

# ELECTROCHIMIE

**Conseil :** Revoir les cours de chimie sur les réactions d'oxydoréduction.

## I) Généralité :

### Définition de l'Electrochimie :

- Science qui décrit une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement contrôlable de charge électronique (réaction Red-Ox) grâce à des moyens électriques (courant électrique ou potentiel).
- Secteur industriels :
  - Electro-synthèse (Al, Li, Na...), purification de métaux (Cu, Zn).
  - Traitement de surface.
  - Stockage et conversion d'énergie.
- Autres applications :
  - Analyses et mesures.
  - Environnement.
  - Corrosion.
  - Biologie.

## II) Introduction et notion de base :

### 1) Rappel du nombre d'oxydation :

**Définition :** Le passage de la forme oxydée d'un système (oxydation) ou inversement (réduction) correspond à un changement de degré d'oxydation de la substance transformée. La variation du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électron perdus (pour une oxydation, variation positive du n.o) ou gagnés (pour une réduction, variation négative du n.o).

Règles d'attribution de valeur du nombre d'oxydation (n.o) à un élément :

- 1- A l'état élémentaire d'un atome :  $n.o = 0$
- 2-  $\sum n.o =$  charge globale de l'espèce étudiée.
- 3- Pour les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs) :  $n.o = +1$
- 4- Le fluor :  $n.o = -1$
- 5- Pour les alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra) le Zn et Cd :  $n.o = +2$
- 6-  $n.o(H) = +1$  ; sauf dans les hydrures où  $n.o(H) = -1$
- 7-  $n.o(O) = -2$  ; sauf dans les peroxydes où  $n.o(O) = -1$

### 2) Quelques définitions:

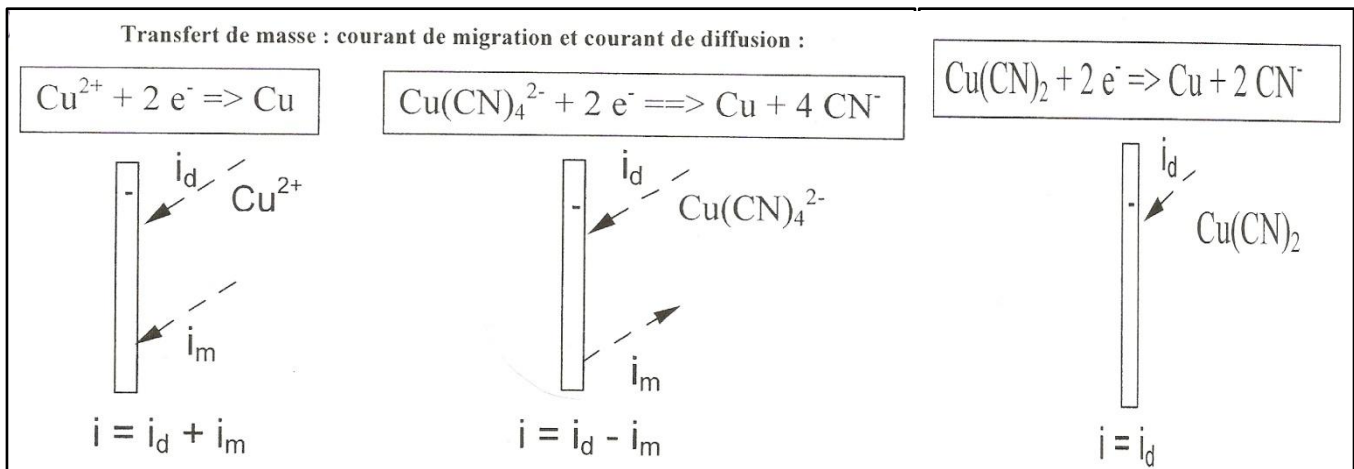
- **Electrode :** système diphasique constitué d'une phase solide (métal ou graphite) et d'une phase liquide (solution électrolytique). La phase solide servant de conducteur d'électrons.
- **Solution électrochimique :** solution formée d'un soluté ionique dissous dans un solvant (= principalement l'eau) servant de conducteur ionique. Les molécules de solvant et les ions du soluté peuvent-être **électro-actifs** (ils réagissent électriquement avec les électrodes) ou **électro-inactif**. La surface séparant les 2 phases est appelée **interface**.

- **Réaction électrochimique** : transformation chimique causée par le passage du courant électrique à travers l'interface électrochimique.

### 3) Réaction d'électrode :

Du cœur de la solution à la surface de l'électrode, il existe différentes étapes sont :

- **Transfert de masse** :
  - Transport par diffusion : déplacement de matière sous l'effet d'un **gradient** de potentiel **chimique** (= concentration)  $\Rightarrow i_d$
  - Transport par migration : déplacement de matière sous l'effet d'un **gradient** de potentiel **électrique**  $\Rightarrow i_m$
  - Transport par convection : déplacement de matière sous l'effet d'un **gradient** de **pression**, **température** ou **d'agitation mécanique**  $\Rightarrow i_c$



$i_d$ ,  $i_m$ ,  $i_c$  sont des courants en Ampère.

- **Réactions chimiques** :

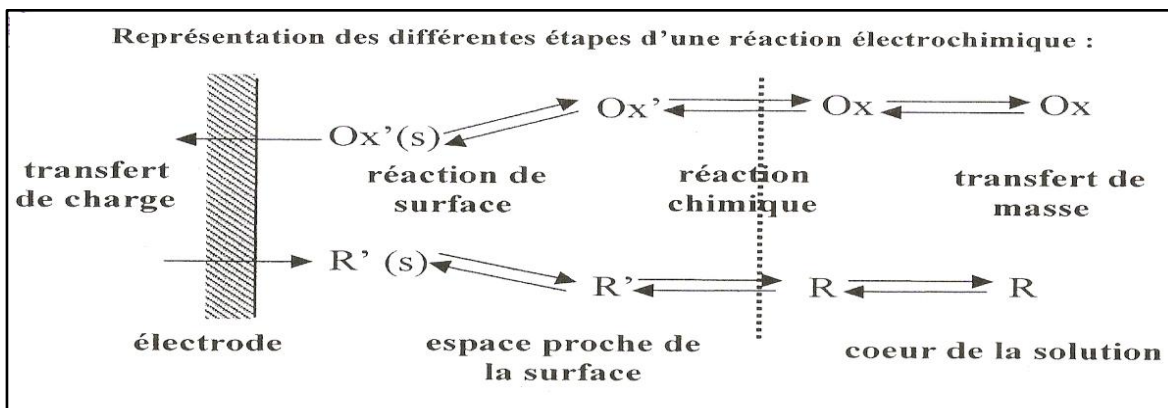
Réaction acido-basique, de complexations ( $\equiv$  formation d'une autre molécule souvent plus « grosse »  $\rightarrow$  modification de la composition chimique de la solution réagissant), précipitation ... pouvant se dérouler avant et après les réactions à l'électrode.

- **Réactions de surface (à l'électrode)** :

Phénomène d'adsorption, de désorption se déroulant dans la double-couche électrochimique (interface électrode / solution).

- **Transfert de charge** :

Transfert d'électron se faisant dans la double-couche.



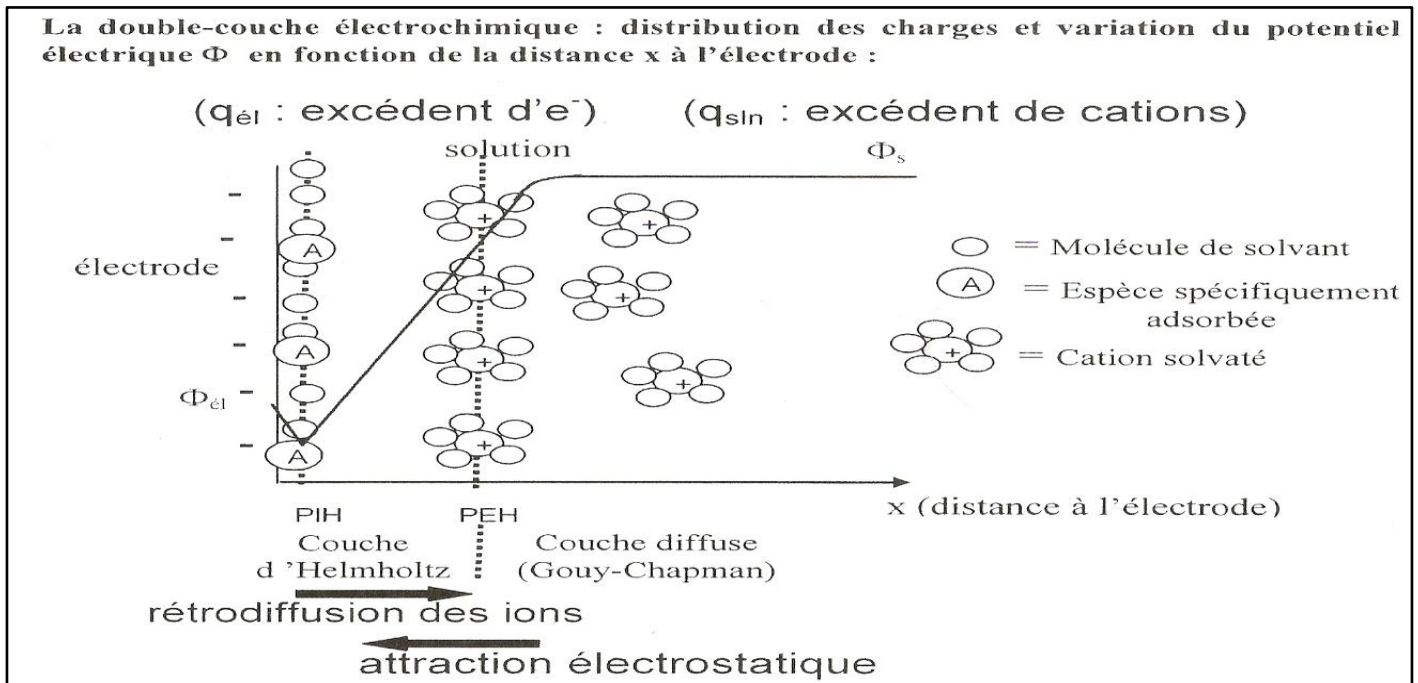
#### 4) Double-couche électrochimique :

**Définition :** A l'interface électrode / solution, la disposition des anions, des cations et des molécules de solvant ( $H_2O$ ) forme une structure complexe  $\Rightarrow$  c'est la **double-couche électrochimique**.

$\rightarrow$  Cas d'une électrode isolé M, trempant dans une solution électrolytique électro-inactive :

##### - Couche compacte d'Helmholtz :

Les ions  $M^{n+}$  du métal M (électrode) ont tendance à passer en solution (plus concentré  $\rightarrow$  moins concentré), en abandonnant leur électron dans le métal  $\Rightarrow$  électrode chargée négativement  $\Rightarrow$  attraction des cations de la solution  $\Rightarrow$  création d'un condensateur chargé  $\Rightarrow$  création d'une différence de potentiel (ddp) générée à l'interface électrochimique.



##### - Couche diffuse de Gouy-Chapman :

Avec l'agitation thermique, les ions  $M^{n+}$  ont tendance à s'éloigner de la surface mais restent attirés par la charge (-) de l'électrode (tout comme les cations de la solution). En s'éloignant de l'électrode, la charge d'espace diminue.

**Helmholtz + Gouy-Chapman = double-couche électrochimique.**

La ddp, générée à l'interface entre le potentiel métal ( $V_M$ ) et celui de la solution ( $V_{soln}$ ) s'appelle potentiel absolu ( $V_{abs}$ ) de l'électrode :  $V_{abs} = V_M - V_{soln}$

$\rightarrow$  Cas d'une électrode M, parcourue par un courant :

- Si le courant arrive au métal (les électrons partent par le circuit extérieur)  $\Rightarrow$  la charge du condensateur (Helmholtz) tend à disparaître  $\Rightarrow$  les ions  $M^{n+}$  s'éloignent de la surface.

$\rightarrow$  **Oxydation de l'électrode :  $M \rightarrow M^{n+} + n.e^-$**

- Si le courant part du métal (les électrons arrivent à l'électrode)  $\Rightarrow$  les ions  $M^{n+}$  ne peuvent plus s'éloigner et tendent même à être réduits.

$\rightarrow$  **Réduction de l'électrode :  $M^{n+} + n.e^- \rightarrow M$**

Dans les 2 cas, la structure de la double-couche est modifiée.

## 5) Potentiel relatif = Potentiel d'oxydation-réduction :

$V_{abs} = V_M - V_{sln}$  non mesurable !!! Donc il faut mesurer une ddp entre les potentiels absolus de 2 électrodes.

Si une des 2 électrodes est prise comme référence, la ddp (E) mesurée est appelée potentiel relatif de l'électrode, par rapport à la référence :

$$E_{El/Réf} = V_{abs-El} - V_{abs-Réf}$$

Le potentiel relatif = potentiel d'oxydoréduction du couple qui constitue (ou réagit avec) l'électrode.

### - Relation de Nernst :

A l'équilibre,  $E_{El/Réf}$  est donné par la relation de Nernst et dépend des activités des espèces chimiques en

solution mises en jeu :  $E_{éq} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \times \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \times \ln\left(\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}}\right)$

$\Rightarrow E_{éq} = E_0 + 2,3 \times \frac{R.T}{n.F} \times \log\left(\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}}\right) \Leftrightarrow E_{éq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \times \log\left(\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}}\right)$  car  $2,3 \cdot \frac{R.T}{F} = 0,059$  à 25°C

$E_{éq}$  (V) ; T (K)

R : cste des G.P =  $8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

F : cste de Faraday =  $96\,485 C \cdot mol^{-1}$

n : nombre d'électron mis en jeu.

$E_0$  (V): Potentiel standard d'électrode, relatif à l'ESH et indépendant des concentrations en Ox et Réd

$a_i$  : activité de l'espèce  $\Rightarrow a_i = \gamma_i \times C_i$

$C_i$  : concentration « active » de l'espèce.

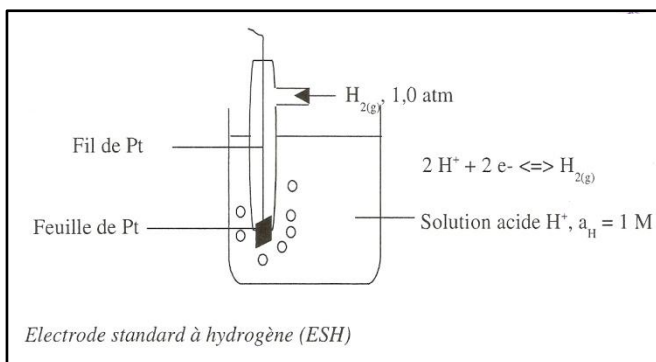
$\gamma_i$  : Coefficient d'activité ( $0 < \gamma < 1$ ).

En solution diluée :  $\gamma \approx 1 \Leftrightarrow a \approx C$

↳ Pour un **solide** :  $[solide] = 1$ .

↳ Pour un **gaz** :  $[gaz] = \text{pression partielle}$  (= 1 atm la plupart du temps).

## 6) Electrode standard à Hydrogène (ESH), la référence :



- Conducteur d'électron : Platine (Pt)
- Electrolyte = solution acide  
( $H^+ \rightarrow a = 1 \rightarrow pH = 0$ )
- Courant de  $H_2$  ( $a = 1$   
 $p = 1$ )
- Température = 25°C

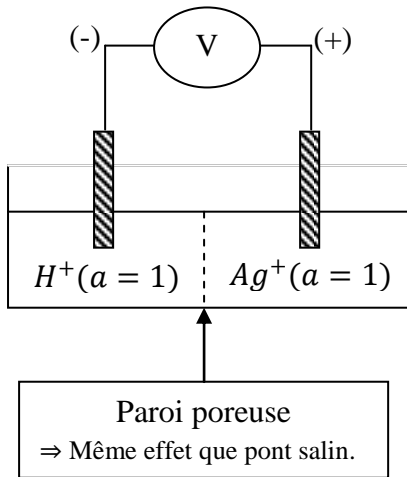
Demi-réaction Red-Ox :  $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$  ;  $\forall$  température :  $E_{H^+/H_2}^0 = 0$

E.S.H non-utilisable pratiquement  $\Rightarrow$  utilisation d'autres électrodes de référence secondaire.

$\Rightarrow$  **CNTP** : condition **normale** de température et de pression  $\left( \begin{matrix} a = 1 \\ T = 0^\circ C \\ p = 1 \text{ bar} \end{matrix} \right)$ .

$\Rightarrow$  **CSTP** : condition **standard** de température et de pression  $\left( \begin{matrix} a = 1 \\ T = 25^\circ C \\ p = 1 \text{ bar} \end{matrix} \right)$ .

## Exemple de chaîne électrochimique :



Lame d'Ag + solution de  $AgNO_3$  dans les conditions standards ( $a = 1$  ;  $25^\circ C$ ) associé à l'ESH = Chaîne électrochimique :



|| : **jonction électrolytique** (séparant assurant la migration électronique des ions et assurant l'électronégativité de la solution).

En circuit ouvert, une DDP peut-être mesurée entre les pôles (Ag et Pt) :

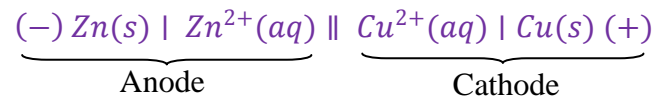
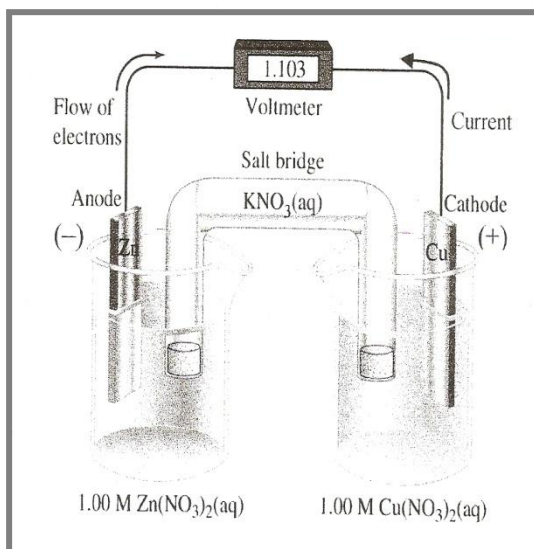
$$(V_{Ag^+/Ag} - V_{Réf}) = E_{Ag^+/Ag}^0 \text{ avec } V_{Réf} = 0 \text{ pour ESH.}$$

⇒ Potentiel standard du couple Red-Ox  $Ag^+/Ag$  :  $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,779 V$  dans les CSTP.

- ⇒ **Pouvoir oxydant** d'un corps Ox d'autant plus **grand** que son  $E^0$  est élevé.
- ⇒ **Pouvoir réducteur** d'un corps Red d'autant plus **grand** que son  $E^0$  est faible.

### III) Réactions Red-Ox par voies électrochimiques :

#### 1) Cellule galvanique (Pile Daniel) :



Couples Red-Ox :  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Zn^{2+}/Zn$

↳ Potentiel Standard :  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 V$

et  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 V$

↳ Concentration :  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1,00 mol.L^{-1}$

⇒ **En circuit ouvert**, calcul des  $E_{\acute{e}q}$  (Relation de Nerst) :

- Pour  $Cu^{2+}/Cu$  :  $E_{\acute{e}q1} = E_0 + \frac{0,059}{2} \times \log \left( \frac{[Cu^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Cu]_{\acute{e}q}} \right) = 0,337 V$

- Pour  $Zn^{2+}/Zn$  :  $E_{\acute{e}q2} = E_0 + \frac{0,059}{2} \times \log \left( \frac{[Zn^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Zn]_{\acute{e}q}} \right) = -0,763 V$

$E_{\acute{e}q1} > E_{\acute{e}q2} \Rightarrow$  Oxydation de Zn et réduction de Cu **spontanées**.

Réaction étudiée :  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

⇒ **En circuit fermé :**

La circulation des électrons dans le circuit extérieur ⇒ **passage d'un courant** généré par la réaction électrochimique (transformation **d'énergie chimique en énergie électrique**).

⇒ Pile (= réaction spontanée entre 2 couples Réd-Ox) :

↳ Electrode de Zn (= Anode) :  $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2.e^{-}$

↳ Electrode de Cu (= Cathode) :  $Cu^{2+} + 2.e^{-} \rightleftharpoons Cu$

## 2) Enthalpie libre et potentiel relatif :

Le travail fourni par la pile sous la forme d'énergie électrique est le produit de la charge « q » ayant traversé le circuit par la DDP « E » à ses bornes :

$$W = q \cdot E_{Ox/Red/Ref} \quad \text{avec} \quad q = n \cdot F \quad (\text{en C})$$

Dans le cas d'une **réaction spontanée** :  $W < 0$  (W fourni au milieu extérieur) ⇒  $W = -n \cdot F \cdot E_{Ox/Red/Ref}$

W est appelé la variation d'enthalpie libre (G), relative au couple Ox/Red et noté :

$$\Delta G = W = -n \cdot F \cdot E_{Ox/Red/Ref} \quad (\text{en } J \cdot mol^{-1})$$

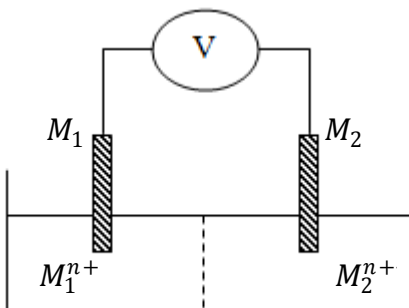
Si la référence utilisée = ESH et couples Red-Ox ⇒ CSTP, alors on parle de variation de G standard :

$$\Delta G^{\circ} = W = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{Ox/Red/Ref}$$

## 3) Cellule en équilibre :

### a) Tension de cellule :

Soit un circuit ouvert où la réaction s'y déroulant considérées comme réversible ( $i = 0$ ) :



Soit la chaîne électrochimique suivante :



$$E = V_{M_2} - V_{M_1} \Rightarrow \text{Tension de cellule.}$$

### b) F.E.M et potentiel relatif :

En circuit ouvert :

$$E = V_{M_2} - V_{M_1} \Leftrightarrow E = (V_{M_2} - V_{ESH}) + (V_{ESH} - V_{M_1}) \Leftrightarrow E = E_{M_2^{n+}/M_2/ESH} - E_{M_1^{n+}/M_1/ESH}$$

E : tension de cellule en circuit ouvert = F.E.M si  $E > 0$ .

$$\text{De manière générale : } E = E^{+} - E^{-}$$

F.E.M = différence entre potentiel relatif du couple au **pôle positif** (= **cathode**) et le potentiel relatif du couple au **pôle négatif** (= **anode**).

La tension de cellule s'écrit :

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \quad (E = E^{+} - E^{-})$$

- Réaction d'électrode au pôle positif :



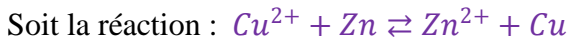
Pile : pôle positif du coté du couple au plus fort potentiel.

- Réaction d'électrode au pôle négatif :



Pile : pôle négatif du coté du couple au plus faible potentiel.

c) Réaction de cellule :



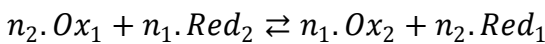
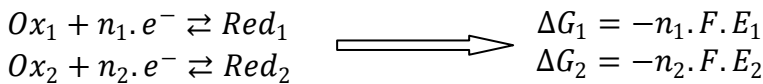
Et  $\Delta rG = \Delta G^{+} - \Delta G^{-}$  avec  $\Delta rG$  : variation d'enthalpie libre de la réaction

$$\Rightarrow \Delta rG = -2.F.(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})$$

$$\Leftrightarrow \Delta rG = -2.F.E$$

Ainsi la **réaction est spontanée** quand  $E > 0$  et  $\Delta rG < 0$ .

Cas générale :



Donc :  $\Delta rG = n_2.\Delta G_1 - n_1.\Delta G_2$

$$\Leftrightarrow \Delta rG = -n_1.n_2.F.\underbrace{(E_1 - E_2)}_E$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta rG < 0 \Rightarrow \text{Réaction } \mathbf{spontanée} (E_1 > E_2) \\ \Delta rG > 0 \Rightarrow \text{Réaction } \mathbf{non-spontanée} (E_1 < E_2) \\ \Delta rG = 0 \Rightarrow \text{Cellule à l'\'{e}quilibre (calcul de } K_{\acute{e}q}) \end{array} \right.$$

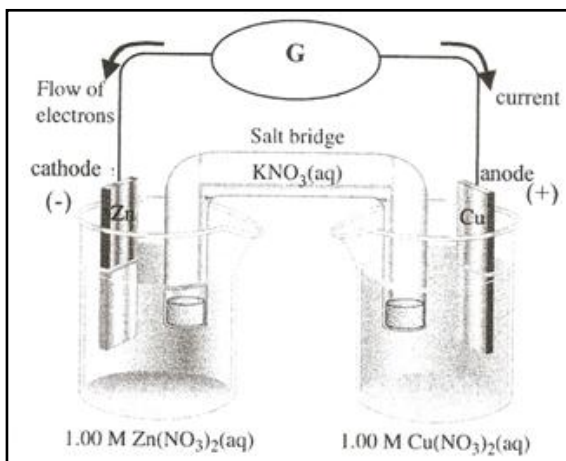
4) Cellule d'électrolyse :

Si à l'inverse de la pile Daniel, on place dans le circuit extérieur un générateur qui impose une circulation des électrons en sens inverse. Ainsi nous obtenons au niveau des électrodes :

- **Anode :**  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2.e^{-}$  (+)
- **Cathode :**  $\text{Zn}^{2+} + 2.e^{-} \rightarrow \text{Zn}$  (-)

$\Rightarrow$  Réaction de cellule :  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$  (**non-spontanée !!!**)

↳ Il y a **électrolyse**.



Quelle que soit la situation (pile ou électrolyse) :

- Les électrons sont toujours produits à l'anode et transférés vers la cathode pour le circuit extérieur.
- Le courant circulant en sens inverse des électrons, c'est l'**anode** qui « injecte » le **courant** dans la solution.



#### IV) Prévision thermodynamique des réactions électrochimiques :

##### 1) Prévision du sens d'une réaction :

###### a) Réaction spontanée :

**Attention :** vitesse des réactions Red-Ox non-prise en compte.

$$\text{Soient : } \begin{cases} Ox_1/Red_1 & ; E_1^0 & ; E_{\acute{e}q1} & ; \Delta G_1 & ; Ox_1 + n_1 \cdot e^- \rightleftharpoons Red_1 \\ Ox_2/Red_2 & ; E_2^0 & ; E_{\acute{e}q2} & ; \Delta G_2 & ; Ox_2 + n_2 \cdot e^- \rightleftharpoons Red_2 \end{cases}$$

On a une réaction spontanée entre  $Ox_1$  et  $Red_2$  si :

- Dans les **conditions standard**  $E_1^0 > E_2^0$
- Dans les **conditions d'équilibre** de chaque couple Red-Ox  $E_{\acute{e}q1} > E_{\acute{e}q2}$

La **réaction spontanée** correspondant à celle entre **oxydant du couple de plus fort potentiel** et le **réducteur de plus bas potentiel**.

###### b) Réaction non-spontanée :

- Cas d'un seul couple Red-Ox considéré :

⇒ Si on impose à l'électrode un potentiel  $E_{\text{imposé}} > E_{\acute{e}q}$ , l'expression «  $E_0 + \frac{0,059}{n} \times \log \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$  » doit donc augmenter. D'où  $[Ox]$  augmenter ou bien  $[Red]$  diminuer ⇒ **Red s'oxyde en Ox**

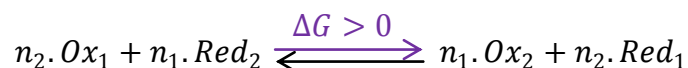
⇒ Si on impose un potentiel  $E_{\text{imposé}} < E_{\acute{e}q}$  : C'est le contraire ⇒ **Ox se réduit en Red**

- Cas de 2 couples Red-Ox en solution :

→ Couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$

→  $E_1^0 > E_2^0$  et  $E_{\acute{e}q1} > E_{\acute{e}q2}$

⇒ Réaction inverse à celle de la Pile (= **électrolyse**) :

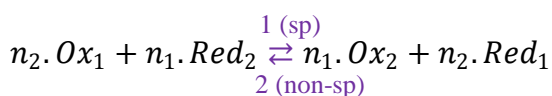


Le **réducteur du couple de plus fort potentiel** va réagir sur l'**oxydant du couple de plus bas potentiel** :

⇒ Couple  $Ox_1/Red_1$  ⇒ **Oxydation**.

⇒ Couple  $Ox_2/Red_2$  ⇒ **Réduction**.

##### 2) Calcul de la constante d'équilibre K :



Cette réaction est associée à une constante d'équilibre (K) :  $K_{\acute{e}q1} = \frac{[Red_1]_{\acute{e}q}^{n_2} \cdot [Ox_2]_{\acute{e}q}^{n_1}}{[Red_2]_{\acute{e}q}^{n_1} \cdot [Ox_1]_{\acute{e}q}^{n_2}}$  et  $K_{\acute{e}q2} = \frac{1}{K_{\acute{e}q1}}$

A l'équilibre,  $\Delta rG = 0 \Rightarrow E_{\acute{e}q1} = E_{\acute{e}q2} : E_1^0 + \frac{R.T}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \times \ln \left( \frac{[Ox_1]_{\acute{e}q}^{n_2}}{[Red_1]_{\acute{e}q}^{n_2}} \right) = E_2^0 + \frac{R.T}{n_1 \cdot n_2 \cdot F} \times \ln \left( \frac{[Ox_2]_{\acute{e}q}^{n_1}}{[Red_2]_{\acute{e}q}^{n_1}} \right)$

⇒  $-n_1 \cdot n_2 \cdot F \cdot (E_1^0 - E_2^0) = -R.T \cdot \ln(K_{\acute{e}q}) \Leftrightarrow \Delta rG^\circ = -R.T \cdot \ln(K_{\acute{e}q})$



- Si  $K$  est élevée ( $> 10^4$ ) soit ( $E_1 \gg E_2$ ), la réaction est **entièrement déplacée vers la droite**.
- Si  $K$  est faible ( $< 10^4$ ) soit ( $E_1 \ll E_2$ ), la réaction est **entièrement déplacée vers la gauche**.
- Pour les autres cas, la réaction est **équilibrée**.

### 3) Tension nécessaire pour réaliser des réactions non-spontanées :

Trois termes s'opposent au courant pour une cellule d'électrolyse :

- La tension de la cellule galvanique (FEM).
- La chute de tension ohmique de la solution.
- La surtension aux électrodes.

$$E_{\text{appliquée}} \geq E_{\text{galvanique}} + E_{\text{ohmique}} + E_{\text{surtension}}$$

Pour déclencher l'électrolyse, la **DDP minimale** à appliquer entre les deux électrodes est appelée : **potentiel de décomposition**.

Les 3 termes :

(1) **FEM de la pile** :  $E_{\text{galvanique}} = E^+ - E^-$

(2) **Chute ohmique**  $\Rightarrow$  **Loi d'ohm** :  $E_{\text{ohmique}} = R \cdot I$  avec  $E(V)$ ,  $R(\Omega)$ ,  $I(A)$

C'est la résistance électrique de la solution pour le passage du courant. Elle suit le sens d'une **augmentation de la tension appliquée** lors d'une électrolyse et d'une **diminution de la tension aux bornes de la pile**.

(3) **Surtension** ( $\eta$ ) :

Lorsque  $E_{\text{appliquée}} \neq E_{\text{éq}}$   $\Rightarrow$  Electrode polarisée (= surtension).

Les surtensions agissent toujours de façon à rendre la réaction à l'électrode plus difficile.

Il existe 2 types de surtension : **polarisation de concentration** et **surtension cinétique**.

$\Rightarrow$  Polarisation de concentration :

- La **vitesse des espèces arrivant à l'électrode est inférieure à la vitesse de réaction à l'électrode**.
- $[espèce]_{\text{électrode}} \ll [espèce]_{\text{solution}}$  entraînant une **diminution du courant**.

$\hookrightarrow$  Il faut donc **augmenter le potentiel à l'électrode** pour ré-augmenter le courant (pour que la réaction d'électrolyse se poursuive).

$\Rightarrow$  Surtension cinétique :

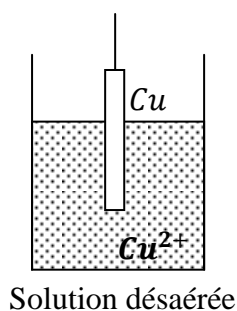
- La **vitesse de réaction largement inférieure à la vitesse des espèces arrivant à l'électrode**.

### V) Cinétique de réaction électrochimique :

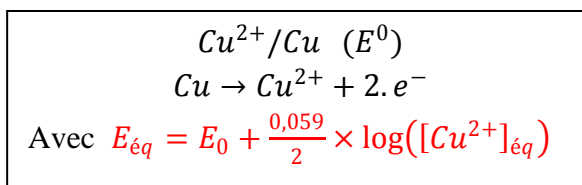
#### 1) Définitions :

- **Cinétique de réaction électrochimique** : prévision des réactions électrochimiques en tenant compte de leur vitesse : étude des courbes intensités / potentiel ( $i/V$ ).

- **Electrode simple** : système métal / électrolyte + une seule réaction d'électrode considérée.



- Si  $E_{\text{imposée}} > E_{\text{éq}} \Rightarrow [Cu^{2+}]$  **augmente**  $\Rightarrow$  **Oxydation** de  $Cu$  avec un courant  $i_A$  (= Anodique), généré à l'interface.
- Si  $E_{\text{imposée}} < E_{\text{éq}} \Rightarrow [Cu^{2+}]$  **diminue**  $\Rightarrow$  **Réduction** de  $Cu$  avec un courant  $i_C$  (= Cathodique), généré à l'interface.

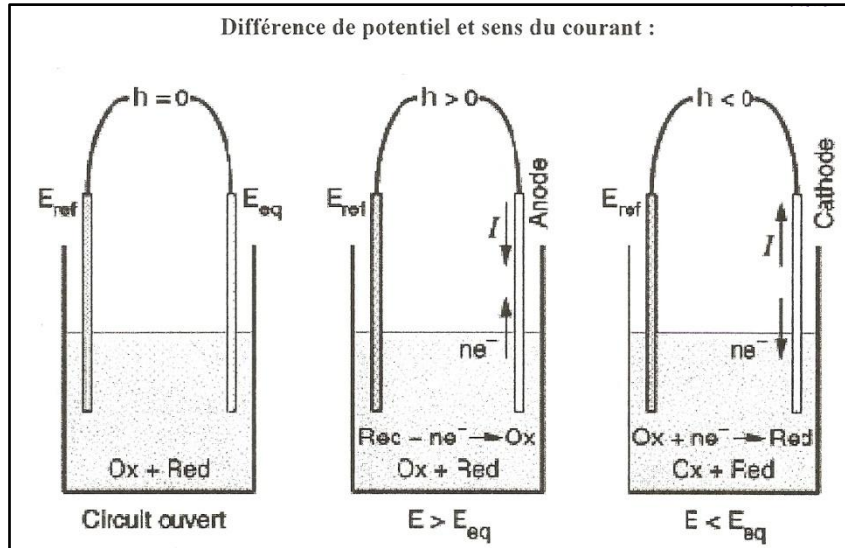


Soit  $E$  un potentiel pris à l'équilibre par la lame de  $Cu$  (= potentiel d'abandon  $\rightarrow i_{ext} = 0$ ), tel que :

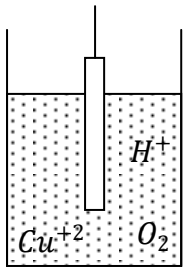
$$E - E_{\acute{e}q} = \eta \quad \text{avec } \eta : \text{ surtension de l'électrode}$$

- Si  $\eta > 0$  : électrode = **anode** (Oxydation)  $\Rightarrow i_A$
- Si  $\eta < 0$  : électrode = **cathode** (Réduction)  $\Rightarrow i_C$

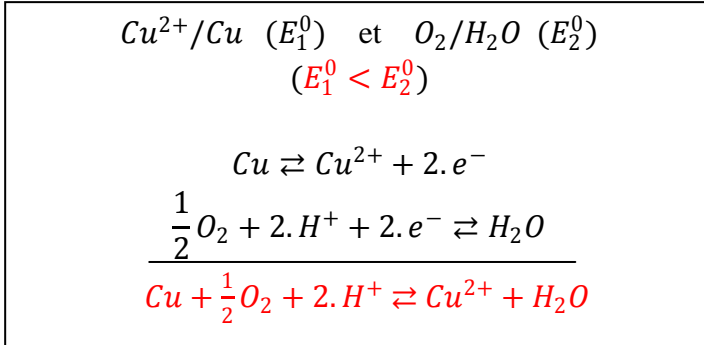
Différence de potentiel et sens du courant :



- **Electrode mixte** : Système métal / électrolyte + plusieurs réactions d'électrode possibles.



Solution aérée et légèrement acide



Soit à l'abandon ( $i = 0$ ),  $E_m$  un potentiel mixte dont la valeur dépend des vitesses des réactions anodiques et cathodiques ( $E_{\acute{e}q1} < E_m < E_{\acute{e}q2}$ ), tel que :  $E - E_m = \Pi \Rightarrow$  polarisation ( $\Pi$ ) de l'électrode.

- **Courant** : nombre d'électrons échangés par unité de temps  $i = \frac{q}{t}$  avec  $i(A)$ ,  $q(C)$ ,  $t(s)$ .
- **Densité de courant** : nombre d'électrons échangés par unité de temps et de surface d'électrode :  $j = \frac{i}{S}$  avec  $j(A.cm^{-2})$ ,  $i(A)$ ,  $S(cm^2)$

## 2) Interprétation des courbes $i/V$ :

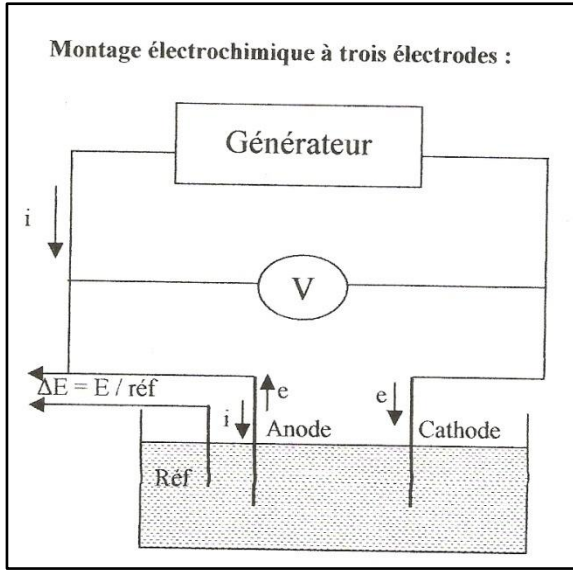
- Cas où l'Oxydant et le Réducteur sont présent simultanément :
  - $\Rightarrow$  Réaction de **réduction** :  $V_{\acute{r}éd} = -\frac{j_{\acute{r}éd}}{n.F}$  ( $Ox$  se réduit).  
 $j_{\acute{r}éd}$  **négatif** par convention.
  - $\Rightarrow$  Réaction **d'oxydation** :  $V_{oxy} = \frac{j_{oxy}}{n.F}$  ( $Réd$  s'oxyde).  
 $j_{oxy}$  **positif** par convention.

- Cas générale :  $V = \pm \frac{j}{n.F}$  avec  $V(\text{mol. cm}^{-2}. \text{s}^{-1})$ ,  $j(\text{A. cm}^{-2})$ ,  $F(\text{C. mol}^{-1})$ 
  - ⇒ Si l'oxydation et la réduction se produisent **simultanément** sur l'électrode :  $\text{Ox} + n. e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ , alors  $j_{\text{globale}} = j_{\text{oxy}} + j_{\text{red}} = n. F (V_{\text{oxy}} - V_{\text{red}})$ .
  - ⇒ Si la réaction est **équilibrée** :  $V_{\text{oxy}} = V_{\text{red}}$  et  $j_{\text{globale}} = 0 \Rightarrow j_{\text{oxy}} = -j_{\text{red}}$

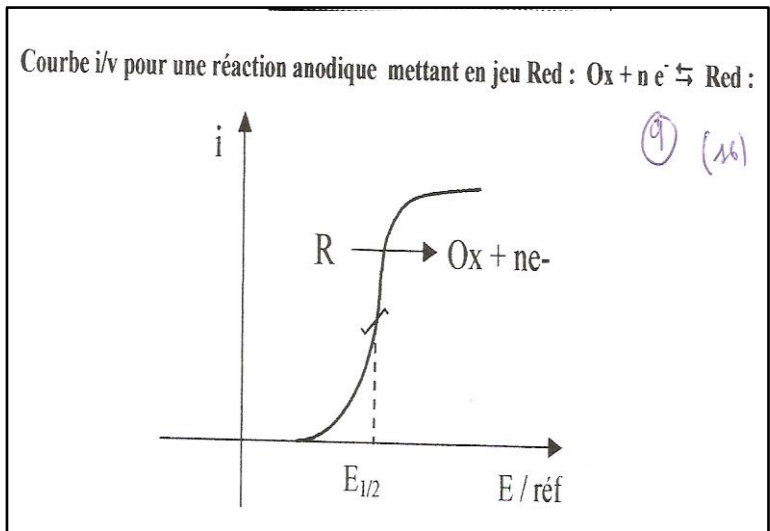
La vitesse d'une réaction est liée à la densité de courant qui circule dans la cellule électrochimique. L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques peut être réalisée à l'aide des courbes  $i/V$  (= courbes de polarisation).

### 3) Interprétation des courbes $i/V$ :

#### **Cas 1 :** Réducteur seul en solution :



$E_A$  est repéré par rapport à  $E_{\text{réf}}$ . L'électrode A est alors dite **indicatrice** et l'électrode C est dite **auxiliaire**.  
 A l'aide d'un générateur, on fait **croître** la tension entre A et C :  
 $E_A/E_{\text{réf}}$  **augmente** et  $i$  **augmente**.



⇒ Ordonnée  $i$  positive par convention.

#### **Cas 2 :** Oxydant seul en solution :

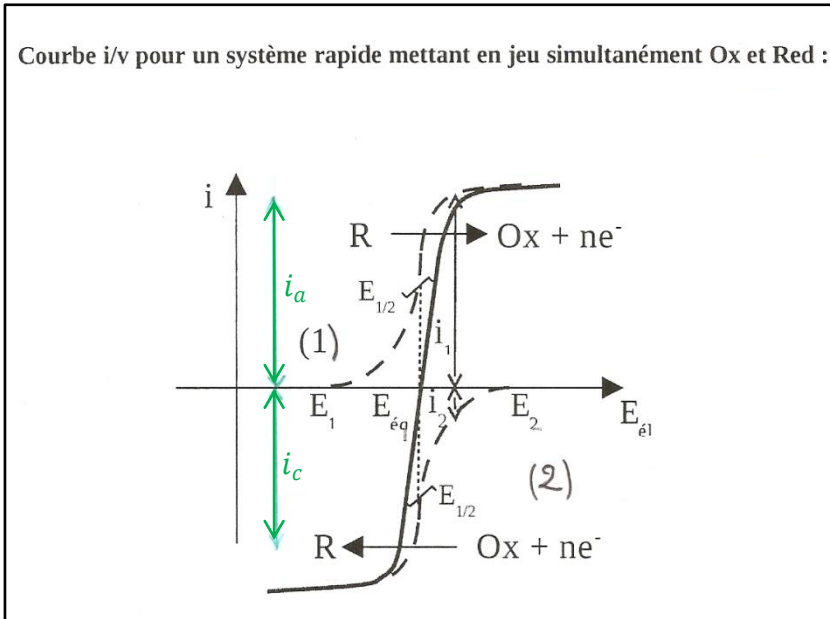
$E_c$  est repéré par rapport à  $E_{\text{réf}}$ . A l'aide du générateur, on fait **diminuer** la tension entre A et C :  
 $E_c/E_{\text{réf}}$  **diminue** et  $i$  **diminue**.

#### **Cas 3 :** Mélange Red et Ox en solution :

Electrode indicatrice Pt + mélange de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  + électrode auxiliaire + électrode de référence :  
 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\acute{e}q} = E_0 + 0,059 \cdot \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

La courbe de polarisation = somme des 2 courbes relatives aux solutions de *Réd* seul d'un même couple *Red-Ox*.



**Exemple :**

-  $Fe^{2+}$  en solution :  $E_1 < E_{\acute{e}q}(i=0)$

Si  $\eta > 0$  :  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

Et  $i_A$  généré.

-  $Fe^{3+}$  en solution :  $E_2 > E_{\acute{e}q}(i=0)$

Si  $\eta < 0$  :  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Et  $i_C$  généré.

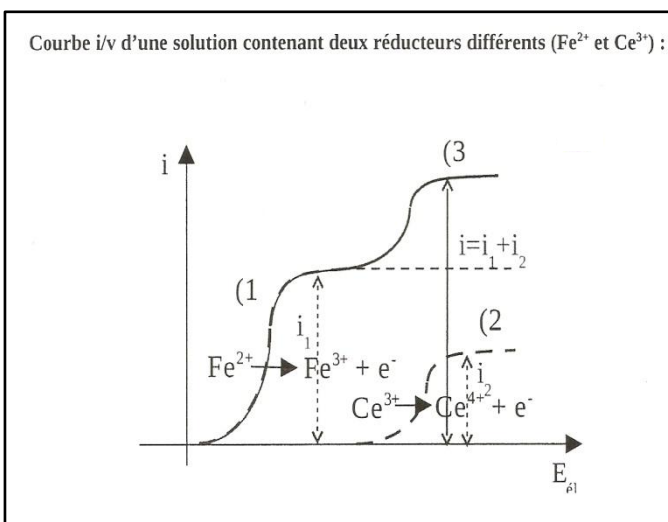
Si  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] \Rightarrow i_A = -i_C$  et donc  $i_{tot} = 0$

↳ Equilibre :  $|V_{oxy}| = |V_{\acute{e}d}|$

- Si  $\eta > 0$  ( $E_{impos\acute{e}} > E_{\acute{e}q}$ ) :  $i_A > |i_C| \Rightarrow$  Oxydation de  $Fe^{2+}$  l'emporte sur la réduction de  $Fe^{3+}$  ( $i = i_A + i_C > 0$ ) et globalement la réaction est une **Oxydation** :  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ .
- Plus on s'éloigne du potentiel d'équilibre, plus le **courant** (densité de courant) **d'oxydation** devient **prépondérant** devant celui de la réduction.
- Si  $\eta < 0$  ( $E_{impos\acute{e}} < E_{\acute{e}q}$ ) :  $i_A < |i_C| \Rightarrow$  Réduction de  $Fe^{3+}$  l'emporte sur l'oxydation de  $Fe^{2+}$  ( $i = i_A + i_C < 0$ ) et globalement la réaction est une **Réduction** :  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ .

**Cas 4 :** mélange de 2 réducteurs en solution :

Courbe *i/V* : somme de 2 courbes relatives aux ions pris séparément.



(1) Oxydation de  $Fe^{2+}$ .

(2) Oxydation de  $Ce^{3+}$ .

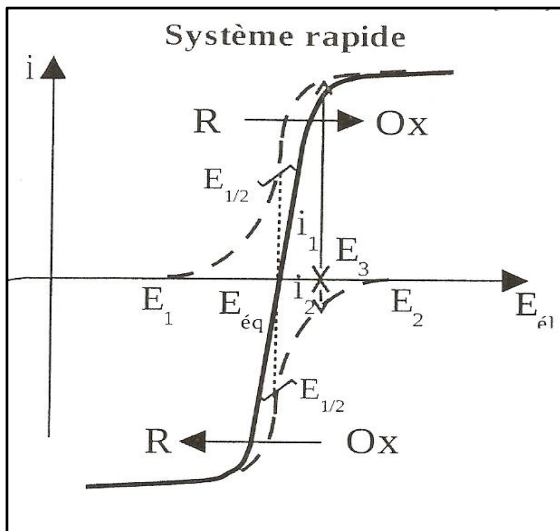
(3) Oxydation de  $Fe^{2+}$  et  $Ce^{3+}$  présent simultanément.

#### 4) Systèmes rapides et lents :

##### a) Systèmes rapides (=échange d'électrons rapides) :

#### Définition :

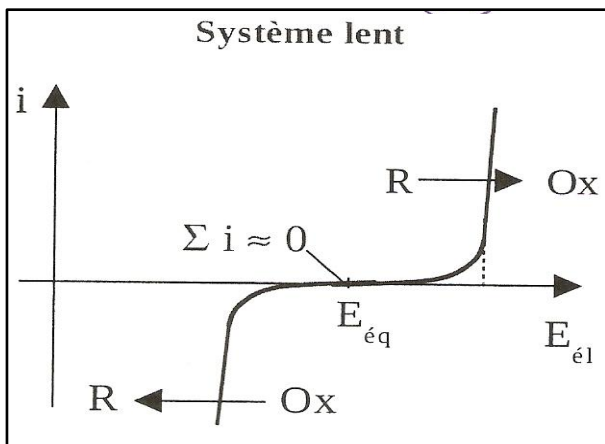
- Si l'électrode est parcourue par un courant important, son potentiel varie peu.
- Même en s'éloignant peu de  $E_{\text{éq}}$ , le courant circule est vite grand.
- Il existe un domaine de potentiels pour lequel les réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément (avec  $V_{\text{oxy}} \neq V_{\text{réd}}$ )
- Le courant atteint une valeur limite (palier).



- A  $E_3$ , réaction anodique et cathodique **simultanées**.
- A  $E_{\text{éq}}$ ,  $i_{\text{globale}} = 0$  mais  $i_a = -i_c \neq 0$

⇒ Système rapide (mélange équimolaire de Ox et Réd)

##### b) Systèmes lents (= échange d'électrons lents) :



- Pour que l'électrode soit parcourue par un courant non-négligeable, il faut se placer **loin de son potentiel d'équilibre** ( $E_{\text{éq}}$ ).
- Il n'existe pas de domaine de potentiels pour lequel l'oxydation et la réduction se font simultanément.
- Le courant n'est pas limité (allure exponentielle de la courbe  $i/V$ ).

#### 5) Densité de courant d'échange :

Système Ox/Réd à l'équilibre :  $j_{\text{globale}} = 0 \rightarrow j_{\text{oxy}} = -j_{\text{réd}} = j^\circ$

Et :  $j_{\text{rapide}}^{\circ} \gg j_{\text{lent}}^{\circ}$

#### Exemple :

- $H^+/H_2$  sur Pt :  $j^\circ = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  (rapide)
- $H^+/H_2$  sur Hg :  $j^\circ = 10^{-12} \text{ A.cm}^{-2}$  (lent)
- $O_2/H_2O$  : système lent  $\forall$  les électrodes
- $M^{n+}/M$
- $Cl^-/AgCl/Ag$  } Système rapide

## 6) Théorie de la cinétique chimique :

Qu'est ce qui limite la vitesse d'une réaction électrochimique ?

- Transfert de charge (échange d'électrons à l'interface électrochimique).
- Transfert de masse (transport des espèces depuis ou vers l'électrode).

### a) Systèmes lents :

- Transfert de charge limitant : relation de Butler-Volmer.

Le processus du transfert d'électron règle seul la vitesse de la réaction électrochimique globale.

Butler-Volmer :  $j = f(n) \rightarrow$  allure exponentielle de la courbe  $i/V$ .

Soit un seul couple Réd-Ox considéré ( $Ox + n.e^- \rightleftharpoons Réd$ ) :

$$j = j^{\circ} \cdot \left( \underbrace{\frac{[Réd]_{él}}{[Réd]_{stn}} \times e^{\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}}}_{\text{Composante anodique}} - \underbrace{\frac{[Ox]_{él}}{[Ox]_{stn}} \times e^{-\frac{\beta.n.F.\eta}{R.T}}}_{\text{Composante cathodique}} \right)$$

$j^{\circ}$  : Densité de courant d'échange ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$\alpha$  : Coefficient de transfert anodique sens Red $\rightarrow$ Ox

$\beta$  : Coefficient de transfert cathodique sens Ox $\rightarrow$ Red

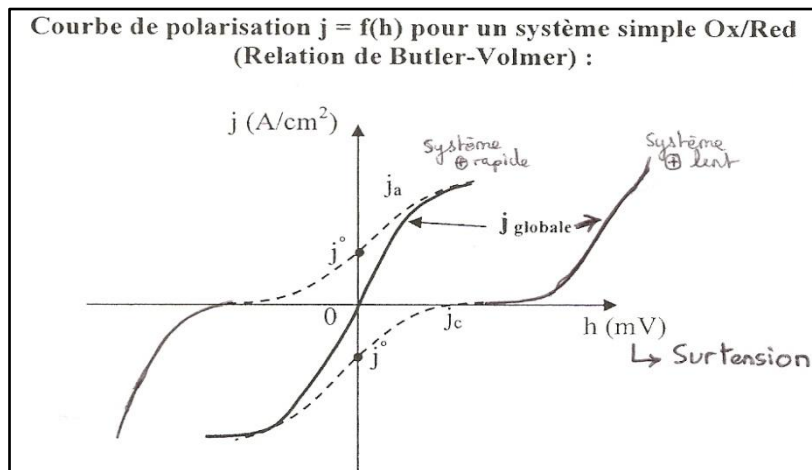
avec  $\alpha + \beta = 1$

F : Faraday (96 485  $C \cdot mol^{-1}$ )

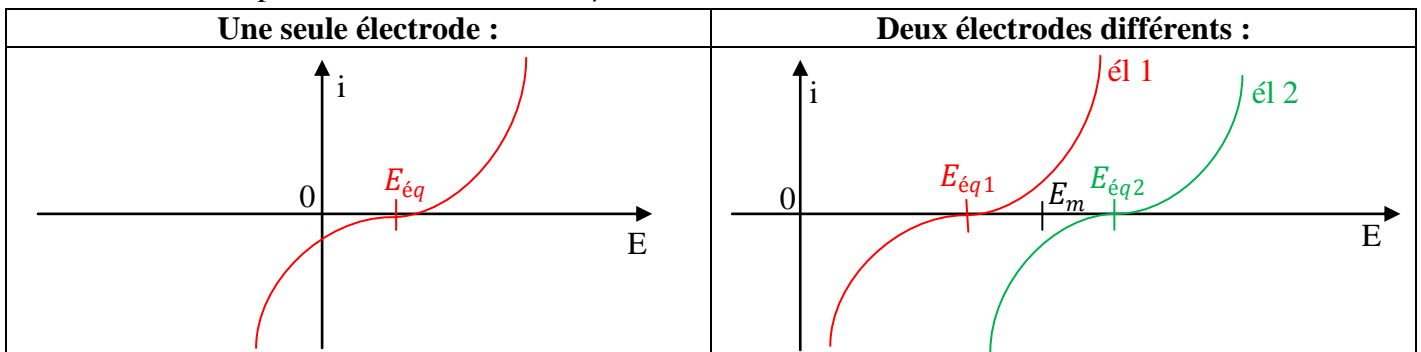
R : 8,31  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Ici,  $\frac{[Réd]_{él}}{[Réd]_{stn}}$  et  $\frac{[Ox]_{él}}{[Ox]_{stn}}$  sont considéré égaux à l'unité.

$\rightarrow$  Courbe de polarisation :  $j = f(\eta)$



$\rightarrow$  Autre représentation des courbes  $i/V$  :



- Forme simplifiées de l'équation de Butler-Volmer :

$\Rightarrow$  Cas des faibles surtensions ( $\eta < 0,01V$ ) :

Soit  $\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T} = x$  ou  $x = -\frac{\beta.n.F.\eta}{R.T}$ , quand  $x \rightarrow 0$  ;  $e^x \rightarrow (1 + x)$

$\Rightarrow j = j^{\circ} \cdot \frac{n.F.\eta}{R.T}$  : relation linéaire entre  $j$  et  $\eta$ .

⇒ Cas des fortes surtensions - relation de TAFEL :

Une des composantes (cathode ou anode) de la relation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre :

→ Si  $\eta \gg 0$  : composante **cathodique** négligée.

$$j = j^{\circ} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \quad \text{et} \quad j = j_a$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{j}{j^{\circ}}\right) = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \quad \Leftrightarrow \eta = \frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \times \log(j^{\circ}) + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \times \log(j)$$

D'où :  $\eta = A + B \cdot \log(j)$  ; pente  $B > 0$  avec :

$$\left| \begin{array}{l} A = \frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \times \log(j^{\circ}) \\ B = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \end{array} \right.$$

→ Si  $\eta \ll 0$  : composante **anodique** négligée.

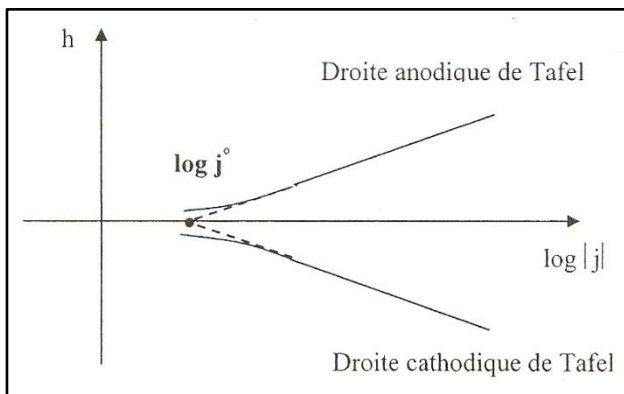
$$j = j^{\circ} \cdot e^{\frac{-\beta \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \quad \text{et} \quad j = j_c$$

$$\Leftrightarrow \eta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \times \log(j^{\circ}) + \frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \times \log(j)$$

D'où :  $\eta = A' + B' \cdot \log(j)$  ; pente  $B' < 0$  avec :

$$\left| \begin{array}{l} A' = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \times \log(j^{\circ}) \\ B' = \frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \end{array} \right.$$

→ Représentation des courbes de TAFEL pour le système  $Ox/Réd$  :



Extrapolation des droites à  $\eta = 0 \rightarrow \log(j^{\circ})$

### b) Systèmes rapides :

- Transfert de masse limitant : loi de Fick

Le processus du transfert de masse par diffusion règle seul la vitesse de la réaction électrochimique globale.

⇒ Courbe  $i/V$  en forme de vague ( $i$  présente un palier de diffusion).

Soit la réaction mettant en jeu le couple  $Ox/Réd$  :

• Superposition de deux phénomènes :

→ Echange d'électrons à l'interface électrode / solution :

Vitesse d'échange =  $f(E_{appliquée}) \rightarrow |V|$  augmente quand  $|E|$  augmente.

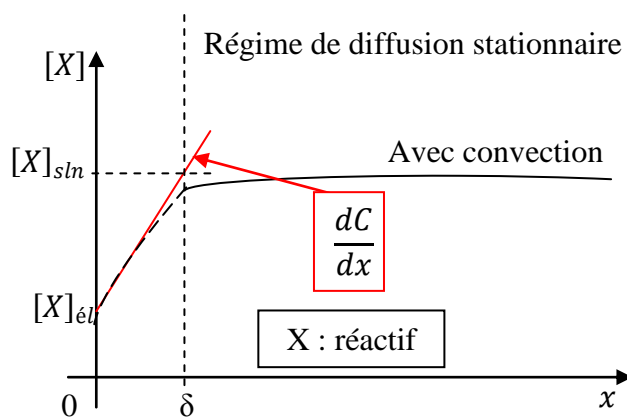
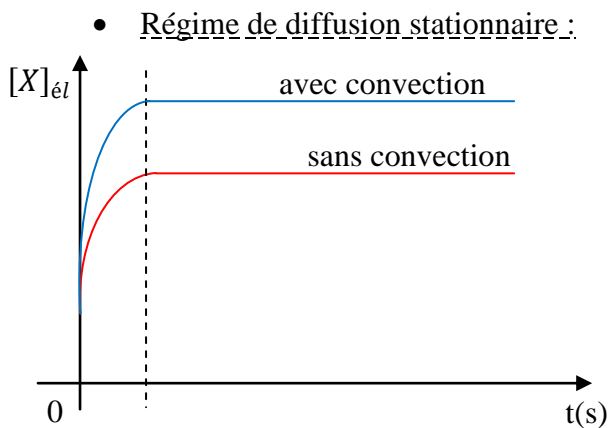
→ Transport des espèces vers l'électrode :

- Par convection.
- Par diffusion.
- Par migration.

• Couche de diffusion  $\delta$  :

$\delta$  dépend des conditions d'agitation de la solution et du coefficient de diffusion (D) du réactif ou produit ( $1 < \delta < 100 \mu m$ )

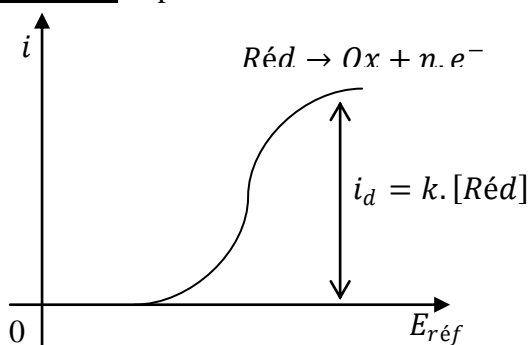




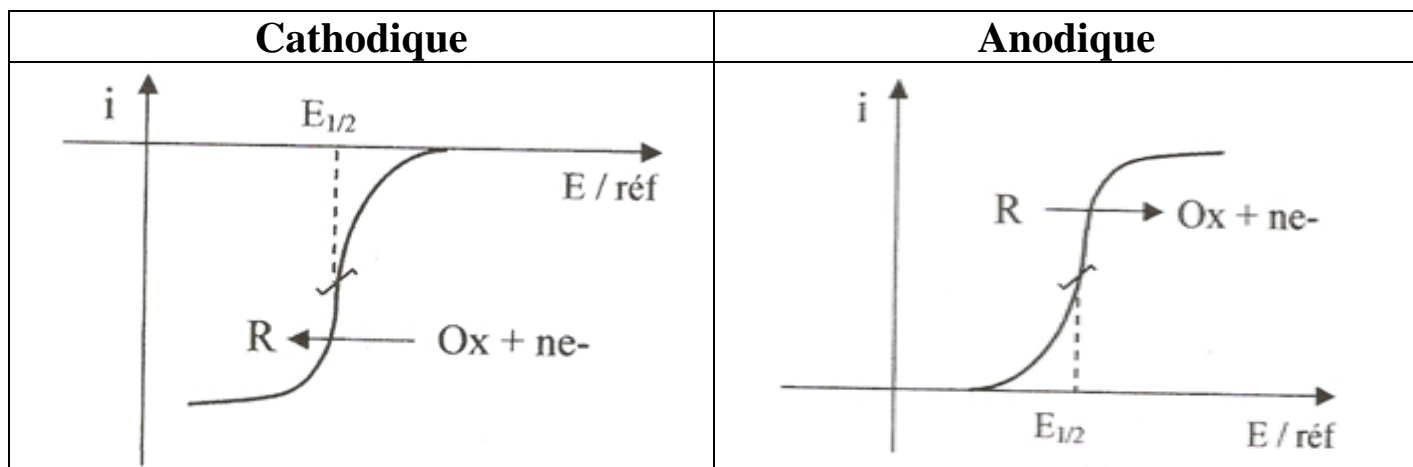
↳ Diffusion stationnaire = [espèces en solution] constante (convection), épaisseur  $\delta$  constante.

Consommation de l'espèce à l'électrode  $\Rightarrow$  diffusion de l'espèce « sln  $\rightarrow$  él »  $\Rightarrow$  vitesse d'arrivée devient le facteur limitant (indépendant de  $E_{imposé}$ )  $\Rightarrow$  le courant ne croit plus  $\Rightarrow$  palier de diffusion ( $i_d = k \cdot C$  : courant limite de diffusion, proportionnel à la concentration de l'espèce réagissant à l'électrode).

**Exemple :** Espèce Réd en solution :



Quand  $i = \frac{i_d}{2} \Rightarrow E_{1/2}$  : potentiel de demi-vague, caractéristique de l'espèce électro-active étudiée.



- Pour un couple  $Ox/Réd$  rapide :  $E_{1/2a} = E_{1/2c}$
- Pour les cas simples (rapides) :  $E_{1/2} \approx E^\circ$

$\Rightarrow$  1° Loi de Fick :

La vitesse de transfert d'une espèce par diffusion est proportionnelle au gradient de concentration

s'établissant dans la couche de diffusion :  $\mathcal{F} = \pm D \cdot \frac{dC}{dx}$

Avec :

- $\mathcal{F}$  : flux de l'espèce ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\frac{dC}{dx}$  : gradient de concentration de l'espèce ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

⇒ Loi de Faraday :

La quantité d'espèce ayant réagi ou produite à l'électrode est proportionnelle à la charge électrique totale (Q) transférée à l'interface électrochimique :  $Q = i \cdot t = n \cdot F \cdot C \cdot V$

Avec :

- $i$  : intensité de courant mise en jeu (A)
- $t$  : durée de l'électrolyse
- $n$  : nombre d'électron
- $F$  : Faraday
- $C \cdot V$  : nombre de mole de l'espèce Oxydée ou réduite

Et :  $N = C \cdot V = \frac{i \cdot t}{n \cdot F} \Leftrightarrow N = \frac{j_d \cdot S \cdot t}{n \cdot F}$  avec :

- $j_d$  : densité de courant de diffusion ( $A \cdot cm^{-2}$ )
- $S$  : surface de l'électrode ( $cm^2$ )

En régime de **diffusion stationnaire**, la quantité de substance oxydée ou réduite à l'électrode est égale à celle qui arrive par diffusion. Dans ces conditions (Régimes stationnaire), on peut **combinaison la loi de Fick et la loi de Faraday** :

$$\mathcal{F} = \frac{N}{S \cdot t} = \frac{j}{n \cdot F} = \pm D \cdot \frac{dC}{dx} \Rightarrow j = \pm n \cdot D \cdot F \cdot \frac{dC}{dx}$$

- Oxydation :  $j_a = + n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot ([Red]_{sln} - [Red]_{él})$
- Réduction :  $j_c = - n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot ([Ox]_{sln} - [Ox]_{él})$

- Densité de courant limite de diffusion ( $j_{lim}$ ) :

Quand  $[Red]_{él} = 0$  (échange d'électron très rapide, diffusion lente), la densité de courant de diffusion  $j_d$  tend vers une valeur limite  $\rightarrow j_{lim}$

- Oxydation :  $j_{lima} = + n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot [Red]_{sln}$
- Réduction :  $j_{limc} = + n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot [Ox]_{sln}$

- Equation des courbes  $i/V$  pour les systèmes rapides :

- Réaction d'oxydation :

$j_a = + n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot ([Red]_{sln} - [Red]_{él})$  avec  $j = \frac{i}{S}$  ; on pose  $k_{red} = F \cdot S \cdot D_{red}$

On obtient :  $i_a = + n \cdot k_{Red} \cdot ([Red]_{sln} - [Red]_{él})$   
 Et :  $i_{lima} = + n \cdot k_{Red} \cdot [Red]_{sln}$  car  $[Red]_{sln} = 0$

$[Red]_{él} = \frac{i_{lima} - i_a}{n \cdot k_{Red}}$

- Réaction de réduction :

$i_c = + n \cdot k_{Ox} \cdot ([Ox]_{sln} - [Ox]_{él})$   
 $i_{limc} = + n \cdot k_{Ox} \cdot [Ox]_{sln}$

$[Ox]_{él} = \frac{i_{limc} - i_c}{n \cdot k_{Ox}}$

- A l'équilibre :

$E = E^\circ + \left(\frac{0,059}{n}\right) \times \log\left(\frac{[Ox]_{él}}{[Red]_{él}}\right)$  et  $i_a = i_c = i$

$\Leftrightarrow E = E^\circ + \left(\frac{0,059}{n}\right) \times \log\left(\frac{k_{Red}}{k_{Ox}}\right) + \left(\frac{0,059}{n}\right) \times \log\left(\frac{i - i_{limc}}{i_{lima} - i}\right)$

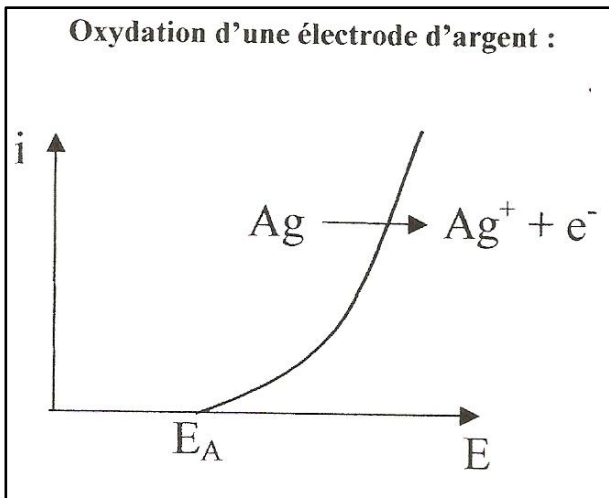
En générale  $k_{red} = k_{ox}$  pour des espèces conjuguées de même taille et dans ce cas :  $E^\circ \approx E_{1/2}$ .

→ Quand Réd est seul en solution :  $i_{limc} = 0 \rightarrow E_a = E_{1/2} + \left(\frac{0,059}{n}\right) \cdot \log\left(\frac{i}{i_{limc} - i}\right)$

→ Quand Ox est seul en solution :  $i_{lima} = 0 \rightarrow E_a = E_{1/2} + \left(\frac{0,059}{n}\right) \cdot \log\left(\frac{i_{limc} - i}{i}\right)$

7) Domaine d'électro-activité :

- Limite d'électro-activité de l'électrode :



Exemple de l'électrode d'argent :

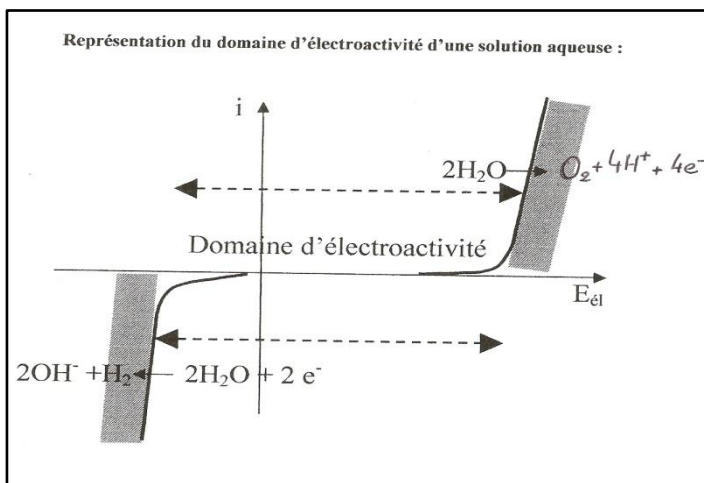
$$E_{\acute{e}q} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06 \cdot \log[Ag^+]$$

Si  $E_{impos\acute{e}} > E_{\acute{e}q} \rightarrow$  l'électrode s'oxyde !

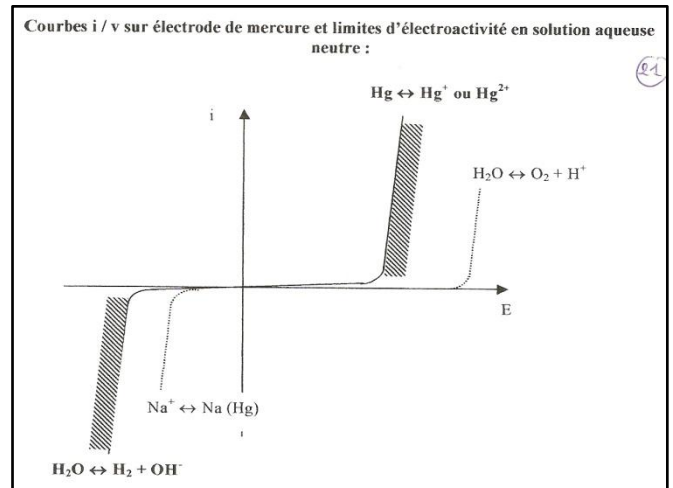
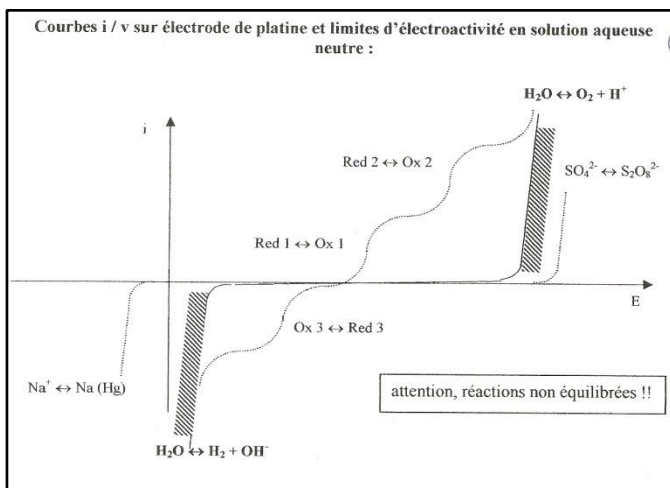
Une **quantité très importante** de Réd (Ag) entraîne une vitesse d'oxydation ( $V_{oxy}$ ) **non-limité** (pas de pallier de diffusion).

↳ Domaine de potentiel exploré limité par le potentiel d'oxydation de l'électrode indicatrice choisie.

- Limite d'électro-activité du solvant :



- Influence de la nature de l'électrode :



## VI) Application :

Mise en évidence de la place des techniques volt-ampérométriques (= étude des courbes  $i/V$ ) parmi les différentes techniques électrochimiques :

### 1) Coulométrie :

#### - Définition :

- Technique d'analyse faisant appel à l'électrolyse.
- Méthode destructive : altération de la composition de la solution à analyser.
- Condition important : efficacité en courant de 100% (une seule réaction à l'électrode).

#### - Principe : Mesure de la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique (Loi de Faraday) pour déterminer soit :

- La quantité de substance ayant subi l'électrolyse (coulométrie directe, à tension  $[E]$  constante).
- La quantité de substance formée pendant l'électrolyse, quantité destinée à réagir chimiquement avec une espèce à doser (coulométrie indirecte à «  $i$  » constante) → Voir Tp.

#### - Appareillage pour coulométrie directe ( $E = cste$ ) :

**Cellule d'électrolyse :** électrode de travail (Pt ou Hg le plus souvent) + électrode auxiliaire (Pt) + électrode de référence + potentiostat + coulomètre électronique.

#### - Application :

- Dosage de métaux par dépôts sous forme d'amalgame.
- Dosage d'halogénure, de l'uranium, du plutonium et de certains composés organiques.

#### - Appareillage pour coulométrie indirecte ( $i = cste$ ) :

Cellule d'électrolyse pour la préparation du réactif : électrode de travail + électrode auxiliaire (Pt) + chrono-ampérostas (galvanostat) + méthode de détermination du point de fin de titrage (indicateur coloré, potentiométrie, ampérométrie).

#### - Application : Voir Tp

#### - Sélectivité : Choix du potentiel permettant de sélectionner la réaction recherchée.

#### - Précision : Coulomètre électronique $\Rightarrow \pm 0,1$ à 1% prés.

### 2) Polarographie :

#### - Définition :

- Technique volt-ampérométrique d'analyse d'espèces en solution, utilisant une microélectrode (Hg)
- Méthode non-destructive : Microélectrode.

#### - Intérêt pour les systèmes rapides :

- Analyse quantitative de l'espèce :  $i_{mesurée} = k \cdot C$
- Analyse qualitative : identification des espèces selon leur  $E_{1/2}$  caractéristique.
- Technique analytique multi-éléments.