

# Électrochimie

## Cours



# Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>L'électrochimie à l'agrégation de Physique.....</b>                      | <b>3</b>  |
| <b>Partie 0 : Oxydants, réducteurs et réactions d'oxydoréduction.....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>I. Oxydants et réducteurs.....</b>                                       | <b>5</b>  |
| <b>II. Degré d'oxydation .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>III. De la demi-réaction à la réaction d'oxydoréduction .....</b>        | <b>8</b>  |
| <b>Partie 1 : Introduction à l'électrochimie .....</b>                      | <b>11</b> |
| <b>I - Mesures électrochimiques et électrodes.....</b>                      | <b>11</b> |
| A - Électrodes et potentiel d'électrode .....                               | 11        |
| B. Cellule électrochimique et mesure de potentiel.....                      | 12        |
| C. Électrodes de référence .....  | 14        |
| <b>Partie 2 : Thermodynamique électrochimique .....</b>                     | <b>19</b> |
| <b>I. Approche thermodynamique de l'électrochimie.....</b>                  | <b>19</b> |
| A. Critère d'équilibre électrochimique .....                                | 19        |
| B. De l'équilibre électrochimique à la relation de Nernst.....              | 23        |
| C. Équilibre chimique d'oxydoréduction et constante d'équilibre.....        | 25        |
| D. Conséquence : Force d'un oxydant/réducteur.....                          | 26        |
| E. Accès aux grandeurs standard de réaction.....                            | 26        |
| F. Potentiel standard et complexation.....                                  | 27        |
| <b>II. Diagrammes en électrochimie .....</b>                                | <b>28</b> |
| A. Diagrammes potentiel/pH.....   | 28        |
| B. Diagrammes de Frost.....   | 37        |
| <b>Partie 3 : Cinétique électrochimique .....</b>                           | <b>39</b> |
| <b>I. Introduction à la cinétique électrochimique.....</b>                  | <b>39</b> |
| A. L'intensité électrique, une mesure de la cinétique électrochimique ..... | 39        |
| B. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel.....            | 41        |
| <b>II. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel.....</b>    | <b>47</b> |
| A. Cinétique contrôlée par le transport de matière.....                     | 47        |
| B. Cinétique contrôlée par le transfert de charge .....                     | 49        |

|  |           |
|--|-----------|
| C. Potentiel mixte.....  | 53        |
| D. Exemples de courbes intensité-potentiel.....                      | 54        |
| <b>III. Cinétique électrochimique et transport en solution .....</b> | <b>56</b> |
| A. Contribution ionique au courant et nombres de transport .....     | 56        |
| B. Modes de transport .....  | 56        |
| C. Conductivité d'une solution .....                                 | 58        |
| D. Mobilité et potentiel de jonction.....                            | 61        |
| <br>   |           |
| <b>Partie 4 : Applications.....</b>                                  | <b>63</b> |
| <b>I. Titrages électrochimiques .....</b>                            | <b>63</b> |
| A. Exemple de titrage électrochimique .....                          | 63        |
| B. Titrages potentiométriques .....                                  | 64        |
| C. Titrages ampérométriques.....                                     | 66        |
| <b>II. Piles et accumulateurs – Électrolyses .....</b>               | <b>68</b> |
| A. Définitions.....  | 68        |
| B. Piles et fonctionnement en générateur .....                       | 69        |
| C. Électrolyseurs et fonctionnement en récepteur .....               | 72        |
| D. Exemples historiques et industriels.....                          | 74        |
| <b>III. Phénomènes de corrosion humide .....</b>                     | <b>78</b> |
| A. Réactions de corrosion.....                                       | 78        |
| B. Corrosion et considérations thermodynamiques .....                | 80        |
| C. Corrosion et considérations cinétiques.....                       | 81        |
| ..... Erreur ! Signet non défini.                                    |           |
| D. Effet de la composition du milieu.....                            | 87        |
| <b>IV. Protection contre la corrosion .....</b>                      | <b>87</b> |
| A. Protection par courant imposé.....                                | 87        |
| B. Protection par passivation .....                                  | 87        |
| C. Protection par anode sacrificielle.....                           | 88        |
| D. Protection par revêtement.....                                    | 88        |
| <b>V. Capteurs électrochimiques.....</b>                             | <b>89</b> |
| A. Principe d'une électrode spécifique .....                         | 89        |
| 3. Exemple de l'électrode de verre .....                             | 90        |
| B. Utilisation des courants de diffusion.....                        | 91        |

# L'électrochimie à l'agrégation de Physique

## Oxydoréduction et électrochimie à l'écrit

|  | 2021 | 2020 | 2019 | 2018 | 2017 | 2016 | 2015 | 2014 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Concepts</b>                            |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Thermodynamique de l'oxydoréduction        | ■    | ■    | ■    | ■    | ■    | ■    | ■    | ■    |
| dont diagramme E-pH                        | ■    | ■    |      |      | ■    | ■    | ■    | ■    |
| Cinétique de l'oxydoréduction              |      |      |      | ■    |      | ■    | ■    |      |
| <b>Applications</b>                        |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Piles et accumulateurs                     |      |      |      |      |      | ■    |      |      |
| Procédés industriels et électrolyses       |      |      |      |      |      | ■    |      |      |
| Conductimétrie                             | ■    |      |      |      | ■    |      |      | ■    |
| Interprétation de titrage d'oxydoréduction |      |      |      | ■    |      | ■    |      |      |
| Corrosion                                  |      | ■    |      |      |      |      |      |      |

Tableau 1 : Sommaire thématique des sujets de composition de chimie entre 2014 et 2021. ■ abordé par au moins une question.

## Extraits du rapport de jury du concours de l'agrégation de Physique

### Session 2018

Il est malheureusement apparu un nombre très important d'erreurs dans les expressions des relations de Nernst relatives aux deux couples de l'eau, couples pourtant très fréquemment rencontrés en oxydoréduction. La construction du faisceau de courbes i-E nécessite de déterminer la liste, et la quantité, des espèces présentes à un instant donné d'un titrage, compétence maîtrisée par très peu de candidats.

### Session 2019

L'électrode indicatrice est parfois confondue avec l'électrode de référence.

L'allure correcte de la courbe courant-potentiel n'est que rarement représentée. Une analyse des oxydants et des réducteurs présents en solution, donc des oxydations et réductions possibles, permettait de répondre correctement à la question, l'existence de paliers de diffusion ainsi que les « hauteurs » relatives de ces paliers devant être justifiées.

### Session 2020

Peu de candidats associent la passivation à un courant anodique nul.

### Session 2021

Le jury tient à préciser la différence entre mesure conductimétrique et potentiométrique et à souligner que c'est un principe et non un objectif qui est demandé dans cette question. Le principe de fonctionnement d'un conductimètre, comme des autres appareils de mesure usuels du laboratoire sont attendus des candidats.

## **Oxydoréduction et électrochimie à l'oral (grand thème)**

Énergie chimique (lycée)

Oxydants et réducteurs (Lycée et CPGE)

Piles et électrolyses(lycée)

Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE) ;

Corrosion humide des métaux (CPGE) ;

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE) ;

Cinétique électrochimique (CPGE).

*Je tiens à remercier Vincent Wieczny, qui m'a transmis ses éléments de cours ainsi ses sujets d'exercices et de problèmes.*

## Zéroième partie

# Oxydants, réducteurs et réactions d'oxydoréduction

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

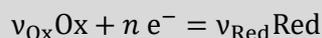
## I. Oxydants et réducteurs

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

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

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

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



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

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

*Exemples* :  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  ;  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$  ;  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ;  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  ;  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$

## Équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction

Considérons le couple  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  dont l'oxydant est le permanganate  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$  et le réducteur l'ion manganèse  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

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

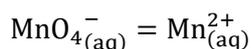
1. équilibrer l'élément principal, en l'occurrence l'élément manganèse Mn;
2. équilibrer les autres éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène ;
3. équilibrer l'élément oxygène, par ajout de molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ;
4. équilibrer l'élément hydrogène, par ajout d'ions hydronium  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  ;

5. équilibrer la charge avec des électrons, en gardant en mémoire le fait que les électrons doivent toujours être du côté de l'oxydant du couple, dans la mesure où l'oxydant est l'accepteur d'électrons.

**A vérifier systématiquement :** Une fois la réaction équilibrée il faut contrôler que le nombre d'électrons échangé correspond bien à la variation de degré d'oxydation (*cf.* ci-dessous pour les détails sur le nombre d'oxydation) de l'élément principal.

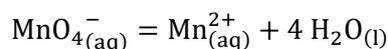
*Exemple :*

1. Il y a autant de manganèse dans le permanganate que dans l'ion manganèse on a donc :

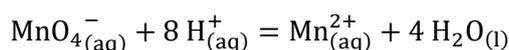


2. Il n'y a pas d'autres éléments à équilibrer

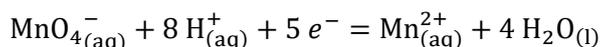
3. Il faut rajouter quatre molécules d'eau côté réducteur pour équilibrer en oxygène on a donc



4. Il faut rajouter huit protons côté oxydant pour équilibrer en hydrogène on a donc



5. Il manque alors 5 électrons pour équilibrer en charge, on trouve la demi équation réd-ox :



*NB : sur une copie, il faut équilibrer en une seule ligne, les équations « étapes » montrées ici ont pour seules but d'illustrer la méthode.*

### Demi-équation d'oxydoréduction en milieu basique

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

## II. Degré d'oxydation

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

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

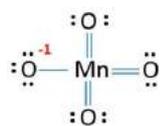
Le **degré d'oxydation**, relatif à un élément au sein d'une entité, correspond à la **charge fictive** portée par l'élément en question, en attribuant les électrons de liaison aux éléments les plus électronégatifs.

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

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

Exemple :  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$

La formule de Lewis de l'ion est



L'oxygène étant plus électronégatif que le manganèse on rabat tous les électrons sur les atomes d'oxygène. On aurait alors 4  $\text{O}^{2-}$  qui seraient donc au degré d'oxydation  $-II$ .

Au vu de la charge globale de  $-1$  cela signifie que le manganèse serait un  $\text{Mn}^{7+}$  et donc au d.o  $+VII$ .



### Degré d'oxydation et liaison chimique

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

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

**Règle 1.** Le degré d'oxydation d'un élément, en tant que corps pur simple, est nul.

**Règle 2.** Pour une espèce monoatomique, le degré d'oxydation à la charge algébrique de cette espèce.

**Règle 3.** Dans le cas où l'élément oxygène est associé à un élément moins électronégatif, le degré d'oxydation de l'oxygène vaut  $(-II)$ . Dans le cas où l'élément hydrogène est associé à un élément plus électronégatif, le degré d'oxydation de l'hydrogène vaut  $(+I)$ . En revanche, les hydrures et les peroxydes présentent des degrés d'oxydation de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, de  $(-I)$  et de  $(-I)$ .

**Règle 4.** Par conservation de la charge, il en découle, à l'échelle d'une espèce composée d'éléments notés  $X$  :

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

Où  $z$  désigne la charge totale de l'espèce chimique

Exemple :  $\text{MnO}_4^-$

Le manganèse est lié à 4 atomes d'oxygènes plus électronégatifs, chaque oxygène est donc au d.o. - II.

Par ailleurs la charge totale étant de -1 on a :  $-1 = 4 * -2 + d.o._{\text{Mn}} \Rightarrow d.o._{\text{Mn}} = +VII$

$\text{H}_2\text{O}_2$  :

Il s'agit d'un peroxyde : chaque oxygène est au d.o. -I, les hydrogènes sont au d.o. +I.

### Degré d'oxydation et chimie organique.

Dans le cas des molécules organiques, l'atome d'oxygène (resp. d'hydrogène) est bien souvent l'élément le plus électronégatif considéré (resp. le plus électropositif). Ainsi, une molécule organique gagnant un atome d'oxygène ou perdant un atome d'hydrogène subit donc une oxydation. Par opposition, une molécule organique perdant un atome d'oxygène ou gagnant un atome d'hydrogène subit une réduction.

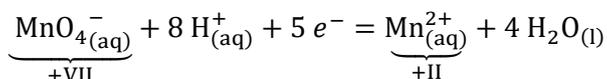
### Degrés d'oxydation extrêmes d'un élément.

Les degrés d'oxydation extrêmes correspondent au remplissage complet des électrons de valence - associé au degré d'oxydation le plus faible - ou à l'absence totale d'électrons de valence - associé au degré d'oxydation le plus élevé.

**Degrés d'oxydation moyens.** Le degré d'oxydation d'un élément est généralement entier. Pour autant, il peut être parfois fractionnaire, comme dans le cas de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  où le degré d'oxydation de l'élément fer vaut  $d.o.(\text{Fe}) = 8/3$ . On parle d'un degré d'oxydation moyen, dans le sens où il traduit la présence de sites oxygénés de nature différente et donc de degrés d'oxydation différents, c'est-à-dire deux sites de fer à l'état (+III) et un site de fer à l'état (+II).

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

Exemple : Intéressons à la variation du degré d'oxydation du manganèse dans la réaction déjà étudiée :



Dans  $\text{MnO}_4^-$  le manganèse est au degré d'oxydation (d.o) +VII dans  $\text{Mn}^{2+}$  il est au d.o +II, il faut donc bien échanger 5 électrons pour passer de l'un à l'autre.

## III. De la demi-réaction à la réaction d'oxydoréduction

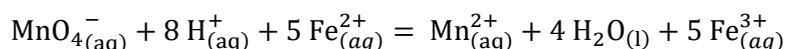
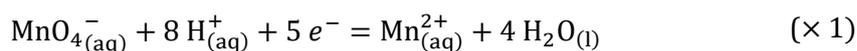
Les demi-équations d'oxydoréduction traduisent un équilibre hétérogène, dans la mesure où l'électron n'est pas présent dans la même phase que l'oxydant et le réducteur, sauf si le réducteur constitue le matériau d'électrode. De fait, la réaction de transfert électronique n'est envisageable que dans deux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

**Cas 1.** À l'interface entre un conducteur électronique et le milieu électrolytique contenant les espèces chimiques oxydantes et/ou réductrices. On parle de **réaction électrochimique**.

**Cas 2.** En présence d'un autre couple d'oxydoréduction réalisant un échange électronique analogue en sens inverse. On parle de **réaction d'oxydoréduction**.

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

*Exemple de l'équation de la réaction de titrage des ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  par les ions permanganate  $MnO_{4(aq)}^-$ .*





## Première partie

# Introduction à l'électrochimie

L'électrochimie s'inscrit au cœur des problématiques scientifiques actuelles, des énergies nouvelles avec les batteries ou les cellules solaires à la chimie verte ou aux nanosciences. À l'interface entre la physique et la chimie et avec pour objet d'étude les transferts électroniques entre une espèce électrochimique et un matériau conducteur, l'électrochimie s'attache à en décrire la thermodynamique et la cinétique. De fait, l'intrication entre atomistique, thermodynamique et cinétique des processus chimiques et phénomènes de transport prend tout son sens lors de la description des processus électrochimiques.

L'électrochimie permettant l'étude de transferts électroniques entre espèces chimiques nous nous baserons sur toutes les connaissances de l'oxydo-réduction que vous avez acquises dans le cours de chimie des solutions.

## I - Mesures électrochimiques et électrodes

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

### A - Électrodes et potentiel d'électrode

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

On parle aussi de *demi-pile* pour désigner une électrode.

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

Le **potentiel absolu d'électrode**<sup>1</sup>  $E$  est défini à partir du potentiel du conducteur en contact avec la solution et du potentiel de la solution  $\Phi_{sol}$  au voisinage du conducteur métallique.

$$E = \Phi_{cond} - \Phi_{sol}$$

On considèrera que le potentiel du conducteur métallique  $\Phi_{cond}$  ainsi que le potentiel de la solution  $\Phi_{sol}$  sont uniformes à l'échelle de chaque phase. Aux courants très faibles, c'est-à-dire

---

<sup>1</sup> Pour plus de précision sur l'origine physique de ce potentiel, je vous invite à consulter le chapitre 1 du livre suivant : *Electrochimie physique et analytique* écrit par **H. Girault**.

dans les conditions d'une mesure thermodynamique, les charges peuvent être considérées comme immobiles, si bien que le champ électrique  $\vec{E}$  à l'échelle de la phase est nul et donc que le potentiel est nul puisque  $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi)$ .

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

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

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

*Exemple.* Une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ) en contact avec du cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$ .

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

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

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

*Exemple.* Une solution de ferricyanure et de ferrocyanure, associés au couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en contact avec du platine  $\text{Pt}_{(s)}$  inerte.

## B. Cellule électrochimique et mesure de potentiel

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

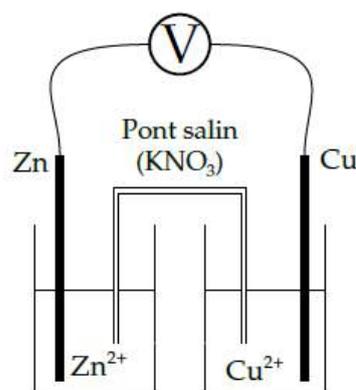
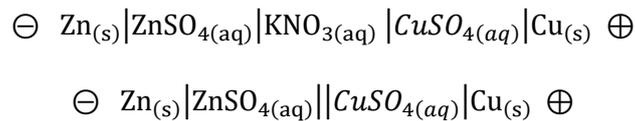


Figure 1 : Représentation de la cellule électrochimique associée à la pile Daniell et mesure de la tension de cellule. Les contre-ions sont les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ .

La **cellule électrochimique** est constituée par l'association de deux interfaces électrode|électrolytique et de deux interfaces métal|métal, à partir desquelles est déterminée la différence de potentiel. Les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique (membrane, pont ionique, verre fritté) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

On peut schématiser la cellule électrochimique via une écriture symbolique, qui donne dans le cas de la pile Daniell illustrée en Figure 1 :



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

La différence de potentiel  $e$ , appelée **tension de cellule en circuit ouvert** et mesurée aux bornes du voltmètre, peut s'écrire :

$$\begin{aligned} e &= \Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{Zn}} \\ &= (\Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{sol Cu}}) + (\Phi_{\text{sol Cu}} - \Phi_{\text{sol Zn}}) + (\Phi_{\text{sol Zn}} - \Phi_{\text{Zn}}) \\ &= E_1 - E_2 + E_j \end{aligned}$$

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

$$e = E_1 - E_2$$

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

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

## C. Électrodes de référence

Par l'intermédiaire d'une demi-pile de référence, on définit donc une échelle de potentiel d'électrode relatif. *A priori*, toute électrode de référence, c'est-à-dire dont le potentiel absolu d'électrode est fixe, peut être à l'origine d'une échelle de potentiel d'électrode. De fait, on précisera systématiquement la nature du système de référence pour pouvoir comparer les données.

### 1. Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'électrode standard à hydrogène, couramment abrégée en ESH, sert de référence absolue<sup>2</sup>, dans la mesure où le potentiel d'électrode  $E_{ESH}$  est fixé par convention à 0 V, quelle que soit la température. De fait, toutes les données tabulées sont relatives à l'électrode standard à hydrogène.

Pour autant, l'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode hypothétique dont le potentiel est défini par le couple  $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ , chaque espèce étant dans son état standard de référence, c'est-à-dire à une pression partielle  $P_{H_2} = P^o = 1$  bar avec un comportement de gaz parfait et une concentration en ion hydronium  $[H^+] = c^o = 1$  mol.L<sup>-1</sup> avec un comportement de soluté idéal infiniment dilué si bien que  $a_{H^+} = 1$ . Comme les comportements idéaux ne sont pas réalistes, il faut procéder à des extrapolations des grandeurs en faisant varier les activités du dihydrogène  $a_{H_2}$  et des ions hydronium  $a_{H^+}$ . De fait, plutôt que d'utiliser cette électrode hypothétique, il est plus facile d'utiliser l'électrode normale à hydrogène (ENH).

### 2. Électrode normale à hydrogène (ENH)

L'électrode normale à hydrogène (ENH) est une électrode de troisième espèce et correspond à la mise en pratique la plus proche possible de l'électrode standard à hydrogène (ESH), sans le comportement idéal (Figure 2). Ainsi, la pression en dihydrogène est de  $P_{H_2} = P^o = 1$  bar et la concentration en ion hydronium  $[H^+] = c^o = 1$  mol.L<sup>-1</sup>. L'écart au comportement idéal se traduit par un potentiel d'électrode de l'ordre de  $E_{ENH} = 0.06$  V vs. ESH. Pour que le potentiel soit plus proche de celui de l'électrode standard à hydrogène (ESH), la concentration en acide doit être légèrement supérieure à  $c^o = 1$  mol.L<sup>-1</sup>.

---

<sup>2</sup> Le terme *absolu* est à relativiser dans le sens où un autre système de référence aurait pu être choisi en tant que référence absolue.

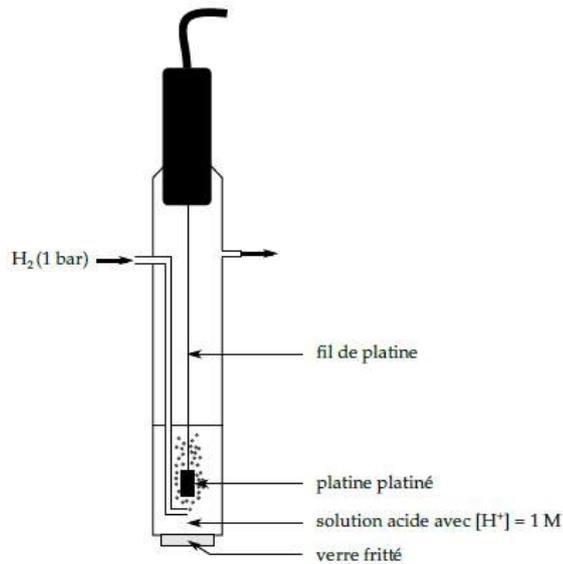


Figure 2 : Électrode normale à hydrogène

### 3. Électrode au chlorure d'argent

L'électrode argent/chlorure d'argent est une électrode de deuxième espèce. Comme l'oxydant et le réducteur du couple sont peu solubles, elle est très utilisée car la construction est très reproductible. En général, la solution de KCl est concentrée mais non saturée (pour éviter la formation de chlorure solubles ( $\text{AgCl}_2^-$  ou  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ). Elle est construite par électrolyse très lente afin de créer un dépôt uniforme et adhérent de chlorure d'argent. Son potentiel est égal à 0,21 V vs. ESH pour une concentration en ions chlorure de  $3 \text{ mol. L}^{-1}$ .

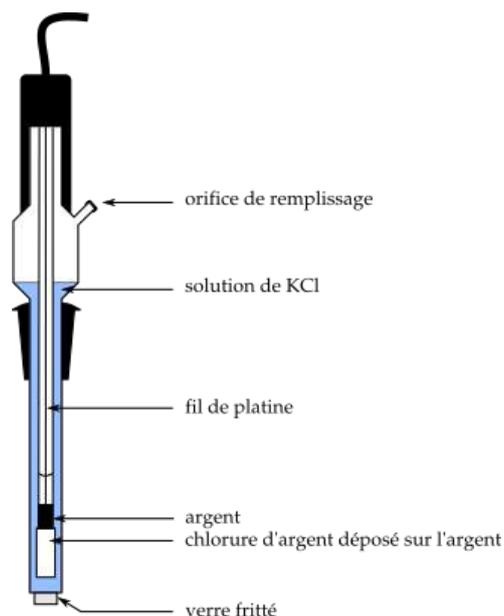


Figure 3: Électrode au chlorure d'argent

#### 4. Électrode au calomel saturée

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

##### Précautions expérimentales

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

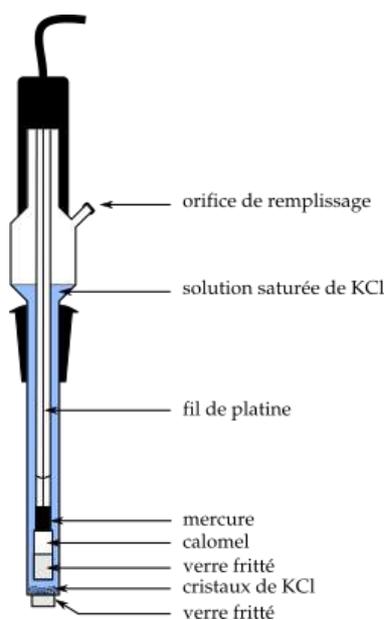


Figure 4 : Électrode au calomel saturée

## 5. Récapitulatif sur les électrodes de référence

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

Le Tableau 2 dresse une liste des électrodes de référence « classiques » avec leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène.

| Électrode          | Demi-pile  | Potentiel à 25 °C (V vs. ESH) |
|--------------------|--|-------------------------------|
| ESH                |  | 0,00                          |
| ENH                | Pt, H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup> (1 mol. L <sup>-1</sup> ) | 0,06                          |
| ECS                | Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (sat.)               | 0,24                          |
| AgCl/Ag            | Ag AgCl KCl (3 mol. L <sup>-1</sup> )                        | 0,21                          |
| sulfate mercurieux | Hg HgSO <sub>4</sub>  KSO <sub>4</sub> (sat.)                | 0,64                          |

Tableau 2: Exemples d'électrodes de référence et de leur potentiel d'électrode relatif à l'électrode standard à hydrogène.



### Choix de la référence dans les énoncés

Si la plupart des données de potentiels que vous aurez seront référencées par rapport à ESH il faut tout de même penser à le vérifier. Il est fortement conseiller de s'entraîner à passer d'une référence à une autre.



## Deuxième partie :

# Thermodynamique électrochimique

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

## I. Approche thermodynamique de l'électrochimie

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

### A. Critère d'équilibre électrochimique

Considérons une cellule électrochimique composée de deux demi-piles numérotées ① et ② séparées par un pont salin supposé parfait de sorte que le potentiel de jonction  $E_j$  soit nul. Les demi-piles ① et ② sont sièges respectivement d'une oxydation et d'une réduction selon les deux demi-équations d'oxydoréduction (1) et (2) respectivement :



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



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



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

On suppose que  $T = T_{ext}$  et  $P = P_{ext}$

La différentielle de  $G$  s'écrit :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Or, d'après le premier principe,  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV + \delta W'$

Et d'après le second principe,  $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr}$  avec  $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T}$

Finalement,

$$\begin{aligned} dG &= \delta Q + \delta W' - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= TdS - T\delta S_{cr} + \delta W' + VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

|  |
|--|
| $dG = -T\delta S_{cr} + \delta W'$ à T et P constantes |
|--|

Il découle deux conséquence de cette expression :

- L'enthalpie libre  $G$  n'est pas le potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude des équilibres électrochimiques. L'enthalpie libre électrochimique, notée  $\tilde{G}$  et définie par  $\tilde{G} = G - W'_{él}$ , correspond au potentiel thermodynamique pertinent pour étudier l'équilibre électrochimique et permet de définir le potentiel électrochimique (cf. complément ci-dessous).

- le travail récupérable par le milieu extérieur est borné : en effet,

$$dG = -T\delta S_{cr} + \delta W'$$

d'où

$$dG - \delta W' = -T\delta S_{cr} < 0$$

soit encore sous forme intégrale

$$\Delta G < W'$$

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

### Conditions de réversibilité électrochimique

Les conditions de réversibilité électrochimique correspondent à un courant nul (ou quasi nul) de sorte à ce qu'il n'y ait pas de création d'entropie. L'irréversibilité est liée à la réaction de fonctionnement de la cellule. En rendant l'évolution du système quasi-statique, on rend la transformation quasi-réversible, avec pour conséquence la lenteur de la transformation et donc l'impossibilité de pouvoir délivrer de fortes puissances.

En évolution à T et P constantes on a donc  $dG = -T\delta S_{cr} + \delta W'$

Avec  $\delta W'$  le travail reçu par le système pendant dt (hors travail des forces de pression).

Le travail reçu par le milieu extérieur pendant dt est :

$$\delta W_{ext} = e \cdot i \cdot dt$$

Le travail reçu par le système pendant dt est donc :

$$\delta W' = -\delta W_{ext} = -e \cdot i \cdot dt$$

Or,  $i \cdot dt = dq$  charge ayant circulée pendant dt

On a aussi

$$dq = n \mathcal{F} d\xi \text{ avec } d\xi \text{ l'avancement de la réaction pendant dt}$$

D'où,

$$\delta W' = -n \mathcal{F} e d\xi = dG \text{ en évolution réversible}$$

On a par ailleurs en différenciant G par rapport à T, P et  $\xi$  :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,\xi} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,\xi} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P,T} d\xi = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

Et donc à T et P constantes,

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

D'où,

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} e \text{ (en évolution réversible)}$$

Le **critère d'équilibre électrochimique** peut s'écrire sous la forme :

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

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

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

---

### **POUR ALLER PLUS LOIN - Thermodynamique électrochimique et enthalpie libre électrochimique.**

L'enthalpie libre électrochimique, notée  $\tilde{G}$ , correspond au potentiel thermodynamique pertinent pour étudier l'équilibre électrochimique. On a vu précédemment que  $\tilde{G}$  est définie par

$\tilde{G} = G - W'_{\text{é}}$ . Pour une espèce  $i$ , on peut retrouver le potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i$  en dérivant cette expression par rapport à  $n_i$ , de tels sortes que :

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$$

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

$\tilde{\mu}_i$  généralement exprimé sous la forme

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \Phi$$

où  $\mu_i$ ,  $z_i$  et  $\Phi$  désignent respectivement le potentiel chimique, la charge algébrique de l'espèce  $i$  ainsi que le potentiel de la phase dans laquelle se trouve l'espèce  $i$ .

Le potentiel électrochimique renferme donc une contribution chimique  $\mu_i$ , qui correspond à l'énergie molaire nécessaire pour placer l'espèce dans la phase en question en prenant pour référence l'espèce dans le vide, et une contribution électrostatique  $z_i \mathcal{F}$ , associée au travail électrostatique à fournir pour placer l'espèce initialement dans le vide à potentiel nul dans une phase de potentiel déterminé.



### Conditions de réversibilité électrochimique

L'expression du potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}$  découple le terme chimique et le terme électrostatique, ce qui induit des simplifications sous-jacentes. D'une part, l'activité d'un ion, intervenant dans le potentiel chimique  $\mu$ , peut dépendre du potentiel de la phase, ce qui tend à confirmer un couplage. D'autre part, la définition de l'activité d'un ion est difficile à relier expérimentalement, dans la mesure où l'électroneutralité de la solution impose de travailler avec un contre-ion. Ainsi l'activité de l'ion est souvent définie comme une activité moyenne, qui prend en compte le contre-ion.

Par analogie avec la condition d'équilibre chimique, le condition d'équilibre électrochimique se traduit par :

$$\begin{aligned} \Delta_r \tilde{G} &= \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \\ &= \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i \mathcal{F} \Phi_i) = \Delta_r G + \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \Phi_i = 0 \end{aligned}$$

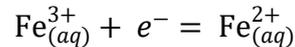
La condition d'équilibre électrochimique permet de mettre en exergue le lien entre la différence de potentiel et le potentiel chimique, c'est-à-dire l'activité des espèces. À l'équilibre électrochimique, la différence de potentiel renseigne donc sur la composition du système chimique.

---

## B. De l'équilibre électrochimique à la relation de Nernst

La relation de Nernst permet de traduire le critère d'équilibre électrochimique sous une forme explicite faisant intervenir les activités des espèces oxydoréductrices.

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

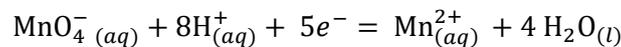


la relation de Nernst, donnant le potentiel d'électrode en fonction des activités  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  et  $a_{\text{Fe}^{2+}}$ , s'écrit :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

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

Pour un demi-couple impliquant plusieurs espèces, les coefficients stoechiométriques sont à prendre en compte, en conservant les espèces du côté de l'oxydant au numérateur et les espèces du côté du réducteur au dénominateur. Dans le cas du couple  $\text{MnO}_4^- (aq)/\text{Mn}^{2+} (aq)$  de demi-équation d'oxydoréduction



il vient :

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^o + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \times a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right)$$

La relation de Nernst est parfois donnée en logarithme en base 10, ce qui implique une conversion avec un facteur prélogarithmique  $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(10)$ . Numériquement,  $\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(10) = \frac{0.059}{n}$  V à  $T = 298$  K. Compte tenu de l'unité de la valeur numérique, il est préférable de ne pas intervertir ou utiliser indifféremment les deux expressions :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &\approx E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + 0.059 \log \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \text{ en V à } 298 \text{ K} \end{aligned}$$

### Aux sources de la relation de Nernst.

À l'équilibre électrochimique,

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

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

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{Ox_1} a_{Red_2}}{a_{Ox_2} a_{Red_1}} \right)\end{aligned}$$

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

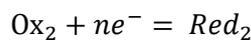
$$E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Ox_1} a_{Red_2}} \right)$$

On suppose que le compartiment ① correspond à une électrode standard à hydrogène, telle que  $E_1 = E_1^\circ = 0 \text{ V}$ ,  $a_{Ox_1} = a_{H^+} = 1$  et  $a_{Red_1} = a_{H_2} = 1$ . Ainsi,

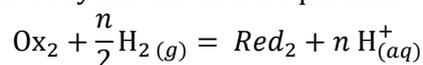
$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right)$$

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

On retrouve la relation de Nernst associé au couple  $Ox_2/Red_2$  de demi-équation d'oxydoréduction



Compte tenu de la nature de l'électrode du compartiment ①, il conviendrait de préciser que  $E_2$  est défini vis-à-vis de la réaction d'oxydoréduction d'équation :



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

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1/2} &= -n\mathcal{F}E \\ \Delta_r G_{1/2}^\circ &= -n\mathcal{F}E^\circ\end{aligned}$$

### RQs :

- Les valeurs des potentiels de Nernst ainsi obtenus sont définis par rapport à l'ESH. Une écriture rigoureuse de ces potentiels est donc  $E_x = X \text{ V vs. ESH}$ .

- Les écritures d'enthalpies libres de demi-équation est directement restent des écritures abusives qui sont tolérées car une réaction d'oxydoréduction n'est autre que la somme algébrique d'une réduction et d'une oxydation. Il en est de même de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydoréduction, qui n'est autre qu'une somme algébrique d'enthalpies libres de demi-équation d'oxydoréduction.

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

À l'équilibre chimique,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e = 0$$

soit encore

$$E_2 = E_1$$

À l'équilibre chimique, les potentiels d'électrodes  $E_1$  et  $E_2$  sont égaux.

Or,

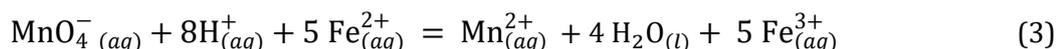
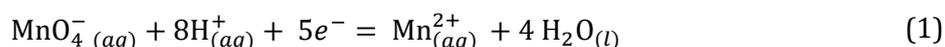
$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) = -nRT \ln K^\circ$$

d'où

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

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

Revenons sur l'exemple du titrage des ions  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(aq)}$ .



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

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(aq)}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}) = 1.51 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

Dans la mesure où (3) s'écrit comme une combinaison linéaire de (1) et (2) selon (3)=(1)-5×(2), il vient :

$$\Delta_r G_{(3)}^\circ = \Delta_r G_{(1)}^\circ - 5 \Delta_r G_{(2)}^\circ$$

$$\text{avec } \Delta_r G_{(1)}^\circ = -5 \mathcal{F}E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ \quad \text{et } \Delta_r G_{(2)}^\circ = -\mathcal{F}E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$$

d'où

$$\Delta_r G_{(3)}^\circ = 5\mathcal{F} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ)$$

si bien que

$$K^o = \exp\left(-\frac{5\mathcal{F}\left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^o\right)}{RT}\right) = 4 \cdot 10^{62} \text{ à } 298 \text{ K}$$

## ↳ Les basiques - 2. Pile Daniell

### D. Conséquence : Force d'un oxydant/réducteur

Un couple d'oxydo-réduction est donc caractérisé par son potentiel standard,  $E^o$ , donné normalement par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Plus ce potentiel est élevé plus l'oxydant du couple est susceptible de réagir avec un autre réducteur. Plus ce potentiel est bas plus le réducteur du couple est susceptible de réagir avec un autre oxydant.

De la même manière que pour les réactions acido-basique on peut résumer cela graphiquement sur une échelle de potentiel standard :

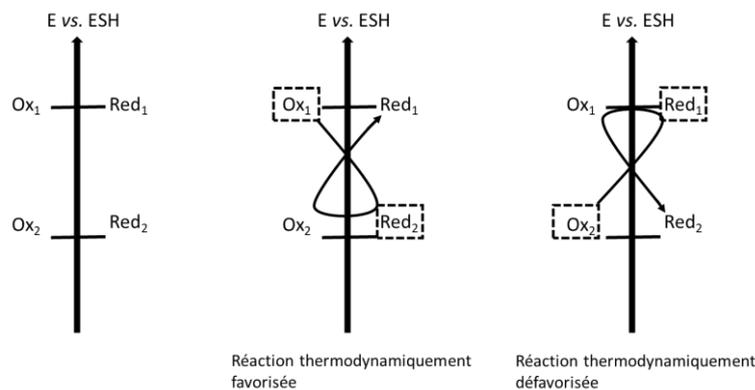


Figure 5 : Echelle de potentiel standard et réaction thermodynamiquement favorisée

Dans la Figure 5 si l'on considère une réaction entre Ox<sub>1</sub> et Red<sub>2</sub> on aura, avec la formule que nous venons de voir, une constante de réaction élevée donc une réaction thermodynamiquement favorisée. On aurait dans ce cas un « gamma direct ». Si l'on considère une réaction entre Ox<sub>2</sub> et Red<sub>1</sub> on aura une constante de réaction faible donc une réaction thermodynamiquement défavorisée. On aurait dans ce cas un « gamma indirect ».

### E. Accès aux grandeurs standard de réaction

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

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

En particulier, dans les conditions standards,

$$\Delta_r G^o = -n\mathcal{F}e^o$$

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

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

- pour  $\Delta_r S^\circ$ ,

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ = -n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT}$$

de sorte que

$$\Delta_r S^\circ = n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT}$$

- pour  $\Delta_r H^\circ$ ,

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = -n\mathcal{F} \frac{d\left(\frac{e^\circ}{T}\right)}{dT} = -n\mathcal{F} \left(\frac{1}{T} \frac{de^\circ}{dT} - \frac{e^\circ}{T^2}\right)$$

de sorte que

$$\Delta_r H^\circ = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ\right)$$

La grandeur  $\frac{de^\circ}{dT}$  est appelé **coefficient de température de la cellule**.

### ↳ Les basiques - 3. Changement d'état de l'anhydride arsénieux

## F. Potentiel standard et complexation

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

 Détermination du potentiel standard du couple  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$

**Données.** Grandeurs thermodynamiques standard tabulées à 298 K.

$$E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0.10 \text{ V vs. ECS} ; \quad \log \beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 12.6$$

↳ Les basiques - 4. Stabilité thermodynamique de l'eau oxygénée  
5. Extraction de l'or d'un minerai

## II. Diagrammes en électrochimie

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

### Prédications de réactivités et considérations cinétiques

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

### A. Diagrammes potentiel/pH

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

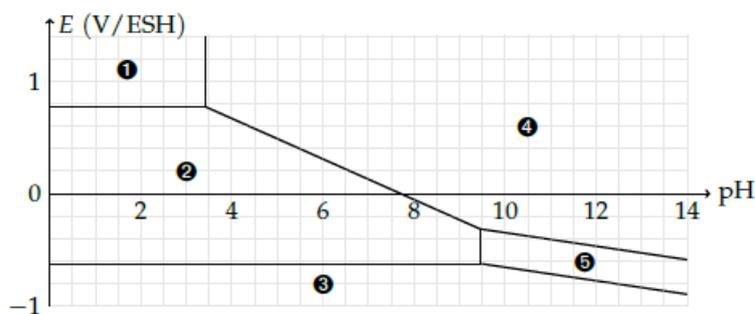
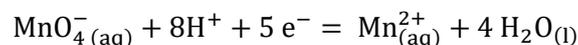


Figure 6 : Diagramme potentiel/pH de l'élément fer. Cas des hydroxydes à  $T=298\text{ K}$  et à  $c_{tr} = 10^{-6}\text{ mol. L}^{-1}$ .

## 1. Potentiel standard apparent et influence du pH

Pour le couple d'oxydoréduction  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  de demi-équation d'oxydoréduction,



le potentiel de NERNST s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^o + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) \\ &= E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^o + \frac{8RT}{5\mathcal{F}} \ln(a_{\text{H}^+}) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) \\ &= \underbrace{E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^o - \frac{8RT}{5\mathcal{F}} \text{pH}}_{E^{o'} = \text{potentiel standard apparent}} + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right) \end{aligned}$$

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

## 2. Conventions de tracé

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

1. La température est fixée à  $T = 298\text{ K}$  sauf mention contraire ;
2. Les activités sont supposées être assimilables aux concentrations pour les solutés, c'est-à-dire  $a_i = \frac{c_i}{c^o}$  et aux pressions partielles pour les espèces gazeuses,  $a_i = \frac{p_i}{p^o}$ . La pression partielle des gaz est généralement prise égale à  $p_i = 1\text{ bar}$ . L'activité des solides est unitaire, puisque considérés seuls dans leur phase ;
3. Seuls les oxydes ou les hydroxydes sont considérés ;
4. La concentration en élément est fixée.

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

**Convention aux frontières.** Exemple pour le couple  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ .

- *Concentration en espèces.* Les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égales à la concentration de tracé  $c_{tr}$  ;

Exemple.  $[I_2] = [I^-] = c_{tr}$

- *Concentration totale en espèces.* Les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale en espèces correspond à la concentration de tracé  $c_{tr}$  ;

Exemple.  $[I_2] = [I^-] = \frac{c_{tr}}{2}$  de sorte que  $[I_2] + [I^-] = c_{tr}$

- *Concentration en élément.* Les concentrations atomiques des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale atomique correspond à la concentration de tracé  $c_{tr}$ .

Exemple.  $2 [I_2] = [I^-] = \frac{c_{tr}}{3}$  de sorte que  $2 [I_2] + [I^-] = c_{tr}$

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

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

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

#### Domaines d'existence ou de prédominance ?

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

|   |
|---|
| <p><b>Application à l'exemple de l'élément fer.</b> Espèces considérées :<br/> <math>Fe_{(s)}</math>, <math>Fe_{(aq)}^{2+}</math>, <math>Fe_{(aq)}^{3+}</math>, <math>Fe(OH)_2 (s)</math>, et <math>Fe(OH)_3 (s)</math></p> |
|---|

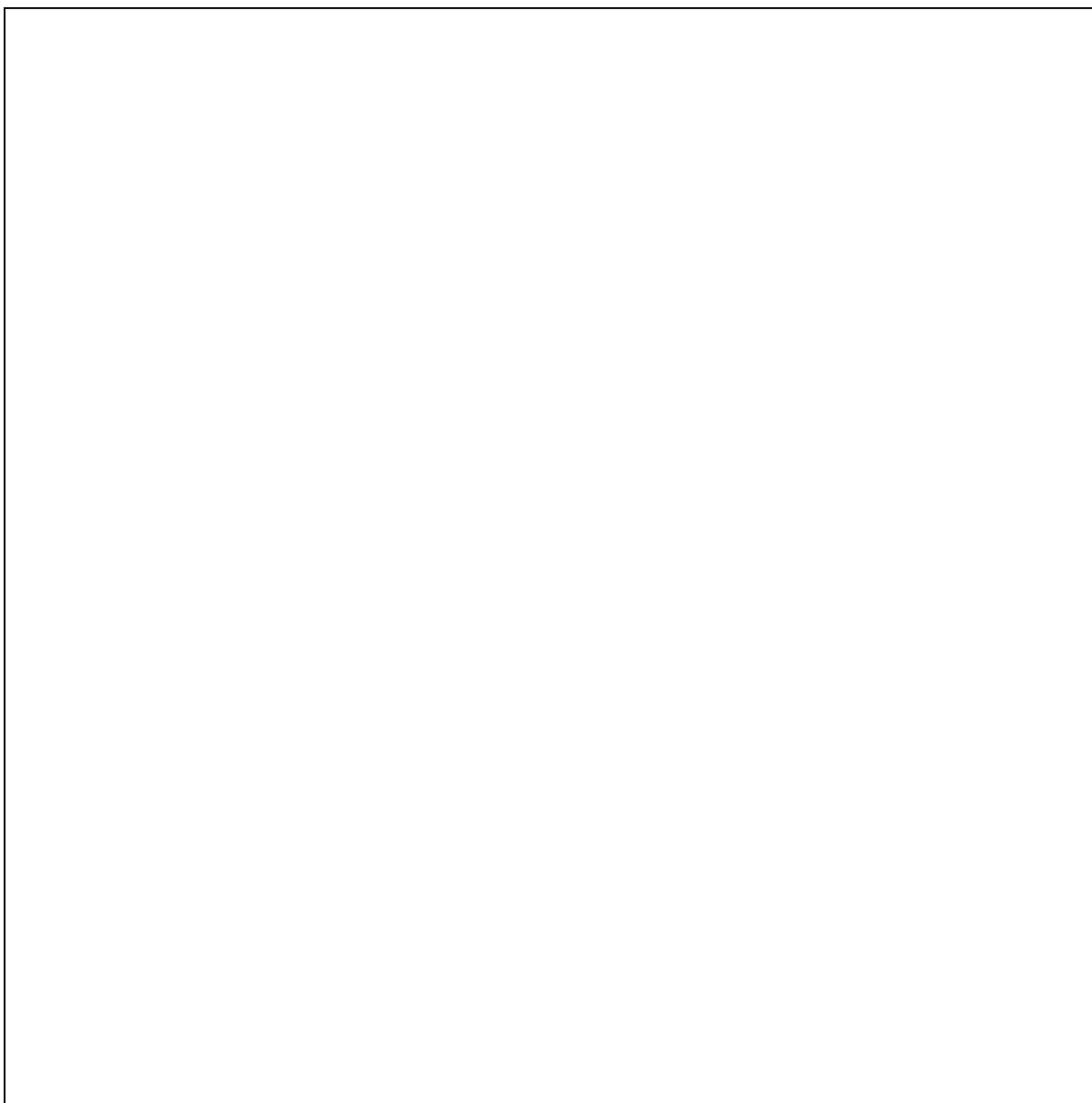
Pour aller jusqu'à la construction ou la justification des frontières, il faut considérer les différents équilibres acido-basiques ou électrochimiques aux frontières entre chaque domaine.

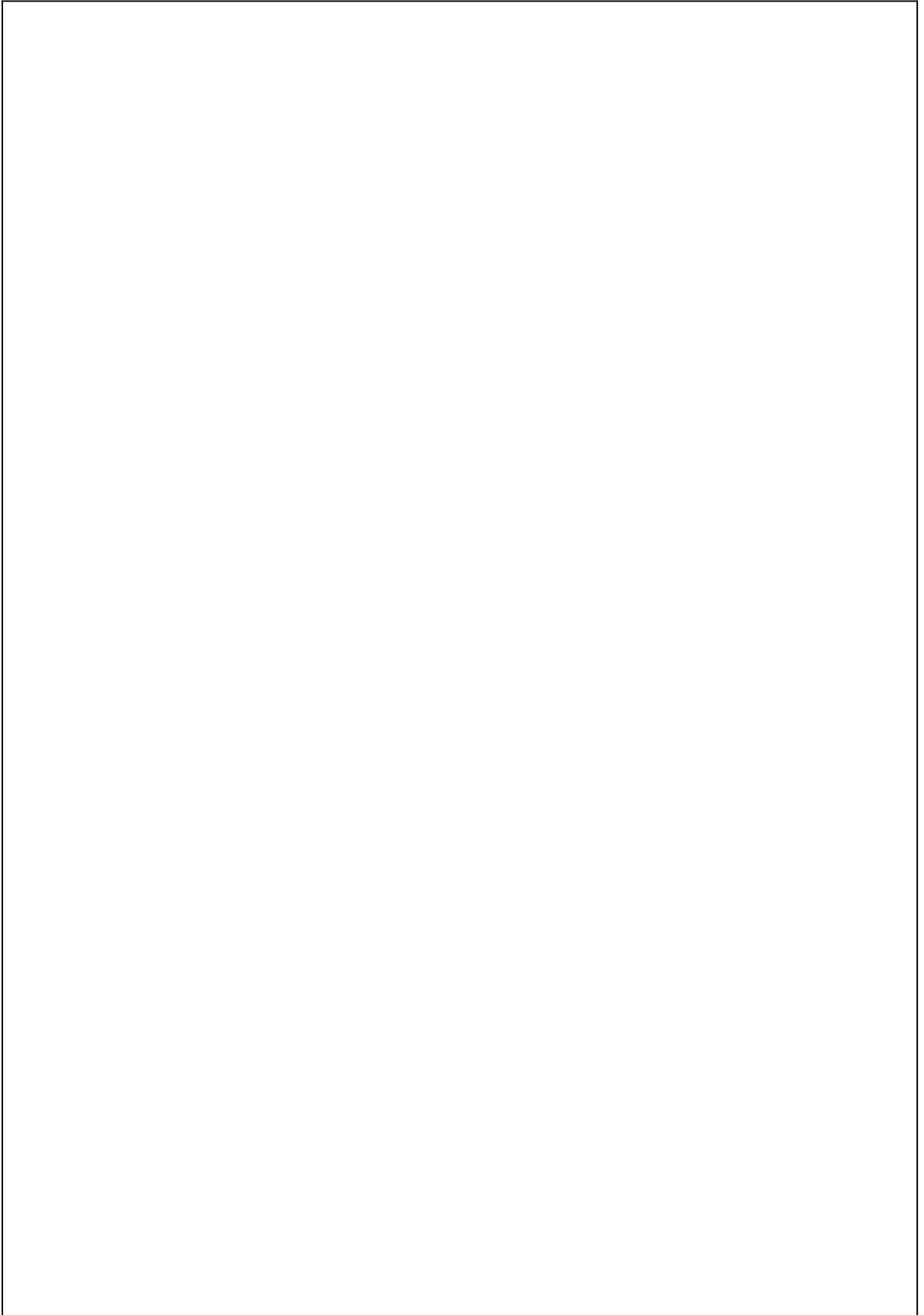
1. Calculer les positions des frontières verticales entre espèces acido-basiques ;
2. Écrire les demi-réactions pour tous les demi-couples et les relations de NERNST associées pour en déduire chaque frontière horizontale ;
3. Tracer les frontières en fonction du pH ;
4. Regarder s'il y a des domaines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

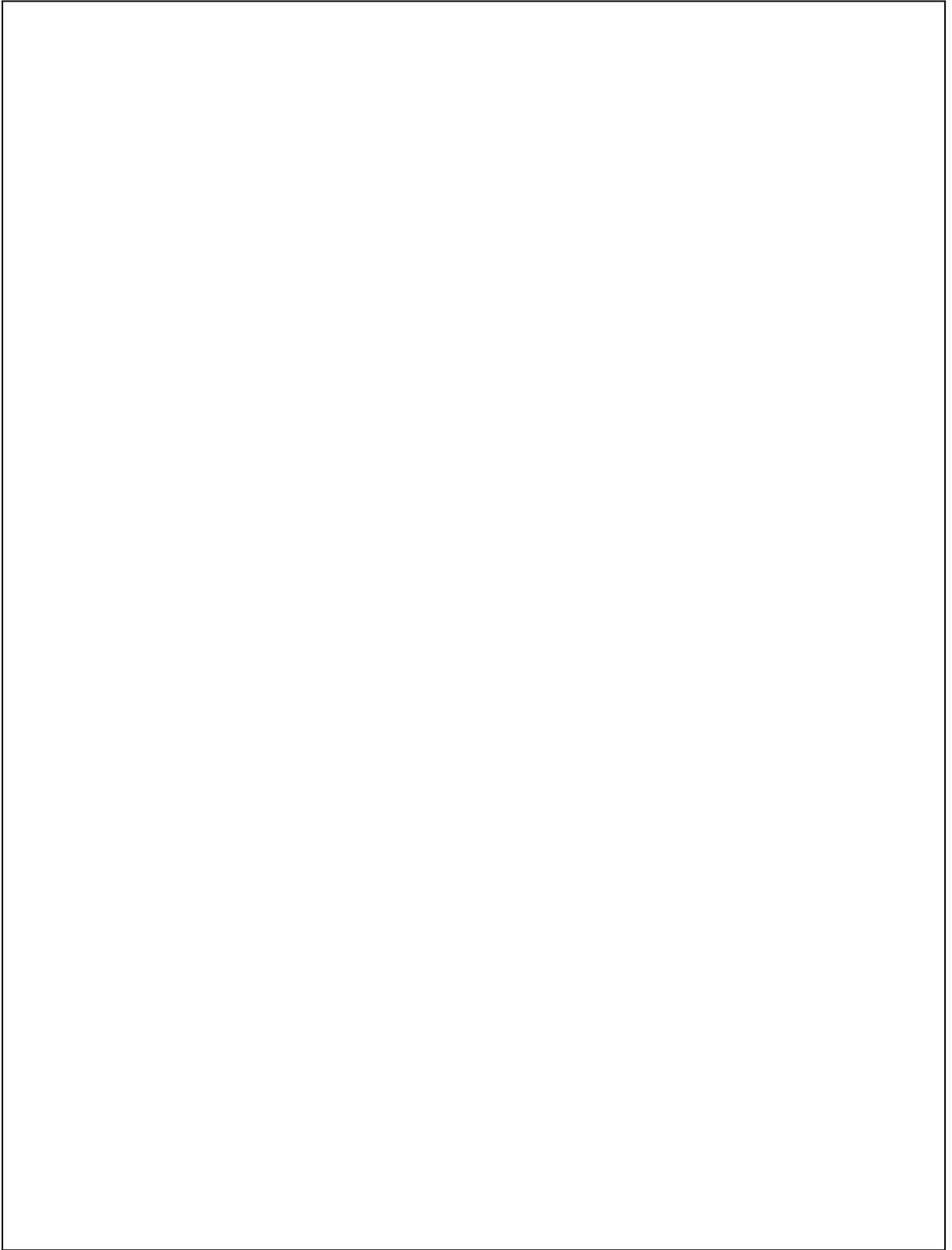
Données : Convention de tracé : concentration en espèce =  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>

$$E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V vs. ESH} ; E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V vs. ESH} ;$$

$$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6.3 \times 10^{-38} ; K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 7,9 \times 10^{-15}$$



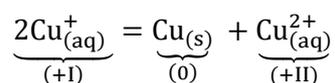




### Exemple de dismutation.

La *dismutation* correspond à une situation où une même espèce est simultanément l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple d'oxydoréduction, les domaines de prédominance de l'espèce pour chaque couple étant disjointes (Figure 7). De fait, il y a alors formation de deux espèces de degrés d'oxydation plus élevé pour l'une et plus faible pour l'autre.

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



Compte tenu des potentiels standard mis en jeu,  $E^{\circ}(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}) = 0.17 \text{ V vs. ESH}$  et  $E^{\circ}(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0.52 \text{ V vs. ESH}$ , l'ion cuivre (I)  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}$  est à la fois le meilleur oxydant en présence, vis-à-vis du couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ , ainsi que le meilleur réducteur, vis-à-vis du couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}$ , justifiant ainsi sa réactivité.

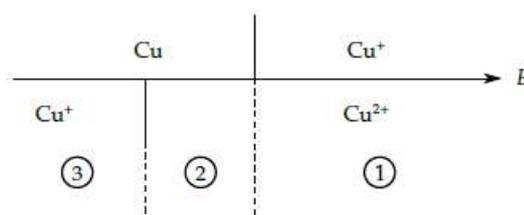


Figure 7 : Exemple de la dismutation du cuivre.

Pour obtenir cette information nous n'avions pas besoin des diagrammes  $E - \text{pH}$ , cependant en prenant en compte la présence des hydroxydes  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{s}}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  on observe la stabilité de cuivre (+I) sous forme  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{s}}$  pour des pH supérieurs à 3.8 environ (avec la convention de tracé choisie). En effet, pour des pH plus acides la frontières du couple  $\text{Cu} (+\text{I})/\text{Cu} (0)$  si situe bien à un potentiel supérieur à celle du couple  $\text{Cu} (+\text{II})/\text{Cu} (+\text{I})$ , il y a donc dismutation. Aux pH plus élevés, il n'y a plus cette inversion et donc la dismutation n'a pas lieu.

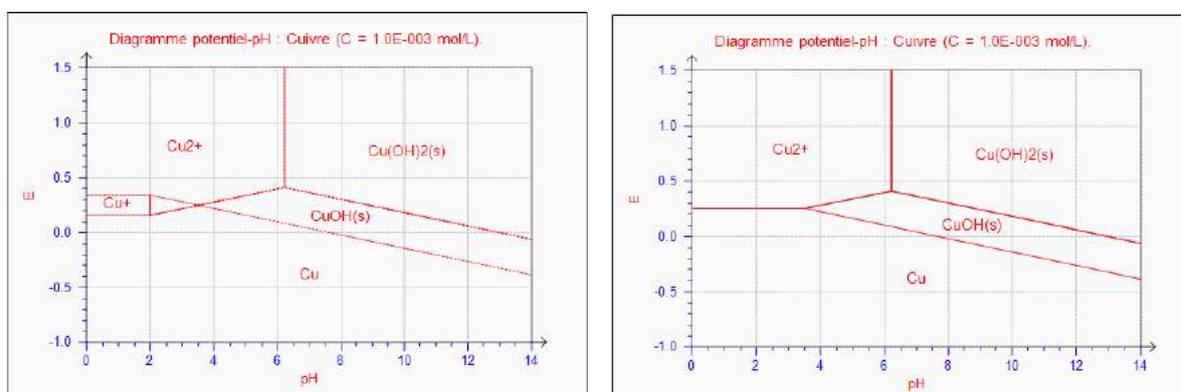


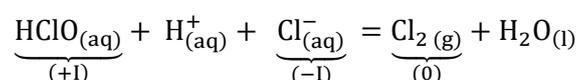
Figure 8 : Diagramme potentiel-pH du cuivre avant (gauche) et après (droite) prise en compte de la dismutation.  $c_{\text{tr}} = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

*NB* : Les tracés ci-dessus sont obtenus avec le logiciel ChimGéné. Le logiciel est gratuit et normalement installé sur les ordinateurs à l'agrégation, il vous permet de faire des simulations de courbes de thermodynamique, cinétique chimique et titrage. Je vous conseille de le maîtriser pour les oraux.

### Exemple de médiamutation.

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

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



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

### ↳ Les acides - 3 Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

## 4. Applications des diagrammes potentiel/pH

**Stabilité des espèces dans l'eau.** Le diagramme potentiel/pH de l'eau découle de la dépendance du potentiel de NERNST des deux couples  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{(\text{aq})}^+$  en fonction du pH. La superposition du diagramme potentiel/pH de l'eau et d'un autre élément permet de prédire la stabilité thermodynamique de certaines espèces vis-à-vis du milieu aqueux aéré et désaéré.



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

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

**Application à l'exemple de l'élément fer.** Stabilité du fer en solution aqueuse aérée et désaérée.

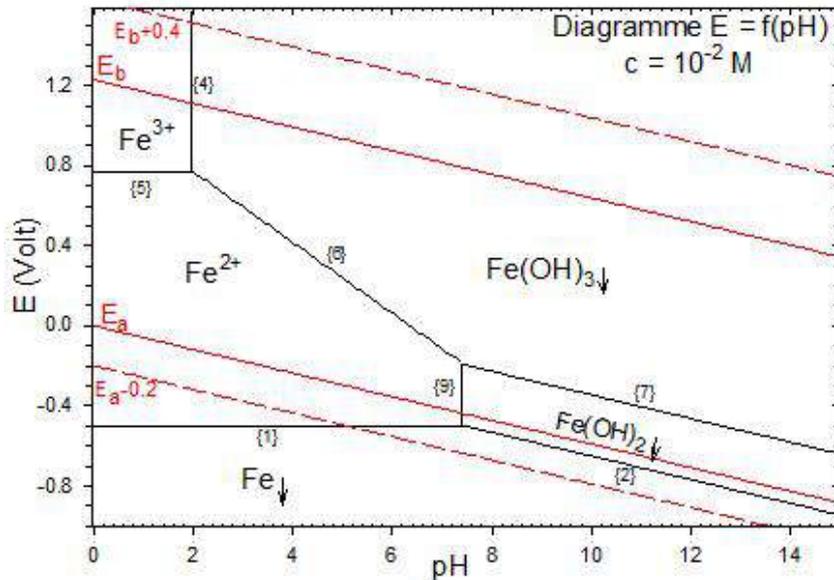


Figure 9 : Diagramme  $E - pH$  du fer superposé à celui de l'eau.



### Résultats expérimentaux et diagramme potentiel/pH du fer

Expérimentalement, la frontière entre les deux hydroxydes de fer (II) et (III) est difficile à mettre en évidence dans la mesure où elle implique la coexistence de deux espèces solides dont la cinétique de formation est lente.

Le diagramme permet de mettre en évidence le fait que le domaine de prédominance des ions fer (II) en milieu acide est plus grand, ce qui justifie le fait d'avoir recours au sel de Möhr ( $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ) acidifié en tant que source d'ions fer (II). Les autres sels de fer (II) sont beaucoup plus sujet à l'oxydation en fer (III). Qui plus est, la complexation par les ions sulfate permet également d'accroître le domaine de stabilité du fer (II) relativement au fer (III).

De façon analogue, les ions chlorure – donc notamment en milieu marin – ont tendance à réduire le domaine de stabilité du fer métallique et donc à favoriser thermodynamiquement son oxydation.

#### ↳ Les acides -5. Corrosion humide du fer (questions 1 à 9)

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



## Résultats expérimentaux et diagramme potentiel/pH

Le diagramme du manganèse indique qu'une solution de permanganate n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau, bien que la réduction soit cinétiquement lente.

On met également en évidence qu'en présence d'ions manganèse (II), il y a médiamutation pour former de l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(s)$ . On justifie ainsi que, lors de titrages d'oxydo-réduction, le permanganate est toujours placé dans la burette et non dans le bécher pour éviter toute médiamutation dès lors que les ions manganèse (II) sont formés.

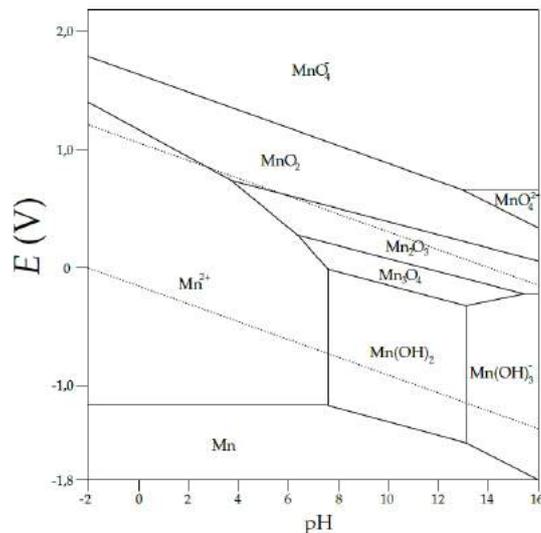


Figure 10 : Diagramme potentiel/pH de l'élément manganèse.  $c_{tr} = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ .

### ↳ Les basiques - 6. Titrage du dioxygène dissous par la méthode de WINKLER –

## B. Diagrammes de Frost

Les diagrammes de FROST étudient des espèces de différents degrés d'oxydation d'un même élément chimique à pH donné. Un diagramme de FROST n'est autre que la représentation du produit  $nE^o(X_{(n)}/X_0)$  en fonction de  $n$ , le degré d'oxydation de l'élément X ;  $E^o(X_{(n)}/X_0)$  désigne le potentiel standard du couple qui met en jeu le degré  $n$  et le degré 0 de l'élément X. Les points successifs sont reliés par une ligne brisée.

**Interprétation du diagramme.** Du fait que l'équivalence  $\Delta_r G^o = -nFE^o(X_{(n)}/X_0)$ , l'ordonnée correspond ainsi à l'enthalpie libre de formation de l'espèce à l'état d'oxydation  $n$  à partir de l'élément à l'état d'oxydation 0 à une homothétie près par l'intermédiaire de la constante de Faraday.

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

**Stabilité vis-à-vis de la dismutation.** Si une des espèces dans le milieu se trouve sur un point concave (Figure 11), alors le potentiel impliquant des espèces à des degrés d'oxydation plus faibles ont un potentiel supérieur à celui d'un couple impliquant des espèces au degré d'oxydation plus élevé : il en résulte nécessaire une dismutation.

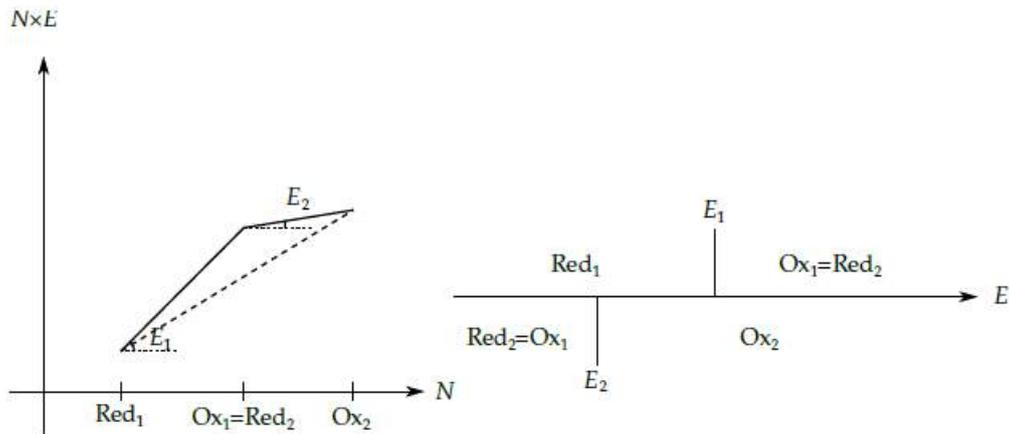


Figure 11: Illustration des potentiels relatifs pour un point concave d'un diagramme de FROST. La dismutation de l'espèce correspondant au point concave est thermodynamiquement favorisé.

### ↳ Les basiques - 7. Stabilisation du cuivre (I) en milieu ammoniacal

## Troisième partie :

# Cinétique électrochimique

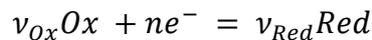
Les outils de la thermodynamique électrochimique permettent, entre autres, de prédire le sens d'évolution ainsi que l'état d'équilibre final d'un système soumis à un transfert électronique. Pour autant, comme pour toute réaction chimique, le seul critère thermodynamique ne suffit à présager du caractère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

## I. Introduction à la cinétique électrochimique

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

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

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



On définit  $v$  la vitesse de réaction par  $v = \frac{d\xi}{dt}$ .

#### Lien entre la vitesse de la réaction électrochimique $v$ et le courant d'intensité $i$

Pour la réaction ci – dessus

$$v = -\frac{1}{v_{ox}} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{v_{red}} \frac{dn_{red}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Or,

$$n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}}$$

Donc,

$$v = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} i$$

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

Dans la mesure où le transfert électronique a lieu à l'interface métal-solution, la vitesse électrochimique  $v$  est normalisée par rapport à l'aire de l'interface  $A$  : en effet, plus l'aire de l'interface est grande, plus les transferts électroniques par unité de temps seront nombreux et

plus l'intensité électrique  $i$  sera élevée. On définit donc une vitesse électrochimique surfacique  $v_s$ , qui vérifie :

$$v_s = \frac{v}{A} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{i}{A} = -\frac{j}{n\mathcal{F}}$$

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



### Vitesse et vitesse surfacique

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

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

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

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

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{n\mathcal{F}A} = -\frac{i}{n\mathcal{F}A}$$

avec  $i = i_c + i_a$

Par convention, le courant d'oxydation  $i_a$  est compté positivement tandis que le courant de réduction  $i_c$  est compté négativement. Dans la mesure où  $i = i_c + i_a$ , le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode.



### Conventions électrochimiques - IUPAC VS. convention américaine

Pour des raisons historiques, les électrochimistes s'étant beaucoup intéressés à la réduction de cations métalliques sur électrode de mercure, il existe encore de nombreuses publications avec la convention inverse, c'est-à-dire avec un courant de réduction positif. On parle alors de conventions américaines. Dans ce cas, il est courant également que l'axe des potentiels soit décroissant vers la droite.

Par l'intermédiaire de la mesure du courant, on a accès à une lecture directe de la cinétique électrochimique. Or, la vitesse de la réaction électrochimique est contrôlée par l'application d'une tension. De fait, il est alors nécessaire de pouvoir mesurer simultanément les deux grandeurs.

## B. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel

### 1. Introduction aux courbes intensité-potentiel

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

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

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

### 2. Acquisition des courbes intensité-potentiel et montage à trois électrodes

L'acquisition expérimentale des courbes intensité-potentiel repose sur un montage spécifique, mis en œuvre par un appareil appelé potentiostat.

#### Dispositif d'acquisition des courbes intensité-potentiel

**Montage à deux électrodes et limites.** Un montage à deux électrodes ne permet pas d'accéder simultanément au potentiel d'électrode appliqué  $E$  et au courant d'intensité  $i$  : en effet, la mesure du potentiel d'une électrode de travail nécessite une électrode de référence. Or, l'application d'une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entraîne la circulation d'un courant non nul au sein de l'électrode de référence, à l'origine de la modification de la composition de son système électrochimique. Traversée par un courant  $i$  non nul, le potentiel de l'électrode de référence sera donc différent du potentiel thermodynamique d'électrode fixé, pour lequel elle était utilisée initialement.

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

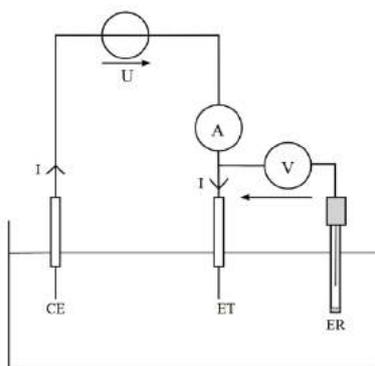


Figure 12 : Schéma du montage à trois électrodes

### 3. Processus faradiques et non faradiques

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

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

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

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

Ces courants non faradiques peuvent être visualisés en *Figure 13*. Dans cette expérience, on a enregistré le courant en diminuant la tension jusqu'à -2 V puis en réaugmentant à partir de -2 V. En effet, en l'absence d'espèces électro-actives on devrait observer un courant nul quelle que soit la tension. Or, on observe que la courbe est inclinée et qu'elle présente une épaisseur (le courant « retour » ne se superpose pas à celui de « l'aller »). Cela est dû à deux phénomènes :

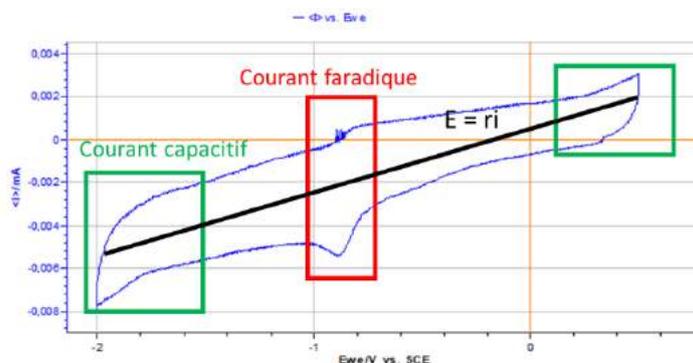


Figure 13 : Enregistrement d'une courbe i-E pour une solution ne contenant pas d'espèce électro-active : illustration des courants non faradiques

**La chute ohmique** : Une solution électrolytique n'est jamais parfaitement conductrice, elle se comporte donc comme une résistance.

**La double couche électrochimique.** Pour un conducteur métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'en surface. Pour autant, pour assurer une neutralité locale, la polarisation du conducteur – liée à la modification du potentiel d'électrode – se traduit par une polarisation opposée de la couche en solution en contact avec le conducteur par l'intermédiaire des ions. On parle alors de *double-couche électrochimique* pour décrire l'accumulation de charge en surface du conducteur, compensée par une accumulation d'ions de charge opposée dans la solution. Si la description des couches chargées nécessite de faire appel au potentiel électrochimique, reste que cette polarisation peut être modélisée en électrocinétique par la charge d'un condensateur de capacité  $C$ .

---

#### **POUR ALLER PLUS LOIN - Modélisation de la double-couche électrochimique.**

- *Modèle de Helmholtz.* Le modèle de Helmholtz (1879) suppose que la charge de surface de l'électrode est compensée par le même excès de charge de signe opposé à une distance  $x_H$ , ce qui correspond à un condensateur de capacité :

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

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de la solution. Dans ce modèle, la nature de l'électrolyte, sa concentration et la valeur de la différence de potentiel ne sont pas des paramètres pris en compte alors qu'expérimentalement, les résultats montrent une dépendance.

- *Modèle de Gouy-Chapman.* Le modèle de Gouy-Chapman (1913) considère que l'écrantage de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique, appelée longueur de DEBYE. Le double couche est diffuse, contrairement au modèle d'Helmholtz et s'étend avec une décroissance exponentielle dans la solution pour des différences de potentiel suffisamment faibles. Le modèle de Gouy-Chapman constitue une amélioration par rapport au modèle de Helmholtz, dans la mesure où il prend en compte la concentration  $c$  ainsi que la différence de potentiel appliquée  $E$ .

$$C_{GC} = f(c, E)$$

Pour autant, pour les fortes différences de potentiel, le modèle diverge avec les résultats expérimentaux.

- *Modèle de Stern.* Le modèle de Stern (1924) correspond à la mise en série des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman de sorte que le condensateur équivalent présente une capacité  $C_S$  qui vérifie :

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

Il postule l'existence d'une zone compacte dans laquelle la décroissance du potentiel est linéaire à proximité de l'électrode. Cette zone correspond à la non-interpénétrabilité des ions et de l'électrode, son extension est donc très faible, inférieure à 1 Å. Au-delà de cette zone compacte, il y a une couche diffuse où l'écrantage se fait par une différence de densité entre les cations et les anions.

---



### Caractère négligeables des processus non faradiques

On considèrera dans ce qui suit que les courants capacitifs ont une signature négligeable sur les courbes intensité-potentiel. En revanche les courants résistifs peuvent jouer un rôle important notamment dans le cas des piles et électrolyses.

## 4. Allures de courbes intensité-potentiel

En électrochimie, le transfert électronique est localisé spécifiquement à l'électrode, ce qui n'est pas sans conséquence sur les différents paramètres limitant la vitesse de la réaction électrochimique.

**Étapes d'une réaction électrochimique.** La cinétique d'une réaction électrochimique dépend :

- du *transport de masse*, c'est-à-dire de l'approche des réactifs de la solution vers le conducteur. Dans certains cas, cette étape peut ne jamais être limitante : en effet, pour le couple  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$  étudié sur électrode de cuivre, il n'y a pas lieu de discuter de la disponibilité des atomes de cuivre à l'électrode. En revanche, pour les espèces en solution, il est nécessaire de prendre en compte le fait que les ions aient à venir de la solution à proximité des électrodes ;
- du *transfert de charge*. Une fois à proximité du conducteur, il est doit y avoir réaction chimique associée au transfert d'électron par effet tunnel de l'électrode vers la molécule réduite ou depuis la molécule oxydée vers l'électrode ;

### Description des étapes d'une réaction électrochimique.

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

Lorsque l'intensité est nulle et que les deux espèces du couple sont présentes, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales : le système électrochimique est à l'équilibre. Le potentiel associé – dit potentiel à courant nul – correspond au potentiel d'équilibre  $E_{th}$  donné par la relation de NERNST. Dans ce cas, la composition de la solution est homogène à l'échelle de l'électrode comme à l'échelle de la solution. En s'éloignant du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire en appliquant une surtension  $\eta = E - E_{th}$ , le courant devient non nul dans l'objectif d'atteindre une nouvelle composition d'équilibre. Dès lors, deux situations sont envisageables :

- le transfert de charge correspond à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction ;
- le transport de masse par diffusion est l'étape cinétiquement déterminante.

### Allure des courbes intensité-potential dans le cas des espèces métalliques ou du solvant.

Dans certains cas, le transport de matière n'est jamais le facteur limitant de la cinétique électrochimique :

- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au matériau d'électrode, comme dans le cas du couple  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$  sur du cuivre ;
- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, comme dans le cas de l'eau étudiée en oxydation.

Le courant croît alors de manière exponentielle sans jamais atteindre de valeur limite.

### Allures des courbes intensité-potential dans le cas d'espèces en solution.

Pour des espèces en solution, le transport de masse de l'oxydant et du réducteur, assuré par diffusion, est à prendre en compte. Afin de conclure sur l'étape cinétiquement déterminante du processus électrochimique, il faut donc comparer la cinétique de transport de matière à la cinétique de transfert de charge au voisinage de l'électrode. Lorsque c'est le transport de matière qui est limitant le courant ne peut plus croître et atteint un plateau, on parle de régime diffusif. Loin des potentiels d'équilibre les courbes intensité-potential mettent en évidence des paliers dont l'intensité caractéristique dépend expérimentalement :

- du nombre d'électrons échangés ;
- de la concentration en espèce consommée ;
- du coefficient de diffusion de l'espèce consommée.

L'origine des paliers est due au caractère limitant de l'apport de matière par diffusion : on parle donc de **palier de diffusion**. Pour des solutés, du moment que la surtension est suffisamment marquée, il est toujours possible de se placer suffisamment hors-équilibre de manière à ce que la diffusion soit toujours le phénomène limitant, c'est ce qui explique la présence systématique de paliers de diffusion. Quelle que soit la nature du couple, l'évolution du courant se fait avec une loi exponentielle suffisamment proche du potentiel de Nernst, c'est-à-dire lorsque la cinétique est limitée par le transfert de charge.

### Système rapide/Système lent

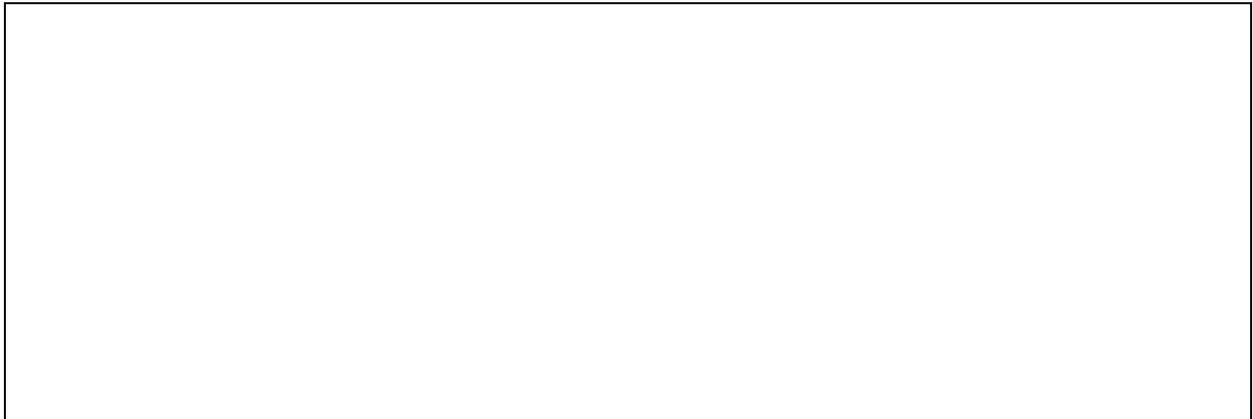
Expérimentalement, les courbes intensité-potential peuvent avoir les allures différentes selon la nature du *système électrochimique*, en particulier proche du potentiel d'équilibre.

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

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

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

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



### Système électrochimique rapide ou lent VS. Couple rapide ou lent

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

Dans le cas des systèmes électrochimiques lents, on définit une *surtension seuil*  $\eta$ .

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

## II. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel

### A. Cinétique contrôlée par la transport de matière

On considère que l'on se place dans le cas d'une cinétique électrochimique limitée par le transport de matière. Le recours à un électrolyte support permet de supposer que le transport de masse jusqu'à l'électrode est purement diffusif.

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

#### Représentation du système considéré.



#### 1. Diffusion et densité de courant

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :



Du fait de la cinétique de transfert électronique rapide à l'électrode, le flux de matière à l'électrode est proportionnel à la densité électronique résultant de la transformation électrochimique : on parle de **loi de FARADAY**.

#### Loi de FARADAY, flux de matière et densité de courant.

$$j = n \mathcal{F} J_{\text{Red}} \text{ car } j \, dS \, dt = n \mathcal{F} J_{\text{Red}} \, dS \, dt$$

Le flux de matière à l'électrode est donné par la première loi de FICK :

$$J_{\text{Red}} = -D_{\text{Red}} \frac{d[\text{Red}]}{dx}$$

si bien que

$$j_a = n \mathcal{F} D_{\text{red}} \frac{d[\text{Red}]}{dx}$$

**Problématique.** Le profil de concentration  $[\text{Red}]_{(x)}$  reste inconnu.

## 2. Modèle convecto-diffusif de Nernst

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

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

Compte-tenu du profil de concentration, on peut expliciter la dépendance en concentration de la densité de courant  $j_a$ .

**Densité de courant dans le modèle convecto-diffusif de NERNST.**

$$\overrightarrow{\text{grad}} [\text{Red}] = \frac{d[\text{Red}]}{dx} = \frac{[\text{Red}]_\infty - [\text{Red}]_0}{\delta}$$

$$\text{D'où } j = n \mathcal{F} D_{red} \frac{[\text{Red}]_\infty - [\text{Red}]_0}{\delta} \text{ et } j_\infty = n \mathcal{F} D_{red} \frac{[\text{Red}]_\infty}{\delta} \text{ car pour } \eta \gg 0 \quad [\text{Red}]_0 = 0$$

La densité de courant du palier de diffusion  $j_\infty$  est donc proportionnel à la concentration en espèce électroactive en solution, ce qui permet d'envisager des techniques de dosages voire le développement de capteurs électrochimiques.

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

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

$$\delta = 1.61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

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

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

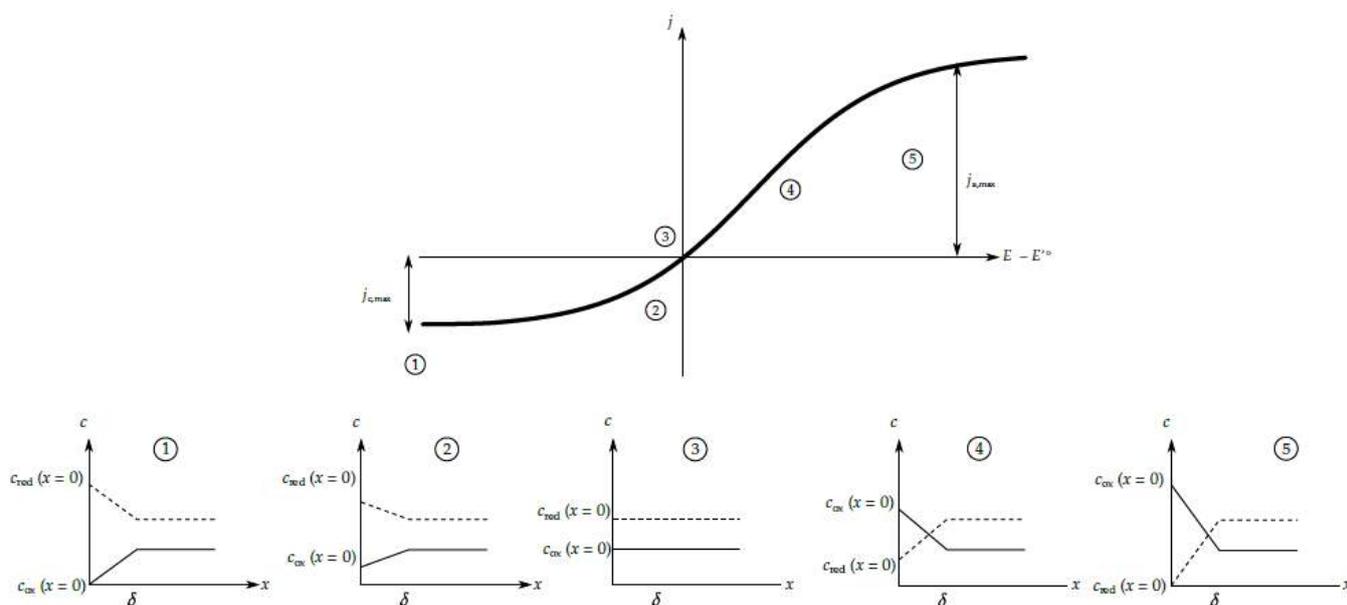


Figure 14 : Profils de concentration pour des espèces de coefficient de diffusion identique en différents points de la courbe intensité-potentiel. La concentration en réducteur est plus grande que la concentration en oxydant.

## B. Cinétique contrôlée par le transfert de charge

On considère que l'on se place dans le cas d'une cinétique électrochimique limitée par le transfert de charge.

### 1. Cinétique électrochimique du transfert d'électrons

On considère la réaction électrochimique à l'électrode :



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

$$v_a = k_a [\text{Red}]_0 \quad \text{et} \quad v_c = k_c [\text{Ox}]_0$$

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

Il vient de fait pour l'expression du courant  $i$

$$i = i_a + i_c = nFA (v_a - v_c) = nFA (k_a [\text{Red}]_0 - k_c [\text{Ox}]_0)$$

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

## 2. Relation de BUTLER-VOLMER

BUTLER et VOLMER ont proposé un modèle pour décrire l'évolution de la constante de vitesse de transfert électronique  $k$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  :

$$k_a = k_a^o \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_c = k_c^o \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right)$$

où  $\alpha$  est le *coefficient de transfert de charge*. Le coefficient de transfert de charge traduit à quel point l'oxydation est favorisée par rapport à la réduction à surtension comparable  $|\eta|$ . Pour  $\alpha = 0,5$ , il y a alors une symétrie entre oxydation et réduction.

Le courant  $i$  s'en déduit :

$$i = n \mathcal{F} A \left( k_a^o \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right) [\text{Red}]_0 - k_c^o \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right) [\text{Ox}]_0 \right)$$

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

$$k_a^o = k_c^o = k^o$$

si bien que le courant  $i$  puisse aussi s'écrire :

$$i = n \mathcal{F} A k^o \left( [\text{Red}]_0 \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right) - [\text{Ox}]_0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n \mathcal{F}(E - E^o)}{RT}\right) \right)$$

Il convient de noter que, lorsque le transfert de charge est limitant, le transport de masse est suffisamment rapide pour assurer le fait que

$$[\text{Red}]_0 = [\text{Red}]_\infty \quad \text{et} \quad [\text{Ox}]_0 = [\text{Ox}]_\infty$$

En introduisant le potentiel d'équilibre de NERNST  $E_{th}$  via

$$E - E^o = E - E_{th} + E_{th} - E^o = \eta + E_{th} - E^o \quad \text{avec} \quad E_{th} - E^o = \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$$

il vient :

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

où  $i_0$  correspond au *courant d'échange*. On pourra remarquer que le courant  $i$  s'écrit comme somme de deux courants  $i_a$  et  $i_c$  de signes opposés avec

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

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

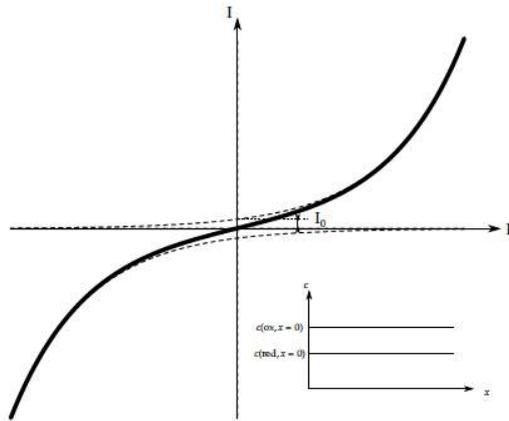


Figure 15 : Allure de la courbe intensité-potentiel sous contrôle de charge.

Les caractéristiques de la cinétique du transfert de charge se cachent dans le coefficient de transfert de charge et dans le courant d'échange  $i_0$ . Comment peut-on avoir accès à ces grandeurs caractéristiques ?



### Application de la loi de BUTTLER-VOLMER

La loi de BUTTLER-VOLMER ne s'applique que lorsque seul le transport de charge est pris en compte, donc au voisinage de  $E_{th}$

### 3. Droites de Tafel

Les droites de Tafel permettent de remonter à la valeur du courant d'échange  $i_0$  et du coefficient de transfert de charge. Aux fortes surtensions, qu'elles soient positives ou négatives, la courbe intensité-potentiel est largement dominé par une des deux exponentielles, si bien que

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

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

Ainsi, le tracé de  $\ln |i|$  en fonction de la surtension fait apparaître deux domaines de linéarité aux surtensions très élevées, qu'elles soient positives ou négatives : on parle de **droites de TAFEL**. L'intersection des deux domaines linéaires avec l'axe des abscisses permet d'accéder au courant

d'échange  $i_0$  tandis que la pente des domaines linéaires renseigne sur le coefficient à transfert de charge  $\alpha$ .

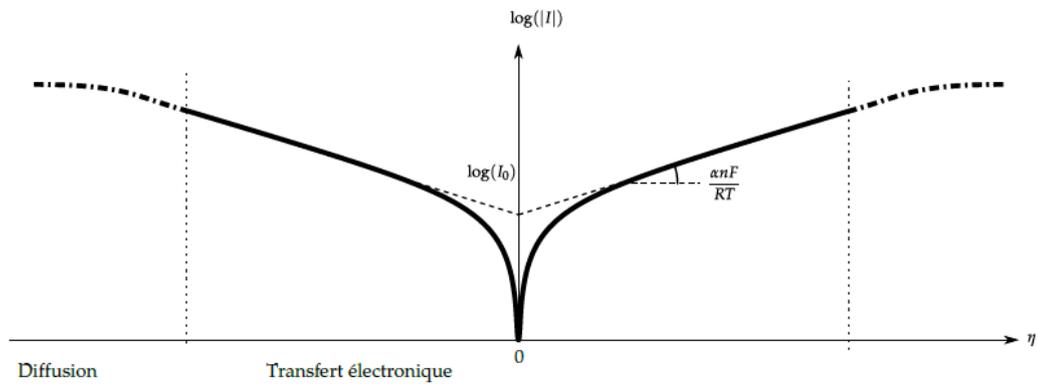


Figure 16 : Représentation de Tafel pour un couple d'oxydoréduction.

### Droites de Tafel et régime diffusif

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

## C. Potentiel mixte

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

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

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

**Potentiel mixte et courbes intensité-potential pour une lame de zinc en solution aqueuse acidifiée.**



### Potentiel mixte mal défini

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

## D. Exemples de courbes intensité-potentiel

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

L'eau est susceptible d'être oxydée en dioxygène  $O_2(g)$  à forts potentiels et d'être réduite en dihydrogène  $H_2(g)$  en milieu acide à bas potentiels. Puisque l'apport de matière par diffusion ne peut être limitant, pour des potentiels supérieurs au potentiel d'oxydation  $E_a$  de l'eau et pour des potentiels inférieurs au potentiel de réduction  $E_c$  de l'eau, il n'est pas plus possible d'observer la cinétique des autres couples d'oxydoréduction : on parle des **murs du solvant**. Les murs du solvant définissent alors le **domaine d'électroinactivité du solvant**, au sein duquel l'étude d'autres couples d'oxydoréduction est envisageable.

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

$$\begin{aligned} E_a &= E_{O_2/H_2O}^0 - 0.06 \text{ pH} + \eta_a = 1.94 \text{ V vs. ESH} \\ E_c &= E_{H^+/H_2}^0 - 0.06 \text{ pH} + \eta_c = -0.13 \text{ V vs. ESH} \end{aligned}$$

L'allure de la courbe intensité-potentiel est donnée en Figure 17.

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

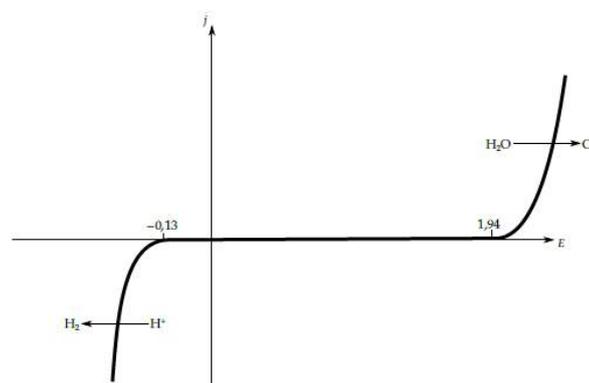


Figure 17 : Allure des courbes intensité-potentiel de l'eau à pH=1.

## 2. Superposition de courbes intensité potentiel

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

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

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

### Allures des courbes intensité-potentiel

• Solution aqueuse à pH=1 de sulfate de fer (II) et de sulfate de fer (III) molaire étudiée sur platine platinée. **Données.**  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V vs. ESH}$ . Le système est rapide sur platine platinée.

• Solution aqueuse à pH=1 de sulfate de fer (II), de sulfate de fer (III) et de sulfate de cuivre (II) molaire étudiée sur platine platinée. **Données.**  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V vs. ESH}$  et  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V vs. ESH}$ . Les systèmes sont rapides sur platine platiné.

### III. Cinétique électrochimique et transport en solution

Le passage d'un courant électrique est assuré par une circulation électronique au sein du conducteur et par une circulation ionique en solution.

#### A. Contribution ionique au courant et nombres de transport

Le transport de charge en solution est assurée par les ions, c'est pourquoi on définit un flux molaire  $\vec{j}_i$ , qui permet de quantifier la quantité de matière  $d^2n_i$  d'ions  $i$  traversant une surface par une unité de temps  $dt$  et par unité de surface  $\overline{dS}$  :

$$d^2n_i = \vec{j}_i \cdot \overline{dS} dt$$

Pour corrélérer le flux ionique au flux électronique, il convient d'introduire un flux de charge en solution, noté  $\vec{j}_i$  :

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

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

Or, le flux de charge  $\vec{j}_i$  mesuré correspond à la somme de la contribution de chaque ion :

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

Il peut alors être intéressant d'analyser la contribution de chaque ion au transport global de courant, c'est pourquoi on définit le nombre de transport  $t_i$  à partir de la fraction de courant transportée par l'ion  $i$  :

$$t_i = \frac{\vec{j}_i \cdot \vec{j}}{\|\vec{j}\|^2} \text{ avec } \sum_i t_i = 1$$

#### B. Modes de transport

En plus des modes de transport par convection et par diffusion, l'application d'une différence de potentiel en solution, à l'origine d'un champ électrique  $\vec{E}$  nécessite de prendre en compte également la migration dans la mesure où on considère des espèces chargées en solution. On dénombre ainsi trois modes de transport de masse en solution :

- **Migration.** Sous l'application d'un champ électrique, les ions, en tant que particules chargées, sont soumis à une force électrique à l'origine de leur mise en mouvement ;
- **Diffusion.** En électrochimie, dès qu'il y a passage d'un courant, il y a réaction aux électrodes et donc mise en place d'un gradient de concentration entre la solution et le voisinage direct de l'électrode : la diffusion s'oppose à l'inhomogénéité du milieu ;

- **Convection.** En cas d'agitation, de variation de densité, de bullage, la solution peut avoir un mouvement d'ensemble à l'origine d'un flux de matière.

*Pour plus de détails :* Le sujet de Physique de l'agrégation de Chimie 2019 proposait des modélisations de ces modes de transports, je vous invite à le consulter si vous êtes curieux.

## 1. Migration

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

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

$$\vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta} \vec{E} = u_i \vec{E}$$

où  $u_i$  désigne la mobilité de l'ion  $i$  avec

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta}$$

**Nombre de transport et migration.** En se limitant au transport par migration, le nombre de migration  $t_i$  peut s'écrire pour l'ion  $i$  :

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

dans la mesure où  $\vec{j}_{\text{mig},i} = c_i |z_i| \mathcal{F} \vec{v}_i$

## 2. Diffusion

La diffusion est décrite par la première loi de FICK :

$$\vec{j}_{\text{diff},i} = -z_i \mathcal{F} D_i \overrightarrow{\text{grad}} c_i$$

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

### 3. Convection

Le flux de charge dû à la convection est directement lié au mouvement macroscopique du fluide :

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

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

$$\vec{j}_{\text{conv}} = \sum_i \vec{j}_{\text{conv},i} = \sum_i c_i z_i \mathcal{F} \vec{v}_s = \vec{0}$$

Pour autant, la convection joue un rôle important en électrochimie, à l'image du contrôle de l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'électrode.

## C. Conductivité d'une solution

### 1. Mesure de la conductivité d'une solution

La mesure de la conductivité d'une solution – par l'intermédiaire d'une mesure de conductance  $G$  – se fait avec une cellule de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné : le platine platiné permet d'en augmenter la surface spécifique de chaque plaque et est à l'origine de leur teinte noirâtre. La géométrie et l'aire de ces deux plaques est contrôlée de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance entre les deux plaques est généralement de l'ordre du centimètre. La conductivité  $\sigma$  est reliée à la conductance  $G$  par la relation :

$$G = \frac{S}{l} \sigma = k \sigma$$

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



#### Cellule de conductimétrie

On parle d'une cellule de conductimétrie et aucunement d'électrode puisqu'on ne considère pas de couple d'oxydoréduction. Aucune réaction électrochimique n'a lieu.

La mesure de conductimétrie se fait **en courant alternatif** pour éviter d'avoir formation d'une double couche et donc formellement aboutir à la charge complète d'un condensateur chargé, ce qui revient à ouvrir le circuit en courant continu. De plus, avec un courant alternatif, dans l'hypothèse d'une solution électrolysable – si l'oxydant et le réducteur d'un système rapide sont présents en solution, ce qui est *a priori* rarement le cas lors des expériences de conductimétrie –

la même plaque joue alternativement le rôle d'anode et de cathode, ce qui n'entraîne pas de modification notable de la composition du milieu.

Pour plus de détails : BUP 926 (2010) p 777.

## 2. Conductivité molaire ionique et loi de Kohlrausch

**Conductivité molaire ionique.** La conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  est la grandeur électrique mesurable liée à la mobilité des ions :

$$\lambda_i = |z_i| \mathcal{F} u_i$$

où  $z_i$  est la charge de l'ion,  $u_i$  sa mobilité et  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday. Les grandeurs en question sont généralement tabulées dans les conditions standards à  $T = 298 \text{ K}$  pour une dilution infinie. Dans la mesure où la conductivité augmente sensiblement avec la température, il faut absolument en tenir compte si la mesure absolue de la conductance est nécessaire.

Il arrive que les valeurs de conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  soient données par unité de charge  $\lambda'_i$  avec :

$$\lambda'_i = \frac{\lambda_i}{|z_i|} = \mathcal{F} u_i$$

pour avoir une lecture directe de la mobilité des ions.

*Exemple.* La littérature donne les conductivités molaires ioniques limites en solution infiniment diluée et dans les conditions standards à  $T=298 \text{ K}$  (Tableau 3).

| Ions   | $\lambda^\circ (10^{-4} \text{ S. mol}^{-1} . \text{m}^{-2})$ |
|--------|---|
| $Li^+$ | 38,7  |
| $Na^+$ | 50,1  |
| $K^+$  | 73,5  |
| $H^+$  | 350,0   |
| $HO^-$ | 198,4   |

Tableau 3 : Conductivités molaires limites ioniques tabulées à  $T=298 \text{ K}$

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

Pour l'ion hydrogène et l'ion hydroxyde, le mécanisme de transport implique des transferts de protons synchronisés grâce aux liaisons hydrogène : on parle du mécanisme de Grotthius. Le

raisonnement qualitatif précédent n'est donc pas valable pour expliquer la forte conductivité molaire ionique de ces deux ions.

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

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

Dans le cas des conductivités molaires ioniques par unité de charge, la loi de KOHLRAUSCH s'écrit donc

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda'_i c_i$$



#### Application de la loi de KOHLRAUSCH

- Les concentrations molaires dans la loi de KOHLRAUSCH doivent être exprimées en mol. m<sup>-3</sup> car les valeurs de conductivité molaire ionique sont exprimées dans les unités du système international.

- Lors d'un dosage conductimétrique, il ne faut pas oublier de prendre en compte les contre-ions spectateurs dans l'expression de la conductivité totale.

- On utilise les  $\lambda_i$  qui sont *a priori* différents des conductivités molaires ioniques limites  $\lambda_i^0$ . En pratique,  $\lambda_i$  dépend de la concentration mais on peut raisonnablement approximer  $\lambda_i \approx \lambda_i^0$  vue les faibles concentrations de travail en général.

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

$$\Lambda = \lambda_{\text{cation}} + \lambda_{\text{anion}}$$

**Nombre de transport et électrolyte support.** À l'image de la mobilité, le nombre de transport associé à la migration peut s'exprimer à partir des conductivités molaires ioniques :

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

Pour diminuer la contribution d'un ion au transport du courant par migration, il peut être intéressant d'accroître la concentration totale en ions en introduisant un électrolyte inerte électrochimiquement et très concentré : on parle alors d'**électrolyte support**. Le recours à un électrolyte support en électrochimie est couramment mis en œuvre pour l'acquisition des courbes intensité-potentiel.

#### Rôles de l'électrolyte support.

- assure le *transport par diffusion* des espèces électroactives => simplification des équations
- réduire la *chute ohmique* due à la résistance de la solution

- fixer la force ionique  $I = 0.5 \sum_i z_i^2 c_i$  pour fixer les coefficients d'activités (modèle de Debye-Huckel)

## D. Mobilité et potentiel de jonction

Deux électrolytes avec des compositions différentes mis en contact au niveau d'une membrane pour faire une jonction entraînent une différence de potentiel électrochimique de part et d'autre de la jonction. La compensation du déséquilibre en question se traduira par la diffusion des différents ions de part et d'autre de la membrane. Cependant, la mobilité des différents ions dépend de leur nature, c'est pourquoi localement des accumulations de charge peuvent être observées. Il en résulte une différence de potentiel associée à ce déséquilibre de charge, nommée potentiel de jonction. Les potentiels de jonction peuvent aller de quelques millivolts que plusieurs dizaines de millivolts selon la nature de la jonction.

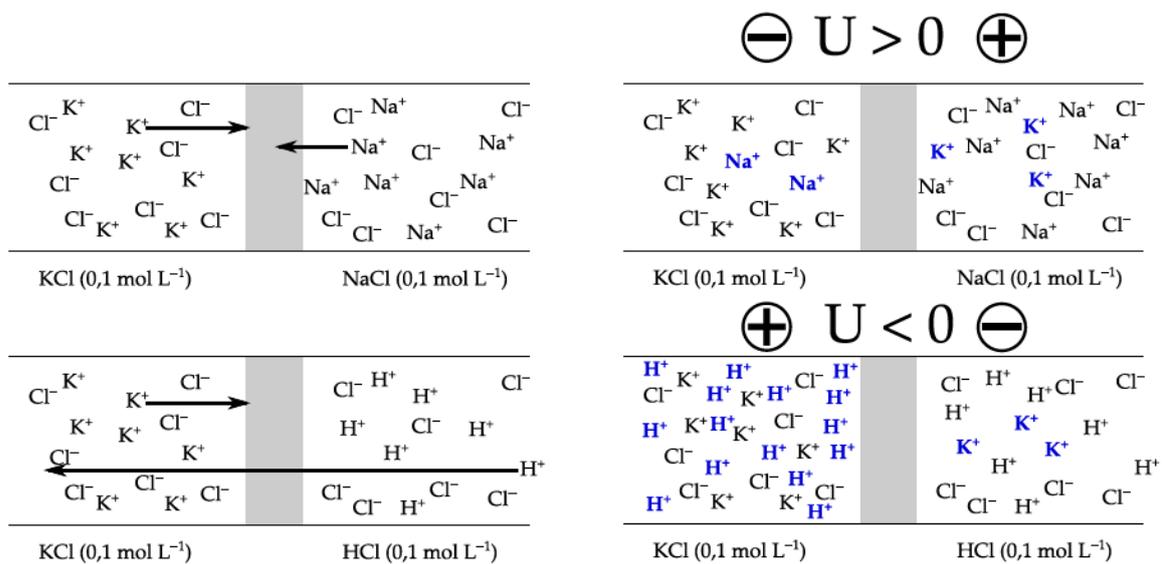


Figure 18: Illustration du phénomène de polarisation à l'origine d'un potentiel de jonction. Deux électrolytes sont mis en contact. Les différences de mobilité entraînent alors une différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane. Le schéma est simpliste vu que les ions chlorure vont également migrer pour compenser la différence de potentiel. Les longueurs des flèches indiquent la mobilité relative des deux cations.

Le potentiel de jonction est lié à la différence de mobilité de l'anion et du cation qui constituent l'électrolyte de la jonction. De fait, en utilisant des ions ayant une mobilité proche, on limite le potentiel de jonction : les solutions concentrées de nitrate de potassium répondent à ce critère, c'est pourquoi elles sont couramment utilisées en électrochimie.



## Quatrième partie :

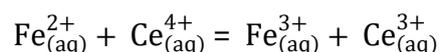
# Applications

### I. Titrages électrochimiques

Le mesure de potentiels d'électrode ou de courant sont autant de méthodes physiques offrant un suivi de titrage d'oxydoréduction, de sorte à pouvoir mettre en évidence le point de fin de titrage.

#### A. Exemple de titrage électrochimique

On considère le titrage des ions fer (II)  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  par les ions cérium (IV)  $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$  d'équation de titrage :



#### Conditions opératoires du titrage.

- Les solutions titrantes et titrées sont acidifiées : le milieu est un milieu acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- La concentration initiale en ions fer (II) vaut  $[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]_0 = c_0 = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- Le titrage est mené sous agitation.

#### Données et hypothèses.

- Les systèmes électrochimiques seront supposés rapides sur tous les matériaux d'électrode ;
- Les potentiels valent respectivement  $E'^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$  et  $E'^0 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$  ;
- Les coefficients de diffusion sont supposés égaux ;
- On considérera que l'on se place en régime stationnaire ;
- La dilution est négligée au cours du titrage.

**Paramétrisation.** L'avancement de la réaction de titrage sera décrit en fonction du paramètre  $x$  défini par :

$$x = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}}}{V_{\text{Ce}^{4+};\text{eq}}}$$

si bien que les concentrations des différentes espèces au cours du titrage s'écrivent :

| $V$                                | $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ | + | $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$ | = | $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ | + | $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$ |
|------------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 0                                  | $c_0$                          |   | -                              |   | -                              |   | -                              |
| $V < V_{\text{Ce}^{4+};\text{eq}}$ | $c_0(1-x)$                     |   | -                              |   | $xc_0$                         |   | $xc_0$                         |
| $V = V_{\text{Ce}^{4+};\text{eq}}$ | -                              |   | -                              |   | $c_0$                          |   | $c_0$                          |
| $V > V_{\text{Ce}^{4+};\text{eq}}$ | -                              |   | $c_0(x-1)$                     |   | $c_0$                          |   | $c_0$                          |

**Courbes intensité-potentielle au cours du titrage.** Compte tenu des modifications de composition de la solution titrée du fait de l'ajout de la solution titrante, les courbes intensité-potentielle sont modifiées au cours du titrage. L'allure des courbes intensité-potentielle en fonction du paramètre  $x$  est donnée en Figure 19.

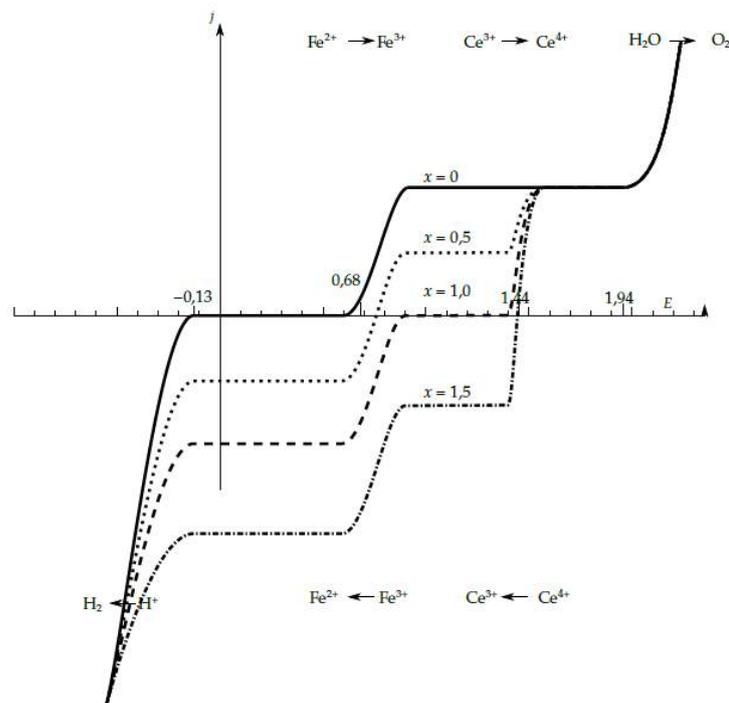


Figure 19 : Allure des courbes intensité-potentielle en fonction du paramètre  $x$  du titrage des ions fer (II) par les ions cérium (IV).

## B. Titrages potentiométriques

### 1. Titrage potentiométrique à courant nul.

Un titrage potentiométrique à courant nul et à une électrode indicatrice suit la différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence au cours du titrage.

L'évolution du potentiel d'électrode au cours du titrage se déduit de la lecture de l'intersection entre la courbe intensité-potentielle et l'axe des abscisses pour lequel  $j = 0$  puisqu'il s'agit d'un titrage à courant nul.

Avant d'avoir versé une goutte de solution d'ions cérium (IV), le potentiel d'électrode correspond à un potentiel mixte, défini par l'oxydation des ions fer (II)  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  et par la réduction des ions hydrogène  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ . Avant l'équivalence, le potentiel d'électrode est défini par le potentiel de NERNST du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans la mesure où les deux espèces sont présentes. À l'équivalence, le potentiel d'électrode correspond à un potentiel mixte défini par la réduction des ions fer (III)  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  et par l'oxydation des ions cérium (III)  $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$ . Après l'équivalence, le potentiel d'électrode est défini par le potentiel de NERNST du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . La courbe de titrage donnant l'évolution du potentiel à courant nul en fonction de  $x$  est donnée en Figure 20.

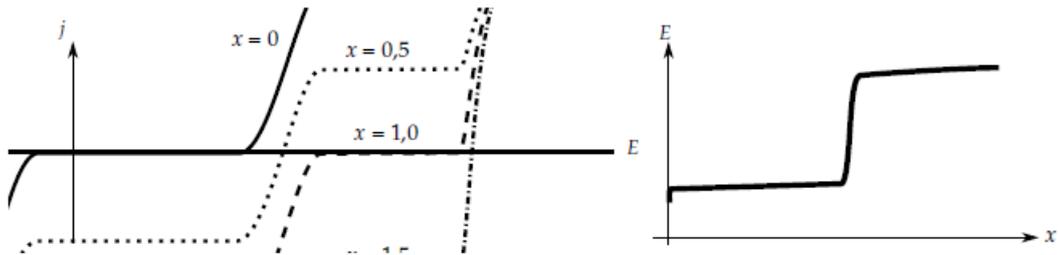


Figure 20 : Titrage potentiométrique à une électrode indicatrice.

## 2. Titrage potentiométrique à courant imposé.

Un **titrage potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé** ne fait appel à aucune électrode de référence. Il repose sur l'imposition d'un microcourant  $i_0$  - de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{A}$  - entre les deux électrodes de travail afin de définir une différence de potentiel  $E = E_a(i_a = i_0) - E_c(i_c = -i_0)$ , suivie au cours du titrage.

Graphiquement, à partir des courbes intensité-potential, la courbe du titrage se déduit de la lecture de la différence de potentiel entre le potentiel anodique  $E_a$  à courant anodique  $i_a = i_0$  et le potentiel cathodique  $E_c$  à courant cathodique  $i_c = -i_0$ . Une allure de la courbe de titrage est donnée en Figure 21.

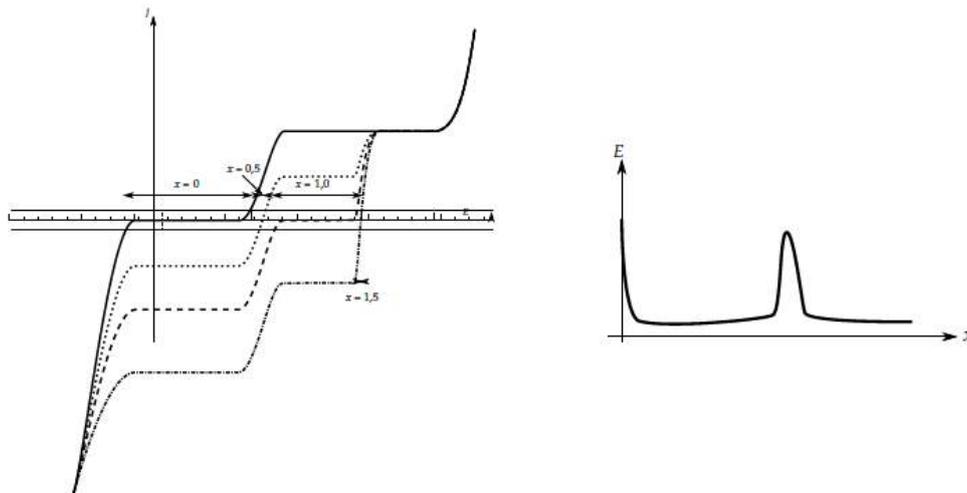


Figure 21 : Titration potentiométrique à deux électrodes indicatrices et à courant imposé.



### **Titration potentiométrique à courant imposé et électrolyse**

En imposant un courant entre les deux électrodes indicatrices, on se place dans une situation d'électrolyse de la solution. Pour autant, les courants imposés sont faibles c'est pourquoi l'électrolyse en question n'a qu'une influence minimale sur la composition de la solution.

↳ Les acides - 4. Analyse du titrage des ions étain par le diiode suivi par potentiométrie

## **C. Titrages ampérométriques**

### **1. Titration ampérométrique à potentiel imposé**

Un **titrage ampérométrique à potentiel imposé** repose sur un montage à trois électrodes, qui permet de fixer le potentiel  $E = E_0$  de l'électrode de travail vis-à-vis de l'électrode de référence et de mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode au cours du titrage. La courbe de titrage traduit donc l'évolution de l'intensité du courant  $i$  pour un potentiel d'électrode  $E_0$  donné au cours du titrage.

Graphiquement, le courbe de titrage se déduit de l'intersection entre les courbes intensité-potential au cours du titrage et la droite  $E = E_0$ . L'allure de la courbe de titrage est donnée en Figure 22.

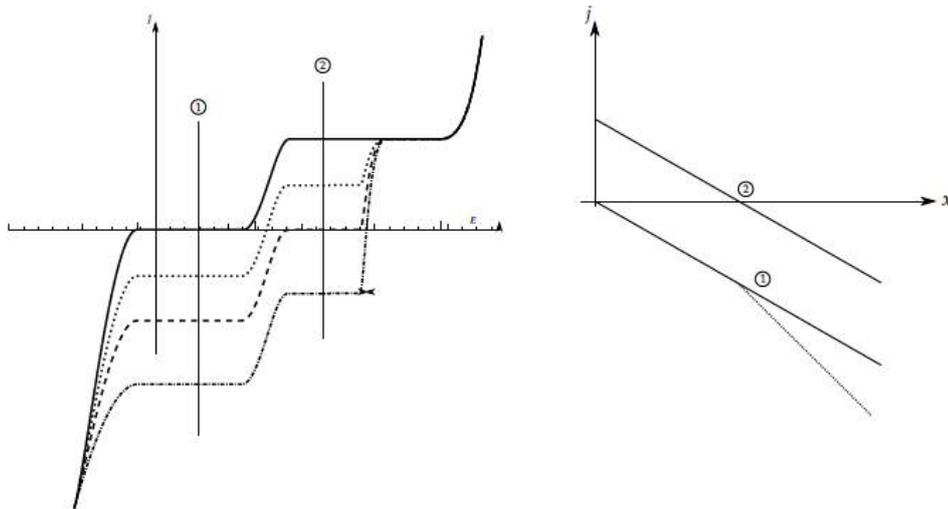


Figure 22 : Titration ampérométrique à potentiel imposé. La courbe en pointillés est obtenue dans le cas de coefficients de diffusion différents.

*Exemple.* La quantification du dioxygène dissous en solution par la sonde de CLARK repose sur une approche ampérométrique à potentiel imposé. En se plaçant à un potentiel pour lequel le courant  $i$  de réduction est limité par la diffusion du dioxygène, on peut relier le courant limite du palier de diffusion à la concentration en dioxygène dissous.

↳ **Les acides - 2. Mesure *in vivo* de la concentration en dioxygène dissous** (questions 7 à 10)

## 2. Titration ampérométrique à différence de potentiel imposée

Un **titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée** s'appuie sur deux électrodes indicatrices entre lesquelles on impose une différence de potentiel  $E$  généralement faible. La courbe de titrage traduit l'évolution de l'intensité du courant  $i$  au cours du titrage pour une différence de potentiel  $E$  imposée.

Graphiquement, la courbe de titrage se déduit donc de la position des points de fonctionnement du système. L'allure de la courbe de titrage est donnée en Figure 23. Il convient de noter que l'allure en question est fortement dépendante de la nature rapide ou lente des systèmes électrochimiques engagés (Figure 24).

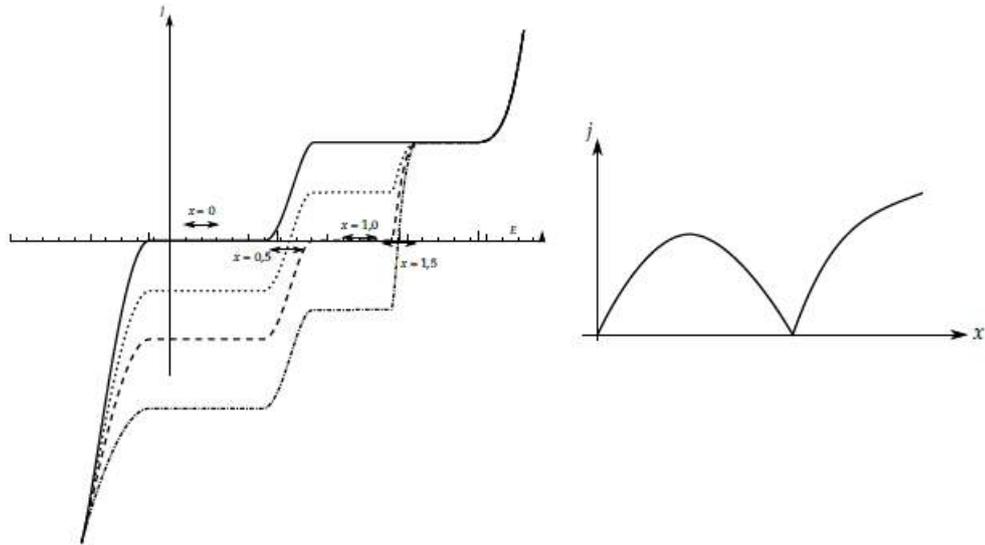


Figure 23 : Titration ampérométrique à deux électrodes indicatrices et à différence de potentiel imposée. La différence de potentiel imposée est en pratique très faible de sorte que les points de fonctionnement ne soient pas associés aux paliers de diffusion.

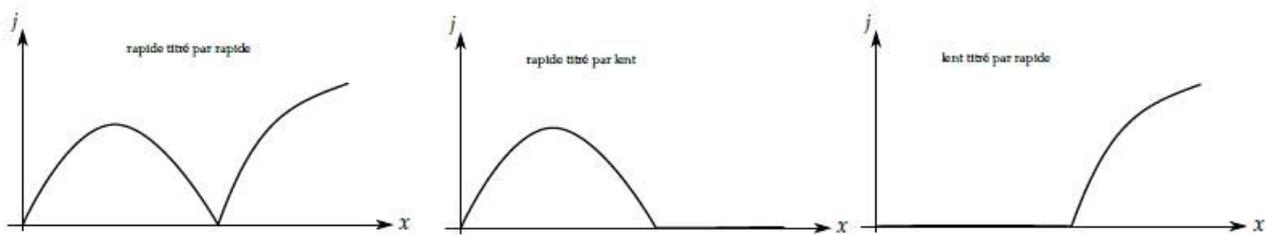


Figure 24 : Allure des courbes de titration ampérométrique à différence de potentiel imposée en fonction de la nature des systèmes électrochimiques étudiés.

## II. Piles et accumulateurs – Électrolyses

### A. Définitions

- Une **pile** est un système qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique.
- Un **électrolyseur** est un système qui convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.
- Un **accumulateur chimique** est un système qui permet de stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Les **batteries** correspondent à une suite d'accumulateurs en série ou en parallèle pour fournir une tension, une intensité ou une puissance donnée.

Un accumulateur peut donc fonctionner en tant que pile en décharge ou en tant qu'électrolyseur en charge.

La pile DANIELL sera utilisée comme exemple d'illustration. La chaîne électrochimique associée s'écrit :

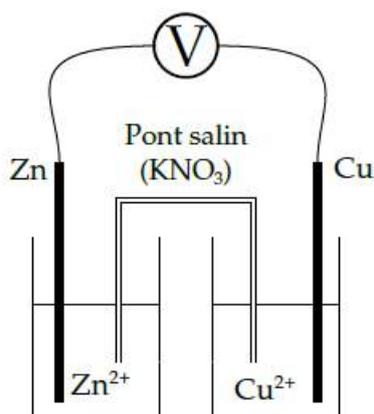


Figure 25 : Mesure de la tension à vide de la pile DANIELL. Les activités des ions  $\text{Cu}^{2+},(aq)$  et  $\text{Zn}^{2+},(aq)$  sont prises égales à l'unité.

## B. Piles et fonctionnement en générateur

### 1. Piles en circuit ouvert et tension à vide

La **tension à vide** - encore parfois appelée force électromotrice même si ce terme est désuet - correspond à la tension  $U(i = 0)$  entre les deux compartiments lorsque la pile ne débite pas, c'est-à-dire  $i = 0$ .

Dans la mesure où on se place à courant nul, chaque électrode est à l'équilibre de sorte qu'on puisse appliquer la relation de NERNST, moyennant la condition de présence des deux espèces de chaque couple. La tension à vide  $e$  se déduit donc :

$$e = U(i = 0) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

où  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  et  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  désignent les potentiels de NERNST des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

On peut lire directement la tension à vide de la pile sur les courbes intensité-potential, comme l'illustre la Figure 26.

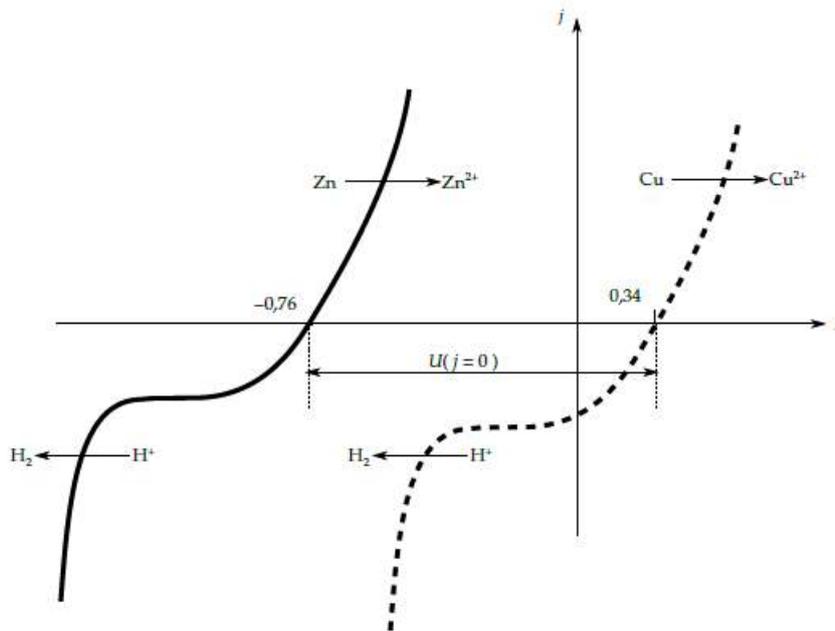
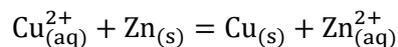


Figure 26 : Tension à vide et courbes intensité-potential de la pile DANIELL.

## 2. Piles en fonctionnement

Une pile évolue de manière spontanée par l'intermédiaire d'une circulation électronique : le courant d'intensité  $i$  est déterminé par le point de fonctionnement du dispositif {générateur + récepteur}. La circulation électronique permet d'atteindre progressivement l'état d'équilibre chimique de la réaction. La modification de la composition des deux compartiments se traduit par une évolution des potentiels d'électrode dans le sens de leur égalisation : la condition d'équilibre chimique d'une pile se traduit en effet par  $E_{\oplus} = E_{\ominus}$ . La cathode, au potentiel le plus élevé, est sujette à la réduction pour abaisser son potentiel tandis que l'anode, au potentiel le plus faible, fait croître son potentiel via une oxydation.

La réaction de fonctionnement de la pile DANIELL s'écrit :



La tension de la pile en fonctionnement débitant un courant  $i$  se lit sur les courbes intensité-potential pour  $i_a = -i_c = i$ . Pour autant, les courbes intensité-potential ne renseignent que partiellement sur le point de fonctionnement de la pile : en effet, le passage du courant implique l'existence d'une chute ohmique due à la résistivité du système, qui contribue à réduire la tension observée aux bornes de la pile. La tension mesurée peut s'écrire :

### Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement.

$$\begin{aligned} U(i) &= E_c + \eta_c(i) - E_a - \eta_a(i) - r i \\ &= e + \eta_c(i) - \eta_a(i) - r i \end{aligned}$$

où  $E_a$  et  $E_c$  désignent les potentiels de NERNST à l'anode et à la cathode,  $\eta_a$  et  $\eta_c$  les surtensions anodique et cathodique,  $r$  la résistance du système.  $U_{\text{max}}(i)$  correspond à la tension maximale accessible, telle que lue sur les courbes intensité-potential, en absence de chute ohmique.

Pour minimiser la chute ohmique, il est courant d'introduire des additifs, tels qu'un électrolyte ou du graphite, afin de diminuer la résistivité de chaque demi-cellule. Dans la mesure où les systèmes sont rapides dans le cas des piles, les surtensions sont faibles et dépendent, en première approche, linéairement de l'intensité  $i$  débitée, si bien que la caractéristique de la pile prend la forme :

$$U = U(i = 0) - r'i = e - r'i$$

Aux intensités élevées, l'effondrement de la tension au sein de la caractéristique est due à des problèmes de diffusion, qui deviennent prépondérants (Figure 27).

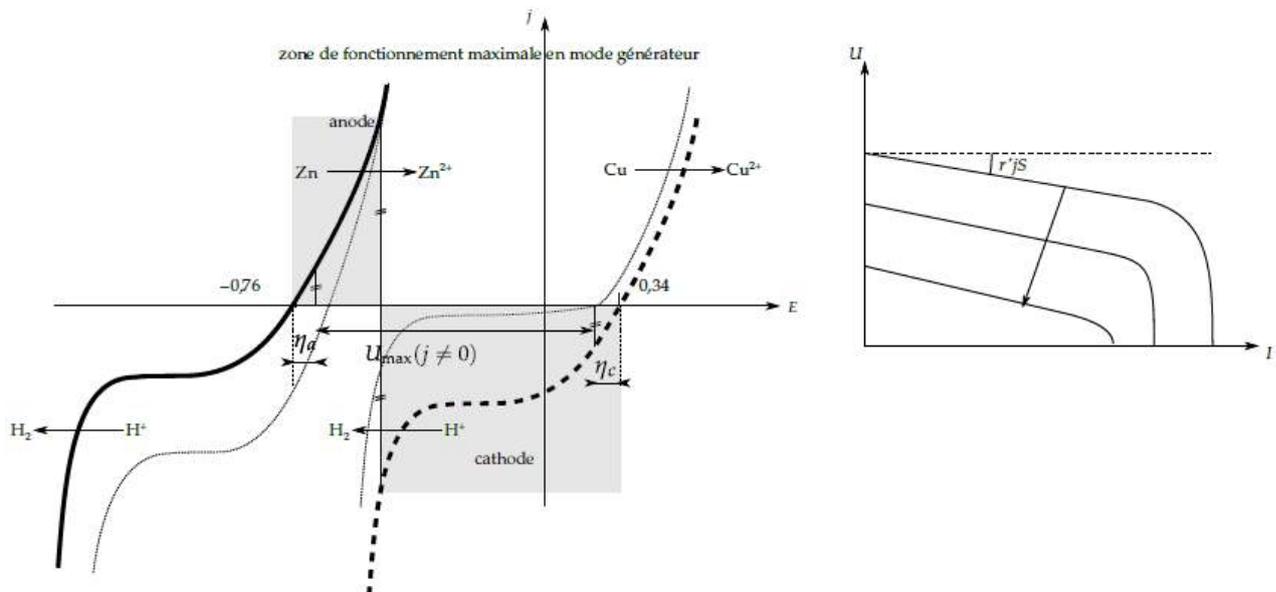


Figure 27 : Pile DANIELL en fonctionnement : courbes intensité-potential et caractéristique de la pile. (À gauche) Les zones grisées correspondent aux zones où la chaîne se comporte en tant que générateur, c'est-à-dire avec une différence de potentiel positive. Les courbes plus fines prennent en compte l'usure de la pile. (À droite) Les différentes courbes correspondent à différents niveaux d'usure de la pile.

### 3. Piles et rendement thermodynamique

Le rendement thermodynamique  $\eta_{th}$  d'une pile est défini par

$$\eta_{th} = \frac{-W'}{-Q} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

où  $-W'$  et  $-Q$  désignent le travail électrique maximal récupérable et le transfert thermique libéré par la réaction.  $\Delta_r G^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  sont associées à la réaction de fonctionnement de la pile.

On peut interpréter le rendement thermodynamique en décomposant l'énergie libérée par une réaction sous la forme :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta G_{\text{réaction}} + T\Delta S_{\text{réaction}}$$

où  $\Delta G_{\text{réaction}}$  correspond à l'énergie maximale récupérable sous forme électrique et  $T\Delta S_{\text{réaction}}$  est associé aux pertes dues à l'irréversibilité.

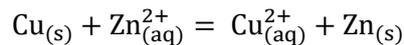
↳ Les acides - 1. Piles et chimie verte (questions 5 à 7 et questions 15 à 20)

## C. Électrolyseurs et fonctionnement en récepteur

### 1. Tension et courant d'électrolyse

L'électrolyse est mise en jeu lorsqu'une réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée. Un apport énergétique électrique est nécessaire pour mettre en œuvre la réaction : l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. La réaction d'électrolyse est contrôlée par la tension et le courant imposé.

Dans le cas du système de la pile DANIELL, la réaction d'électrolyse s'écrit :



Deux approches sont envisageables, soit une électrolyse à différence de potentiel imposée soit une électrolyse à intensité imposée. Dans le cas où la différence de potentiel est imposée, l'électrolyse va se poursuivre jusqu'à ce qu'un des réactifs soit consommé. Si l'intensité est imposée, alors la différence de potentiel va rester globalement stable tant que les réactifs sont présents en quantité raisonnable. Au-delà, la tension va augmenter brusquement de sorte à assurer l'oxydation ou la réduction du solvant ou de toute autre espèce électroactive. La genèse de gaz potentielle à ce stade couplée à l'échauffement par effet Joule peut être à l'origine de risques d'explosion.

La tension  $U$  d'électrolyse à appliquer pour faire circuler un courant  $i$  s'écrit de fait :

#### Tension d'électrolyse.

$$\begin{aligned} U(i) &= E_c + \eta_a(i) - E_a - \eta_c(i) + r i \\ &= e + \eta_a(i) - \eta_c(i) + r i \end{aligned}$$

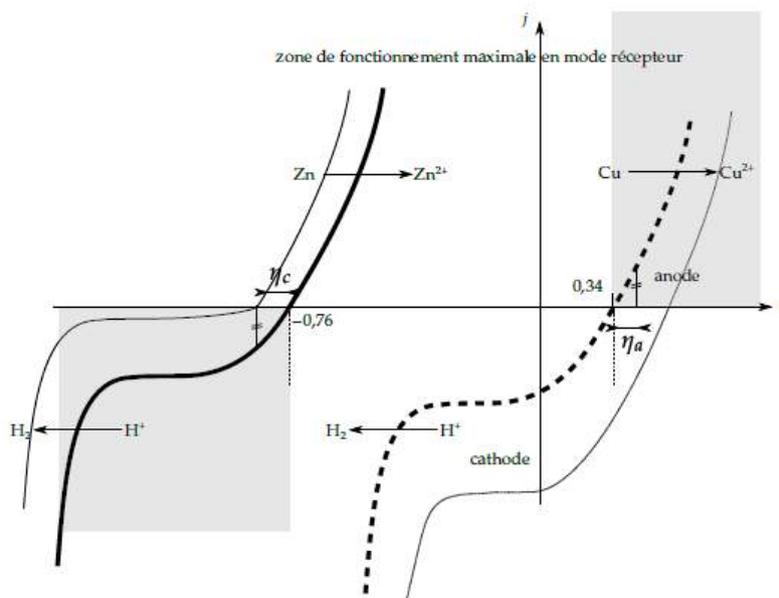


Figure 28 : Électrolyse du système électrochimique de la pile DANIELL. La zone grisée correspond aux domaines de fonctionnement en tant que récepteur. Les courbes en traits fins correspondent aux courbes intensité-potentiel pour une électrolyse plus avancée.

L'optimisation de la tension ou de l'intensité du courant d'électrolyse est primordiale dans les procédés industriels pour contrôler l'énergie fournie au système au regard de la vitesse de production recherchée et des risques potentiels : en effet l'énergie  $E_{tot}$  totale mise en jeu est

$$\Delta E_{tot} = \int U(t).i(t) dt$$

## 2. Rendement faradique d'électrolyse

Les processus non faradiques ont été introduits comme des processus ne conduisant pas à une réaction chimique. En pratique, il est important d'optimiser le procédé pour optimiser le taux de processus faradiques à l'électrode. Qui plus est, la sélectivité de la réaction électrochimique n'est pas toujours garantie : il peut y avoir simultanément des réactions parasites, telles que l'oxydation à l'anode ou la réduction du solvant à la cathode ou encore des réactions impliquant des espèces électro-actives en quantités moindres. De fait, on introduit le rendement faradique, noté  $\eta_{far}$ ,

$$\eta_{far} = \frac{Q_{réaction}}{Q_{tot}}$$

où  $Q_{réaction}$  est la charge qui a participé à la réaction d'intérêt et  $Q_{tot}$  est la charge totale ayant circulé, c'est-à-dire

$Q_{réaction}$  est généralement déterminée par différence de masse ou à l'aide d'un volume de gaz produit.

Dans le cas de l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre, la différence de masse  $m$  de la lame de cuivre, de masse molaire  $M_{Cu}$ , dépend de la charge à l'origine de la réaction de réduction des ions cuivre (II) selon

$$Q_{réaction} = \frac{2F\Delta m}{M_{Cu}}$$

Industriellement, le rendement faradique est au moins de l'ordre de 95 %. On peut également remonter à un rendement faradique anodique et cathodique dans le cas des piles à combustible à hydrogène : la charge utile se déduit en effet de la mesure du volume de dihydrogène et dioxygène produit en fonction du temps.

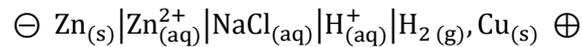
### ↳ Les basiques - 9. Purification de l'étain par électrolyse & Les acides

#### 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

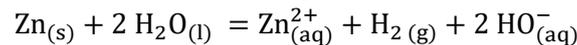
## D. Exemples historiques et industriels

### 1. Piles et accumulateurs

**Pile VOLTA.** La pile VOLTA est constituée d'un empilement de disques de zinc et cuivre, séparés par des tissus imbibés d'eau salé. On peut représenter la chaîne électrochimique associée comme suit :



de sorte que la réaction de fonctionnement de la pile VOLTA s'écrive en milieu neutre :



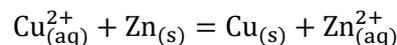
La faiblesse de la pile VOLTA vient de la production de dihydrogène, qui altère progressivement le fonctionnement de la pile en s'intercalant entre les disques : la pile est dite **polarisable**. Du fait d'une tension à vide faible, du phénomène de polarisation et son encombrement, la pile VOLTA constitue essentiellement un exemple d'intérêt historique.

**Pile DANIELL.** La pile DANIELL se distingue de la pile VOLTA par sa tension à vide légèrement accrue et par son caractère non polarisable, dans la mesure où aucun gaz n'est produit au cours de son fonctionnement. Si aujourd'hui la pile DANIELL demeure à titre historique, reste qu'elle a largement contribué au développement du télégraphe au XIX<sup>ème</sup> siècle.

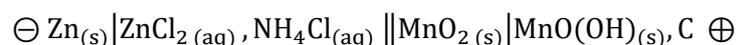
La chaîne électrochimique de la pile DANIELL s'écrit :



et la réaction de fonctionnement de la pile s'en déduit :

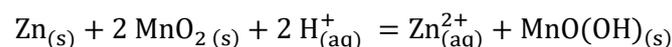


**Pile LECLANCHE.** La pile LECLANCHE, également appelée pile **saline** ou pile sèche, est capable de réoxyder *in situ* le dihydrogène gazeux formé en tant que sous-produit : on parle de **pile à dépoliarisation**. La chaîne électrochimique pour une pile saline est :

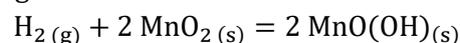


Les réactifs sont en phase solide ou gel – d'où le nom de pile sèche – et le coût des matières premières demeure très faible, ce qui rend la pile LECLANCHE extrêmement attractive sur le plan industriel.

La réaction globale de fonctionnement de la pile peut s'écrire sous la forme :



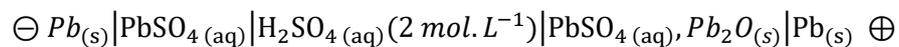
En particulier, la réaction globale cache la formation de dihydrogène par réduction des protons, réoxydé par le dioxyde de manganèse selon :



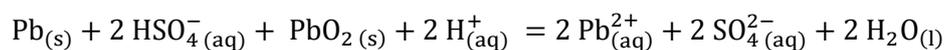
Si, au lieu d'utiliser un gel de chlorure d'ammonium, l'électrolyte est remplacé par de l'hydroxyde de potassium, la pile est dite **alcaline**. La durée de vie de la pile est alors accrue mais la nature corrosive du gel d'hydroxyde de potassium rend la mise en forme de la pile plus difficile.

**Accumulateur au plomb.** Malgré une technologie relativement ancienne, les caractéristiques techniques de l'accumulateur au plomb le rendent toujours aussi attractif. L'accumulateur au plomb permet en effet de délivrer très rapidement une intensité élevée, c'est-à-dire une puissance instantanée marquée, compte tenu des tensions délivrées de l'ordre d'une dizaine de volts. Les inconvénients majeurs des batteries au plomb restent néanmoins leur masse relativement élevée, la toxicité du plomb et le potentiel corrosif des solutions d'acide sulfurique qu'elles contiennent.

En pratique, les batteries de démarrage de 12 V dans les voitures correspondent à la mise en série de six éléments de tension à vide  $e \approx 2 \text{ V}$  pour atteindre la tension de 12 V requise. La chaîne électrochimique d'un accumulateur au plomb peut s'écrire :



La réaction de fonctionnement se déduit de la chaîne électrochimique :



**Accumulateur Li-ion.** Les accumulateurs Li-ion, pour lithium-ion, sont basés sur la migration d'ions lithium dans des feuillets de graphène. Leur intérêt principal réside dans leur tension à vide élevée liée au potentiel d'oxydation du lithium très bas  $E^\circ (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ V}$  et à sa faible masse molaire. Cependant, du fait de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, la sécurité des accumulateurs Li-ion est un facteur à l'origine pour l'heure des certaines difficultés, à l'image des problèmes d'explosions de batterie de téléphones portables.

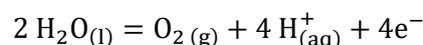
De nos jours, les batteries Li-ion sont indispensables à la portabilité de tout appareil et se sont substitués progressivement aux accumulateurs nickel-cadmium Ni/Cd et nickel-hydrure NiMH, bien que toujours utilisés dans les «piles» rechargeables.

## ↳ Les basiques - 1. Histoire de piles et d'accumulateurs

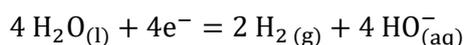
### 2. Électrolyses

**Électrolyse de l'eau et source de dihydrogène.** L'électrolyse de l'eau est un enjeu industriel pour la production de dihydrogène. Reste que les deux systèmes électrochimiques sont lents sur la plupart des matériaux, ce qui impose une tension minimale à appliquer élevée : le procédé en est d'autant plus coûteux.

À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène selon



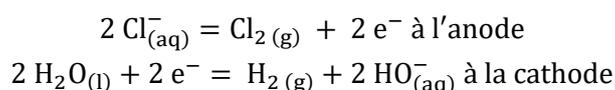
À la cathode, l'eau est réduite en dihydrogène selon



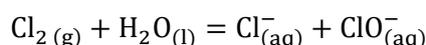
D'un point de vue du bilan réactionnel, le pH de la solution n'est pas modifié par l'électrolyse. Pour autant, la mise en œuvre expérimentale permet de constater l'acidification du milieu au voisinage de l'anode et la basification du milieu à proximité de la cathode.

Les optimisations du procédé visent à rendre les systèmes électrochimiques plus rapides en sélectionnant des matériaux peu coûteux capable de catalyser aussi bien la réduction que l'oxydation de l'eau, à l'image du platine malheureusement trop cher.

**Procédé chlore-soude et source de dichlore et de soude.** L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium permet de former du dichlore selon les demi-réactions aux électrodes :



Les problématiques majeures du procédé chlore-soude proviennent du potentiel standard élevé du couple  $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$  ( $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V vs. ESH}$ ) au regard du potentiel standard de l'eau,  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V vs. ESH}$ . Pour favoriser l'oxydation des ions chlorure au détriment de l'oxydation de l'eau, il est nécessaire d'optimiser la nature du matériau d'électrode afin de rendre le système électrochimique de l'eau lent et le système du chlore rapide. À noter également que le dichlore  $\text{Cl}_{2(g)}$  se dismute en milieu basique pour former des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(aq)}$  :



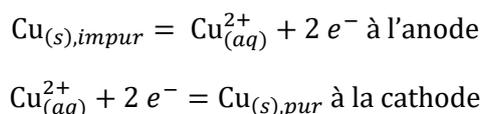
ce qui justifie la nécessaire séparation des compartiments cathodique et anodique.

*Une étude d'un des procédés chlore soude, dit procédé à diaphragme, est proposée dans le fascicule d'exercices et de problèmes. Vous pouvez également trouver des données industrielles et des descriptions des différents procédés sur le site de l'élémentarium : <https://www.lelementarium.fr/product/dichlore/>*

### ↳ Les acides - 3. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et production de dichlore et de soude

Pour de nombreux métaux, la pureté requise pour les utilisations est extrêmement importante. Bien souvent, seule une étape électrochimique permet de l'atteindre.

**Procédé à anode soluble. Exemple du cuivre.** Dans le cas d'un procédé à anode soluble, l'anode et la cathode sont toutes deux constituées de cuivre : les anodes correspondent à du métal à purifier, tandis que la cathode est faite de métal pur. L'électrolyte, quant à lui, n'est autre qu'une solution acide concentrée de sulfate de cuivre.



*In fine* la dissolution de l'anode permet d'assurer un maintien de la concentration de la solution tandis que du cuivre métallique pur est déposé sur la cathode, ce qui permet d'atteindre un échantillon métallique de pureté accrue.

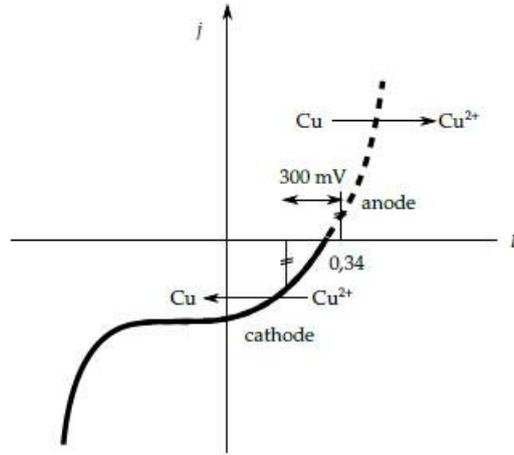
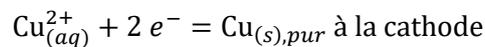
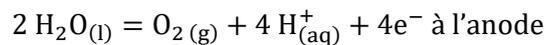


Figure 29 : Procédé à anode soluble. Illustration dans le cas du cuivre à l'aide de courbes intensité-potentiel.

Comme les systèmes électrochimiques sont rapides, le procédé en question ne nécessite pas l'application d'une tension d'électrolyse très importante – de l'ordre de 300 mV – vu que les couples mis en jeu à l'anode et à la cathode sont identiques. Pour autant, le processus de dépôt de cuivre permettant d'obtenir une anode en cuivre de faible pureté reste coûteux énergétiquement. Il repose souvent sur une autre électrolyse ou sur une pyrolyse, c'est-à-dire avec recours à un haut-fourneau. Dans le cadre du procédé à anode soluble, les impuretés peuvent présenter plusieurs comportements : les impuretés insolubles se déposent au fond, tandis les autres restent en solution et doivent être périodiquement enlevées pour éviter leur accumulation dans le milieu. De plus, des agents pour faciliter le dépôt régulier sur la cathode sont également ajoutés au milieu. Dans ces conditions, le rendement cathodique varie entre 93 et 98 %.

**Extraction électrolytique.** L'extraction électrolytique est employée pour les oxydes de cuivre, qui ont été mis en solution par lixiviation en milieu acide. Contrairement au procédé à anode soluble, les réactions à l'anode et à la cathode diffèrent :



Par conséquent, la tension d'électrolyse est plus importante – de l'ordre de 2 V – au vu des potentiels standard impliqués  $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V vs. ESH}$  et  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V vs. ESH}$ , du caractère lent de l'oxydation de l'eau et de la chute ohmique.

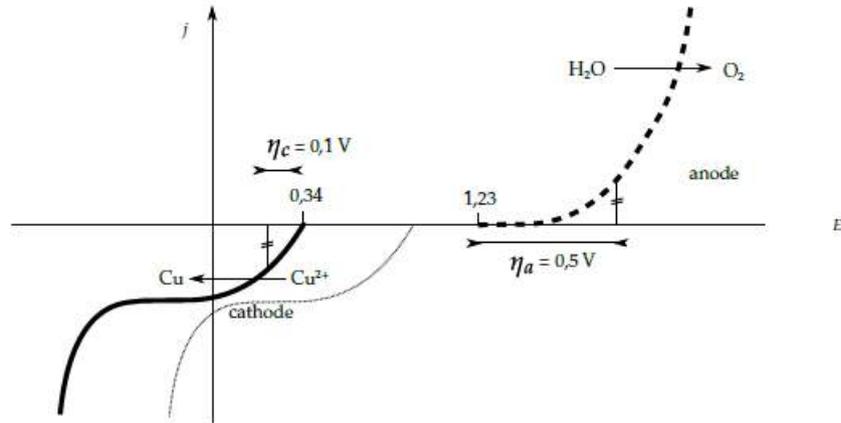


Figure 30 : Procédé d'extraction électrolytique et courbes intensité-potentiel. La courbe en trait fin met en évidence une situation où une espèce plus facilement réductible, telle que les ions fer (III), vient faire chuter le rendement faradique.

**Électrolyse en milieu non aqueux.** Certaines électrolyses sont menées en milieu non aqueux, en particulier pour produire du sodium ou de l'aluminium. Dans ce cas, le courant participe bien évidemment à la réaction électrochimique mais également au maintien en température de la solution et des solides en présence par effet Joule : en effet, les solutions non aqueuses présentent des résistivités bien plus grandes qu'en milieu aqueux. Ainsi, pour l'aluminium, des produits fondants sont ajoutés pour abaisser le point de fusion. L'aluminium obtenu est alors sous forme liquide et récupéré par décantation.

### III. Phénomènes de corrosion humide

On désigne par **corrosion humide** l'oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Le phénomène naturel de corrosion est particulièrement important dans le cas du fer, étant que métal le plus abondamment utilisé dans la vie quotidienne (essentiellement sous forme d'acier). Le coût économique de la lutte contre la corrosion (remplacement, protection, ...) est conséquent : on estime que 3 à 4 % du produit intérieur brut annuel des pays industrialisés y sont consacrés.



#### Corrosion humide VS corrosion sèche

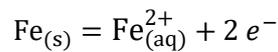
La corrosion humide s'oppose à la corrosion sèche, c'est-à-dire en milieu non aqueux. La corrosion sèche est décrite principalement sous un angle thermodynamique, à travers des diagrammes dits d'ELLIGHAM. On se limitera à la description de la corrosion humide dans le cadre de cette étude.

#### A. Réactions de corrosion

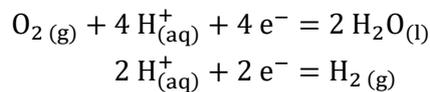
- On parle d'**immunité** dès lors que le métal est stable thermodynamiquement dans les conditions données ;
- On parle de **corrosion** lorsque le métal est totalement oxydé par son environnement ;
- On parle de **passivation** lorsque l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif.

En solution aqueuse, les oxydants à l'origine de la corrosion des métaux ne sont autres que l'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  - impliquée dans le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  - et le dioxygène dissous  $\text{O}_{2(aq)}$  issu du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . D'autres solutés contribuent à accélérer la corrosion, en accroissant la conductivité de la solution ou en complexant les cations de sorte à favoriser une oxydation à plus bas potentiels.

En oxydation, le fer est corrodé en ions fer (II)  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  :



En réduction, selon le caractère aéré ou désaéré de la solution, il vient :



Le lieu de l'oxydation et de la réduction n'est pas nécessairement commun, du fait de la circulation des électrons dans le métal ou encore de la circulation des ions en solution.

## B. Corrosion et considérations thermodynamiques

Le diagramme potentiel-pH permet de prédire thermodynamiquement le comportement du métal en milieu aqueux, par l'intermédiaire de la superposition avec le diagramme de l'eau.

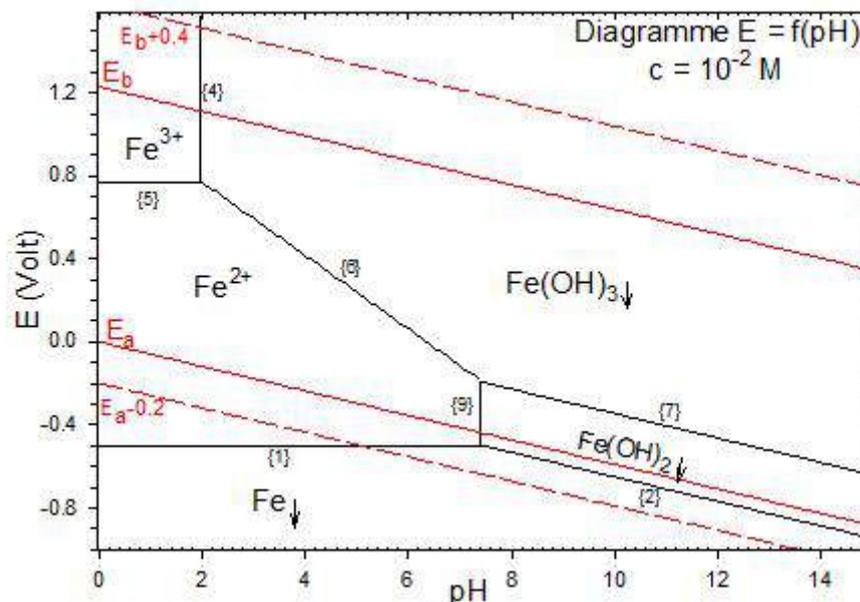


Figure 31 : Diagramme potentiel-pH de l'élément fer pour une concentration de tracé  $c_{tr} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , appelée concentration de corrosion.

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

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

### **Domaine de passivation et passivation efficace**

Les domaines de passivation dans les diagrammes potentiel-pH correspondent uniquement à des domaines de stabilité des formes hydroxydes ou oxydes d'un élément. Pour autant, seules des considérations cinétiques peuvent affirmer si la couche d'oxydes ou d'hydroxydes en question présente des propriétés passivantes.

Le dioxygène dissous  $O_2(aq)$  constitue un oxydant thermodynamiquement plus puissant que les ions hydronium  $H^+_{(aq)}$ , ce qui en fait bien souvent un aggravateur du phénomène de corrosion. Pour autant, ces prévisions doivent être confirmées par l'expérience, en particulier en corrosion. Par exemple, par une simple considération thermodynamique le fer formerait une couche de passivation et devrait donc être stable dans l'eau à pH neutre ou basique. Les courbes intensité-potential sont alors des outils pertinents pour interpréter et prédire le comportement du système vis-à-vis du milieu aqueux.

## C. Corrosion et considérations cinétiques

### 1. Corrosion uniforme

#### a. L'exemple du Fer

Sur une plaque de fer en solution aqueuse acide, des bulles de gaz de dihydrogène se forment progressivement, ce qui traduit la réduction de l'eau sur l'électrode et donc nécessairement l'oxydation du métal.

Les courbes intensité-potential associées au système étudié sont représentées en Figure 32. La corrosion en milieu aéré, c'est-à-dire en présence de dioxygène dissous, est plus importante qu'en milieu acide désaéré.

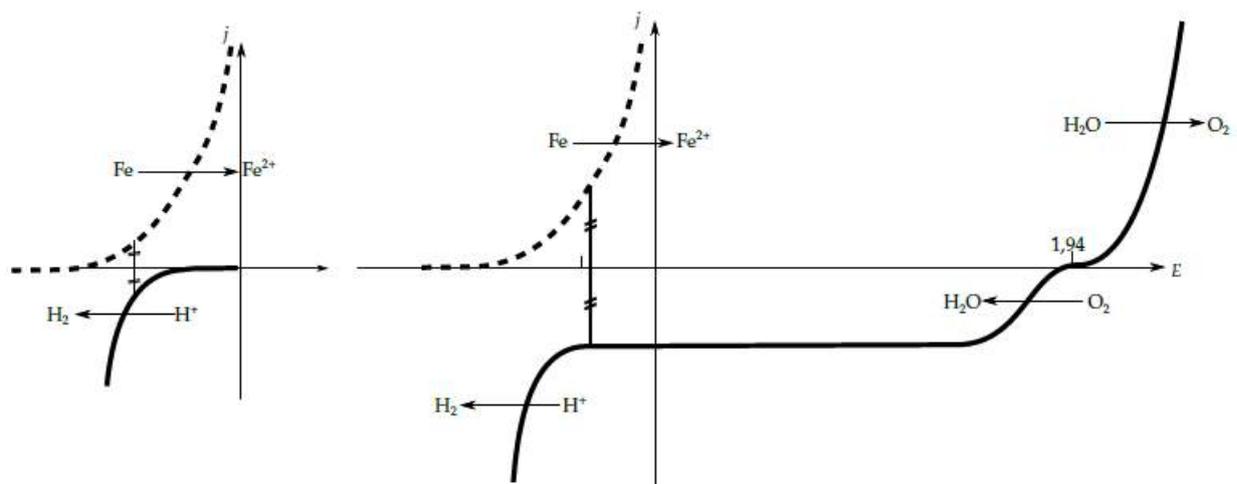


Figure 32 : Allure des courbes intensité-potential pour une électrode en fer trempée dans un milieu acide désaéré (à gauche) et aéré (à droite).

## Corrosion et équilibre thermodynamique

Le phénomène de corrosion se produit à l'équilibre thermodynamique, on ne mesure aucun courant traversant la pièce de Fer. Pour autant, il y a bien des réactions qui ont lieu mais les courants anodiques et cathodiques se compensent.

### b. Potentiel et courant de corrosion

Pour caractériser le phénomène de corrosion en milieu aqueux, on définit un potentiel de corrosion ainsi qu'un courant de corrosion qui permet de comparer les propriétés de différents métaux.

On appelle **potentiel de corrosion** le potentiel mixte de l'électrode constitué du métal et de son milieu corrosif pour laquelle  $i_a = -i_c = i_{corr}$  où  $i_{corr}$  correspond au **courant de corrosion** associé à la vitesse de corrosion du métal.

Plus un métal  $M_{(s)}$  présente un potentiel standard associé au couple  $M_{(aq)}^{n+} / M_{(s)}$  faible, plus il sera facilement corrodé, comme en témoigne les courbes intensité-potential comparées des différents métaux en Figure 33 : en effet la surtension associée au couple  $H_{(aq)}^+ / H_2(g)$  est peu dépendante de la nature du métal, à l'exception du platine.

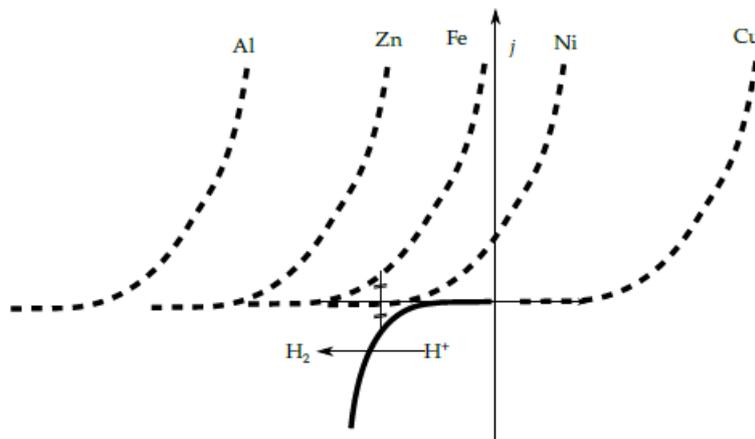


Figure 33 : Allure des courbes intensité-potential pour différents métaux placés en solution acidifiée.

Un métal est dit **noble** s'il résiste à la corrosion. La noblesse d'un métal est une caractéristique relative, qui traduit en fait la cinétique de corrosion comparée entre les différents métaux. Dans le cas des métaux les plus corrodables, il est pertinent de définir une vitesse d'usure de corrosion, qui quantifie l'épaisseur ou la masse métallique perdue par oxydation par unité de temps et de surface. Pour le fer, la vitesse d'usure en épaisseur  $v$  s'écrit :

$$v = \frac{j_{corr}}{2\mathcal{F}} \frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe}}$$

où  $j_{corr}$  correspond à la densité surfacique de courant de corrosion,  $\mathcal{F}$  la constante de FARADAY,  $M_{Fe}$  la masse molaire du fer et  $\rho_{Fe}$  la masse volumique du fer. Si la vitesse d'usure est inférieure à  $1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  alors le métal est considéré comme non corrodé alors que si la vitesse d'usure dépasse  $1 \text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$ , la corrosion est considérée comme très marquée.

En pratique, la comparaison des seuls potentiels de corrosion permet de définir une échelle de noblesse. Pour autant, il faut garder à l'esprit que le potentiel de corrosion, comme le courant de corrosion, sont fortement dépendant de la nature et de l'état de surface du matériau ainsi que du milieu corrosif (pH, ions, présence de dioxygène).

**NB :** Le courant de corrosion peut être mesuré à l'aide de droites de Tafel, en effet si l'on plonge une électrode métallique dans son milieu corrodant elle se placera à un potentiel d'équilibre : son potentiel de corrosion. A ce potentiel il y a autant de réactions d'oxydation que de réduction on mesure donc un courant nul. Pour mesurer le courant d'oxydation parcourant le métal on va utiliser la relation de Butler-Volmer (p 37-38). En effet, en imposant des potentiels légèrement supérieurs (ou inférieurs) au potentiel d'équilibre on se place dans le régime limité par le transfert d'électron dans lequel la relation de Butler-Volmer est applicable. On trace alors  $\ln(|i|) = f(E)$  et on accède au courant d'échange qui dans la situation présente correspond au courant de corrosion (*Figure 34*).

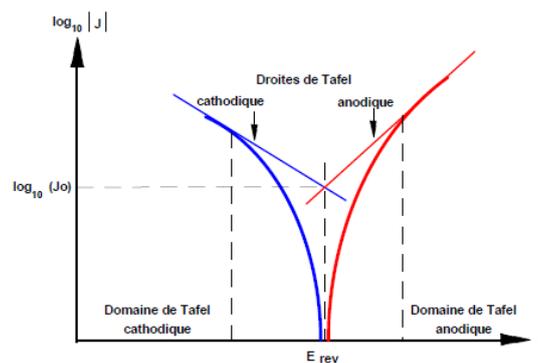


Figure 34 : Droite de Tafel permettant de mesurer le courant de corrosion

## 2. Corrosion différentielle

### a. Corrosion galvanique et contact entre métaux

La **corrosion galvanique** met en jeu la corrosion spécifique d'un métal lorsqu'il est en contact avec un autre métal, à l'image du fer en contact avec du zinc ou du cuivre.

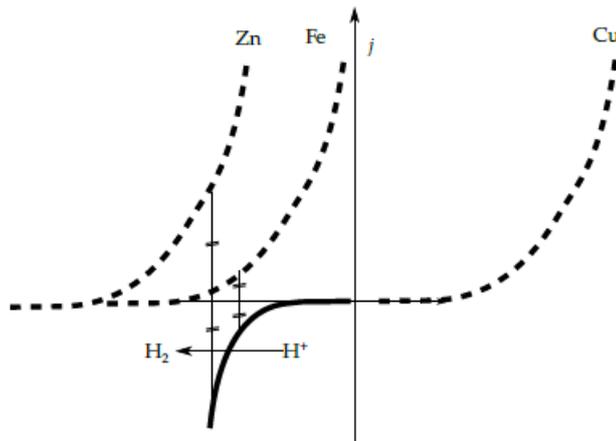


Figure 35 : Corrosion galvanique et courbes intensité-potential

Dans le cas du fer et du zinc, seul le zinc s'oxyde tandis que, avec un contact fer-cuivre, seul le fer est oxydé. La mise en contact de deux métaux en solution aqueuse se traduit toujours par une corrosion plus importante du métal le moins noble avec une cinétique accrue par rapport au cas où il serait seul en solution.

### Accès au courant de corrosion par les diagrammes d'EVANS

Dans le cas de la corrosion différentielle les réactions d'oxydation et de réduction se produisent sur deux endroits séparés, on peut modéliser ce système par deux demi-piles que l'on met en contact Figure 36 (gauche). Lors de la mise en contact réelle des deux métaux on a une situation de court-circuit (résistance nulle). Pour accéder au potentiel de court-circuit et au courant de corrosion on peut mettre une résistance variable entre les deux demi-piles. Lorsque la valeur de R diminue les potentiels de chaque demi-pile se rapprochent du potentiel de court-circuit et le courant mesuré augmente. En traçant,  $E = f(\ln(|i|))$  on obtient deux droites qui s'intersectent à la valeur du potentiel et du courant de corrosion Figure 36 (droite).

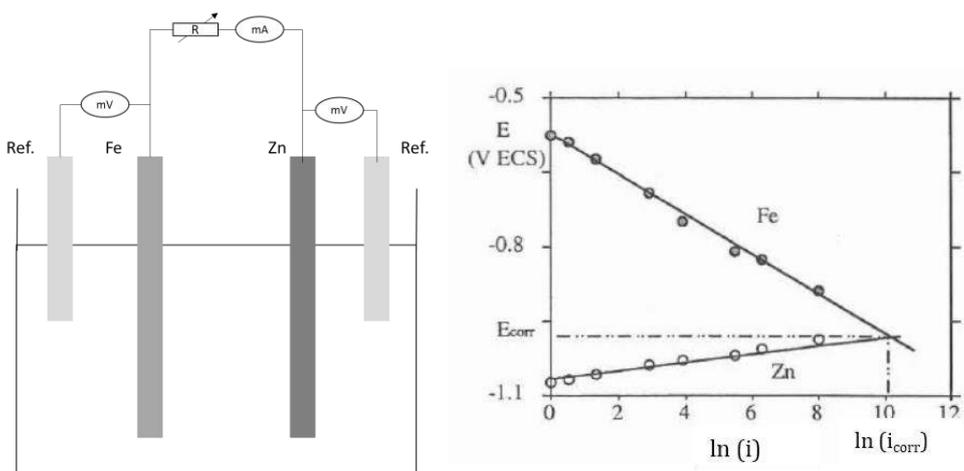


Figure 36 : Pile d'EVANS

**Effet de surface.** Du fait de la conservation de la charge,  $i_a = i_c$ . Or, dans le cas où la surface de l'anode, qui est oxydée, serait plus faible que la surface de la cathode, la vitesse d'usure en sera d'autant plus accélérée. En effet on a alors  $A_a j_a = A_c j_c$  d'où  $j_a = j_c \frac{A_c}{A_a} \gg j_c$  (avec  $\frac{A_c}{A_a}$  le rapport des surfaces de la cathode sur celle de l'anode).

## ↳ Les acides - 5. Corrosion humide du fer

### b. Aération différentielle.

L'exemple de corrosion par aération différentielle est illustré par l'expérience de la goutte d'EVANS, que se focalise sur la corrosion du fer en milieu aqueux aéré. On observe que la corrosion du Fer a lieu au centre de la goutte, à l'endroit où la concentration en dioxygène est la plus faible. Ce phénomène est également observé sur les coques de bateaux pour lesquels la corrosion est marquée sur le bas de la coque.

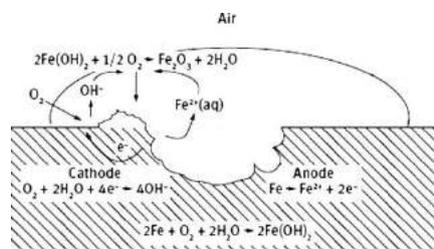


Figure 37 : Principe de la corrosion par aération différentielle sur l'exemple de la goutte d'EVANS.

Pour expliquer ce résultat nous allons décomposer le système en deux demi-piles : une constituée d'une électrode de fer dans un milieu oxygéné (1) et l'autre constituée d'une électrode de Fer plongé dans un milieu de concentration plus faible en dioxygène (2).

Dans le compartiment 1, on se trouve dans la situation précédente lorsqu'on étudiait la corrosion homogène du fer. On a l'oxydation du fer et réduction du dioxygène (Figure 38 gauche).

Dans le compartiment 2, la situation est similaire sauf que la concentration en  $O_2(aq)$  est plus faible. Ainsi le potentiel de réduction est légèrement plus négatif mais surtout le plateau de courant de diffusion se situe à un courant plus faible. Ainsi, le potentiel mixte résultant est plus faible (Figure 38 droite).

Lorsque l'on met en contact des deux demi-piles on a donc 1 qui joue le rôle de cathode et 2 le rôle d'anode : le fer s'oxyde là où la concentration en  $O_2(aq)$  est la plus faible alors que le  $O_2$  se réduit aux endroits de fortes concentrations (Figure 39).

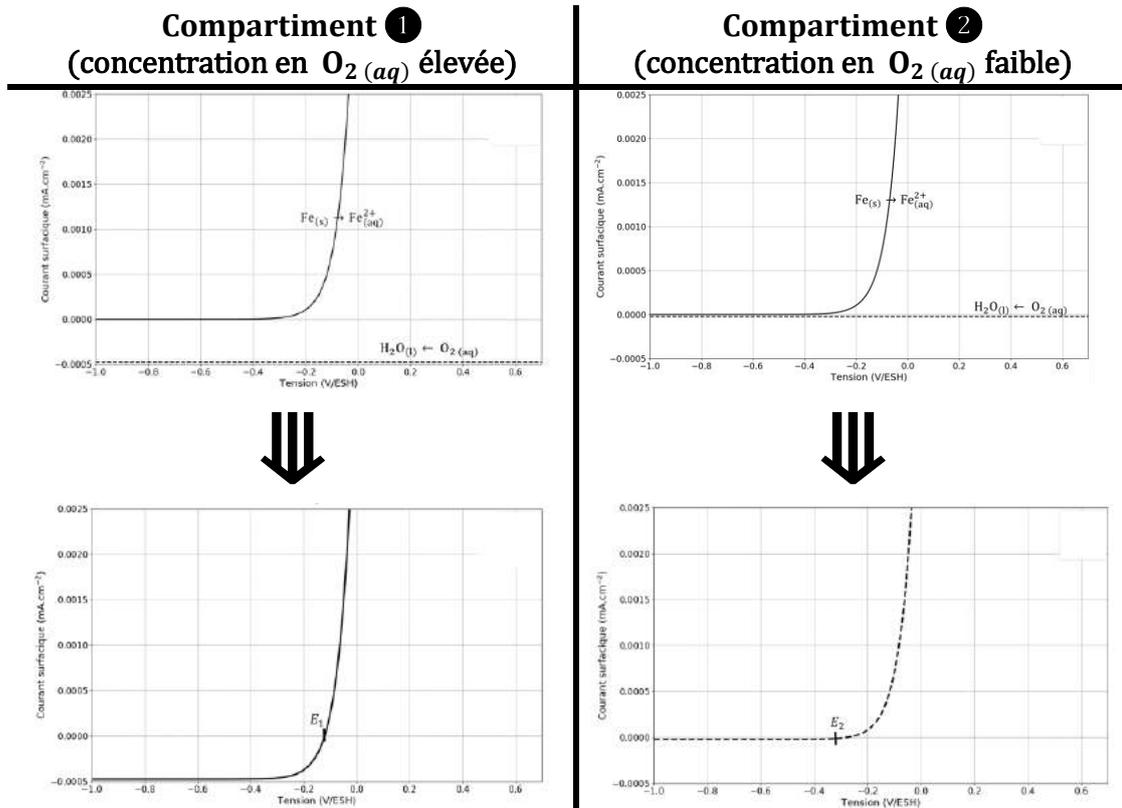


Figure 38 : Courbe  $i - E$  dans chacun des compartiments séparés.

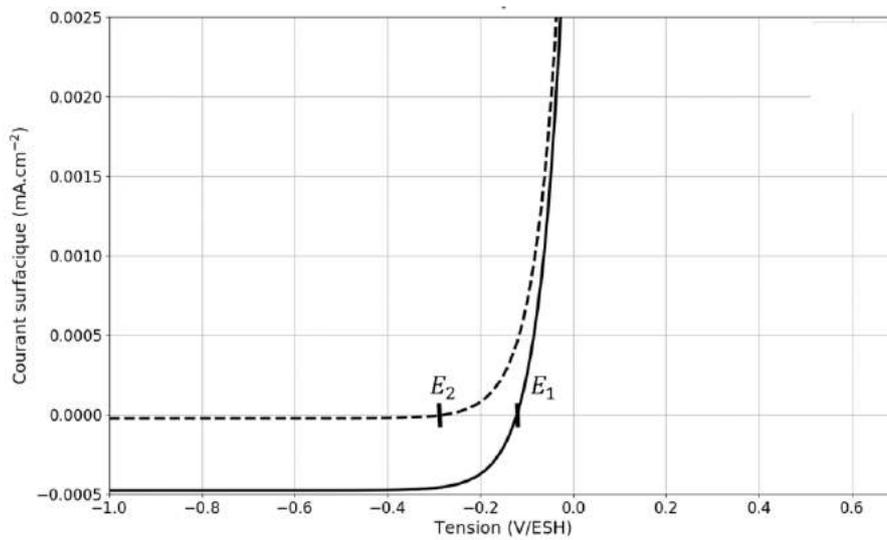


Figure 39 : Courbe  $i - E$  des deux compartiments réunis.

## D. Effet de la composition du milieu

Lorsque le milieu électrolytique est très concentré, le transport de charge en solution est facilité par accroissement de la conductivité. De fait, il est donc plus facile d'atteindre l'électroneutralité de la solution de sorte que la corrosion soit facilitée. En particulier, toutes les espèces dissoutes oxydées participent également à l'augmentation du courant de corrosion.

## IV. Protection contre la corrosion

### A. Protection par courant imposé

Il est possible d'empêcher la corrosion en appliquant un potentiel de manière à se placer dans le domaine d'immunité du métal en imposant le caractère cathodique de la pièce à protéger. Cela implique qu'il y aura des réactions de réductions (de l'eau *a priori*) au niveau de la pièce protégée. Pour permettre le passage du courant, une électrode est mise en regard et subit des réactions d'oxydation.

Ce procédé est coûteux et difficile à mettre en place.

### B. Protection par passivation

Cette méthode relativement simple consiste à utiliser un composé oxydé du métal qui soit isolant. Par exemple, l'aluminium, bien que très réducteur, est protégé par son oxyde, l'alumine  $Al_2O_3(s)$ . Puisque cette couche est résistante, la protection est généralement efficace. Industriellement, les pièces métalliques en aluminium sont souvent anodisées de manière à forcer la mise en place de cette couche afin de la rendre suffisamment épaisse pour encore augmenter ses propriétés mécaniques.

Dans le cas du fer, les oxydes sont poreux avec de piètres propriétés mécaniques en termes de résistance et d'adhérence : la passivation est donc peu efficace.

La passivation peut être caractérisée par ces courbes intensité-potentiel (c'est ce qui était demandé dans l'épreuve 2020). En effet, lorsqu'un métal est passivé, l'oxydation ne peut plus avoir lieu et le courant d'oxydation est nul. La passivation est caractérisée par la valeur du potentiel et du courant de Flade (illustré Figure 40). Cette courbe est obtenue par un montage à trois électrodes. Dans un premier temps on observe une augmentation importante du courant correspondant à l'oxydation du fer en ces différents oxydes. Pour un potentiel, suffisamment élevé la surface du fer sera recouverte d'une couche suffisamment épaisse de  $Fe_2O_3$  pour que plus aucun courant ne passe : le fer est passivé. Cette valeur de potentiel pour lequel le courant devient nul correspond au potentiel de Flade, le courant maximal atteint au courant de Flade. Si l'on continue d'augmenter le potentiel il y aura oxydation de l'eau, la génération de bulle de dioxygène peut endommager la couche de passivation et entraîner une réoxydation du fer.

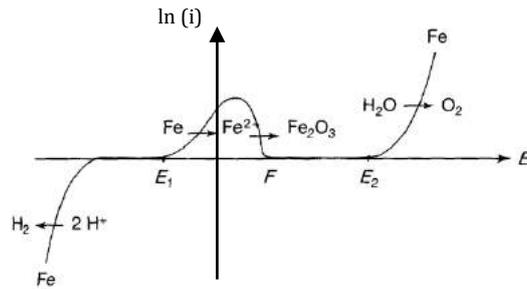


Figure 40 : Courbe de Flade dans le cas du Fer

### C. Protection par anode sacrificielle

Dans ce procédé, le phénomène de contact entre deux métaux de noblesse différente est mis à profit pour oxyder préférentiellement le métal le moins noble (du zinc en général). Il suffit alors de renouveler les anodes en question au fur et à mesure de leur usure.

### D. Protection par revêtement

Recouvrir le métal par une couche isolante et neutre électrochimiquement parlant telle que la peinture permet de le protéger de l'oxydation. Cette protection est efficace, mais en cas de rupture de la protection, le phénomène d'aération différentielle vient alors accroître le phénomène en augmentant l'oxydation à ce point.

Le revêtement en question peut également présenter une électroactivité, auquel cas si

- le métal qui constitue le revêtement est moins noble, la corrosion de la protection sera alors plus rapide (généralement du zinc) que la corrosion de la pièce en fer par effet d'anode sacrificielle. De plus, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué. Ainsi, ce défaut ne viendra qu'augmenter la vitesse de corrosion de métal le moins noble tout en préservant la pièce ferreuse.
- le métal qui constitue le revêtement est plus noble, la corrosion de la protection sera alors plus lente, comme dans le cas du cuivre vis-à-vis du fer. En revanche, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué donc le fer. Ce défaut viendra alors augmenter la corrosion du fer et entraînera donc l'attaque de la pièce métallique.

## V. Capteurs électrochimiques

Toute électrode est un capteur électrochimique dans le sens où le potentiel d'électrode est modulé par les caractéristiques du couple d'oxydoréduction en question. Pour autant, certains dispositifs électrochimiques permettent d'avoir une réponse électrochimique spécifique à certaines espèces : on parle d'**électrodes spécifiques**.

### A. Principe d'une électrode spécifique

#### 1. Potentiel d'une électrode spécifique

Une électrode spécifique est une électrode dont le potentiel ne dépend que de la concentration d'un ion spécifique  $i$ . Le potentiel  $E_{sp}$  d'une électrode spécifique suit une loi analogue à la loi de NERNST :

$$E_{sp} = E_0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln a_i$$

où  $E_0$  est une constante – différente d'un potentiel standard –,  $z_i$  la charge de l'ion  $i$  et  $a_i$  l'activité de l'ion  $i$ .

En pratique, les électrodes spécifiques sont dites combinées dans la mesure où elles intègrent un compartiment interne de composition fixée, qui permet de définir un potentiel de référence par l'intermédiaire de l'activité de l'espèce dans le milieu interne  $a_i^{référence}$ . La tension  $\Delta E_{sp}$  associée à l'électrode combinée est décrite par :

$$\Delta E_{sp} = \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_i^{analyte}}{a_i^{référence}} \right)$$

#### 2. Fonctionnement d'une électrode spécifique

Sur le plan microscopique, la différence d'activité entre les deux compartiments, dits de référence et de l'échantillon, se traduit par un déplacement de l'ion à travers la membrane pour atteindre l'équilibre, correspondant à l'égalité des potentiels électrochimiques. Cependant, s'agissant d'une espèce chargée, le déplacement de charges se traduit par une polarisation de la membrane sélective, qui sépare les deux compartiments, à l'origine d'une différence de potentiel.

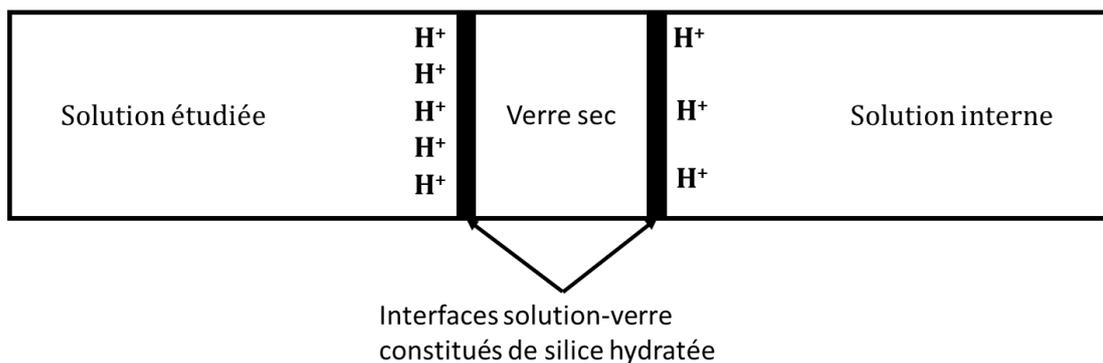


Figure 41 : Illustration du principe de fonctionnement d'une électrode spécifique aux ions iodure. Le déséquilibre de potentiel électrochimique de part et d'autre, à l'état initial, implique une polarisation de la membrane spécifique – du fait de sa non spécificité vis-à-vis des espèces cationiques – sans modification de la composition de la solution de référence.

### Spécificité d'électrode et espèces interférentes

En pratique, une électrode n'est jamais spécifique à un ion. Des espèces  $j$ , dites interférentes, peuvent influencer le potentiel d'électrode selon la loi de NIKOLSKII :

$$E_{sp} = A + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln (a_i + K_p a_j^{z_j/z_i})$$

où  $K_p$  désigne le coefficient de sélectivité potentiométrique de la membrane,  $a_j$  l'activité de l'ion  $j$  et  $z_j$  la charge de l'ion  $j$ . Plus  $K_p$  est faible, plus la limite de détection de l'ion  $i$  sera faible et plus l'électrode sera sélective.

### 3. Exemple de l'électrode de verre

L'électrode de verre est de loin l'électrode spécifique la plus courante, dans la mesure où sa spécificité envers les ions hydronium  $H^+_{(aq)}$  permet de remonter au pH de la solution via une mesure de potentiel. La tension aux bornes d'une électrode de verre combinée s'écrit donc :

$$\Delta E_{sp} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{H^+}^{analyte}}{a_{H^+}^{référence}} \right)$$

soit encore

$$pH = pH_{référence} - \frac{\Delta E_{sp} \mathcal{F}}{RT \ln 10}$$

Le pH varie donc linéairement avec la tension aux bornes de l'électrode. En pratique, pour corriger la non-idéalité de l'électrode, la calibration de l'électrode est menée avec deux solutions tampons  $T_1$  et  $T_2$  de pH connu.

La membrane des électrodes de verre n'est pas totalement perméable aux ions hydronium  $H^+_{(aq)}$ . Pour décrire le fonctionnement de l'électrode, on a recours au modèle de la double couche

hydratée : lorsqu'un proton est adsorbé sur une face de la membrane, un autre proton est libéré à l'autre extrémité de la membrane.

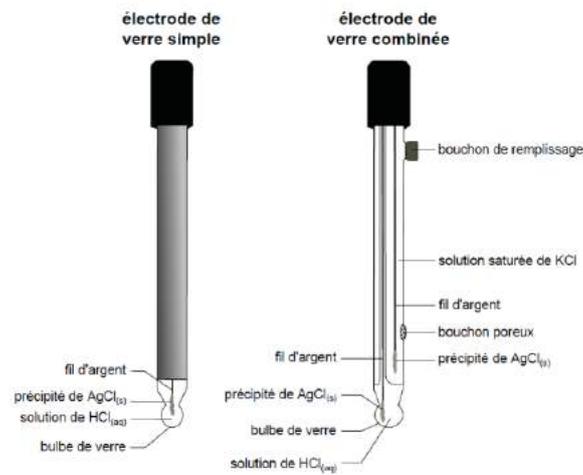


Figure 42 : Electrodes de verre simple et combinée

**En pratique** (voir Techniques expérimentales en chimie pour plus de détails)

La différence de potentiel entre la partie interne et la partie externe de l'électrode est mesurée par l'intermédiaire d'électrodes de référence. Il existe deux types d'électrodes (Figure 42), la plus simple contient seulement une référence pour mesurer le potentiel de la solution interne. Il faudra alors ajouter une électrode de référence sur le pH-mètre pour mesurer le pH. L'électrode de verre combinée est dotée d'une électrode de référence supplémentaire et peut donc être utilisée seule.

## B. Utilisation des courants de diffusion

Comme nous l'avons vu précédemment (troisième partie, 2-A), le courant peut être limité par la concentration d'une espèce en solution. S'il l'on se place à un potentiel suffisamment éloigné du potentiel thermodynamique de l'espèce le transport de masse est limitant et le courant mesuré directement proportionnel à la concentration de l'espèce étudiée. En traçant une droite d'étalonnage on peut ainsi accéder à la concentration de l'espèce étudiée (Figure 43). C'est cette méthode qui est utilisée dans les électrodes de Clark (cf. les acides, 2-A).

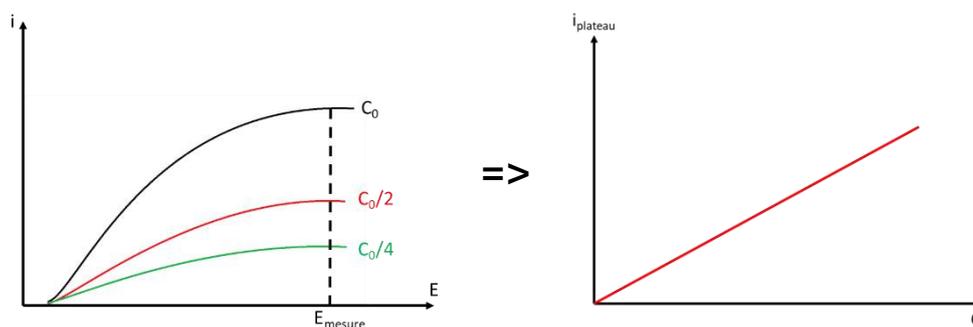


Figure 43 : Illustration de l'utilisation des courants de diffusion pour un dosage

