

ELECTROCHIMIE

Cours des Licences de Chimie Physique et de Sciences Physiques (UJF-Grenoble)

Pierre FABRY

Chap. I : Notions de base d'électrochimie

- 1) Définition
- 2) La genèse de l'électrochimie
- 3) Les applications de l'électrochimie (vue globale)
- 4) Cellules électrochimiques de base (définitions)
Electrodes - Electrolytes - Différentes cellules et conventions de signe
- 5) Lois fondamentales d'électrochimie
Loi de Faraday (coulométrie) - Tension thermodynamique (loi de Nernst)
Phénomène de surtension (polarisation) - Expression générale de la ddp
Bilan énergétique et ondulic (rendements)
- 6) Prévision des réactions
Prévisions thermodynamiques pour un générateur et pour un récepteur (cas idéaux)
Cas réels (rôle des surtensions)
- 7) Montages électriques utilisés pour les études
Montages potentiostatique et intensiométrique
Montages à deux et trois électrodes
Potentiostat (schéma électronique)

Chap. II : Thermodynamique électrochimique

- 1) Potentiels
Potentiels chimiques (espèces neutres) et électrochimiques (espèces chargées)
- 2) Equilibres
Equilibre interfacial (différents interfacés) - Courbe galvanique (pile)
- 3) Electrodes indicatrices et sélectives
Electrodes redox - Electrode de référence à hydrogène (ENH)
Electrodes spécifiques (ou sélectives) - Electrode à pH et de type Severinghaus
- 4) Electrodes de référence à jonction liquide
Principe - Réalisations
- 5) Capteur à oxygène (jaugé électrochimique)
- 6) Diagrammes tension-pH
Zones de prédominance - Cas de l'eau - Boucle d'un cas simple (Cd)
Utilisations des diagrammes E(pH)

Chap. III : Les ions en solution

- 1) Interactions ion-solvant aqueux
Dissolution d'un cristal ionique - Solvation
- 2) Interactions entre ions solvatis
Bases du modèle de Debye-Hückel et améliorations
Cas des fortes concentrations
- 3) Flux de déplacements des ions en solution
Cinétique ionique - Régime de diffusion - Régime de migration (mobilités)
Nombres de transport - Conductivités équivalentes et molaires
Essai à l'idéalité (loi de Kohlrausch) - Electrolytes faibles (loi de Ostwald)
- 4) Bilan de matière aux électrodes (Brian Hirtori)
Principe - Exemples
- 5) Potentiel de jonction
Cas d'une jonction d'électrolytes simples - Polyelectrolyte (relation de Henderson)
Application aux électrodes de référence à jonction liquide
- 6) Potentiel électrique dans une solution
Dans l'électrolyte ($x > 1 \mu\text{m}$, chute ohmique)
A l'interface électrode-électrolyte ($x < 0,1 \mu\text{m}$, double couche)

Chap. IV : Cinétique des réactions d'électrodes

- 1) Etablissement de la relation de Butler-Volmer généralisée
Eléments de cinétique
Réactions électrochimiques (coefficients de transfert, courant d'échange)
- 2) Régime de transfert limitant
Courbes de surtension, cas général - Résistance de transfert
Cas des fortes surtensions (loi de Tafel)
- 3) Régime limitant de diffusion
Couche de diffusion - Equation de surtension - Cas des faibles surtensions
Applications (productions, électrochimie analytique)
- 4) Régime mixte de transfert-diffusion
Equation générale - Cas des faibles surtensions
- 5) Exemple de modèle de régime mixte transfert-cristallisation
Equation générale - Cas des faibles surtensions - Régime limitant de cristallisation
- 6) Réactions simultanées
Tension mixte - Réactions concurrentes ou non

Chap. V : Quelques applications

- 1) Corrosion humide
Corrosion électrochimique - Corrosion électrochimique - Protection contre la corrosion
- 2) Générateurs électrochimiques
Généralités - Piles usuelles - Accumulateurs usuels - Piles à combustibles
- 3) Descriptions de quelques procédés
Hypochlorite - Chlore-soude (diazotage ou cathode de mercure) - Aluminium

1 - Définition

ELECTRO CHIMIE

Double sens :

- science
- industrie

Petit Larousse :

"Technique des applications de l'énergie électrique aux opérations de la chimie industrielle"

Grand Dictionnaire Encyclopédique Larousse :

"Science et technique des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique"

—> vision très globale

Vision plus précise :

"Science qui décrit les phénomènes associés à une séparation de charges sur des espèces chimiques, par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur"

—> notion de circulation de charges et changement de nature des porteurs (interface)

2 demi réactions redox

nécessité d'au moins 2 électrodes

notion d'électronéutralité globale (autant de charges apparaissent qu'il en disparaît)

Différentes cellules :

♦ récepteur : de l'énergie électrique est fournie à un système pour une réaction chimique globale (2 demi réactions redox)

♦ générateur : une réaction chimique (2 demi réactions redox) s'enclenche, grâce à une possibilité de circulation de charges dans un circuit électrique extérieur, et le système libère de l'énergie à l'extérieur par l'intermédiaire de ce circuit

2 – La genèse de l'électrochimie

les acquis en électricité (jusqu'au 18^e siècle) :

- isolants et conducteurs (machines électrostatiques)

- transport des charges à travers des matériaux et des corps humains (abbé Nollet)

- charges + et -

- le paratonnerre (Franklin)

- l'électromètre (abbé Nollet)

- loi de Coulomb (1785)

—> électrostatique

électrodynamique qualitatif (non stationnaire)

+++++

- 1786 Galvani : les cuisses de grenouille "commotionnées"
(fausse interprétation)
- 1793 Volta : classification des métaux (mêmes expériences,
interprétation légèrement améliorée)
- 1800 Volta : la 1^{ère} pile électrochimique
Nicholson et Carlisle : 1^{ère} électrolyse de l'eau
- 1801 *Thomard : chauffage d'un filament par l'électricité*
- 1803 *Dalton : concept de l'atome*
- 1805 *Grothius : 1^{ère} théorie du processus de transport électrochimique*
- 1807 Davy : découverte de K par électrolyse de KCl fondu
- 1808 puis de Na, Ca, Ba, Sr, repérage des polarités (dépot de métal au pôle -)
interprétation des réactions électrochimiques aux électrodes
Sveigger : galvanomètre
- 1824 Davy : protection de la corrosion de Cu par Zn ou Fe (bateaux)
- 1826 A. Becquerel (D) : effet de polarisation de l'électrode par H₂ dans les piles
à proposition de piles à oxydants ("dépoléarisants")
- 1829 pile à 2 liquides
- 1831 *Faraday : dynamo*
- 1833 Faraday : lois de l'électrolyse (relation quantité de courant-matière)
- 1836 Daniell : pile Cu/Zn
- 1837 Jacobi : galvanoplastie
- 1840 Elkington : dorure, argenture, dépôt de cuivre (dév. > 27 ans)
- 1859 Planté : accumulateur au Pb (dév. > 20 ans)
- 1868 Leclanché : pile à MnO₂, NH₄Cl

Mendeleiev : classification des éléments

- 1874 F. Kohlrausch (D) : conductivité des électrolytes, mobilité ionique
- 1881 *Helmholtz : structure granulaire de l'électricité*
Letrange : fabrication de Zn par électrolyse aqueuse
- 1886 Hall (et) Heroult : fabrication de Al en bain fondu
- 1887 Arrhénius : théorie ionisation des sels dans l'eau, ions de charges opposés
- 1888 Warburg : conduction ionique dans un solide
- 1889 Nernst : thermodynamique d'une pile (théorie de la fem)
- 1895 *Perrin : mise en évidence de l'électron*
- 1897 Böttger : électrode à H₂ pour mesure de pH
- 1902 Cottrel : équation du courant en transitoire sous régime de diffusion
- 1905 Tafel : équation de surtension aux électrodes
- 1906 Cremer : électrode de verre à pH
- 1914 Edison : accumulateur alcalin Ni-Fe
- 1922 *Herovskiy : polarographie*
- 1924-30 *Butler et Volmer : pionniers de la théorie du transfert de charge à l'électrode*
- > 1930 théories sur les méthodes électrochimiques (goutte de mercure, électrode tournante, voltampérométrie, impédancemétrie etc.)

3 – Les applications industrielles de l'électrochimie

a) Secteur énergie

- piles (générateurs) salines, alcalines...
- accumulateurs (piles rechargeables sur plusieurs centaines de cycles)
Pb, Ni-Cd...
- piles à combustibles (H₂, CH₄, éthanol...)
- cycle de l'hydrogène (électrolyseur...)

b) Procédés minéraux en solution aqueuse

- chlore soude (cathode Hg, diaphragme, membrane)
- hypochlorite, chlorate, perchlorate (oxydants)
- hydrométallurgie
affinage du Cu
métallurgie du Zn en solution
- fabrication de l'hydrogène
- KMnO₄, Mn, MnO₂
- persulfate, acide persulfurique
- K₂Cr₂O₇
- traitement de surface (étamage, nickelage, argenture, dorure, chromage...)

c) Procédés minéraux en milieu fondu

- aluminium
- fluor
- alcalins (Na par NaOH, Li par LiCl, Mg par MgCl₂)
- hafnium

d) Traitements des eaux

- électrodialyse
- désinfection par oxydation anodique
- récupération des métaux par réduction cathodique
- séparation de phases (électro-osmose, électrophorèse, électroflottation)

e) Protection contre la corrosion

f) Mises en forme de métaux

- électro-érosion, électro-usinage
- électro-formage

g) Electro-synthèse organique

- chimie fine (organosynthétiques, arômes, pharmacie)
- électropolymérisation (modification de surface)
- synthèses d'organosouffrés

h) Bioélectrochimie

- biocapteurs (glucose, lactate)
- procédés bioélectrochimiques
néthémoglobuline du sang
régénération des cofacteurs enzymatiques

i) Analyse et détection

- capteurs potentiométriques (pH, pX etc.), conductimétriques, ampérométriques (Clark), redox
- méthodes d'analyse (polarographiques)

4 - Cellules électrochimiques de base (définitions)

a) Electrodes

siège de la réaction (1/2 redox) : elle donne (ou accepte) des électrons à (d^0) une espèce pour lui changer son degré d'oxydation



Cette réaction se produit très généralement à l'interface entre un conducteur électronique et un conducteur ionique



→ **chargement de type de conductivité** à cette interface
si aucune réaction ne peut se produire : électrode bloquante

• Espèce électroactive :

espèce qui peut être oxydée ou réduite à une électrode, dans les conditions de l'expérience

Exemples : - Cu ou Cl^- peut être oxydé, Cu^{2+} peut être réduit, H_2O peut être oxydé ou

réduit

- généralement SO_4^{2-} est électroinactif (pas d'oxydation/réduction dans les conditions usuelles)

• Anode :

électrode où se produisent les **oxydations** (Red \rightarrow Ox + n e⁻)

elle donne des électrons du couple redox au circuit électrique extérieur

• Cathode :

électrode où se produisent les **réductions** (Ox + n e⁻ \rightarrow Red)

elle prend des électrons au circuit extérieur pour les donner au couple redox

• Remarques importantes :

- bilan des charges : pas d'accumulation de charges, seulement circulation (il y a toujours au moins 2 électrodes, si une électrode donne des charges, l'autre les reprend, en débit égal)

un électrolyte reste toujours macroscopiquement électroneutre

(cette propriété se retrouve dans l'équation bilan de la 1/2 réaction)

- le courant électrique (débit de charges) règle la vitesse de la réaction (et donc l'avancement)

c'est une propriété spécifique à l'électrochimie, différent de la chimie

- notion d'anode ou de cathode : de sens que si l'électrode est traversée par un courant

SINON
dans-e-oes (sauf exceptions, cf concept de tension mixte, fin du cours) le couple redox est à l'équilibre au niveau de l'électrode (sonde de potentiel redox)

• Différents types d'électrodes :

- 1^{er} espèce :

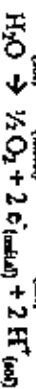
les e⁻ de l'électrode agissent directement avec le couple redox

- **inertables** : métal noble (électroinactif) Pt, Au et C

il donne des électrons au couple, mais il en récupère

donc ne change pas de degré d'oxydation

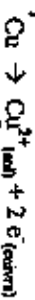
Exemples :



- **actives** : métal oxydable

il change de degré d'oxydation lors de la traversée du courant
il a double fonction : électrode et espèce électroactive

Exemples :



- 2^{ème} espèce :

le métal est recouvert d'un composé insoluble

échange des ions avec l'électrolyte
des électrons avec le métal par le biais d'une 1/2 réaction redox

chaîne :



Exemples :

- Ag / AgCl / Cl⁻(aq)
- Cd / Cd(OH)₂ / OH⁻(aq)

Electrodes modifiées :

- électrode recouverte d'une matière électrosensible
- dépôt d'un catalyseur
- dépôt d'un polymère conducteur
- dépôt d'un bio-organisme (dans les biocapteurs)

b) Electrolytes

phase liquide ou solide comportant des ions mobiles (conducteur ionique)
(pas forcément électroactifs selon les définitions)

sauf cas très spécifiques (solides, fondus), l'électrolyte n'est pas conducteur électronique

Exemples :

- solutions liquides d'un sel dans un solvant (aqueuses ou solvants organiques)
- sels fondus (cryolite, carbonates, halogénures d'alcalins)
- solides : oxydes par O²⁻ à haute température
- phases solides cristallines conductrices par Na⁺, Li⁺, Ag⁺, F⁻
- amorphes (verres et polymères)

♦ **Cations** : chargés positivement (Na⁺, H⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ag⁺ ...)

se déplacent dans le sens du courant électrique si le champ électrique est la seule force d'action

généralement les cations peuvent être réduits (mais parfois aussi oxydés)

♦ **Anions** : chargés négativement (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, OH⁻, Fe(CN)₆⁴⁻ ...)

se déplacent dans le sens inverse du courant électrique si le champ électrique est la seule force d'action

♦ **Remarque très importante** :

pour respecter l'électronéutralité : \sum charges des anions = \sum charges des cations

$$\sum z_i C_i = 0 \quad z_i = \text{nb de charge (signé)}$$
$$\uparrow$$
$$C_i = \text{concentration de l'espèce } i$$

compter tous les ions
qu'ils soient électroactifs ou électroinactifs

♦ **Force des électrolytes :**

- Électrolyte fort : entièrement dissocié

correspondance directe entre la concentration du sel (saturé) et celle des ions, au nombre de charge près

- Électrolyte faible : partiellement dissocié (exemple des acides faibles)

la concentration des ions se calcule à partir de la constante d'équilibre de dissociation (entre autres)

- Électrolyte support (ou indifférent) :

- soluté dominant par dissociation des ions électroactifs

(pas de redox possible)

- mais participant à la conduction (abaisse la chute ohmique)

- augmente la force ionique (exemples : Na_2SO_4 , KNO_3)

c) Conventions de signes dans les cellules électrochimiques

cell. 2 :

comporte le récipient contenant l'électrolyte, les éventuelles anodes de gaz ou d'électrolyte (en flux), les anodes de courant, mais aussi et surtout :

- au moins 2 électrodes (une anode et une cathode)

- parfois une électrode de référence (repère de potentiel) qui n'est pas traversée par I

- un ou plusieurs électrolytes (pour éviter les réactions parasites entre ce qui se passe à l'anode et la cathode)



introduction d'un séparateur :

- diaphragme poreux
- membrane perméselective
- membrane sélective

■ **Cas d'un récepteur électrochimique**

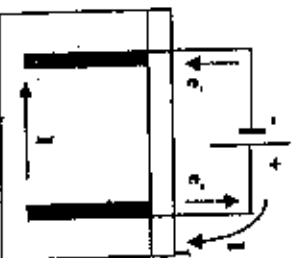
c'est une cellule d'électrolyse, utilisée pour élaborer un produit par passage d'un courant

nécessité d'un générateur électrique extérieur (source d'énergie)

Remarque : le courant va toujours du pôle + vers le pôle - à l'extérieur d'un générateur

Exemples : Electrolyse de l'eau pour la fabrication d'hydrogène (et d'oxygène)

Electrolyse d'une solution de cuivre (électroaffinage)

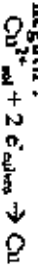


Pôle positif :



OXYDATION donc Anode

Pôle négatif :



REDUCTION donc Cathode

Conclusion :

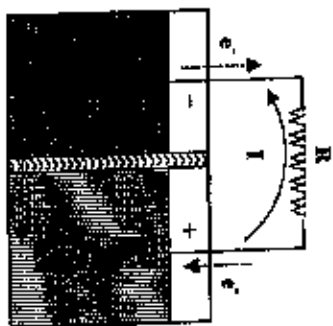
le pôle positif est une anode

le pôle négatif est une cathode

■ Cas d'un générateur électrochimique

dans ce cas c'est le système électrochimique qui fournit de l'énergie à l'extérieur (pilote la circulation des électrons, donc du courant, selon la charge extérieure)

Exemple d'une pile Daniell :



à l'extérieur du générateur (la pile Daniell) le courant circule du + vers le -

à l'intérieur il circule donc du - vers le +

au pôle + : l'électrode reçoit des e⁻ au circuit extérieur

sera le siège d'une REDUCTION

au pôle - : l'électrode donne des e⁻ au circuit extérieur

sera le siège d'une OXYDATION

Conclusion : le pôle positif est une cathode le pôle négatif est une anode

■ Résumé :

	Anode	Cathode
Récepteur (électrolyseur)	+	-
Générateur (pile)	-	+
Réaction	Oxydation	Réduction

■ Remarque 1 : le courant dans une cellule électrochimique (récepteur ou générateur) va toujours de l'anode vers la cathode, quel que soit leur signe

■ Remarque 2 : dans le cas d'un accumulateur, on parle plutôt de positive ou de négative car

en charge : récepteur en décharge : générateur

5 - Lois élémentaires de l'électrochimie

a) Définition de la densité de courant

■ Le courant (débit de charges) est conservatif dans un circuit (pas d'accumulation en régime stationnaire)

■ la densité de courant c'est

$$i = \frac{I}{S} \quad \text{unité } A \cdot cm^{-2} \text{ (plus rationnellement : } A \cdot m^{-2})$$

c'est une grandeur non conservative selon la position dans la cellule

Exemple : 2 électrodes (une anode et une cathode) de surfaces différentes

■ convention : ANODE : $i_a > 0$ CATHODE : $i_c < 0$

et ceci quelle que soit la fonction (générateur ou récepteur)

b) Loi de Faraday (ou coulométrie)

similitude avec équation bilan de chimie, mais en dynamique (dépend du temps)

Exemple d'une réduction : $Ox + z e^- \rightarrow Red$ ($z > 0$)

si l'extérieur fournit n_e moles d'électrons au système redox ($n_e > 0$ car est donné au système) :

il y a n_{ox} moles de Ox consommées, avec au niveau du système $n_{ox} = \frac{-n_e}{z}$

et n_{red} moles de Red produites, avec au niveau du système $n_{red} = \frac{n_e}{z}$

exprimé en débit :

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{q_e N_A} \right)$$

avec $q_e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $F = q_e N_A$

et $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $F = 96 \text{ 486 C} \cdot \text{mol}^{-1}$

($\rightarrow 1 \text{ Faraday} = \text{charge d'1 mole d'électrons}$)

donc : $dn_{ox} = \frac{1}{zF} dt$ ou $dn_{red} = \frac{-1}{zF} dt$
 (dans ce cas $I < 0$ car c'est une réduction)

et le nombre de moles consommées est alors :

$$n_{ox} = - \int \frac{1}{zF} dt$$

(relation similaire pour Red mais de signe opposé)

Remarque : si des coefficients de stoechiométrie interviennent dans la réaction redox, il faut les prendre en compte

Exemple : $v_{ox} Ox + ze^- \rightarrow v_{red} Red$

$$\text{on trouve } dn_{ox} = - \frac{v_{ox}}{zF} Idt$$

• **Evolution de la masse** :

$\Delta m = M_{mol} \times n$ on peut aussi calculer - l'évolution de l'épaisseur
 - le volume de gaz produit
 (avec hypothèse du gaz parfait)

e) **Loi de Nernst (rappel)**

sera démontrée dans le chap. Thermo

n'a de sens que si $I = 0$ ou $\# 0$ (condition d'équilibre) et que si 1 seul couple redox intervient

$$\text{Cas simple : } Ox + z e^- \rightleftharpoons Red \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$\text{Cas plus général : } v_a A + v_b B + ze^- \rightleftharpoons v_c C + v_d D$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A]^{v_a} [B]^{v_b}}{[C]^{v_c} [D]^{v_d}}$$

A. 1 r

Exemple 1 : $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^- \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Ni]}$
 avec $[Ni] = 1$ si phase pure

Exemple 2 : $Cd + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^- + 2H^+$
 $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2 [Cd(OH)_2]}{[Cd]}$

avec $[Cd] = 1$ et $[Cd(OH)_2] = 1$ si phases pures

e) **Phénomènes de surtension (polarisation)**

• avec 1 seul couple redox, si $I = 0$, la tension d'électrode obéit à la loi de Nernst

si $I \neq 0$ elle s'écarte de cette valeur, car la vitesse de réaction n'est pas infiniment rapide, donc pour une vitesse d'avancement imposée par I , il faut donner un surplus d'énergie qui se traduit par un surplus de tension (d'où la terminologie "surtension")

analogie avec les frottements mécaniques

surtension : $\eta = E_{app} - E_a \quad \eta$ dépend de i
 ($i =$ densité de courant, cf plus tard)

• si plusieurs couples redox siègent à l'électrode : tension est mixte (intermédiaire entre les différentes lois de Nernst des différents couples)

on verra plus en détails plus tard

polarisation : $\pi = E_{app} - E_{eq}$

polarisation = surtension pour les cas simples

• convention

anode : $i_a > 0$ et $\eta_a > 0$

cathode : $i_c < 0$ et $\eta_c < 0$

donc produit $i \times \eta$ toujours positif

A. 1 r

• courbes de surtension (ou de polarisation)



Réactions (3) : plus difficiles (plus lentes) que (2) que (1)

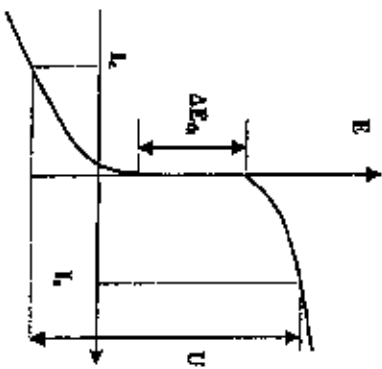
d) Expressions générales de la différence de potentiel

• cas d'un récepteur

$$U = \Delta E_a + RI + \eta_a - \eta_c \quad (\text{remarque } \eta_c < 0)$$

↓
chûte ohmique au sein de la cellule

si les 2 surfaces d'électrodes sont identiques (on néglige RI sur ces graphes)



on peut porter les deux graphes sur un même système d'axes avec $I_c = -I_a$

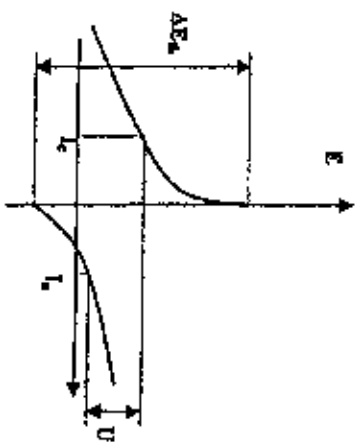
la ddp imposée sous courant est plus forte que ΔE_a

• cas d'un générateur

$$U = \Delta E_a - RI - \eta_a + \eta_c$$

Toujours avec $I_c = -I_a$

La ddp recueillie sous courant est plus faible que ΔE_a



e) Bilans d'énergie et de matière

• bilan faradique

rendement faradique : $\rho_F = \frac{\text{variation du nombre de mol réel}}{\int \frac{Idt}{zF}}$

causes d'abaissement de ρ_F :

- production d'une autre substance (concurrence)
- réactions secondaires (précipitation etc...)
- fuites de matière (dépôt pulvéulent, fuites de gaz)
- court circuit électrique partiel

• bilan énergétique

pour un récepteur : rendement $\rho_w = \frac{\Delta E_{th}}{U}$

ρ_w dépend de I et du temps

pour un générateur : rendement $\rho_w = \frac{U}{\Delta E_{th}}$

• capacité énergétique

exprime la quantité d'électricité stockée dans un générateur ce n'est donc pas une énergie

unité : coulomb ou ampère heure (Ah)

$1 \text{ Ah} = 1 \text{ A pendant } 1 \text{ h} = 3600 \text{ Cb}$

Exemple :

batterie 12 V de 40 Ah : $Q_{\text{disponible}} = 40 \times 3600 \times 12 = 1,728 \cdot 10^6 \text{ J} \approx 480 \text{ Wh}$

en négligeant RI et les surtensions

la capacité théorique d'un générateur peut se calculer à partir des masses de matières électroactives (loi de Faraday)

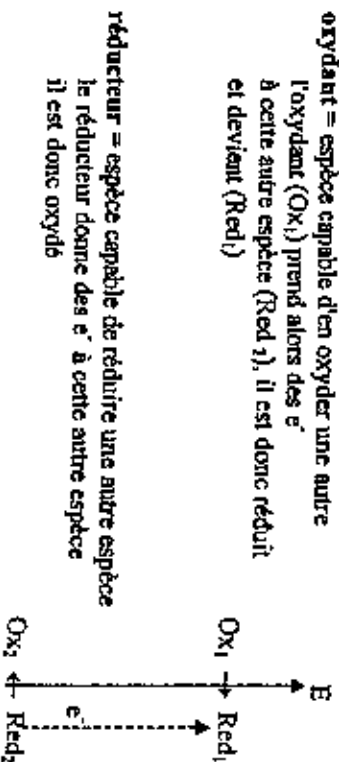
5 - Prédiction des réactions

a) Cas d'un générateur "idéale"

on suppose surtensions très faibles (exemple : pour i # 0)

• Rappel :

oxydant = espèce capable d'en oxyder une autre
 l'oxydant (Ox₁) prend alors des e⁻
 à cette autre espèce (Red₁), il est donc réduit
 et devient (Red₁)



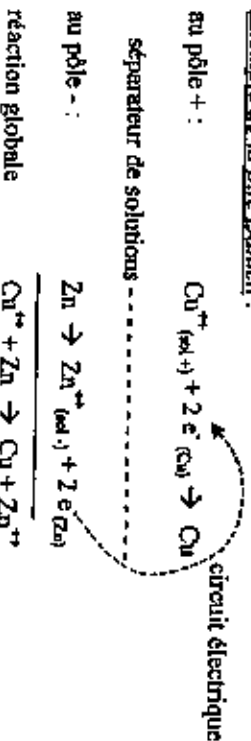
réducteur = espèce capable de réduire une autre espèce
 le réducteur donne des e⁻ à cette autre espèce
 il est donc oxydé

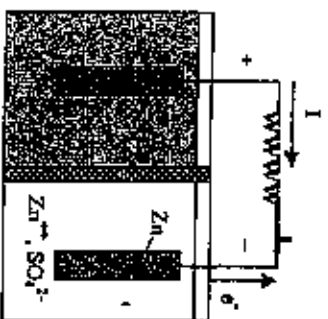
Le potentiel redox de l'oxydant (ou du réducteur) est plus élevé. Il est fixé par le couple dans lequel il est impliqué (donc dépend de E° et de la loi de Nernst). On parle donc surtout de couple redox oxydant ou réducteur

En chimie (redox), la réaction est instantanée car les e⁻ de Red₂ sont pris spontanément par Ox₁.

En électrochimie les couples redox (réactifs) sont séparés. L'échange d'électrons se fait par un circuit électrique extérieur (résistance de charge)

Exemple de la pile Daniell :





idem que la cémentation mais
Cu ne se dépose pas sur Zn !!
l'avancement est contrôlé par I
si $I = 0$: équilibre

Remarque : les piles ont permis de dresser l'échelle des potentiels redox

S'il y a plusieurs couples présents :

- à la cathode (pôle +), réduction de l'oxydant le plus fort (plus fort potentiel redox)

- à l'anode (pôle -), oxydation du réducteur le plus fort (plus bas potentiel redox)

ne concerne que les espèces électroactives présentes

Point de vue énergétique : le système tend à libérer le maximum d'énergie lors de la décharge, donc en mettant en jeu les couples redox les plus éloignés

Cas de la pile Daniell :

O_2/OH^- : # 1V (pH = 4)
 Cu^{2+}/Cu : 0,34 V (sol 1M) ← n'a pas lieu si pas de O_2 dans l'eau
couple le plus oxydant présent (sera réduit)

H^+/H_2 : -0,24 V (pH = 4)
 Zn^{2+}/Zn : -0,76 V (sol 1M) → couple le plus réducteur présent (sera oxydé)

Remarque : s'il n'y a pas de Cu^{2+} dans la solution, on obtient une pile Volta

b) Cas d'un récepteur "idéel"

on suppose encore que les surtensions sont très faibles

Puisque on doit donner de l'énergie au système, ce seront les réactions qui demandent le moins d'énergie qui se produiront en priorité :

- à l'anode (pôle +), oxydation du réducteur le plus fort (potentiel redox le plus bas)

(potentiel redox le plus bas)

- à la cathode (pôle -), réduction de l'oxydant le plus fort

(potentiel redox le plus élevé)

1^{er} exemple : électrolyse d'une solution de $CuSO_4$ (0,1M) avec deux électrodes de Cu

anode : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$ $E = 0,31$ V

cathode : $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$ $E = 0,31$ V

2^{ème} exemple : électrolyse d'une solution de NaOH (pH = 12)

anode : $2 OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^-$ $E = 0,51$ V

cathode : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$ $E = -0,72$ V
(car $2 Na^+ + 2 e^- \rightarrow 2 Na$ $E = -2,83$ V)

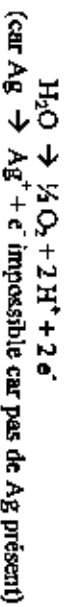
3^{ème} exemple : électrolyse forcée d'une pile Daniell

anode : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$

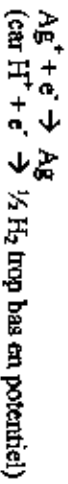
cathode : a priori ce sera $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

4^{em} exemple : électrolyse d'une solution de $AgNO_3$ avec électrodes inattaquables (électrodes de Pt ou de C)

anode :



cathode :

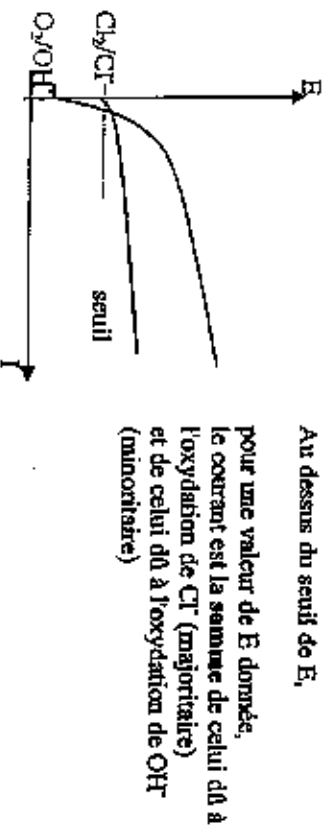


Définition :
 domaine électrolytique d'un solvant = zone de potentiel où le solvant est électroinactif

c) Cas des systèmes réels

il peut se produire des inversions de tensions, à cause des surtensions

Exemple : Cl_2 et O_2 (électrolyse)



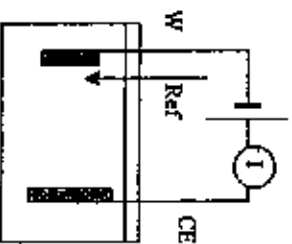
Autre exemple : lors du dépôt de cuivre en milieu légèrement acide (solution diluée), on peut aussi observer un dégagement de H_2

Dans l'électrolyse forcée de la pile Daniell, alors qu'on devrait avoir dégagement de H_2 , on observe aussi un dépôt de Zn car les surtensions inversent les phénomènes

7 - Montages électriques :

a) Montage à 3 électrodes

intérêt d'une électrode de référence (non traversée par le courant) :
 - pour l'étude des phénomènes de surtension (ou polarisation) d'une seule électrode



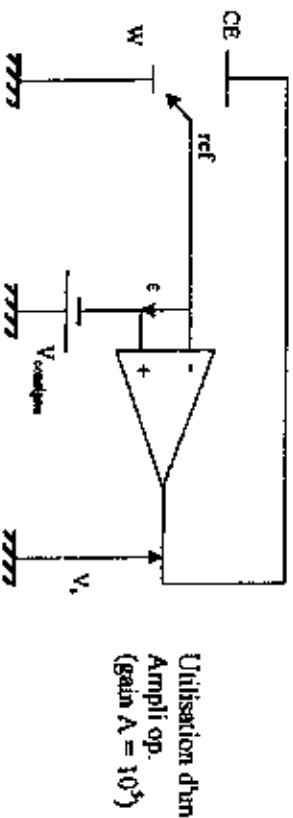
position proche de l'électrode de travail (W)

→ moins d'influence de la chute ohmique

mesure de $E_w - E_{ref}$ → accès à surtension (ou polarisation)

b) Potentiostat

dispositif électronique permettant d'imposer un potentiel fixé, par rapport à un point de référence (par exemple l'électrode de référence)



$$V_s = A (V_{consigne} - V_{ref}) \rightarrow V_{analoge} - V_{ref} = V/A \neq 0$$

comme W est reliée à la masse (terre) $V_{w,ref} = V_{consigne}$

→ permet de contrôler le potentiel (ou "tension") de W par rapport à Ref

c) Montages électrochimiques

♦ montage intensistatique :

impose la valeur de I (par exemple $I = \text{cte}$, mais aussi $I = f(t)$ par pilotage)

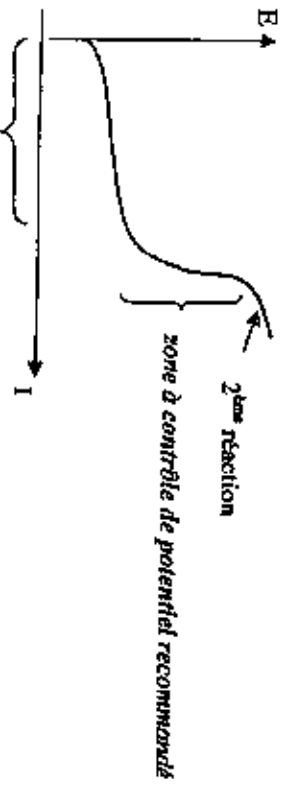
♦ montage potentiostatique :

impose le potentiel de l'électrode de travail ($E_w = \text{cte}$ ou $f(t)$)

Remarque :
 on peut réaliser un montage intensistatique avec un potentiostat en imposant une ddp aux bornes d'une résistance mise en série entre l'électrode de travail et la masse (cf TP)

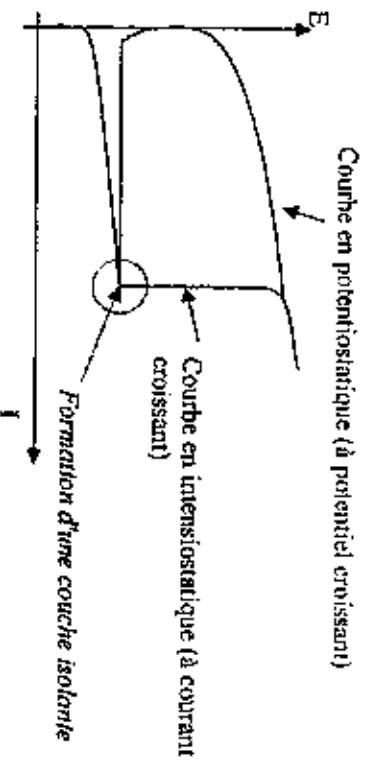
♦ choix du montage d'étude :

peut dépendre de l'allure de la courbe



→ améliore la stabilité

♦ Cas d'une courbe de passivation :



Selon le type de montage, on observe une courbe différente
 → peut conduire à des erreurs d'interprétation

1 - Définition des potentiels

a) Cas des espèces non chargées

Rappels (raccourcis) de thermo chimique :

avec l'enthalpie libre $G = H - TS \rightarrow dG = V dp - S dt$

si $T = \text{cte} \rightarrow dG = V dp$ (état gazeux)

si gaz parfait $dG = \frac{nRT}{p} dp$

d'où la définition $G = G^\circ + nRT \ln p$

le potentiel électrochimique étant

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

soit $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$

passage aux concentrations (gaz parfait) $C_i = \frac{n_i}{V} = n_i \frac{p_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}} RT} = \frac{p_i}{RT}$

d'où la définition $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i$

Cette définition est généralisée ensuite aux solutions

Avertissement :

Bien que cela n'apparaisse pas clairement, P et C sont sans dimensions dans les logarithmes. En réalité il faudrait écrire et P/P° et C/C° où P° et C° sont les valeurs dans les conditions standard, i.e. 1 bar et 1 mol L^{-1} (qu'on écrira souvent $1M$). Les écritures adoptées sur ces transparents ne respectent pas les recommandations de l'IUPAC, ni celles du cours de thermo, mais c'est quand même plus commode à taper.

• Remarque :

on a utilisé 2 fois la loi du gaz parfait !!!
 or les distances entre espèces dissoutes (à # 1 M) dans l'eau sont de l'ordre de 10 Å, ce qui correspondrait à une pression de l'ordre de 30 atm !!!

→ il faut tenir compte des interactions

on pose alors $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i$

terme correctif

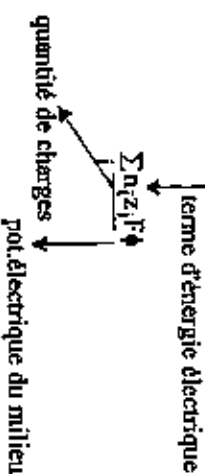
on écrit $a_i = \gamma_i C_i$

a_i = activité de i
 γ_i = coefficient d'activité de i
 C_i = concentration (molarité)

d'où la relation $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

b) Cas des espèces chargées (ions)

on définit l'enthalpie libre électrochimique $\bar{G} = G + W_{\text{elec}}$



définition du potentiel électrochimique

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} + z_i F \phi$$

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

Remarque : cette séparation entre les deux parties implique que les 2 termes "énergétiques" sont non couplés

2 - Equilibre

en chimie à l'équilibre $\Delta G = 0$ en électrochimie ce sera pour $\Delta \tilde{G} = 0$

Exemple :

Equilibre entre 3 espèces chargées (ou non), A, B et C, dans 3 phases différentes α, β et γ :



$$a \mu_A(\alpha) + a z_a F \phi_\alpha + b \mu_B(\beta) + b z_b F \phi_\beta = c \mu_C(\gamma) + c z_c F \phi_\gamma$$

avec $a z_a + b z_b = c z_c$ condition d'électroneutralité

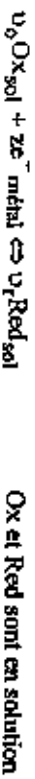
Remarque :

si α, β et γ sont des phases identiques on retrouve l'équilibre chimique ($\Delta G = 0$)

mais dès qu'on a moins 2 phases sont différentes, on a $\Delta G \neq 0$, bien que $\Delta \tilde{G} = 0$, donc il s'établira une ddp entre les 2 phases (due au terme W_{elec})

a) Cas d'une électrode de 1^{ère} espèce

c'est le cas d'une réaction d'électrode à l'équilibre



si z_o et z_r sont leurs nb. de charge alors $v_o z_o - z = v_r z_r$ (électroneutralité)

$$\text{calcul} \quad \rightarrow \quad z F \phi_m - F(v_o z_o \phi_{sol} - v_r z_r \phi_{sol}) = v_o \mu_{\text{Ox}} - \mu_{\text{Red}} + z \mu_e$$

$$\text{d'où} \quad \phi_m - \phi_{sol} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{v_o}}{[\text{Red}]^{v_r}}$$

$$\text{avec} \quad E^o = \frac{1}{zF} (v_o \mu^o_{\text{Ox}} - v_r \mu^o_{\text{Red}} + z \mu_e)$$

Remarques :

- le terme μ_e (potentiel chimique des électrons dans le métal de l'électrode) intervient aussi au niveau de l'électrode de référence (même métal en bout de chaîne), donc il disparaît au niveau de la valeur de la tension d'électrode par rapport à une électrode de référence (cellule isotherme)

- pour une réaction plus complexe on obtient la relation généralisée de Nernst

$$\phi_m - \phi_{sol} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i [\text{Ox}_i]^{v_{o,i}}}{\prod_j [\text{Red}_j]^{v_{r,j}}}$$

produit

toutes les espèces "oxy Ox"

toutes les espèces "rédu Red"

$z = \text{nb d'électrons échangés dans la réaction}$

♦ ♦ ♦ Cas particuliers :

♦ Red = métal d'électrode attaquant $M^{r+} + z e^- \rightleftharpoons M$

$$\phi_m - \phi_{sol} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln [M^{r+}]$$

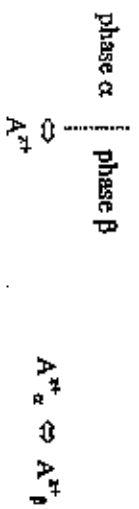
♦ Red = hydrogène $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$

$$\phi_m - \phi_{sol} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

♦ Ox = oxygène

$$\phi_m - \phi_{sol} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln (P_{O_2}^{1/2} \times [H^+]^2)$$

b) Interface ionique (échange d'ion)



On trouve alors
$$\phi_\alpha - \phi_\beta = C_{ie} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A^{z+}]_\beta}{[A^{z+}]_\alpha}$$

Attention : z (nb de charge du porteur) est signé !!

Exemples :

AgCl / Ag⁺ sol :
$$\phi_{AgCl} - \phi_{sol} = C_{ie} + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_{sol}$$

AgCl / Cl⁻ sol :
$$\phi_{AgCl} - \phi_{sol} = C_{ie} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_{sol}$$

} car $[Ag^+]_{AgCl} = C_{ie}$

c) Chaîne potentiométrique (pile au sens large)

soit une pile formée de 2 demi-piles séparées par un poreux

- métal	Solution 1 Ox ₁ , Red ₁	Solution 2 Ox ₂ , Red ₂	+ métal
------------	--	--	------------

- en 1 (pôle -) : Ox₁ + n₁ e⁻(sol) ⇌ Red₁
- en 2 (pôle +) : Ox₂ + n₂ e⁻(sol) ⇌ Red₂

D'où les relations d'équilibre

$$\begin{cases} \phi^- - \phi_{sol1} = \frac{1}{n_1 F} (\mu^{\circ} Ox_1 - \mu^{\circ} Red_1 + n_1 \mu_e) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \\ \phi^+ - \phi_{sol2} = \frac{1}{n_2 F} (\mu^{\circ} Ox_2 - \mu^{\circ} Red_2 + n_2 \mu_e) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \end{cases}$$

déjà mesurée aux bornes de la chaîne

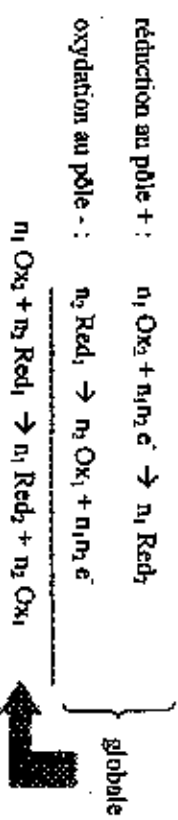
$$E = \phi^+ - \phi_{sol1} + \phi_{sol2} - \phi_{sol1} - \phi^-$$

} en 1^{ère} approximation on pose $\phi_{sol2} \neq \phi_{sol1}$

alors on trouve

$$E = \frac{1}{n_1 n_2 F} (n_1 \mu^{\circ} Ox_2 - n_1 \mu^{\circ} Red_2 - n_2 \mu^{\circ} Ox_1 + n_2 \mu^{\circ} Red_1) + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}$$

Or la décharge d'une pile s'écrit :



le ΔG de cette réaction chimique (bilan global) donne

$$\Delta G = n_1 \mu^{\circ} Red_2 + n_2 \mu^{\circ} Ox_1 - n_1 \mu^{\circ} Ox_2 - n_2 \mu^{\circ} Red_1 + RT \ln Q_a$$

} ΔG°

$$Q_a = \frac{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}$$

} monôme des activités

Par analogie on obtient :

$$E = \phi^+ - \phi^- = \frac{\Delta G^{\circ}}{n_1 n_2 F} - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q_a$$

avec n₁n₂ = nb d'électrons échangés (on pose = n)

où ΔG est l'enthalpie libre correspondant à la réaction de décharge totale de la pile (donc l ≠ 0) et E mesurée avant la décharge : pôle + par rapport au pôle -

3 – Electrodes sélectives et indicatrices

ce sont des capteurs sensibles aux ions en solution basés sur un équilibre d'interface par rapport à la solution

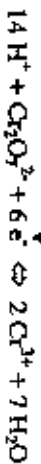
ce sont des 1/2 piles (mais il faut une électrode de réf. pour mesurer une ddp)

a) Electrode redox

électrode inattaquable sensible aux couples redox dissous en solution

Exemples d'électrodes : Pt, Au, C

Exemples de couples : Fe^{2+}/Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, O_2/H_2O etc.



Utilités :
 { dosages redox
 mesure pouvoir oxydant de l'eau (effluents, eaux naturelles etc.)

b) Electrode de référence à hydrogène (ERH)



bullage de H_2 dans une solution acide (pH = 0)
 sur une électrode de Pt (ou Pt platiné)



$$\mu_{H_2} + RT \ln P_{H_2} = 2\mu_{H^+} + 2RT \ln [H^+] + 2F\phi_{sol} + 2\mu_e - 2F\phi_m$$

par convention : $\mu_e = 0$ s'annule avec l'autre électrode

on trouve alors $\phi_m - \phi_{sol} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$

avec $E^0 = 0$ par convention (origine des tensions redox)

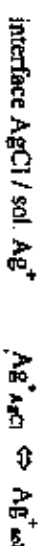
Remarque : cette électrode permet aussi de mesurer le pH (si P_{H_2} est connue)

c) Electrodes spécifiques

• 1^{er} exemple : électrode à Ag^+



↳ conducteur par Ag^+



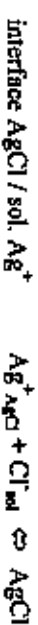
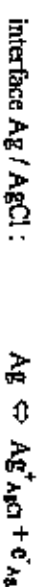
AgCl est une équipotentielle (pas de flux de Ag^+)

calcul : $\phi_{Ag} - \phi_{sol} = \frac{1}{F} (\mu^0_{Ag^+} - \mu^0_{Ag} + \mu_e) + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]_{sol}$

en relation avec la réf

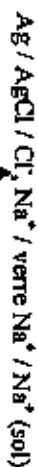
$$E^0$$

• 2^{ème} exemple : électrode à Cl⁻ $Ag / AgCl / Cl^- (sol)$



calcul : $\phi_{Ag} - \phi_{sol} = \frac{1}{F} (\mu^0_{AgCl} - \mu^0_{Ag} - \mu^0_{Cl^-} + \mu_e) - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_{sol}$

• 3^{ème} exemple : ISE à Na⁺

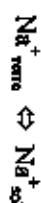


sol. ref interne
fait le joint entre
la membrane de verre et AgCl
(doit comporter des ions communs)

interface sol. int. / verre



interface verre / sol. analysée



membrane = équipotentielle

$\bar{\mu}_{Na^+ (int)} = \bar{\mu}_{Na^+ (verr)} = \bar{\mu}_{Na^+ (sol)}$

calcul :

$\phi_m - \phi_{sol} = \frac{1}{F} (\mu^{\circ}_{AgCl} - \mu^{\circ}_{Ag} - \mu^{\circ}_{Cl^-} + \mu_g)$

$-\frac{RT}{F} \ln[Cl^-]_{int} [Na^+]_{int} + \frac{RT}{F} \ln[Na^+]_{sol}$

Ce si sol. int. non perturbée

plus généralement :

$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln[A^{z+}]_{sol}$ avec z signé

♦ Relation de Nernst :

prend en compte les phénomènes d'interférence (écart à l'idéalité : la membrane peut aussi être sensible à d'autres ions)

$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_p F} \ln(a_p + \sum_i (K_{p,i} \alpha_i^{z_p/z_i}))$

p : ion primaire (charge z_p)

i : ion interférent (charge z_i)

coef. de solubilité

♦ Electrode à pH :

la membrane est sensible aux alcalins, avec une très forte interférence de H⁺

$K_{A,H} \# 10^{13}$ mais valeur réciproque : $K_{H,A} \# 10^{-13}$

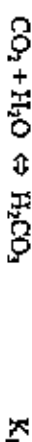
$E = E^{\circ} + 0,06 \log([A^+] + 10^{13} [H^+]) \Rightarrow E = E^{\circ} + 0,06 \log([H^+] + 10^{-13} [A^+])$

donc sélective à H⁺ (élimination à pH basique par interférence de A⁺)

d) Capteur de type Severinghaus (capteur à CO₂) :

électrode de pH immergée dans une solution de NaHCO₃ avec membrane de Teflon (perméable aux gaz et hydrophobe)

Equilibres :

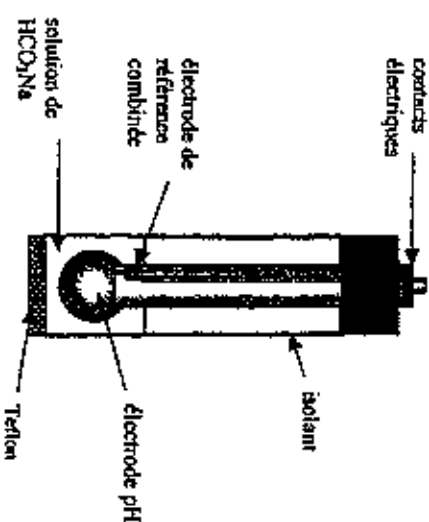


d'où :

$[H^+] = K_1 K_2 \frac{P_{CO_2}}{P_{HCO_3^-}}$
 valeur cherchée

mesurée par électrode à pH

Schéma de principe



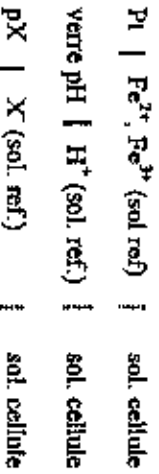
4 – Electrode de référence à jonction liquide

a) Principe

système redox pris comme référence dans une solution de référence (maintenue à concentration cte) séparée de la solution de la cellule par un poreux

les solutions ne se mélangent pas, mais les ions peuvent éventuellement circuler

Exemples :

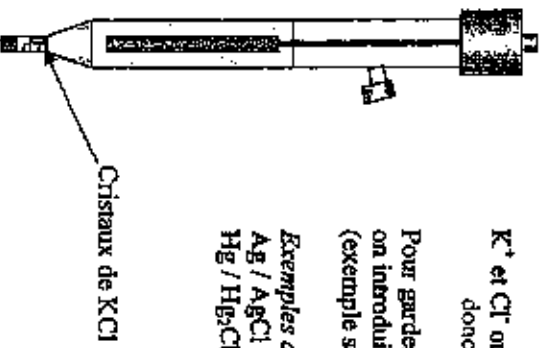


Mais le système n'est pas à l'équilibre :

la sol. ref. tend à diffuser dans la sol. cellule (et inversement)

on verra dans le chap. suivant que si les ions + et - diffusent avec la même vitesse il n'apparaît pas de ddp.

b) Réalisation



K^+ et Cl^- ont la même vitesse de diffusion, donc il y a compensation de charges

Pour garder $[\text{K}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ Ctes, on introduit une solution concentrée (exemple solution de KCl saturée)

Exemples de systèmes de référence :

$\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$ (sol de KCl 3 M, ou même saturée)
 $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ (sol de KCl saturée)

$$E_{\text{cell}} = 0,245 \text{ V} / \text{ESH} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

[ESH = Electrode Standard à H_2]

5 – Jauge électrochimique

• Cas de la jauge à oxygène (cf TP)



- équivalent à une pile de "concentration" (pression partielle)

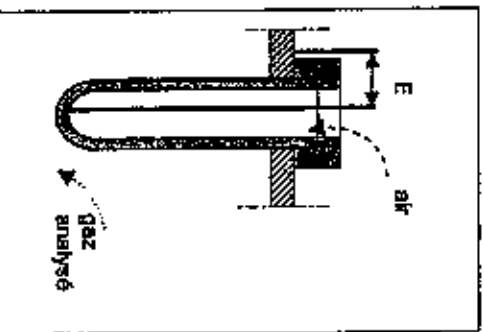
- équilibre aux électrodes (1) et (2) :



si $P_1 = C_{\text{O}_2}$ (et connue)

\rightarrow mesure de P_2

Exemple de la jauge utilisée en automobile (réglage de combustion)



nécessité de mesurer T (thermocouple in situ)

Variante (cf TP) :

référence par équilibre M / MO_n

$$\phi_m - \phi_{\text{ref}} = \frac{-\Delta G^\circ f(\text{MO}_n)}{2nF} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_m}{P_{\text{ref}}}$$

voir site Web (prod. élèves de TENSTREQ) <http://www.dtee.enseg.inpg.fr> (cliquer sur "Cours/TD", puis "Capteurs")

6 - Diagramme tension-pH

c'est une représentation des lieux géométriques (dans le plan E-pH) des équilibres entre les espèces, pour une concentration donnée des espèces dissoutes

• Exemple du Cadmium en milieu acide

inventaire des espèces : Cd, Cd²⁺, Cd(OH)₂

3 couples possibles :



- couple Cd²⁺ / Cd :



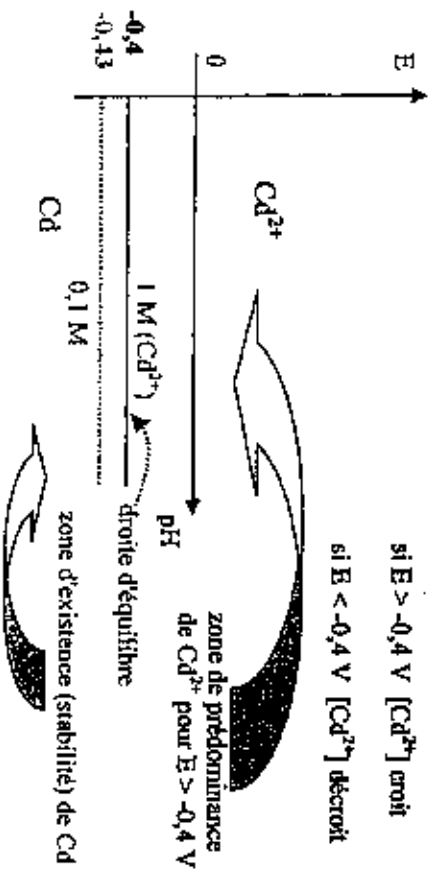
rappe! : $\mu_{\text{des métaux purs}} = 0$

$\mu_{\text{H}^+}^{\circ} = 0$ (point de référence)

$$E_{\text{Cd}/\text{ESH}} = \frac{1}{2F} \mu_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cd}^{2+}]$$

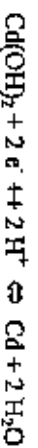
avec $\mu_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = -18600 \text{ cal mol}^{-1}$ (cf. Pourbaix)

$$E_{\text{Cd}/\text{ESH}} = -0,4 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cd}^{2+}]$$

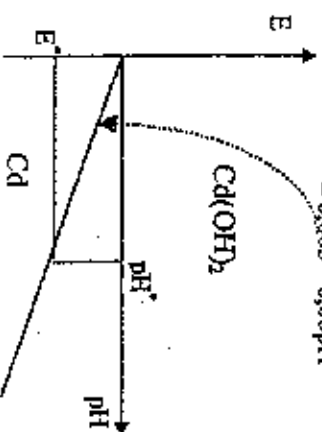


2.13

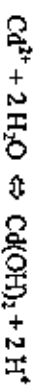
- couple Cd(OH)₂ / Cd :



$$E_{\text{Cd}/\text{ESH}} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cd(OH)}_2}^{\circ} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - 0,06 \text{ pH} = 0,005 - 0,06 \text{ pH}$$

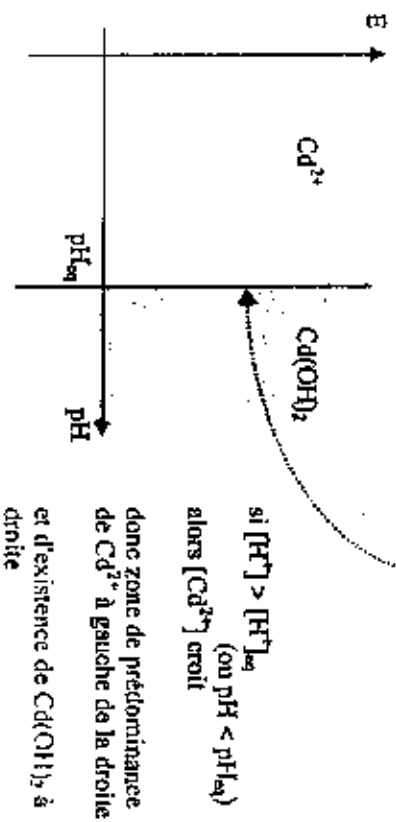


- couple Cd²⁺ / Cd(OH)₂ :



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

liée aux μ_{e}



2.14

- *diagramme complet* (cf. Atlas d'équilibres électrochimiques, M. Pourbaix, Gauthier-Villars & Cie Ed., Paris 1963)

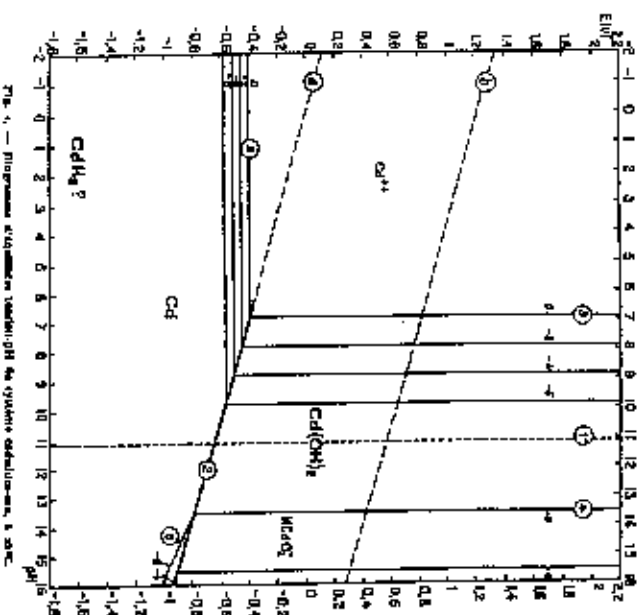
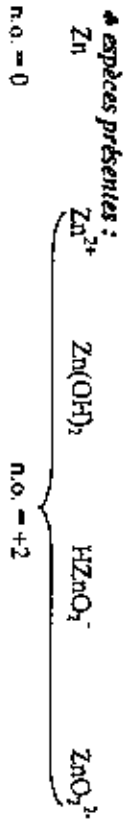


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres électrochimiques du système cadmium-eau, à 25°C.

• **Utilisation des diagrammes :**

- prévoir la stabilité d'une espèce selon E et pH
- exemple dans la pile Daniell : nécessité d'avoir pH légèrement acide
- prévision des domaines de corrosion (acide ou basique)
- prévision des zones de passivation
formation spontanée d'une couche d'hydroxyde (ou oxyde)
- seront importants en électrochimie quand il y a des variations locales du pH
au voisinage des électrodes

• **Évaluation des concentrations des espèces** (cas du diagramme du zinc)
objectif : recherche des ordres de grandeur des espèces minoritaires



• *Diagramme complet* (cf. Atlas d'équilibres électrochimiques, M. Pourbaix, Gauthier-Villars & Cie Ed., Paris 1963)

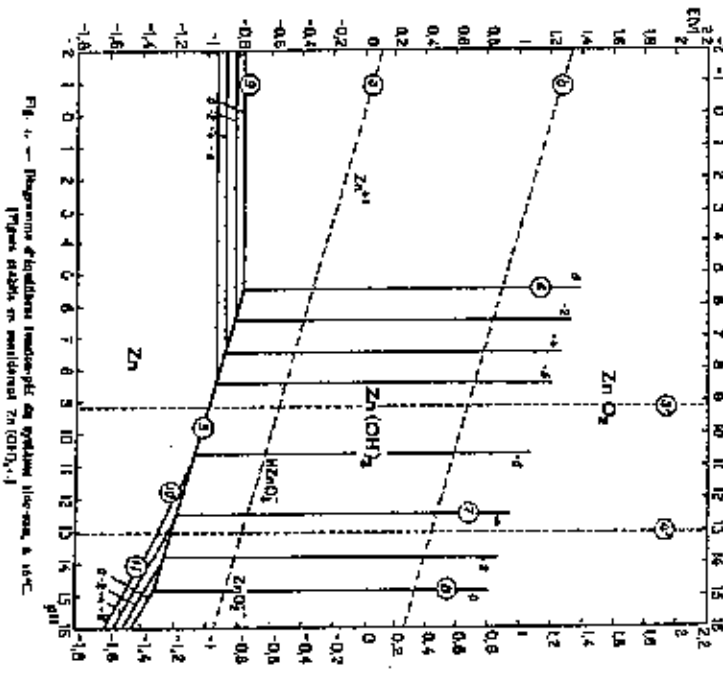
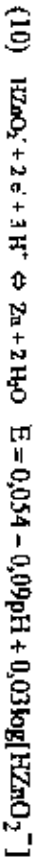
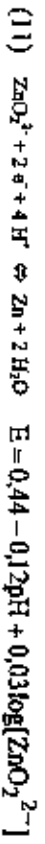
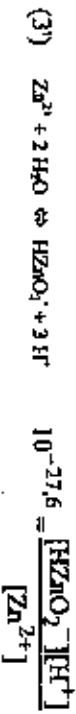
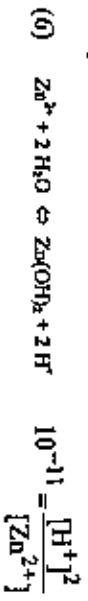


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres électrochimiques du système zinc-eau, à 25°C. [Traces stables en conditions Zn(OH)2]

* équilibres redox :



* équilibres acide-base :



* valeurs des concentrations selon le pH :

pH	Zn^{2+}	$HZnO_2^-$	ZnO_2^{2-}
7		$2,5 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
12	10^{-13}		$1,6 \cdot 10^8$
14	10^{-17}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	

1 - Interactions ion-solvant aqueux

a) Dissolution d'un cristal ionique

• cristal ionique = assemblage d'ions de charges opposées

forces coulombiennes → cohésion :

ions de signes opposés s'attirent

ions de mêmes signes se repoussent

→ équilibre

(énergie réticulaire)

Exemple à 1 dimension (théorique) :



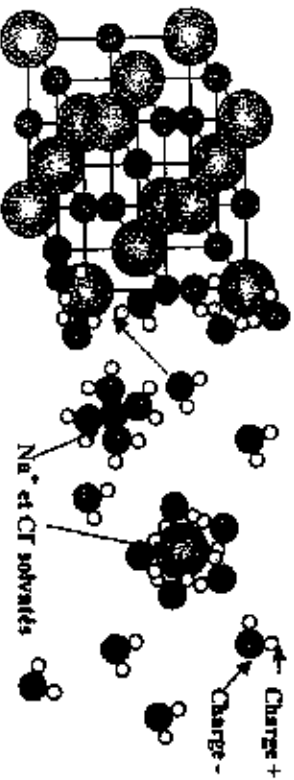
$$E_{\text{ret}} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(2 \times \frac{1}{a} - 2 \times \frac{1}{2a} + 2 \times \frac{1}{3a} - 2 \times \frac{1}{4a} + 2 \times \frac{1}{5a} - \dots \right)$$

série convergente = $\frac{1}{a} \times K_{\text{Madelung}}$

dépend de l'arrangement

ici = log 2

Exemple : cristal de NaCl



molécules d'eau polaires

Charge +
Charge -

Na⁺ et Cl⁻ solvatés

Les dipôles de l'eau affaiblissent les forces électrostatiques entre les ions

b) Solvatation

interaction d'un dipôle (eau) avec ion de charge zq.

q = charge ponctuelle du dipôle

moment dipolaire : $\mu = q \cdot d$

(6,23 · 10⁻³⁰ C·m)

Energie d'interaction W_{id}

$$W_{id} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{-q \times Zq_e}{L - d/2} + \frac{q \times Zq_e}{L + d/2} \right)$$

rappel : $\epsilon = \epsilon_r \epsilon^0 = \epsilon_r \times \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$

calcul → $|W_{id}| = \frac{zq_e \mu}{4\pi\epsilon \times L^2}$

avec distance d'approche ion-H₂O et $\epsilon_r = 1$, on trouve $W_{id} \# qq \cdot 10^{-19}$ J

or kT (agitation thermique) $\# qq \cdot 10^{-21}$ J

100 fois plus faible !!!!!

conclusion : liaison électrostatique ion-dipôle d'eau soluble à 25°C ambiante

le rayon ionique des ions solvatés est nettement plus gros que ceux des ions anhydres (différence plus forte pour les petits ions polarisants)



1^{ère} sphère de solvatation

2^{ème} sphère de solvatation

moins liée car écrantage par la 1^{ère} couche :

distance plus grande par rapport à l'ion
valeur de ϵ_r plus forte ($\# 80$)

Exemples de rayons ioniques (en Å) :

Espèce	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
r brut	0,66	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16
r corrigé	0,45	0,74	1,03	1,03	1,04	1,46	1,91	2,05	2,26

Remarque :

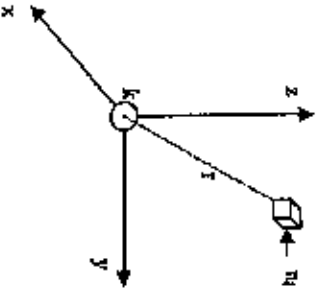
Les interactions entre molécules d'eau (dipôle-dipôle) sont beaucoup plus faible (# 3 à 4 10⁻²⁰ J maxi, avec ε_r = 1 et r = 1,4 Å), i.e. de l'ordre de kT, donc les molécules d'eau sont assez faiblement liées entre elles à T° ambiante (désordre liquide)

2 - Interactions entre ions solvatés

a) Modèle simple de Debye Hückel

position du problème :

calculer les interactions ion-ion pour évaluer le coefficient d'activité γ d'un ion "k" par rapport aux autres ions dans la solution (des proches voisins à ∞)



hypothèses :

- ion k central (charge z_kq_e), ponctuel soumis aux interactions des ions i (densité n_i)
- électrolyte fort (soluté entièrement dissocié)
- énergie d'interaction << kT
- ε = cte qq soit r (i.e. d_{ik} >> Å)

Lois physiques utiles :

Poisson : $\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$ avec $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$

Laplacien en coordonnées sphériques

φ : potentiel

Charge $\rho = \sum_i n_i z_i q_e$

Boltzmann : $n_i = N_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q_e \phi}{kT}\right)$

avec $z_i q_e \phi \ll kT \rightarrow n_i = N_i^0 \left(1 - \frac{z_i q_e \phi}{kT}\right)$

Electroneutralité : $\sum_i N_i^0 z_i q_e = 0$

on trouve alors $\Delta\phi = -\frac{\sum_i N_i^0 z_i^2 q_e^2}{\epsilon kT} \phi$

= k²

Résolution :

$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -k^2 \phi$ on pose $f = r\phi \rightarrow \frac{1}{r} \frac{d^2 f}{dr^2} = k^2 \frac{f}{r}$

solution générale : $f = A_1 \exp(-kr) + A_2 \exp(kr)$

donc $\phi = \frac{A_1}{r} \exp(-kr) + \frac{A_2}{r} \exp(kr)$

conditions aux limites :

$r \rightarrow \infty \quad \phi = 0$ donc $A_2 = 0$

$r \neq 0 \quad \phi = \frac{z_k q_e}{4\pi\epsilon r}$ donc $A_1 = \frac{z_k q_e}{4\pi\epsilon}$

potentiel créé par une charge ponctuelle

d'où la solution : $\phi = \frac{z_k q_e}{4\pi\epsilon r T} \exp(-\kappa r)$

et si $\kappa r \ll 1$ alors $\phi = \frac{z_k q_e}{4\pi\epsilon r T} - \frac{z_k q_e \kappa}{4\pi\epsilon T}$

potentiel créé par la charge ponctuelle "ion k"
 écart dû aux interactions entre "k" et les autres ions "i"

κ est donc équivalent à une distance
 on l'appelle longueur de Debye : $L_D = \frac{1}{\kappa}$

• **Conclusion qualitative** : les autres ions "i" interagissent avec l'ion "k" et perturbent le potentiel créé par l'ion central "k"

Tout se passe comme si on avait une charge de signe opposée à celle de "k" et à une distance L_D de l'ion central

On obtient :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{\sum_i N_i z_i^2 q_e^2}} \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{N_i}{N_A} \quad \text{on a aussi : } L_D = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon R T}{\sum_i C_i z_i^2}}$$

on peut poser $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$ force ionique
 (ne pas confondre avec le courant I !!)

$$L_D = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2I}} \quad \text{à } 25^\circ\text{C dans l'eau } L_D(\text{m}) = \frac{0.30428}{\sqrt{I}} \quad I \text{ en mol L}^{-1}$$

• **Calcul du coefficient γ**

Ecart à l'idéalité $RT \ln \gamma_k = \Delta W_{\text{interaction}} \text{ avec ion } k$

$$\Delta W_{\text{interaction}} = \int_0^{-z_k q_e} \frac{-q}{4\pi\epsilon L_D} dq = \frac{-(z_k q_e)^2}{8\pi\epsilon L_D} \quad \text{à l'échelle atomique}$$

et à l'échelle molaire $RT \ln \gamma_k = \frac{-N_A (z_k q_e)^2}{8\pi\epsilon L_D} \quad N_A = \text{nb d'Avogadro}$

soit : $\log \gamma_k = \frac{-(z_k q_e)^2 F \sqrt{2I}}{8\pi\epsilon \sqrt{\epsilon} RT \times 2.3 RT}$

Relation de Debye Hückel limitée : $\log \gamma_k = -z_k^2 A \sqrt{I}$

avec $A = \frac{F^3}{N_A 13\pi(\epsilon RT)^{3/2}}$
 on obtient $A \approx 0.509 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$
 à 25°C dans l'eau

donc A dépend de T° et du solvant

• **Expression pour un soluté :**

Comme il n'est généralement pas possible d'avoir accès à γ_{solu} on définit une valeur pour le soluté, exemple d'un sel de type $M_n X_m$

dissociation en solution : $M_n X_m \rightarrow n M^{n+} + m X^{m-}$

on définit : $\mu_{M_n X_m} = n \mu_{M^{n+}} + m \mu_{X^{m-}}$

on pose les potentiels chimiques idéaux (solutions infiniment diluées) μ^*

$$\mu_{M_n X_m} = n \mu_{M^{n+}}^* + m \mu_{X^{m-}}^* + nRT \ln \gamma^{+} + mRT \ln \gamma^{-}$$

$$RT \ln [(\gamma^{+})^n (\gamma^{-})^m]$$

définition du coef. d'activité pour un soluté : γ_{solu}

$$\gamma^{+/-} = (\gamma_{\text{solu}})^{\frac{1}{x+m}}$$

et par ailleurs on pose

$\gamma^{+/-}$ est le coef. d'activité moyen des ions constituant le soluté

on obtient alors

$$\log \gamma^{+/-} = -A(x \times m^2 + m \times x^2) \times \frac{1}{x+m} \times \sqrt{I}$$

soit

$$\log \gamma^{+/-} = -A x m \sqrt{I}$$

ou (autre écriture)

$$\log \gamma^{+/-} = -A z^{+} z^{-} \sqrt{I}$$

loi limitée de Debye Hückel
($A = 0,509 \text{ L}^{-1/2} \text{ mol}^{1/2}$ à 25°C dans l'eau)

• **Remarques :**

- dans cette écriture, z^{+} et z^{-} ne sont pas signés (valeurs absolues des nb. de charge)
- la relation de Debye Hückel limitée n'est valable que pour des molarités inférieures à 10^{-2} , voire $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

• la charge des ions joue énormément dans la valeur de γ car elle intervient :

- dans la valeur de la force ionique
- dans le facteur multiplicatif

b) **Amélioration de la relation de Debye Hückel (relation étendue)**

l'ion central n'est plus considéré comme ponctuel, mais on prend en compte la taille des ions en définissant une distance d'approche minimale :

$$a = \begin{aligned} & \text{distance d'approche minimale} \\ & = \text{somme des rayons ioniques de l'anion et du cation} \\ & = \text{diamètre moyen anion + cation} \end{aligned}$$

(contestable dans le cas d'un électrolyte avec plusieurs solutés)

la relation devient :

$$\log \gamma_i = -\frac{A \times z_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad \text{avec } B = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon R T}} = 3,29 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ nm}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et dans l'eau}$$

de même pour la valeur moyenne d'un soluté :

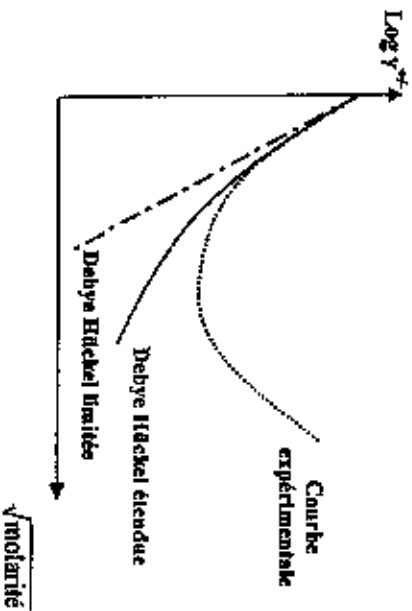
$$\log \gamma^{+/-} = -\frac{A \times z^{+} z^{-} \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

• **Remarques :**

- pour les calculs on prend généralement la moyenne arithmétique entre la taille de l'anion et celle du cation dominants dans la solution (un calcul plus fin devrait être fait en prenant tous les ions avec un poids affecté à chacun en fonction de sa concentration)
- cette relation n'est valable que pour des molarités inférieures à 10^{-1} M
- les valeurs des diamètres des ions sont empiriques (cf tables), mais il y a une corrélation avec la taille des ions solvatés

c) **Cas des fortes concentrations**

pour les très fortes concentrations, on observe expérimentalement un passage par un minimum que la théorie de Debye Huckel ne permet pas d'interpréter



Relation de Bates Guggenheim :

$$\log \gamma^{\pm} = -\frac{A \times z^{\pm} z^{-} \sqrt{I}}{1 + B \lambda \sqrt{I}} + C \times I$$

C est un paramètre plutôt empirique (exemple $C = 0,055 \text{ L mol}^{-1}$ pour NaCl)

3 – Flux ioniques en solution

a) **Dynamique ionique**

très généralement un flux (débit par unité de surface) est proportionnel aux forces motrices avec un coefficient dit "phénoménologique"

Flux de l'espèce k (flux molaire par exemple en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) :

$$\vec{J}_k = \sum_p L_{k,p} \vec{X}_p$$

↑ coefficient phénoménologique de type p
↑ appliqué à la particule k
↑ force de type p

en électrochimie 3 phénomènes :

- diffusion chimique
- migration électrique
- convection (mouvement global de la solution)
mais on en parlera peu dans ce cours

La force étant proportionnelle au gradient du potentiel, en utilisant le concept de potentiel électrochimique, avec un coefficient phénoménologique qui doit dépendre

de l'amplitude du déplacement (mobilité électrochimique \tilde{u}_k)
de la population concernée (concentration)

on obtient : $J_k = -C_k \tilde{u}_k \text{grad} \tilde{\mu}_k$ ($J_k = -C_k \tilde{u}_k \frac{d\tilde{\mu}_k}{dx}$ à 1 dimension)

Densité de courant = flux de charge

$$i_k = z_k F J_k \quad \text{densité de courant due à l'espèce k}$$

(nb. de charge z_k)

donc $i_k = -z_k F C_k \tilde{u}_k \text{grad} \tilde{\mu}_k$

Si on développe $\vec{u}_k = \mu_k + z_k F \phi$ (rappel : ici z_k est signé)

on obtient :

$$i_k = -z_k F C_k \vec{u}_k \text{ grad} \mu_k - z_k^2 F^2 C_k \vec{u}_k \text{ grad} \phi$$



Remarque :

avec la convection il faudrait rajouter un terme proportionnel à v_{conv}

✦ Remarques :

• Le courant total sera la somme de tous les courants particuliers

$$I = \text{Surface} \times \sum_k i_k$$

• Au niveau phénoménologique, on peut donc décomposer la densité de courant en 2 parties (cas limites) :

- due à la diffusion (force motrice due au grad du potentiel chimique)
- due à la migration (force motrice due au grad du potentiel électrique)

b) Régime de diffusion

on suppose que $\text{grad} \phi \neq 0$

i.e. négligeable si électrolyte très bon conducteur, par exemple avec électrolyte support

relation de flux, si la solution est idéale (activité \neq molarité, sol. très diluée) :

$$J_k = -C_k \vec{u}_k \text{ grad} \mu_k = -\vec{u}_k RT \text{ grad} C_k$$

c'est la 1^{ère} loi de Fick : $J_k = -D_k \text{ grad} C_k$

D_k est le coefficient de diffusion de l'espèce k (ordre de grandeur usuel $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

on a donc la relation : $D_k = RT \vec{u}_k$ relation de Nernst-Einstein

Remarque : un courant en résulte et est indépendant du champ électrique

3.11

• Modélisation de la mobilité électrochimique :

Mouvement d'une particule dans un champ électrique, avec frottements

Equilibre des forces :

- Force de frottement pour une particule sphérique (Stokes) : $F_f = -6\pi r \eta v$

ou vitesse de diffusion : $v = -\vec{u}_k \text{ grad} \mu_k$ (car $J_k = C_k v$)

- Force "chimique" : $F_c = -\text{grad} \mu_k = v / \vec{u}_k$

En régime stationnaire $F_c + F_f = 0$

et on trouve :

$$\vec{u}_k = \frac{1}{6\pi r \eta v} \quad \text{soit} \quad D_k = \frac{RT}{6\pi r \eta v} \quad r = \text{rayon effectif de l'ion } k$$

✦ Remarque :

la mobilité électrochimique dans ce modèle est l'inverse du coef. de frottement

c) Régime de migration

Dans ce cas C_k est constante quelle que soit la position dans la solution ($\text{grad} C_k = 0$), on a alors :

$$J_k = -z_k F C_k \vec{u}_k \text{ grad} \phi \quad \text{et donc} \quad i_k = -z_k^2 F^2 C_k \vec{u}_k \text{ grad} \phi$$

en posant $\sigma_k = +z_k^2 F^2 C_k \vec{u}_k$ on retrouve $i_k = \sigma_k E_{loc}$ (avec $E_{loc} = -\text{grad} \phi$)

$\sigma_k =$ conductivité particulaire

Plus généralement : puisque $i = \sum_k J_k$ on a la relation $\sigma = \sum_k \sigma_k$

(attention : on est resté dans le cadre des solutions idéales, i.e. diluées)

3.12

• Remarques :

- Dès qu'on met un champ électrique :

$$m \frac{dv}{dt} = qE_{elec} - \alpha v \quad (E_{elec} = \text{champ électrique supposé constant})$$

\swarrow inerte \swarrow coulombs \swarrow frottement

résolution de l'équation différentielle : $v = \frac{qE_{elec}}{\alpha} + A \exp \frac{-\alpha t}{m}$

comme α/m est très grand, le terme $\exp(-\infty)$ est très vite atteint, d'où une vitesse limite : $v_{lim} = qE_{elec}/\alpha$ donc la vitesse est constante "dès qu'on applique" un champ électrique

- Cas très fréquent où $\text{grad } \phi = \text{constant}$

$\text{grad } \phi = \frac{\Delta \phi}{L}$ (L = distance entre 2 plans dans l'électrolyte)

avec $i = S \times i$ et $i = -\sigma \text{ grad } \phi$ } on obtient $i = S \sigma \Delta \phi / L$

soit $\Delta \phi = \frac{-i L}{\sigma S}$ c'est la loi d'ohm avec $R = \frac{1}{\sigma S} \frac{L}{S}$

d) Nombre de transport

Définition stricte : $t_k = \frac{i_k}{i_{total}}$

Si $\text{grad } C = 0$ (régime de migration) $t_k = \frac{Q_k}{Q_{total}}$

On définit parfois le nombre de transport anionique t^- (intègre la contribution de tous les anions) ou le cationique t^+ (intègre celle de tous les cations) par exemple pour les membranes

et même le nombre de transport électronique (dans le cas des solides)

e) Conductivités molaires et équivalentes

Ce sont des grandeurs souvent utilisées dans certains livres ou dans des tables, mais il y a parfois de la confusion

Partons de l'expression $\sigma = \sum_k z_k^2 F^2 \tilde{\nu}_k C_k$

• Conductivité molaire :

on pose $\lambda_k^m = z_k^2 F^2 \tilde{\nu}_k$

avec $C_k = \nu_k C$ donc $\sigma = \sum_k \lambda_k^m C_k$

C = molarité du soluté
 C_k = molarité de l'ion k
 ν_k = coef. stoechi. de k dans le soluté

on peut aussi écrire $\sigma = \sum_k \lambda_k^m \nu_k C$

et on peut aussi définir la conductivité molaire d'un soluté

$\Lambda^m = \sum_k \nu_k \lambda_k^m$ d'où la relation "bien" connue $\sigma = \Lambda^m C$

• Conductivité équivalente :

on peut aussi poser $\lambda_k^{eq} = z_k F^2 \tilde{\nu}_k$ soit $\lambda_k^{eq} = \frac{\lambda_k^m}{z_k}$

on aura $\sigma = \sum_k \nu_k z_k \lambda_k^{eq} C$

avec la condition d'électroneutralité $\sum_k \nu_k^+ z_k^+ = \sum_k \nu_k^- z_k^-$ on peut définir $C_{eq} = C \times z_k \nu_k$

$\sigma = \sum_k \lambda_k^{eq} \times C_{eq}$ et avec $\Lambda^{eq} = \sum_k \lambda_k^{eq}$ $\sigma = C_{eq} \times \Lambda^{eq}$

C_{eq} est la molarité exprimée en équivalent du soluté i.e. molarité en charge

Exemple de Na_2SO_4 : si $C = 0,1 M$ $C_{eq} = 0,2 M$ $C_{Na} = 0,2 M$ $C_{SO_4} = 0,1 M$

• **Remarques :**

• Les valeurs données dans les tables sont généralement à dilution infinie (solutions idéales)

• Il y a quelques risques de confusion entre λ^m et λ^m dans l'interprétation des tables : exemple pour SO_4^{2-} la valeur de λ^m est donnée pour $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$. Pour le calcul il faut alors prendre le double de celle-ci pour avoir la valeur de λ^m de SO_4^{2-} .

on peut alors utiliser la relation

$$\sigma = 2 \times \lambda_{\text{Na}^+}^m + 2 \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^m$$

$$\text{ou avec } \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^m = \frac{1}{2} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^m \left\{ \begin{array}{l} \sigma = 2 \times \lambda_{\text{Na}^+}^m + 2 \times \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^m \\ \sigma = 2 \times \lambda_{\text{Na}^+}^m + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^m \end{array} \right.$$

• **Unités :**

- conductivité (notée σ) : S m^{-1} (ou S cm^{-1})
 - conductivité molaire (notée λ^m) : $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
 - mobilité électrochimique (notée u) : $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ J}^{-1} \text{ mol}$ (ou $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ J}^{-1} \text{ mol}$)
 - mobilité électrique (notée μ) : $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (ou $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)
- celle-ci est définie (plutôt en physique) par la relation

$$J_k = -u_k C_k \text{ grad } \phi$$

(+/− parallèle avec la loi de Fick)

avec la correspondance $u_k = z_k F \times \tilde{u}_k$

on l'évitera $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$

D) Ecart à l'idéalité

• **Relation empirique de Kohlrausch :**

$$\Lambda^m = \Lambda^\circ - K C^{1/2} \quad (\Lambda^\circ = \text{conductivité molaire à dilution infinie})$$

• **Modélisation** par analogie avec la théorie de Debye Hückel :

la "sphère" de Debye (rayon = L_D) du contre ion se déplace en sens inverse, d'où action de freinage fonction de L_D (donc de la force ionique)

expression pour un soluté de type 1-1 :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (0,229 \Lambda^\circ + 60,6) \frac{\sqrt{C}}{1 + 3,29 a \sqrt{C}} \quad \text{dans l'eau et à } 25^\circ\text{C}$$

si C est en mol L^{-1} ($< 0,1 \text{ M}$)
a en nm et Λ en $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

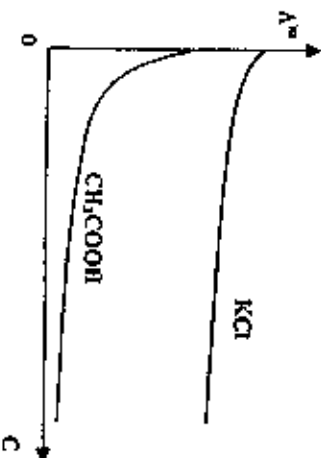
e) Cas des électrolytes faibles

• **Définition :**

Soluté (exemple : MX) non entièrement dissocié : $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$

avec $\alpha = \frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-] + [\text{MX}]}$ coefficient de dissociation

seuls les ions résultants de la dissociation participent à la conduction



• Relation de dilution d'Oswald :

Constante d'équilibre : $K_{eq} = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]}$

Electroneutralité : $[M^+] = [X^-] = \alpha C$ (C = molarité du soluté)

On obtient : $K_{eq} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ racine : $\alpha = \frac{K_{eq}}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_{eq}}} - 1 \right)$

→ plus C croit et plus α décroît

Au niveau de la conductivité molaire :

$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ avec $\Lambda^\circ =$ conductivité si tout est ionisé = Λ° si très dilué

on obtient alors $K_{eq} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda^{\circ 2} \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \right)} = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda^\circ (\Lambda^\circ - \Lambda)}$

qui s'écrit aussi $\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda^\circ} = \frac{C}{\Lambda^\circ K_{eq}}$ loi de dilution d'Oswald

démontrée pour soluté de type 1-1
(plus délicate pour autre soluté)

exploitation : on trace $\frac{1}{\Lambda} = f(\Lambda \times C)$ ordonnée à l'origine $\rightarrow \frac{1}{\Lambda^\circ}$
pente $\rightarrow K_{eq}$

4 - Bilan de matières aux électrodes (Hittorf)

a) Principe

• Objectifs :

- identifier les fluctuations de concentrations au voisinage des électrodes
- déterminer les nombres de transport t_i

• Pour cela on dresse le bilan des espèces produites ou consommées dans des zones près des électrodes :

- sous effet de la migration (effet du champ électrique)
- par effet faradique (réactions aux électrodes)

mais on néglige les effets de diffusion
(la cellule doit donc être adaptée)

~~$i_x = -\alpha_x \text{ grad} \phi - z_x F D_x \text{ grad} c_x$~~

pour cela il faut par exemple : ΔC_x petit et/ou Δx (L) grand

on a donc $t_x = \frac{i_x}{I} = \frac{\sigma_x}{\sigma_{tot}}$

• Cellules :

- utilisation d'un séparateur (diaphragme)
- cellule à 3 compartiments (éviter le mélange des solutions)

• Méthode :

- identifier les réactions aux électrodes et faire le bilan faradique en fonction de la quantité de courant qui a traversé la cellule
- distinguer les flux de migration des espèces entre les compartiments (rien avec t_x)
- inventorier les fluctuations dues à la migration dans les compartiments (près des électrodes)
- dresser le bilan global dans chaque compartiment
- à partir des données expérimentales (analyse des compartiments) calculer les valeurs de t_x

Rappel : sous l'action d'un champ électrique les cations vont dans le sens de J et les anions dans le sens inverse

• cas d'une solution de CuSO_4 avec électrolyte support Na_2SO_4 :

Iâ encore on supposera que la reste r g g rable (pH très l g r ment acide)

bilan pour 1 F

	$I \times \Delta t = 1 F$	\rightarrow	
	Anode		Cathode
Réaction	$\frac{1}{2} \text{Cu} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^-$		$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$
Production faradique	$(-\frac{1}{2} \text{ mol de Cu})$ $+\frac{1}{2} \text{ mol de Cu}^{2+}$		$(+\frac{1}{2} \text{ mol de Cu})$ $-\frac{1}{2} \text{ mol de Cu}^{2+}$
Migration	$+\frac{1}{2} t_{\text{SO}_4} \text{ mol de SO}_4^{2-}$ $-\frac{1}{2} t_{\text{Cu}} \text{ mol de Cu}^{2+}$		$+\frac{1}{2} t_{\text{SO}_4} \text{ mol de SO}_4^{2-}$ $+\frac{1}{2} t_{\text{Cu}} \text{ mol de Cu}^{2+}$
Bilan ionique	$-t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}^+$ $(1 - t_{\text{Cu}})/2 \text{ mol de Cu}^{2+}$ $-t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}^+$ $+\frac{1}{2} t_{\text{SO}_4} \text{ mol de SO}_4^{2-}$		$+t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}^+$ $(t_{\text{Cu}} - 1)/2 \text{ mol de Cu}^{2+}$ $+t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}^+$ $-\frac{1}{2} t_{\text{SO}_4} \text{ mol de SO}_4^{2-}$
Bilan chimique	$(1 - t_{\text{Cu}})/2 \text{ mol de CuSO}_4$ $-\frac{1}{2} t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$		$(t_{\text{Cu}} - 1)/2 \text{ mol de CuSO}_4$ $+\frac{1}{2} t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$

Remarque toujours importante : $t_{\text{Cu}} + t_{\text{SO}_4} + t_{\text{Na}} = 1$

Vérification :

pour SO_4^{2-} , on a bien

$$\underbrace{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} t_{\text{Cu}} - \frac{1}{2} t_{\text{Na}}}_{\text{de CuSO}_4} = \frac{1}{2} t_{\text{SO}_4} \quad \uparrow \quad \text{de Na}_2\text{SO}_4$$

La modification de composition en CuSO_4 est différente du cas pr c d nt car t_{Cu} n'est plus le même puisqu'il y a aussi Na_2SO_4

Cas particulier : si la concentration en CuSO_4 est faible devant celle de Na_2SO_4 , alors on trouve

Bilan chimique	$+\frac{1}{2} \text{ mol de CuSO}_4$ $-\frac{1}{2} t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$	$-\frac{1}{2} \text{ mol de CuSO}_4$ $+\frac{1}{2} t_{\text{Na}} \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$
----------------	---	---

5 - Les jonctions liquides

c'est le cas que l'on a rencontré dans le cas des piles de type Daniell ou pour la jonction des électrodes de référence avec l'électrolyte

a) Relation de Henderson

• Bases du calcul :

le courant total est nul $i = \sum z_k F \times J_k = 0$ avec $J_k = -C_k \tilde{u}_k \text{grad} \mu_k$

donc $\sum z_k F C_k \tilde{u}_k \text{grad} \mu_k + \sum z_k F^2 C_k \tilde{u}_k \text{grad} \phi = 0$

alors $\text{grad} \phi = -RT \frac{\sum z_k F C_k \tilde{u}_k \text{grad}(\ln C_k)}{\sigma} = -RT \frac{t_k}{z_k F} \text{grad}(\ln C_k)$

intégrée entre 2 phases α et β selon 1 dimension :

$\phi_\alpha - \phi_\beta = -\frac{RT}{F} \sum t_k d(\ln C_k)$

• Cas simple :  lectrolyte de type 1-1 avec écart de concentration

$\phi_\alpha - \phi_\beta = \frac{RT}{F} (t^- - t^+) \ln \frac{C_\alpha}{C_\beta}$

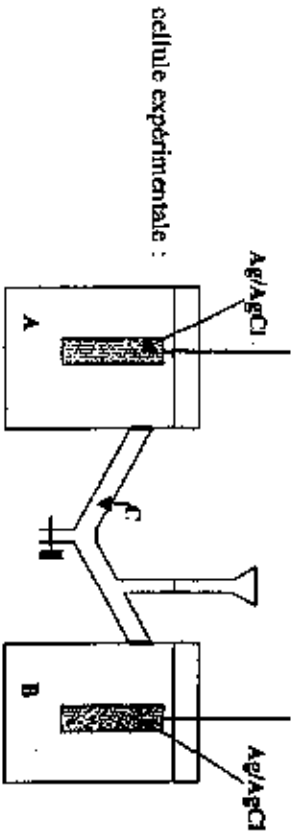
si par exemple $t^- = t^+ = 0,5$ le potentiel de jonction est nul

• Cas général :

$\phi_\alpha - \phi_\beta = \frac{\sum z_k \tilde{u}_k (C_{k,\beta} - C_{k,\alpha})}{\sum z_k^2 \tilde{u}_k (C_{k,\beta} + C_{k,\alpha})} \times \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum z_k^2 \tilde{u}_k C_{k,\alpha}}{\sum z_k^2 \tilde{u}_k C_{k,\beta}}$

b) Exemples numériques (confrontation théorie / expérience)

cf "Chimie Physique expérimentale", B. Rosser, C. Lafroy, A. Masson, C. Mingotrand, Editions Hermann (Paris) 2009



Résultats :

Solution A	Solution C	Solution B	E _{mesurée} (mV)	E _{calculée} (mV)
HCl 0,1 M	HCl 0,1 M	KCl 0,1 M	27	27
"	KCl 0,1 M	"	27	26
"	KCl 0,2 M	"	20	20
"	KCl 0,5 M	"	12	13
"	KCl 1 M	"	8	9

c) Application aux électrodes de référence

Description des références à jonction liquide : cf chapitre précédent

• Valeurs :

Équation pour AlogC = 1 (une décade de concentration)
 avec KCl : 0,4 mV NaCl : 11,5 mV
 HCl : -38,2 mV CaCl₂ : 20 mV

Donc bien veiller à introduire KCl

• Remarque : avec Li₂SO₄ : on obtient 0 mV (si la référence est à base de sulfates)

• Remarque : si l'électrolyte est très acide (ou très basique), les protons (ou les OH⁻) rétrodiffusent à l'intérieur de la référence et donnent un potentiel de jonction (erreur sur la mesure du pH en milieu acide)

6 – Répartition du potentiel électrique dans l'électrolyte

a) Au sein de la solution (x > 1 µm)

à 1 dimension, sans électrolyte support :

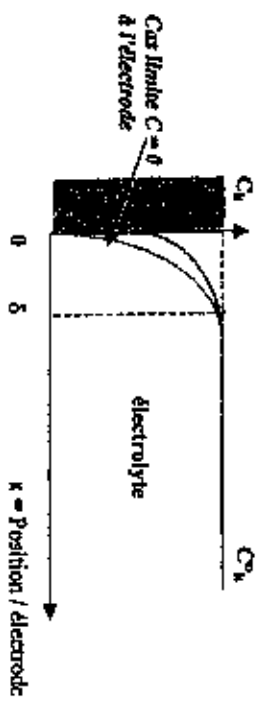
$$i = \sum_k i_k = - \sum_k z_k F R T \tilde{u}_k \text{grad} C_k - \sum_k \sigma_k \text{grad} \phi$$

comme $\sigma = \sum_k \sigma_k$ et $\sigma_k = z_k^2 F^2 \tilde{u}_k C_k$

alors
$$\text{grad} \phi = - \underbrace{\frac{i}{\sigma}}_{\text{loi d'ohm}} = - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{\sigma_k}{z_k \sigma} \text{grad}(\ln C_k)$$

i.e. variation linéaire de ϕ selon la position dans l'électrolyte

au voisinage de l'électrode il y a une variation de la concentration en espèce électroactive, donc un profil de concentration exemple en consommation :



On définit $\delta =$ épaisseur de la couche dite "de diffusion" (on verra plus tard)
 de qq µm à qq 100 µm

Donc il y a des fluctuations de ϕ au voisinage de l'électrode dans cette couche (ordre de grandeur qq 10 mV, dépend beaucoup de i_k)

Mais si on ajoute un électrolyte support (élsup) :

• σ' (avec élsup) sera \rightarrow à σ (sans élsup)

• " j " sont les ions de l'électrolyte support et " k " les espèces électroactives on obtient :

$$\text{grad}\phi = -\frac{i}{\sigma'} - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{\sigma_k}{z_k \sigma'} \text{grad}(\ln C_k) - \frac{RT}{F} \sum_j \frac{\sigma_j}{z_j \sigma'} \text{grad}(\ln C_j)$$

très faible \leftarrow très faible car $k \ll 1$ \leftarrow très faible car grad $(\ln C_j) \neq 0$
(pas de consommation aux électrodes)

Donc avec électrolyte support on peut obtenir σ' et j (proportionnels) très faibles pour les couples électroactifs.

b) Très près de l'électrode ($x < 1 \mu\text{m}$), notion de double couche

Nernst \rightarrow potentiel d'électrode / solution : fonction des couples redox

Adsorption des espèces à la surface (par exemple dipôles de l'eau)

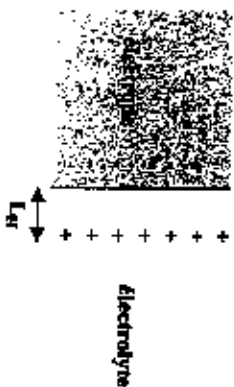
\rightarrow la surface de l'électrode attire les ions de charge complémentaire

• *Couche de Helmholtz :*

condensateur plan
(e # taille d'une molécule d'eau)

$$C_H = \epsilon \frac{S}{L_H}$$

avec $\epsilon = \epsilon_r \frac{1}{36\pi \times 10^9}$



• *Couche diffuse de Gouy Chapman :*

modèle similaire à celui de Debye Hückel sur condensateur plan

la "contre charge" est diffuse dans l'espace (ou évanescence)
à partir de la loi de Poisson (à 1 dimension)
de la loi de Boltzman



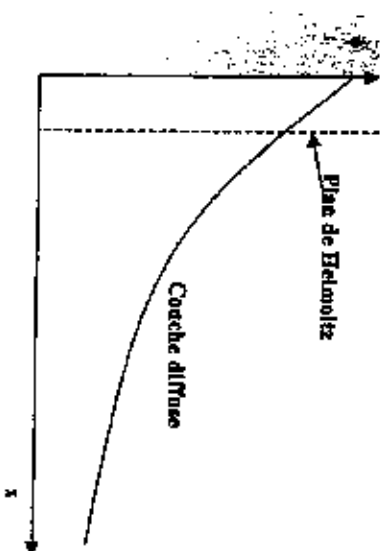
danger : ne pas confondre "couche de diffusion" et "couche diffuse"

au final on trouve : $\phi = \phi^0 \exp \frac{-x}{L_{GC}}$ avec $L_{GC} = \frac{3,04 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}}$

on a donc $C_{GC} = \epsilon \frac{S}{L_{GC}}$

• *Capacité globale de double couche :*

altère globale
de la répartition
du potentiel



On a donc 2 capacités en série :

$$C_{de} = \frac{C_H C_{GC}}{C_H + C_{GC}} = \frac{C_H}{1 + L_{GC}/L_H} = \frac{C_{GC}}{1 + L_H/L_{GC}}$$

$L_H \# 3 \text{ \AA}$ (1 molécule de H_2O) et L_{GC} dépend de la force ionique

Exemples pour une électrode de 1 cm^2 , électrolyte de type 1-1

$L_{GC} (\text{\AA})$	3	10	30	96	304
$C_H (\mu F)$	234	234	234	234	234
$C_{GC} (\mu F)$	234	70	23	7	2
C_{de}	117	54	20	6,8	2

♦ **Remarque :** pour les fortes concentrations $C_{de} \# \frac{1}{2} C_H$ et pour les faibles concentrations $C_{de} \# C_{GC}$

♦ **Conséquence générale :** cette valeur de capacité de double couche a une importance essentiellement en régime transitoire (brusque variation de potentiel), mais sera sans effet notable au niveau des régimes stationnaires

Remarque : à l'équilibre on garde toujours $\bar{\mu}_k = cte$ à une interface (même si ϕ varie à l'interface, l'effet est annulé par la variation locale de μ_k)

• **Mises à profit :**

Electrophorèse : une particule mise en solution se charge (léger effet d'écran dû à la couche de Helmholtz fortement liée), sous l'action d'un champ électrique cette particule peut être déplacée.

L'ajustement du pH, l'utilisation de surfactants modifient la charge de surface
 → tri des particules (par exemple en biologie...)

Electroosmose : la surface des pores d'un matériau poreux (boires etc...) se charge, sous l'action d'un champ électrique tangentiel, la couche diffuse peut se déplacer et entraîner l'eau (exemple : séchage des boues)

1 – Etablissement de la relation de Butler Volmer généralisée

a) Généralités

Il existe plusieurs types de réactions aux électrodes :

- redox en solution ($Fe^{2+}/Fe^{3+} \dots$)
- à gaz ($H_2, O_2, Cl_2 \dots$)
- dépôt/dissolution d'un métal ($Cu, Ni \dots$) pur ou dans l'ig
- deuxième espèce (croissance ou décroissance de $AgCl \dots$)

chaque type de réaction peut comporter plusieurs étapes en série ou en parallèle (concurrentes) avec leur propre loi de cinétique :

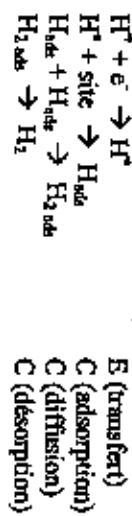
- transfert d'électron
- adsorption, désorption de l'espèce électroactive
- diffusion de l'espèce électroactive dans la solution ou dans l'électrode
- cristallisation
- réaction chimique (complexation, précipitation etc.)

• Nomenclature :

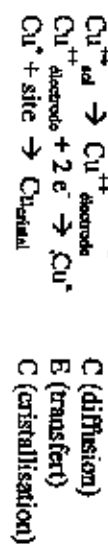
étape E : électrochimique C : chimique

→ mécanismes de type EC ou CE ou ECE, selon l'ordre des étapes

• Exemple du dégagement de l'hydrogène (réduction du proton) :



• Exemple pour l'électrodeposition de Cu :



b) Eléments de cinétique chimique



cinétique 1^{er} ordre : $v_f = k_f C_A$ et $v_b = k_b C_B$ (v_f et v_b : $\dot{\eta} > 0$)

équilibre : $v_f = v_b = v^0$

v^0 = vitesse d'échange (caractéristique de la cinétique du système)

• Rappel sur la théorie du complexe activé :



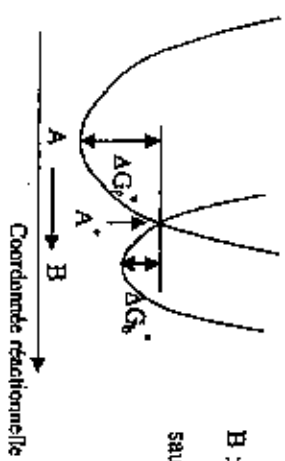
ou $A + D \rightarrow AD^* \rightarrow B$

en électrochimie on aura



A^* : A ayant capturé un e^- mais encore dans un état intermédiaire

• Diagramme d'énergie :



B : état final (plus stable que A*)

sauts à franchir (énergie d'activation)

$\Delta G‡_i$ sens direct
 $\Delta G‡_d$ sens inverse

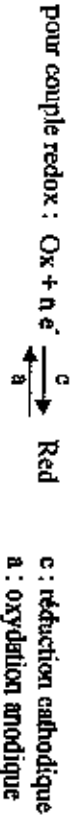
On a les relations :

$$k_f = k_f^* \exp\left(\frac{-\Delta G‡_f}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_b = k_b^* \exp\left(\frac{-\Delta G‡_b}{RT}\right)$$

c) Réactions électrochimiques

espèces chargées → nécessité d'inclure la partie électrique de l'énergie

on utilise $\Delta\tilde{G}_f^*$ et $\Delta\tilde{G}_b^*$



avec $n = Z_{ox} - Z_{red}$ (nb. charges stœchiométriques)

à l'équilibre $v_a = v_c = v^0$

comme i_a (ou i_c) est prop. à J_a (ou J_c) qui est prop. à v_a (ou v_c)
on peut écrire que

$$i_a + i_c = 0$$

Remarque : condition d'équilibre que si une seule réaction

• Cas plus général :

$$i = i_a + i_c$$

Remarque : i_a et i_c sont algébriques ($i_a > 0$ et $i_c < 0$)

• Relations avec les vitesses d'avancement :

$$v_a = k_a [Red]_{x=0} = \frac{i_a}{nF} \quad \text{et} \quad v_c = k_c [Ox]_{x=0} = \frac{-i_c}{nF} \quad (\text{car } i_c < 0)$$

concentrations à la surface de l'électrode ($x = 0$)

d'où l'expression de la densité de courant :

$$i = nF (k_a [Red]_{x=0} - k_c [Ox]_{x=0})$$

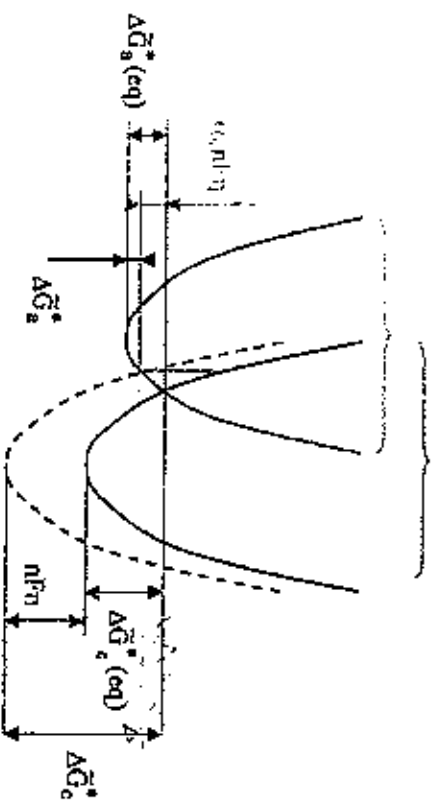
• Influence de la tension d'électrode :

on prendra $\phi_{red} = \text{cte}$ (point de référence de potentiel)

Démonstration sur le cas d'une oxydation

(η sera > 0 , donc énergie des e^- sera abaissée de $nF\eta$)

η correspondra à la partie d'abaissement au niveau de l'énergie d'activation à franchir pour l'oxydation



On a donc :

$$\Delta\tilde{G}_a^* = \Delta\tilde{G}_a^*(eq) - nF\alpha_a\eta \quad \text{ou} \quad \Delta\tilde{G}_a^* = \Delta\tilde{G}_a^*(eq) - nF\alpha\eta$$

$$\Delta\tilde{G}_c^* = \Delta\tilde{G}_c^*(eq) + nF\alpha_c\eta \quad \text{ou} \quad \Delta\tilde{G}_c^* = \Delta\tilde{G}_c^*(eq) + nF\beta\eta$$

Remarque : paramètres α_a ou α et α_c ou β selon les auteurs

il en découle :

$$k_a = k_a^* \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_a^*(eq)}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad k_c = k_c^* \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_c^*(eq)}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right)$$

et donc

$$i = nF \left(k_a [Red]_{x=0} k_a^* \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_a^*(eq)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - [Ox]_{x=0} k_c^* \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_c^*(eq)}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right)$$

à l'équilibre :

$$i = 0 \quad \eta = 0 \quad \text{avec } [\text{Red}]_{x=0} = [\text{Red}]_{\text{sol}} \quad \text{et} \quad [\text{Ox}]_{x=0} = [\text{Ox}]_{\text{sol}}$$

↓
concentrations (activités) initiales

on pose alors

$$j^0 = nF[\text{Red}]_{\text{sol}} k_a^* \exp \frac{-\Delta \tilde{G}_a^*(\text{eq})}{RT} = nF[\text{Ox}]_{\text{sol}} k_c^* \exp \frac{-\Delta \tilde{G}_c^*(\text{eq})}{RT}$$

j^0 = densité de courant d'échange

on obtient alors la relation de Butler Volmer

$$i = i^0 \left(\frac{[\text{Red}]_{x=0}}{[\text{Red}]_{\text{sol}}} \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \frac{[\text{Ox}]_{x=0}}{[\text{Ox}]_{\text{sol}}} \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT} \right)$$

• Cas des systèmes nerstiens à l'équilibre :

$$\Delta \tilde{G}_a^*(\text{eq}) = \Delta \tilde{G}_a^* - \alpha n F \times E_{\text{th}} = \Delta \tilde{G}_a^* - \alpha n F \times E^0 - \alpha n R T \ln \frac{[\text{Ox}]_{\text{sol}}}{[\text{Red}]_{\text{sol}}}$$

$$\Delta \tilde{G}_c^*(\text{eq}) = \Delta \tilde{G}_c^* + \beta n F \times E_{\text{th}} = \Delta \tilde{G}_c^* + \beta n F \times E^0 + \beta n R T \ln \frac{[\text{Ox}]_{\text{sol}}}{[\text{Red}]_{\text{sol}}}$$

alors

$$j^0 = nF k_a^* [\text{Red}]_{\text{sol}} \exp \left(\alpha \ln \frac{[\text{Ox}]_{\text{sol}}}{[\text{Red}]_{\text{sol}}} \right)$$

avec $k^0 = k_a^* \exp \frac{-\Delta \tilde{G}_a^*}{RT} \exp \frac{-\alpha n F E^0}{RT}$

$$j^0 = nF k^0 [\text{Ox}]_{\text{sol}}^\alpha \times [\text{Red}]_{\text{sol}}^{1-\alpha}$$

k^0 est la constante de cinétique propre à un couple redox dans son état standard ($[\text{Ox}]_{\text{sol}} = [\text{Red}]_{\text{sol}} = 1$)

• Remarques :

- les unités de k^0 s'expriment en cm s^{-1} pour redox en solution
- plus k^0 est grand et plus le système est rapide

• Relation de microréversibilité :

D'après le diagramme d'énergie on peut montrer que

$$\Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_c^*(\text{eq}) - \alpha n F \eta \quad \text{et} \quad \Delta \tilde{G}_c^* = \Delta \tilde{G}_a^*(\text{eq}) + \beta n F \eta$$

ou (cf Figure)

$$\Delta \tilde{G}_c^*(\text{eq}) + n F \eta = \Delta \tilde{G}_a^* + \alpha n F \eta \quad \text{ou} \quad \Delta \tilde{G}_c^* = \Delta \tilde{G}_a^*(\text{eq}) + n F \eta (1 - \alpha)$$

si on compare les 2 relations

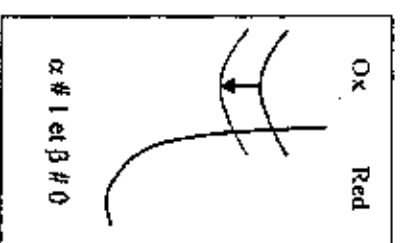
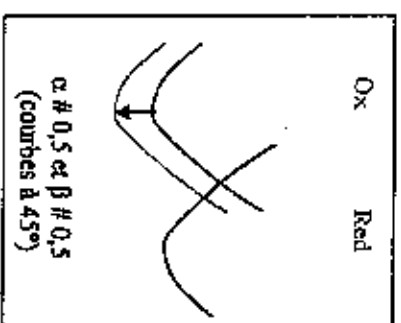
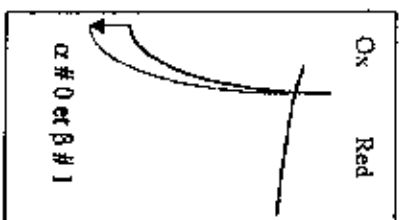
$$\alpha + \beta = 1$$

Hypothèse (non exprimée) : la courbe d'énergie n'est que translatée lorsqu'on impose une surtension (ce qui n'est pas évident a priori)

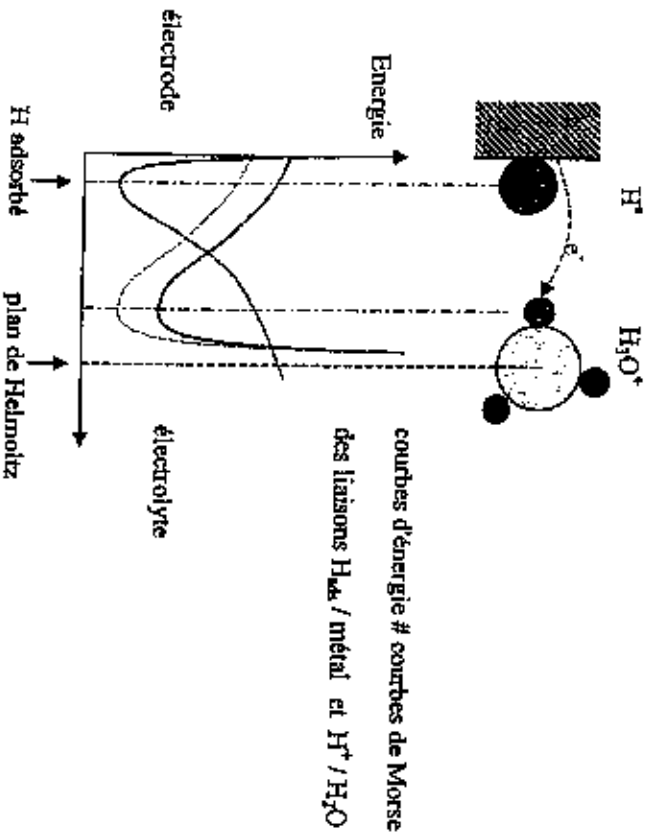
Pour les systèmes nerstiens l'expression de j^0 devient :

$$j^0 = nF k^0 [\text{Ox}]_{\text{sol}}^\alpha \times [\text{Red}]_{\text{sol}}^\beta$$

• Quelques exemples type :



4) Illustration dans le cas de la réaction d'électrode à hydrogène



l'avancement de la réaction # position de H^* / métal

2 – Régime de transfert limitant

Hypothèse : concentrations des espèces électroactives = ctes selon la position
 i.e. $[\text{Ox}]_{x=0} = [\text{Ox}]_{\text{sol}}$ et $[\text{Red}]_{x=0} = [\text{Red}]_{\text{sol}}$

valable pour solutions assez concentrées et courant assez faible

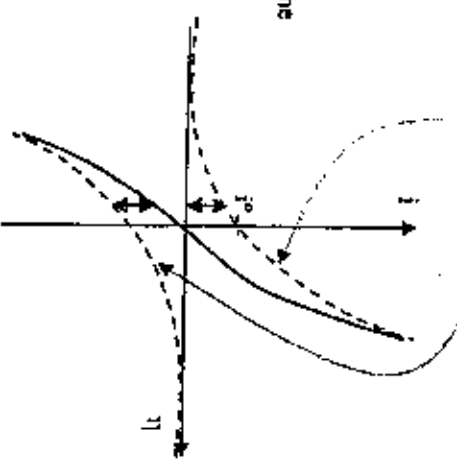
a) Courbes de surtension, cas général

relation de Butler Volmer :

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

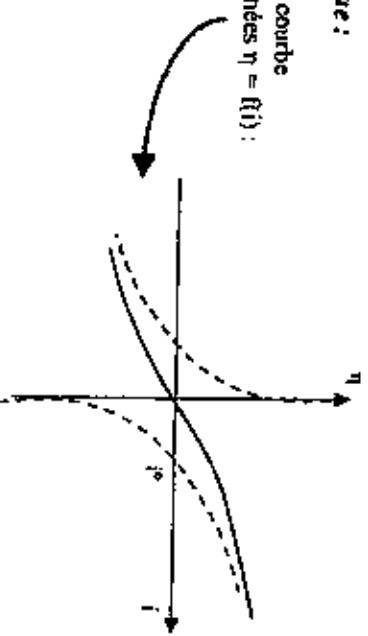
la courbe $i = f(\eta)$ résulte de la somme des 2 exponentielles

Elle n'est symétrique que si $\alpha = \beta$
 (sinus hyperbolique)



⚡ Remarque :

allure de la courbe en coordonnées $\eta = f(i)$:



b) Cas des faibles surtensions

Développement limité de la relation de B. V. (ou dérivée à l'origine)

$$i = i^0 \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} + \frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \quad \text{ou} \quad I = S \times i^0 \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} + \frac{\beta n F \eta}{RT} \right)$$

avec S = surface de l'électrode considérée

et si le critère de microréversibilité ($\beta + \alpha = 1$) est rempli : $i = i^0 \frac{n F \eta}{RT}$

soit
$$I = S \times i^0 \frac{n F \eta}{RT}$$

• Résistance de surtension (ou polarisation) de transfert :

$$R_r = \frac{RT}{n F S i^0} \quad \text{c'est la pente à l'origine de la courbe } \eta = f(i)$$

permet de déterminer i^0

plus le système est rapide, plus R_r est faible (i.e. i^0 est grand)

c) Cas des fortes surtensions

une des deux exponentielles de l'expression de Butler Volmer peut être négligée devant l'autre car $\exp(\infty) \gg \exp(-\infty)$

• fortes surtensions anodiques (oxydation) :

$$i_a = i^0 \exp \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \quad \text{d'où} \quad \eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_a}{i^0}$$

équivalent à la loi de Tafel (établie empiriquement en 1905, avant Butler Volmer)

$$\eta_a = a + b \log i_a$$

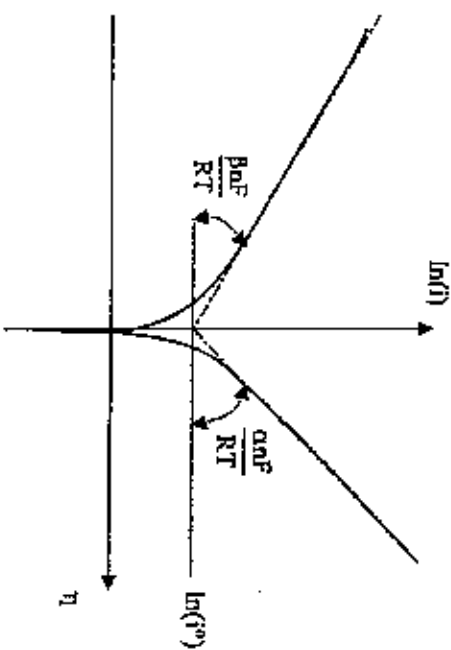
correspondance : $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i^0$ et $b = \frac{RT}{\alpha n F} \times 2,3$

• fortes surtensions cathodiques (réduction) :

$$i_c = -i^0 \exp \frac{-\beta n F \eta_c}{RT} \quad \text{d'où} \quad \eta_c = -\frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{-i_c}{i^0}$$

même type de relation de Tafel, avec $a = \frac{RT}{\beta n F} \ln i^0$ et $b = -\frac{RT}{\beta n F} \times 2,3$

• Remarque : les relations de Tafel permettent de déterminer i^0 et α et/ou β , à condition de connaître n (nb d'électrons échangés)



• Pour déterminer les paramètres si le système est réversible :

On peut utiliser la relation :

$$i^0 = n F k^0 [Ox]^{\alpha} [Red]^{1-\alpha}$$

on travaille à $[Red] = cte$
 on mesure i^0 et par un tracé $\log(i^0) = f(\log[Ox])$, on détermine α puis n (avec la relation de Tafel)
 puis k^0

d) Exemple de la réaction d'électrode à hydrogène

Les valeurs de i^0 dépendent du pH, mais aussi de la nature du métal (ainsi que α)

Métal	Pt, Pd, Ni	Ag, Au	Fe, Ni, Cu	C	Sn, Zn	Cd	Pb, Hg
i^0 (A cm ⁻²) à pH ≠ 0	$10^{-1} - 10^4$	10^3	$10^2 - 10^6$	10^2	10^2	10^1	10^{-1}

◆ Remarques :

- les valeurs de i^0 dépendent aussi beaucoup de la surface (exemple Pt platine)
- métaux nobles : i^0 grand
- métaux lourds : i^0 petit (réaction très lente)

Exemples :

- on peut réduire pratiquement tous les métaux sur Hg
- applications : polarographie
- procédé chloré / sonde à cathode de Hg
- les acides concentrés n'attaquent pas le plomb
- le zinc est très réducteur ($E^0 = -0,76$ V/ENH), mais ne s'oxyde qu'en milieu acide

e) Cas d'une réduction multistape

- 1^{er} étape : Ox + e⁻ → A
 paramètres : i^0_1 α_1 β_1
 2^{ème} étape : A + e⁻ → Red
 paramètres : i^0_2 α_2 β_2

Calcul (cf. livre de J. Besson) :

$$i = 2i^0_1 i^0_2 \frac{[\text{Red}]_{x=0} \exp\left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{RT} F \eta\right) [\text{Ox}]_{x=0} \exp\left(-\frac{\beta_1 + \beta_2}{RT} F \eta\right)}{[\text{Red}]_{\text{sol}} \exp\left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right) + i^0_2 \exp\left(\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}\right)}$$

• Cas limites :

- si η_0 est très élevée (oxydation) $i = 2i^0_2 \frac{[\text{Red}]_{x=0} \exp\left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right)}{[\text{Red}]_{\text{sol}}}$
- si η_0 est très négative (réduction) $i = -2i^0_1 \frac{[\text{Ox}]_{x=0} \exp\left(-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right)}{[\text{Ox}]_{\text{sol}}}$

exploitation de Tafel → $\alpha_2 + \beta_1 \neq 1$ et sans compte tenu de α_1 et β_2

3 - Régime à diffusion limitante

Hypothèse :

transfert infiniment rapide (i^0 très grand)
 mais $[\text{Ox}]_{x=0} \neq [\text{Ox}]_{\text{sol}}$ ou/et $[\text{Red}]_{x=0} \neq [\text{Red}]_{\text{sol}}$

par exemple il y a un appauvrissement local dû à la réaction d'électrode qui consomme de l'espèce électroactive, elle-ci arrivant lentement (limitée par la diffusion)

Rappel :

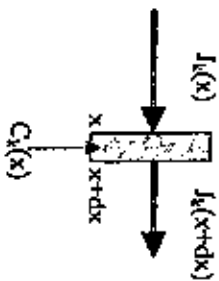
$$i_k = -z_F F D_k \text{grad} C_k (+ \text{convection})$$

mais il faut que $\text{grad} \phi = 0$ dans la solution (par ex. avec électrolyte support)

a) Définition de la couche de diffusion

• 2^{ème} loi de Fick :

bilan matière : $dn = \frac{dC_k}{dt} dV + S dI_k = 0$



soit $\frac{dC_k}{dt} = -\frac{dJ_k}{dx}$

et comme (1^{ère} loi de Fick) $J_k = -D \text{grad} C_k$

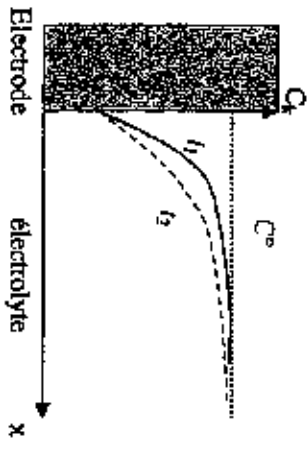
on obtient :

$$\frac{dC_k}{dt} = D \frac{d^2 C_k}{dx^2}$$

• Résolution (par transformée de Laplace) :

$$C_k(x, t) = C^o \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Remarque : $\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-y^2) dy$



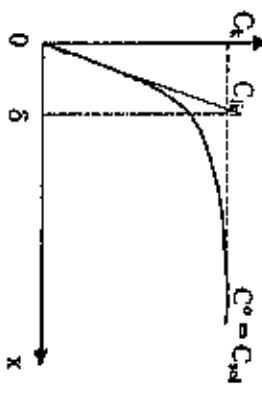
en x :

$$\frac{dC_k(x, t)}{dx} = C^o \frac{d\left(\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}{dx}$$

$$\frac{dC_k(x, t)}{dx} = \frac{2C^o}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

en x = 0 $\frac{dC_k(0, t)}{dx} = C^o \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$

• Si $C_k(0, t) = 0$ (valeur limite)



Pente de la courbe à l'origine :

$$C_{lim} = C^o \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}}$$

on pose alors $\delta = \sqrt{\pi Dt}$

δ = épaisseur de la "couche de diffusion"

♦ Remarques :

- en l'absence de convection δ varie avec le temps (en \sqrt{t})
- en présence de convection (agitation), δ peut être limitée à une valeur stationnaire qui dépend du régime de convection

Exemple avec une électrode à disque tournant (loi de Levich) :

$$\delta = 1,613 D^{1/2} \omega^{-1/2} \nu^{1/4}$$

D en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (coef. diff)
 ω en rad s^{-1} (vit. rot.)
 ν en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (viscosité)

b) Equation de surtension

loi de Nernst applicable à la surface de l'électrode et dans la solution

$$E_{i, x=0} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{x=0}}{[Red]_{x=0}}$$

$$E_{th} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{sol}}{[Red]_{sol}}$$

comme $\eta = E_{sol} - E_a$

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{x=0} [Red]_{sol}}{[Red]_{x=0} [Ox]_{sol}}$$

dépend de i

• Cas d'une réduction :

Ox est l'espèce électroactive consommée donc $J_{ox} < 0$

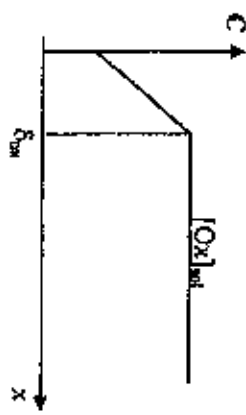
or $i =$ flux de charges

$$\text{avec } i = z_{ox} F J_{ox} + z_{red} F J_{red}$$

en stationnaire $J_{ox} = -J_{red}$

donc $i = (z_{ox} - z_{red}) J_{ox}$ et avec $\eta = z_{ox} - z_{red}$ $i = nF J_{ox}$

et comme $J_{ox} = -D_{ox} \text{grad} [Ox]_{x=0}$ alors $i = -nF D_{ox} \text{grad} [Ox]_{x=0}$



Si en $x = 0$ on a $[Ox]_{x=0} \rightarrow 0$ (limite), alors i tend vers une limite

car $\text{grad} [Ox]_{x=0} = \frac{[Ox]_{sol} - 0}{\delta_{ox}}$

On obtient alors

$$i_{i,c} = -nFD_{ox} \frac{[Ox]_{sol}}{\delta_{ox}} \quad \text{et on peut écrire } i = i_{i,c} \left(1 - \frac{[Ox]_{x=0}}{[Ox]_{sol}}\right)$$

ou $\frac{[Ox]_{x=0}}{[Ox]_{sol}} = 1 - \frac{i}{i_{i,c}}$

• Cas d'une oxydation :

Red est l'espèce électroactive consommée à l'électrode ($J_{red} < 0$)

Avec un calcul similaire on obtient

$$i = -nF J_{red} \quad J_{red} = -D_{red} grad [Red]_{x=0} \quad i_{1,a} = nFD_{red} \frac{[Red]_{sol}}{\delta_{red}}$$

et on peut écrire $i = i_{1,a} (1 - \frac{[Red]_{x=0}}{[Red]_{sol}})$

ou $\frac{[Red]_{x=0}}{[Red]_{sol}} = 1 - \frac{i}{i_{1,a}}$

• Expression de la surtension de diffusion :

on obtient alors

$$1 - \frac{i}{i_{1,a}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{1,c}}{i - i_{1,c}} \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{RT}{nF} \ln(i - \frac{i}{i_{1,c}}) - \frac{RT}{nF} \ln(1 - \frac{i}{i_{1,a}})$$

Verification :

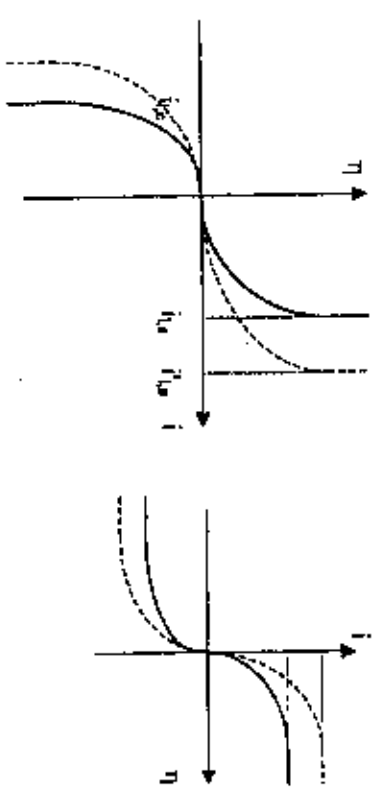
- si $i > 0$ comme i est toujours $< i_{1,a}$ alors $\eta > 0$
- si $i < 0$ comme i est toujours $> i_{1,c}$ (i.e. $|i| < |i_{1,c}|$) alors $\eta < 0$

• Remarque :

$i_{1,a}$ et $i_{1,c}$ dependent de l'agitation en régime stationnaire



• Allure des courbes



ou

e) Cas des faibles surtensions

développement limité (ou dérivée à l'origine) $\eta_{\neq 0} = \frac{RT}{nF} (-\frac{i}{i_{1,c}} + \frac{i}{i_{1,a}})$ d'où $R_{diff} = \frac{RT}{nF i_{1,a} i_{1,c}}$ avec $i_{1,c} < 0$

Résistance de surtension de diffusion (et convection)

d) Application

la valeur de i_{lim} étant proportionnelle à la concentration, on peut utiliser cette propriété à des fins analytiques (phase de la polarographie, capteur ampérométrique)

l'expression de la surtension peut aussi s'écrire

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{-i_{1,a}}{i_{1,c}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{1,c}}{i - i_{1,a}}$$

si on dérive cette relation 2 fois par rapport à i , on trouve quelle s'anule (point d'inflexion) pour :

$$i_{1/2} = \frac{i_{1,a} - i_{1,c}}{2} \quad \eta_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{-i_{1,a}}{i_{1,c}}$$

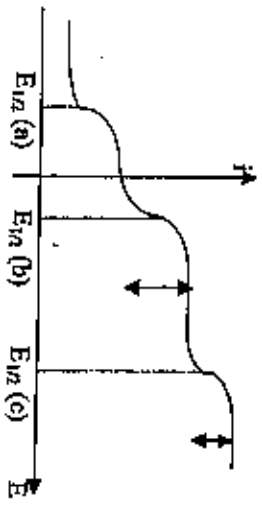
point de demi vague

le potentiel en ce point vaut alors :

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

potentiel de demi vague caractéristique du couple redox (si $D_{ox} \neq D_{red}$ alors $E_{1/2} \neq E^{\circ}$)

• Allure des courbes : avec plusieurs couples

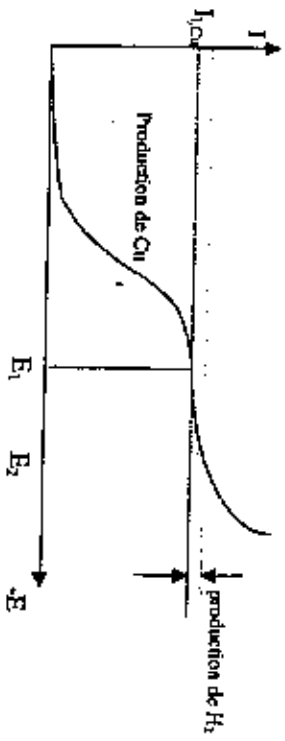


• Autre exemple : purification d'une solution

on recherche la valeur de I la plus proche de I_{lim} (production plus rapide)

$$I_{lim} = nF k C^{\circ}$$

mais sans l'atteindre pour ne pas changer de réaction (baisse de rendement)



4 – Régime de transfert-diffusion

Dans ce cas les deux cinétiques sont lentes, on doit alors garder la relation de Butler Volmer généralisée

a) Equation générale

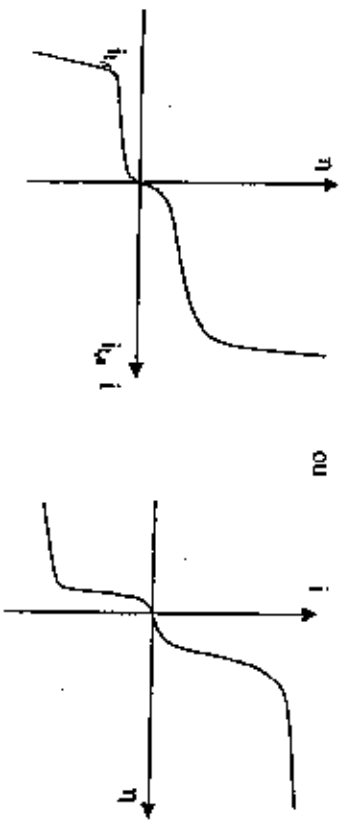
Pour l'établir on utilise $\frac{[Red]_{x=0}}{[Red]_{sol}} = 1 - \frac{i}{i_{l,a}}$ et $\frac{[Ox]_{x=0}}{[Ox]_{sol}} = 1 - \frac{i}{i_{l,c}}$ portées dans la relation de B. V.

$$i = i^{\circ} \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right) \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right) \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT} \right\}$$

on tire i et on trouve :

$$i = \frac{\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT}}{\frac{1}{i^{\circ}} + \frac{1}{i_{l,a}} \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \frac{1}{i_{l,c}} \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT}}$$

d'où l'allure globale des courbes :



♦ Remarque :

si $i_{l,c}$ et $i_{l,a} \gg i^{\circ}$, on retrouve la relation de Butler Volmer simplifiée

b) Cas des faibles surtensions

on définit de la même façon une résistance de surtension (développement limité ou dérivée à l'origine)

$$\text{cas où } \alpha + \beta < 1 \quad i = \frac{\frac{nF\eta}{RT}}{\frac{1}{i^0} + \frac{1}{i_{1,a}} - \frac{1}{i_{1,c}} + \frac{\alpha nF\eta}{RT} \frac{1}{i_{1,a}} + \frac{\beta nF\eta}{RT} \frac{1}{i_{1,c}}}$$

si on pose par ailleurs $\left| \frac{\alpha nF\eta}{RT} \right| \ll 1$ et $\left| \frac{\beta nF\eta}{RT} \right| \ll 1$ (η de qq mV)
alors on obtient

$$R_{\eta} = \frac{RT}{nFS} \left(\frac{1}{i^0} + \frac{1}{i_{1,a}} - \frac{1}{i_{1,c}} \right)$$

On remarquera que $R_{\eta} = R_r + R_{ad}$ mais que cette linéarisation n'est possible que pour les très faibles surtensions

c) Cas des fortes surtensions

selon le sens de la réaction, une exponentielle peut être négligée devant l'autre

• Cas d'une oxydation :

$$i = \frac{\exp \frac{\alpha nF\eta}{RT}}{i^0 + \frac{1}{i_{1,a}} \exp \frac{\alpha nF\eta}{RT}} \quad \text{ou par un petit calcul :} \quad \exp \frac{\alpha nF\eta}{RT} = \frac{i}{i^0 \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}} \right)}$$

on trouve finalement

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i^0 \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}} \right)}$$

et si on pose $i^* = \frac{i}{1 - \frac{i}{i_{1,a}}}$ (changement de variable)

on trouve

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i^*}{i^0}$$

(* Tafel et si i_a très grand \rightarrow Tafel)

• Cas d'une réduction :

$$\text{même calcul} \rightarrow \eta_c = \frac{-RT}{\beta nF} \ln \frac{i}{i^0 \left(\frac{1}{i_{1,c}} - 1 \right)}$$

et changement de variable similaire \rightarrow même type de relation de Tafel

• Détermination des paramètres :

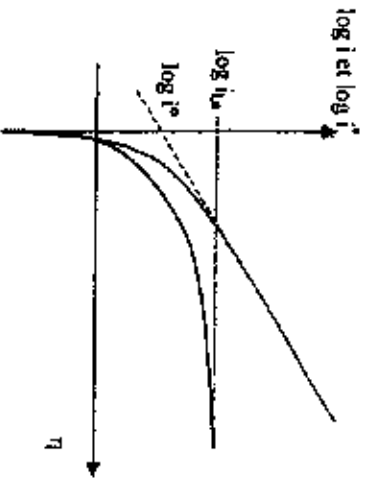
Exemple du cas de l'oxydation

On peut écrire $\frac{i}{\left(1 - \frac{i}{i_{1,a}} \right)} = i^0 \exp \frac{\alpha nF\eta}{RT}$

et en portant sur un graphe $\eta = f(i^*)$ avec $i^* = \frac{i}{1 - \frac{i}{i_{1,a}}}$ (pour chaque point)

on retrouve une droite de type Tafel

il faut d'abord déterminer i_a par l'expérience
faire le changement de variable
puis déterminer graphiquement i^0
et α ou β



5 – Régime de transfert – cristallisation

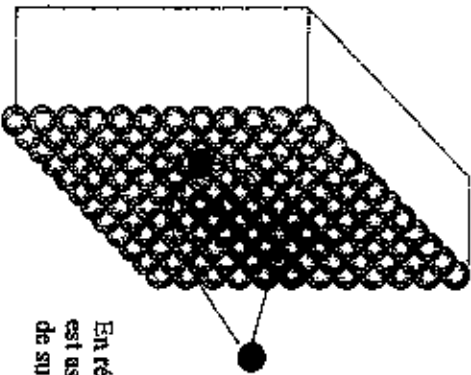
On trouve

$$i = \frac{\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT}}{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{ox}} \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} + \frac{1}{i_{red}} \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT}}$$

(détails cf. livre de Tremillon)

où $i_{ox} = nF (k_c + k_d)$ et $i_{red} = nF k_c (k_c + k_d) K_4$

(k_c et k_d sont des ctes de cinétique de cristallisation et de dissolution)



En réalité le mécanisme de cristallisation est assez complexe (adsorption, diffusion de surface etc.)

On peut également définir une résistance de surtension

$$R_{\eta} = \frac{RT}{nFS} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{ox}} + \frac{1}{i_{red}} \right)$$

et dans le cas d'un transfert rapide la relation de surtension devient

6 – Réactions simultanées

Une même électrode peut être le siège de plusieurs réactions deux oxydations (ex. dégagement de O_2 et de Cl_2) deux réductions (ex. dépôt d'un métal + dégagement de H_2) une oxydation et une réduction (corrosion) voir davantage etc. etc. etc.

Elles peuvent être concurrentes (partage des mêmes sites réactionnels) ou non concurrentes

a) Calcul analytique

- Dans le cas de réactions non concurrentes, la densité de courant totale sera la somme des densités de courant correspondant à chaque réaction supposée isolée

$$i = i_1 + i_2 \quad \text{ou} \quad j = j_1 + j_2$$

- Pour les réactions concurrentes, avec partage des sites réactionnels, il faudrait (en première approximation) partager la surface (facteur correctif pour chaque réaction)

- Pour des réactions concurrentes avec blocage d'une réaction par l'autre, on ne peut plus traiter le problème de cette façon analytique

Dans le cas des réactions non concurrentes (plus facile à traiter), il faut connaître les expressions analytiques

$$i_1 = f(\eta_1) \quad \text{soit} \quad i_1 = f(E - E_{h1})$$

$$\text{et} \quad i_2 = f(\eta_2) \quad \text{soit} \quad i_2 = f(E - E_{h2})$$

◆◆◆ Remarque super importante :

- E est la tension de l'électrode (quelle que soit la réaction)
- E_{h} est spécifique au couple redox considéré
- donc η est définie selon le couple considéré !!!

→ pour une même électrode, pour une tension donnée, on doit définir 2 surtensions s'il y a 2 réactions ?

• Exemple dépôt de M simultanément à dégagement de H₂ :

$$\text{Pour } H_2 \quad i_1 = \frac{-\exp\left(-\frac{\beta_1 n_1 F(E - E^{\circ}_1)}{RT}\right)}{1 - \frac{1}{\exp\left(-\frac{\beta_1 n_1 F(E - E^{\circ}_1)}{RT}\right)}} \quad (\text{simplifiable si } i_{1,c} \text{ très grand})$$

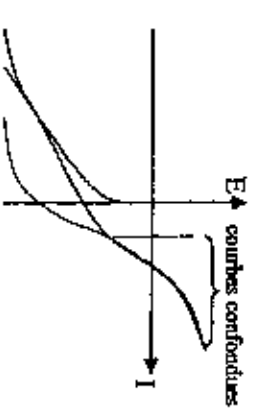
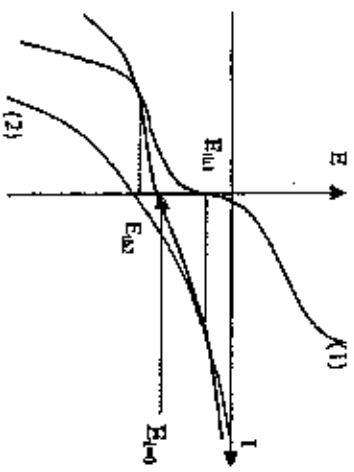
$$\text{Pour M} \quad i_2 = \frac{-\exp\left(-\frac{\beta_2 n_2 F(E - E^{\circ}_2)}{RT}\right)}{1 + \frac{1}{\exp\left(-\frac{\beta_2 n_2 F(E - E^{\circ}_2)}{RT}\right) \frac{i_{o_2}}{i_{red}}}}$$

On calcule ensuite $i = i_1 + i_2$ (réduire au même dénominateur) et on obtient une belle relation analytique donnant $i = f(E)$

Bien entendu le problème peut se traiter numériquement Non corrigé

b) Détermination graphique :

Se construit point par point à partir des courbes de surtensions connues séparément



Autres cas :
un réactif n'est pas présent

c) Tension à l'abandon

C'est la tension pour laquelle $I = 0$ (c'est à dire $I_1 = -I_2$)

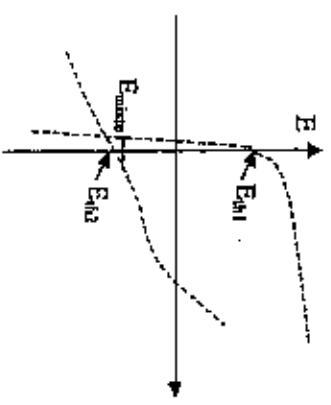
On l'appelle généralement la tension mixte

Elle se détermine par les méthodes précédentes

faire attention E₀ n'est pas la moyenne des valeurs de E_{m1} et E_{m2}

• Cas limites :

Lorsqu'un couple redox est beaucoup plus rapide que l'autre, la tension mixte tend vers celle du couple le plus rapide



♦ Remarque :

Lorsque l'un des deux régimes est à diffusion limitante, l'agitation modifie la valeur de E_{m,act} (ex. Cu en solution arrêtée)

• Applications :

Electrodes redox (matraquables, par exemple en platine)

- pour la mesure du pouvoir oxydant de l'eau
- pour les dosages redox

1 – Corrosion par voie humide

a) Généralités

La corrosion résulte de deux demi réactions :



avec des vitesses de réactions complémentaires telles que $I = 0$

$$I = I_{ox} + I_{red}$$

La vitesse de corrosion est liée au courant d'oxydation (ou celui de réduction)

donc elle dépend :

- des cinétiques des réactions
- de la chute ohmique
- de l'écart entre les tensions des 2 couples redox

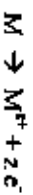
analogie avec une pile en court circuit !

♦ Différents types de corrosion :

- le milieu corrode un métal (pas 2 réactions siégent sur le même matériau)
corrosion idiomorphe
tension mixte
- contact entre 2 métaux de nature différente
corrosion exomorphe
analogie avec une pile en court circuit

b) Corrosion idiomorphe

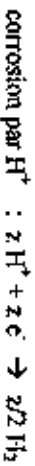
• Oxydation :



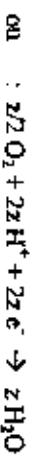
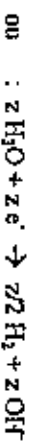
$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{z} \log [M^{z+}]$$

Faible (traces)

• Réduction :

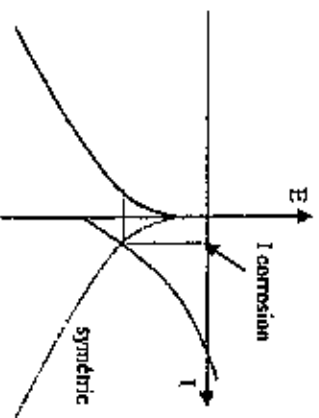


$$E \approx -0,06 \text{ pH}$$



$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log p_{O_2}$$

• Vitesse de corrosion :



relation avec I :

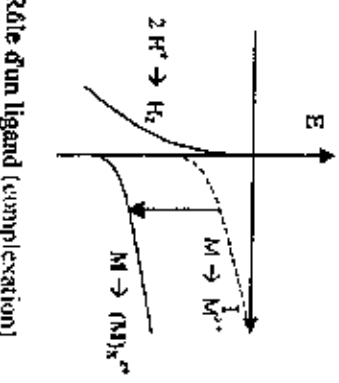
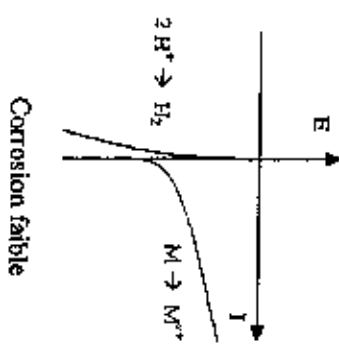
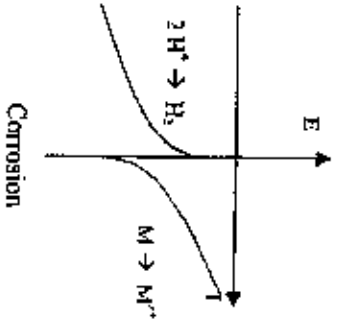
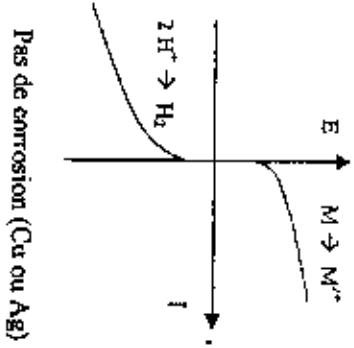
$$V_{car} = \frac{I}{zF}$$

calculable comme pour la tension mixte :
exemple de 2 lois de Tafel

$$\begin{cases} E - E_{a1} = a_1 + b_1 \log |I_{cor}| \\ E - E_{c1} = a_2 + b_2 \log |I_{cor}| \end{cases}$$

$$E_{a2} - E_{a1} = a_1 - a_2 + (b_1 - b_2) \log |I_{cor}|$$

• Différents cas de figure :



Exemple :

Al en milieu inerte : $E^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} : -1,67 \text{ V/ENH}$
 Al en milieu fluoré : $E^\circ \text{AlF}_6^{3-}/\text{Al} : -2,07 \text{ V/ENH}$
 corrosion plus forte

• Corrosion par l'oxygène dissous :

Influence de la complexation abaisse le potentiel redox, exemple de l'or :

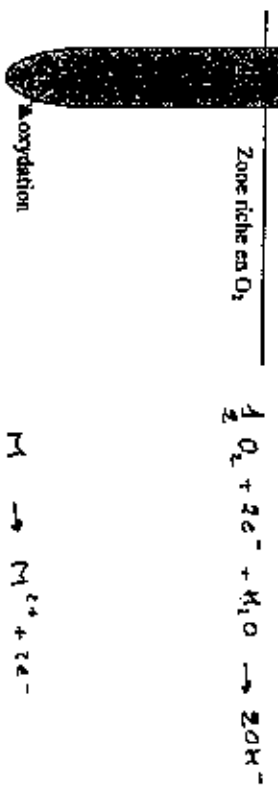
en milieu inerte :	$E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au} :$	1,52 V/ENH
en milieu chlorure :	$E^\circ \text{AuCl}_4^-/\text{Au} :$	1,002 V/ENH
en milieu bromure :	$E^\circ \text{AuBr}_4^-/\text{Au} :$	0,854 V/ENH
en milieu iodure :	$E^\circ \text{AuI}_4^-/\text{Au} :$	0,56 V/ENH

loi de Henry : $P_{\text{O}_2} = 780 \text{ (Pa en atm)}$
 soit sous air : $0,21 / 780 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

mais elle décroît avec la profondeur :
 donc dans les eaux profondes E décroît

→ plus un objet métallique est en profondeur et moins vite il est corrodé

→ un barreau de fer partiellement immergé (verticalement) est polarisé + en surface et - en profondeur (anode)
 donc la corrosion a donc lieu essentiellement dans sa partie basse

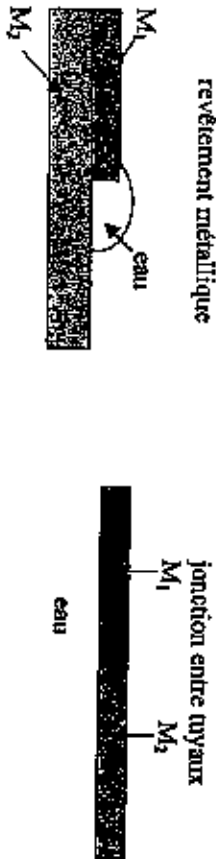


• Passivation :

métal réducteur vis à vis du milieu, mais compte tenu du pH, il y a formation d'une couche d'oxyde (ou hydroxyde) compacte qui isole le métal du milieu (cf diagramme E-pH)

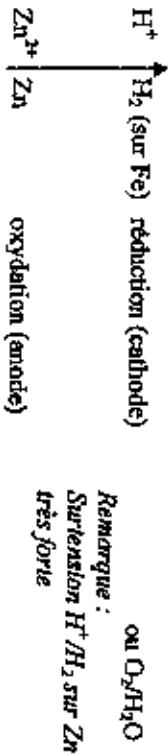
c) Corrosion exomorphique

se produit lorsque 2 pièces métalliques sont en contact et (+/-) immergées



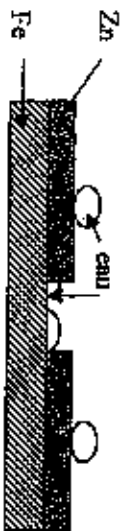
Exemples :

♦ Tôle galvanisée (Zn sur acier) avec rayure ou piqûre



ou $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
Remarque :
Surtenstion H^+/H_2 sur Zn
très forte

Conséquence : le trou s'étale, Zn est oxydé mais Fe est très peu attaqué



♦ Tôle chromée avec rayure ou piqûre
c'est Fe qui est oxydé et le dégagement gazeux se fait sur Cr

→ Fe est rongé par dessous le revêtement



♦ Jonction dans les installations de chauffage (Fe/Cu)
l'un des métaux s'oxyde (Fe), la jonction se fragilise
(fuite d'eau par exemple)

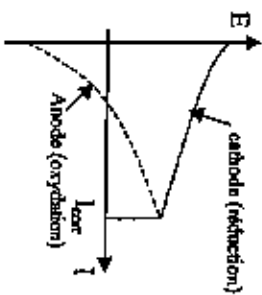
♦ différents métaux dans les appareils et prothèses dentaires

♦ corrosion d'alliages métalliques
si alliage non uniforme (précipitation de grains de C par exemple)

etc. etc.

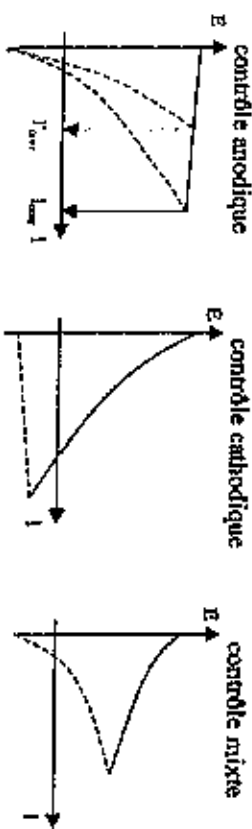
♦ Méthodes d'étude de la corrosion exomorphique

Par le tracé des diagrammes d'Evans : 2 électrodes séparées → pile
on étudie les courbes de décharge de cette pile (à 3 électrodes)



La valeur de I_{cor} permet
de connaître la vitesse
de corrosion

Allure des diagrammes d'Evans (terminologie)



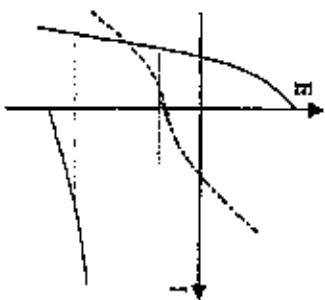
Exemple en contrôle anodique :

si la surface de l'anode est diminuée de moitié
pour η_a donnée, i (= i S) sera diminuée de moitié
donc la vitesse de corrosion est aussi diminuée de moitié

e) Protections contre la corrosion

- Utilisation d'un couple réducteur :

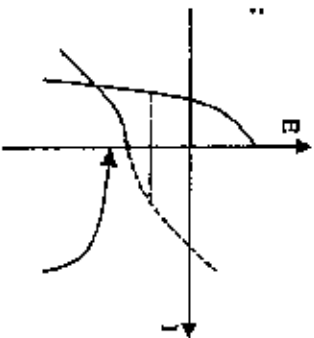
exemple du zinc
est oxydé préférentiellement
car tension mixte + basse



- Protection par polarisation cathodique :

en deça de la tension redox
du métal à protéger

nécessité d'une contre électrode
et d'une source de tension



- Utilisation d'inhibiteurs :

substances chimiques introduites dans l'eau (en circuit fermé)
qui diminuent la surface d'une électrode lors de la corrosion

- **inhibiteurs anodiques** :

phosphate + cation → précipité qui colmatent le métal corrodé
à choisir si contrôle anodique

- **inhibiteurs cathodiques** :

alcalino-terreux (Mg²⁺ ou Ca²⁺) précipitent sur la zone cathodique
lors de l'augmentation locale du pH
surfactants (produits organiques) augmentent la surtension
cathodique (dégagement gazeux)

à choisir si contrôle cathodique

2 - Quelques exemples de générateurs électrochimiques

a) Généralités

- Critères d'un "bon" générateur :

- forte capacité énergétique
E₀ élevée (couples redox éloignés)
faibles surtensions
faible résistance interne
(par ex. exprimée en Ah)

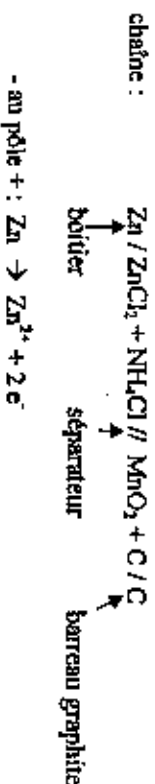
selon l'utilisation : par unité de masse ou par unité de volume

- Types d'applications :

- forte puissance : traction électrique, stockages électriques temporels (site isolé ou régulation)
- faible puissance : mobiles (téléphone, audio, photo, montre, micro-info, médical, jeux etc)

b) Les piles usuelles

- Pile Leclanché (saline) (1,5 V) :



- au pôle + : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
réaction secondaire
 $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnOCl} + \text{H}^+$
pH décroît → tendance à oxydation de Zn
Pour éviter la corrosion de Zn : ajout de Hg (traces) ou tensioactif
→ surtension (H⁺/H₂) augmente

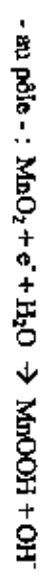
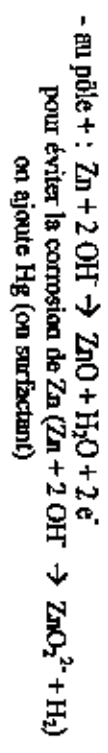
- au pôle - : $\text{MnO}_2 + e^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MnOOH} + \text{NH}_3$
donc pH augmente avec la décharge
grad(pH) au cours de la décharge → polarisation de jonction
(# 100 mV)

donc pile pas très bien adaptée pour les forts débits (la laisser se reposer...)

• Pile alcaline (1,5 V) :

chaîne : $Zn / ZnCl_2 + KOH // MnO_2 + C / C$

↑
poudre
grande S d'électrode : donc faible η

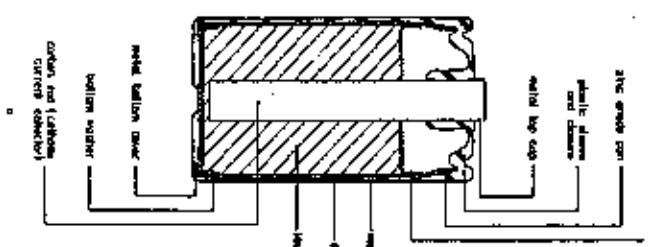


Comme les surtensions sont plus faibles : danger de les mettre en court circuit (U ≠ etc, donc forte valeur de I, échauffement brutal)

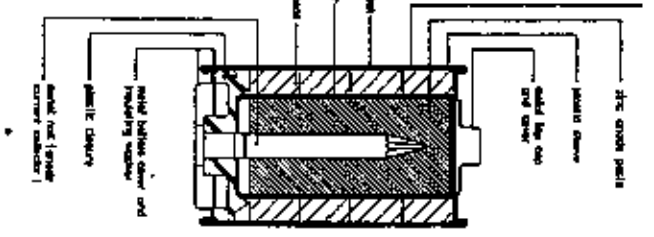
Bien adaptée pour les fortes puissances demandées (petit moteur)

Capacité théorique très proche de la Leclanché, mais coût plus élevé

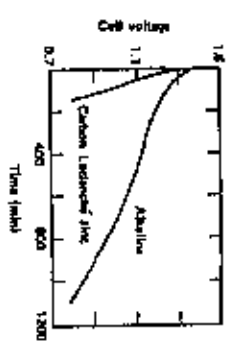
Pile Leclanché



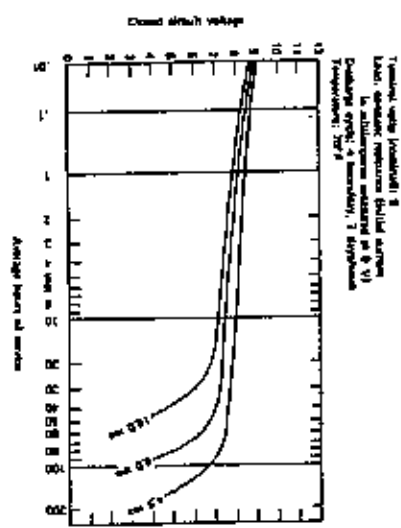
Pile alcaline



Comparaison d'une courbe de décharge (mêmes conditions) de deux piles



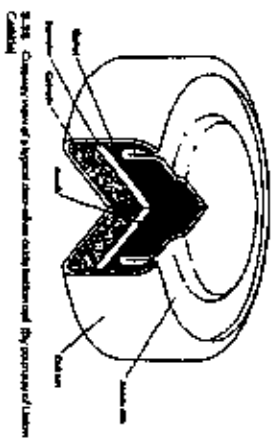
Comparaison de courbes de décharge selon la résistance "de charge"



• Autres piles :

- Zinc-air (milieu KOH), forte capacité, E # 1,4 V
- Zinc-Argent (milieu KOH), 1,5 V, piles boutons
- Piles au lithium (nombreux modèles) 3 V

Exemple de pile bouton Zn-Ag

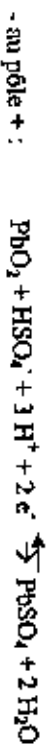
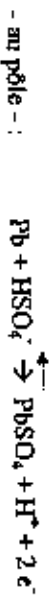


c) Accumulateurs usuels

• Au Plomb (Plante) :

Chaine : $Pb-PbSO_4 / H_2SO_4 \ 5 \ M / PbSO_4-Pb$ (état déchargé)
 très peu soluble

en décharge (ou charge sens inverse) :



$E = 1,955 - 0,12 \ pH$

→ donc évolue selon l'état de charge

Problème de la température :

Si accumulateur peu chargé : acidité faible !!!

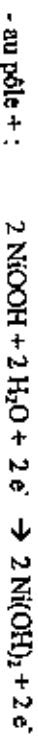
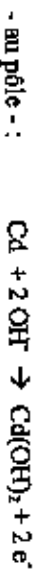
→ R est plus élevée (plus forte chute ohmique lors du débit)
 → risque de gel (surtout au pôle +)

il est donc conseillé de réchauffer un accumulateur au plomb par grand froid

• Nickel-cadmium :

chaîne : $Cd-Cd(OH)_2 / KOH / Ni(OH)_2-Ni$

à la décharge :



$E =$ cte quel que soit l'état de charge (chute brutale à la fin)
 faibles surtensions

→ Il est donc dangereux de les mettre en court circuit

d) Piles à combustible

les espèces électroactives sont fournies par des fluides en débit (exemple gaz) à partir de containers (bouteilles de gaz, alimentation par des pipe lines)

la durée de vie de la cellule est donc plus grande

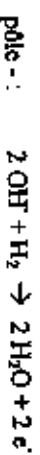
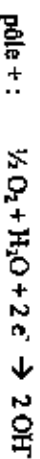
Exemples de piles à combustible :

Hydrogène, méthane, alcool (méthanol), mais aussi aluminium...

• milieu alcalin (KOH ou NaOH), T # 100°C :



Me = métal inerte, catalyseur



la pile fournit du courant tant qu'elle est alimentée en gaz (H_2 et O_2)

l'électrolyte n'est pas consommé (rôle de séparateur ionique)

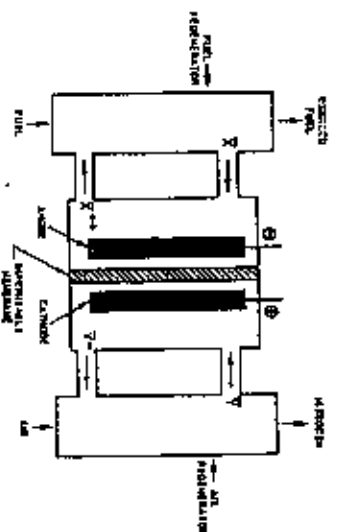
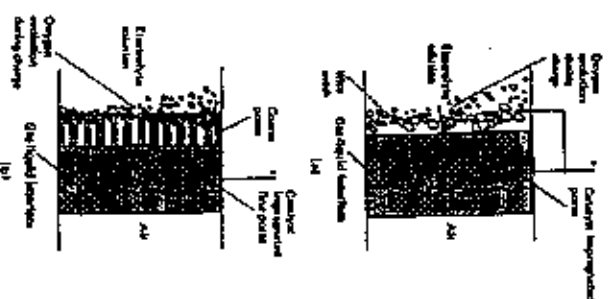
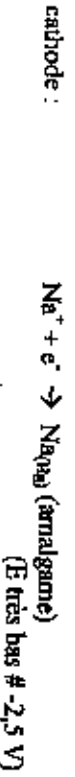
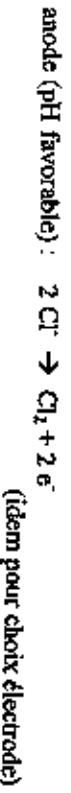


Fig. 5-4 - SEPARATING ANODE OF A FUEL CELL



c) Procédé à cathode de mercure

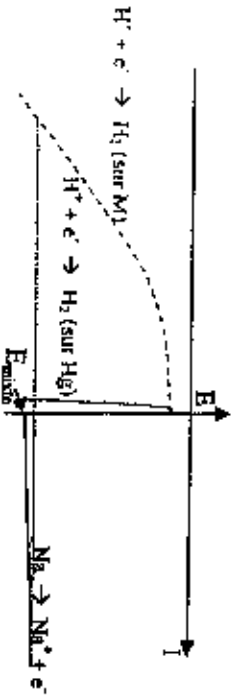


possible car η très faible pour cette réaction
 très forte (négative) pour réduction du proton

donc pas de variation locale du pH (pas besoin de séparateur)

l'amalgame prend une tension mixte # celle du couple Na^+/Na

→ il doit se décomposer (point de vue thermo) # corrosion ???



Mais i_{cor} très faible (car i^0 de réaction très faible, cf... chapt. 4)
 donc l'amalgame peut se conserver longtemps

Si on met en contact de l'amalgame un métal sur lequel η_{H_2} très faible
 alors l'amalgame se décompose très rapidement

On fait l'opération dans une autre partie de la cellule (circulation de Hg)
 → dans H_2O pure on obtient $NaOH$ pure !!!

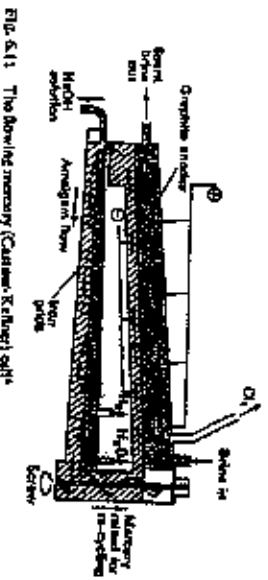


Fig. 5.11 The Downs mercury (Castner-Kellner) cell