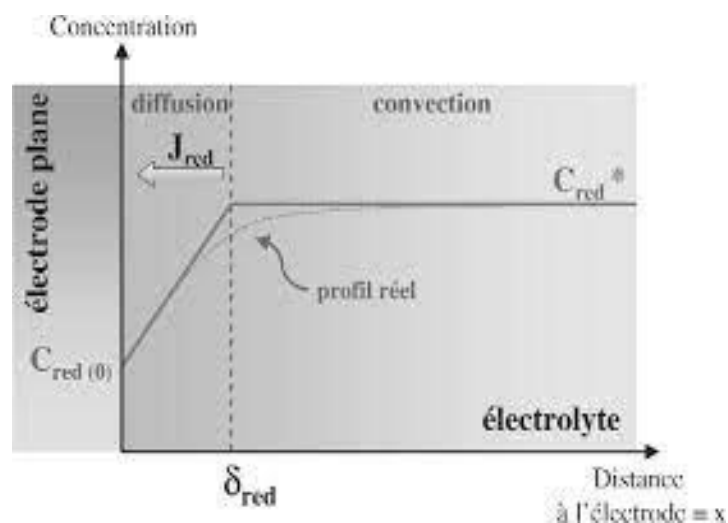
$$i = i^0 \left( \frac{zF\eta}{RT} \right) \text{ et donc } \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{zFi_0} = R_{Tc} \quad (146)$$

Le terme  $\left( \frac{\eta}{i} \right)$  possède la dimension d'une résistance est nommée résistance de transfert de charge. Par conséquent le système se comporte comme un circuit constitué d'une résistance et plus cette résistance est élevée, plus le système est lent.

### II.4.2. Cinétique de diffusion pur

Certaines réactions peuvent être limitées par le transport de matière au voisinage de l'électrode sur une couche de diffusion notée  $\delta$ . La convection assurant l'homogénéité au-delà. La migration étant contrôlée par l'électrolyte support formé d'ions non électroactifs en grande concentration. Les ions de l'électrolyte support subissent ainsi entièrement l'effet gradient électrique (migration).

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



**Figure 33 :** Modèle de Nernst en régime permanent.

Le flux de diffusion de l'espèce  $i$  s'exprime par la loi de Fick :

$$J_i = - D_i \text{grad } C_i \quad (147)$$

Soit avec  $i = \pm z F J_i$

$$i = \pm z F D_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (148)$$

Où

$\delta$  : représente l'épaisseur de la couche de diffusion,

$C_0$  : la concentration de l'espèce dans la solution et  $C_e$  sa concentration à la surface de l'électrode.

Le signe  $\pm$  traduit la convention courant anodique positive et courant cathodique négatif.

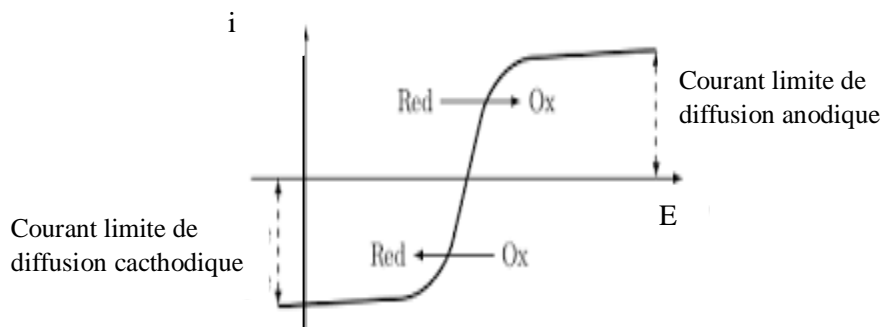
Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode on obtient la valeur limite de la densité de courant :

$$i_{\text{lim}} = \pm z F D_i \frac{C_0}{\delta} \quad (149)$$

Cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur du courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée le palier de diffusion.

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

$$1/\delta = 0,62 D^{-1/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (150)$$



**Figure 34:** Courant limite de diffusion

C'est le cas par exemple lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

Lorsqu'au contraire la concentration en espèce à la surface atteint la saturation on obtient alors comme valeur limite de la densité de courant d'échange :

$$i_{lim} = \pm zF D i \frac{C_0 - C_{sat}}{\delta} \quad (151)$$

La réaction étant contrôlée par la diffusion, la densité de courant surfacique est alors égale au flux d'ions arrivant à l'électrode par diffusion.

Le rapport  $= \frac{Di}{\delta}$  (cm.s<sup>-1</sup>), est appelée constante de vitesse de transport, elle ne dépend à priori pas de la concentration au sein de la solution.

La concentration aux anodes peut alors être exprimée en fonction des valeurs limites :

$$\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} = \frac{C_e}{C_s} \quad (152)$$

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

Il est alors possible de remonter à l'expression du potentiel en fonction du courant

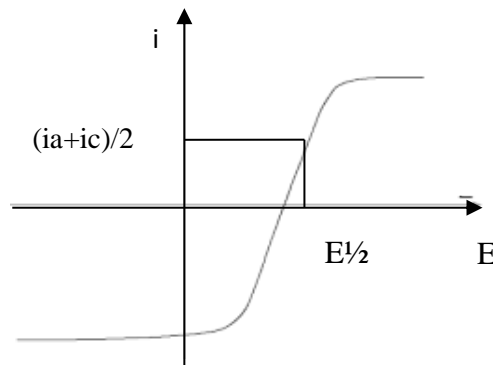
On déduit :  $[ox]_e = (i - i_{lim}) / K_{ox}$  et  $[red]_e = (i_{lim} - i) / K_{red}$

$$E = E^0 + 0.06 \log \left( \frac{(i - i_{c\ lim}) K_{red}}{(i_{a\ lim} - i) K_{ox}} \right)$$

$$E = E^0 + 0.06 \log \left( \frac{K_{red}}{K_{ox}} \right) + 0.06 \log \left( \frac{(i - i_{c\ lim})}{(i_{a\ lim} - i)} \right)$$

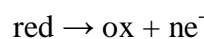
Donc:

$$E = E_{1/2} + 0.06 \log \left( \frac{(i - i_{c\ lim})}{(i_{a\ lim} - i)} \right)$$



**Figure 35:** Courant limite de demi-vague

- Pour un réducteur seul en solution



Au départ  $[ox]_s = 0 \Rightarrow i_{c\ lim} = 0$

$$d'où E = E_{1/2} + 0.06 \log \left( \frac{i}{(i_{a\ lim} - i)} \right)$$

$$si i = i_{a\ lim} / 2 \Rightarrow E = E_{1/2}$$



- Pour un oxydant seul en solution



Au départ  $[\text{red}]_s = 0 \Rightarrow i_{\text{alim}} = 0$

$$\text{D'où } E = E_0 + 0.06 \log \left( \frac{i - i_{\text{clim}}}{-i} \right)$$

$$E = E_0 + 0.06 \log \left( \frac{i_{\text{clim}} - i}{i} \right)$$

si  $i = i_{\text{alim}} / 2 \Rightarrow E = E_0/2$

### II.4. 3. Régime mixte de diffusion- transfert de charge

Dans ce cas la vitesse d'apport par diffusion vers l'électrode des espèces électroactives est comparable à la vitesse de transfert. Il en résulte que la concentration de ces espèces à l'électrode :

$[\text{ox}]_e$  et  $[\text{red}]_e$  différent de celle au sein de la solution  $[\text{ox}]_s$  et  $[\text{red}]_s$

L'équation de base de la densité de courant globale en fonction de la surtension reste valable mais les concentrations en oxydant et réducteur sont celles sur l'électrode :

$$i = nF(K_{\text{ox}} [\text{red}]_e \exp(\alpha nFE/RT) - K_{\text{red}} [\text{ox}]_e \exp(-(1-\alpha)nFE/RT))$$

On suppose que la densité de courant  $i$  de transfert est égale au courant transporté par diffusion, soit :

$$i/nF = -D_{\text{ox}}([\text{ox}]_s - [\text{ox}]_e)/\delta_{\text{ox}} = D_{\text{red}}([\text{red}]_s - [\text{red}]_e)/\delta_{\text{red}}$$

$$i_{\text{clim}} = -nFD_{\text{ox}}[\text{ox}]_s/\delta_{\text{ox}}; i_{\text{alim}} = nFD_{\text{red}}[\text{red}]_s/\delta_{\text{red}}$$

$$i/i_{\text{clim}} = 1 - [\text{ox}]_e/[\text{ox}]_s \Rightarrow [\text{ox}]_e = (1 - i/i_{\text{clim}})[\text{ox}]_s$$

$$i/i_{\text{alim}} = 1 - [\text{red}]_e/[\text{red}]_s \Rightarrow [\text{red}]_e = (1 - i/i_{\text{alim}})[\text{red}]_s$$

L'équation globale:

$$i = nF(K_{\text{ox}}(1 - i/i_{\text{alim}})[\text{red}]_s \exp(\alpha nFE/RT) - K_{\text{red}}(1 - i/i_{\text{clim}})[\text{ox}]_s \exp(-(1-\alpha)nFE/RT))$$

La densité de courant d'échange  $i_0$  a évidemment la même expression qu'en régime de transfert pur, puisqu'elle correspond à  $i_0 = 0$

$$i_0 = nF(K_{\text{ox}}[\text{red}]_s \exp(\alpha nF\eta/RT) - K_{\text{red}}([\text{ox}]_s \exp(-(1-\alpha)nF\eta/RT)))$$

$$i = i_0 \left( (1 - i/i_{\text{alim}}) \exp(\alpha zF\eta/RT) - (1 - i/i_{\text{clim}}) \exp(-(1-\alpha)zF\eta/RT) \right)$$

equation Butler – Volmer pour un régime mixte en tirant  $i$  :

$$i = i_0 \left( \frac{\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp(-(1-\alpha)nF\eta/RT)}{(1 + i/i_{\text{alim}})\exp(\alpha nF\eta/RT) - i/i_{\text{clim}} \exp(-(1-\alpha)nF\eta/RT)} \right)$$

### Série

1. Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel dans les deux cas présentés ci-après.
  - une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ .
  - une lame de cuivre plongeant dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ .
2. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse désaérée de  $\text{pH} = 5,0$ . La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut, dans ces conditions,  $0,50 \text{ V}$  et celle pour la réduction de l'eau  $0,20 \text{ V}$ .
3. Comment est modifiée la courbe précédente si on fait buller du dioxygène (on prendra  $0,10 \text{ V}$  de surtension pour la réduction de  $\text{O}_2$ ) ?
4. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants :
  - Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
  - Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (écrire l'équation de réaction) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.
  - L'oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique est très lente.
5. L'aluminium très pur n'est pas attaqué par les solutions acides (de  $\text{pH}$  inférieur à 3). Si on touche la plaque d'aluminium avec un fil de platine, on observe un important dégagement gazeux sur le fil de platine.  
Interpréter ces résultats expérimentaux.

## Références bibliographiques

- [1] Sadki ; Audebert ; Renault, *Electrochimie des concepts aux applications*, Miomandre, (2005)
- [2] Bruno Foset, *Chimie Tout-en-un, MP/PT*, Dunod (2020)
- [3] Danielle Cachau, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Cachau, 2ème édition (2011)
- [4] Tristan Ribeyre, de Boeck, *Chimie, un accompagnement au quotidien*, PC/PC\* (2014)
- [5] Verchier, Y. ; Lemaître, F. *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*; Ellipses : Paris (2006)
- [6] JF Le maréchal, *La chimie expérimentale, chimie générale*, (2004)
- [7] Kiel, M. *L'oxydoréduction : du nombre d'oxydation aux diagrammes de Pourbaix*; De Boeck : Bruxelles (2010)
- [8] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Ed. Gauthier-Villars (1963)
- [9] Jean Bernard baudin, *Chimie Tout-en-un PCSI, nouveau programme*, 4ème édition (2021)
- [10] Kiel, M. *L'oxydoréduction : du nombre d'oxydation aux diagrammes de Pourbaix*; De Boeck : Bruxelles (2010)
- [11] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. ; Crouch, S. R. ; Buess-Herman, C.; Dauchot-Weymeers, J. ; Doneux, T. *Chimie analytique* (2015)
- [12] Skoog, D. A. ; Holler, F. J. ; Nieman, T. A.; Buess-Herman, C.; Dumont, F. *Principes d'analyse instrumentale*; De Boeck : Paris (2003)
- [13] Miomandre, F. ; Sadki, S. ; Audebert, P. ; Méallet-Renault, R.; Amatore, C. *Électrochimie des concepts aux applications*; Dunod : Paris (2014)
- [14] Lefrou, C.; Fabry, P. ; Poignet, J.-C. *Electrochimie Concepts fondamentaux illustrés* ; EDP Sciences : Les Ulis (2014)
- [15] Girault, H. H. *Electrochimie physique et analytique* (2012)
- [16] Bernard, A.-S. *Techniques expérimentales en chimie*; Dunod : Paris (2014)