

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE M'HAMED BOUGUERA -BOUMERDES



*Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département Génie des Procédés Chimiques*

Polycopié de cours

COURS D'ELECTROCHIMIE

Préparé par: Dr BOUCHEMEL Hassiba

Maitre de Conférences B, à l'Université de Boumerdes

2023

Avant propos

Le présent cours est destiné aux étudiants de troisième année LMD, en particulier, Licence Génie des Procédés Chimiques dont l'électrochimie est l'une des unités de base de leur formation scientifique. Les méthodes électrochimiques jouent un rôle important dans un grand nombre de domaines industriels ou de recherche.

Dans ce travail, j'ai essayé de donner, selon le programme officiel, des définitions et des explications essentielles pour une compréhension rapide et une mémorisation facile, accompagnées de nombreux exemples et applications permettant de mieux assimiler les notions abordées.

J'espère que dans cet effort modeste, j'ai contribué à traiter des sujets de base nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimiques qui guident les étudiants et les forment pas à pas dans le domaine de l'électrochimie.

Ce travail est réparti en trois chapitres:

- ❖ Le premier chapitre présente des rappels sur les solutions électrolytiques (définitions, conductivité électrique, mobilité, dosage conductimétriques, dissociations électrolytiques (loi de dilution d'Oswald, relation de Kohlrausch, électrolyse, nombre de transport, lois de Faraday, Théorie de Debye-Huckel: applications aux calculs des coefficients d'activité).

- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la thermodynamique électrochimique (définitions, potentiel d'électrode, Loi de Nernst et ses applications, prévision thermodynamique des réactions aux électrodes, différents types d'électrodes, piles électrochimiques).

- ❖ Le troisième chapitre est dédié à la cinétique électrochimique (définitions, vitesse d'une réaction électrochimique, courbes de polarisation et ses applications, montage électrochimique, notion d'étape limitante, cinétique d'activation, cinétique de diffusion, loi de Fick, polarographie et quelques applications industrielles).

Plan du cours

Avant

propos.....

Chapitre I- RAPPELS SUR LES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

1. Définition.....	1
2. Une électrode.....	1
3. Un électrolyte	1
4. Conductance électrique des solutions.....	1
5. Conductivité spécifique.....	2
6. Facteurs influençant sur la conductivité.....	5
7. Conductivité équivalente Λ	6
7.1. Définition.....	6
7.2. Influence de la concentration (loi de Kohlrausch).....	7
7.3. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_{∞} d'un électrolyte fort.....	7
7.4. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_{∞} d'un électrolyte faible.....	9
8. Conductivités ioniques.....	11
9. Mobilité ionique.....	12
10. Relation entre la mobilité et la conductivité équivalente ionique.....	13
11. Électrolyse et réactions aux électrodes.....	14
11.1. Définition.....	14
11.2. Détermination du nombre de transport.....	15
11.3. Mode opératoire.....	17
11.4. Calcul.....	17
12. Lois de Faraday.....	18
13. Rendement faradique.....	20
14. Application de la conductimétrie.....	20
14.1. Solubilité des sels peu solubles.....	20
14.2. Degré d'ionisation des électrolytes faibles.....	21
14.3. Détermination de la constante de dissociation.....	22
14.4. Dosage conductimétrique.....	22
15. Calcul des coefficients d'activité, Théorie de Debye et Huckel.....	24
15.1. Modèle de la solution d'électrolyte selon D et H.....	24
15.2. Activité des électrolytes.....	25
15.3. Activité moyenne.....	26
15.4. Coefficient d'activité ionique.....	26
15.5. Coefficient d'activité moyen.....	27
15.6. Force ionique.....	27

Chapitre II- Thermodynamique électrochimique

1. Potentiel de l'électrode (Equation de Nernst).....	30
2. Potentiel normal apparent (Influence du pH).....	31
3. Influence de produit de solubilité K_s sur la tension.....	32
4. Applications.....	32
4.1. Détermination des constantes d'équilibre d'oxydoréduction.....	32
4.2. Mesure du pouvoir oxydant.....	33
5. Relations entre les tensions redox des différents systèmes d'un même élément.....	34
5.1. Formule de Luther.....	34
5.2. Diagramme de Frost.....	36
6. Electrodes.....	38
6.1. Définition.....	38
6.2. Les différents types d'électrodes.....	38
7. Equilibre d'une électrode.....	40
7.1. Tension absolue.....	40
7.2. Tension relative.....	41
8. Les cellules galvaniques (piles électrochimique).....	41
8.1. Définition.....	41
8.2. Tension électrique d'une cellule galvanique.....	41
8.3. Pile Daniell : $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	41
8.4. Pile de concentration.....	43

Chapitre III- Cinétique électrochimique

1. Phénomènes électrochimiques.....	46
1.1. Réactions électrochimiques.....	46
1.2. Vitesse d'une réaction électrochimique.....	46
1.3. Polarisation et surtension d'une électrode.....	47
2. Courbes de polarisation.....	48
2.1 . Définition.....	48
2.2. Montages électrochimiques.....	48
2.3. Différents types de courbes de polarisation.....	49
2.4. Notion d'étape limitante.....	52

2.4.1. Le contrôle par processus de transfert de charge (activation).....	52
2.4.1.1. Loi de Butler-Volmer.....	52
2.4.1.2. Formes simplifiées de la relation de Bütler-Völmer : Approximation de Tafel.....	53
2.4.2. Le contrôle par processus de diffusion (transfert de matière).....	55
2.4.2.1. Réaction contrôlée par le transport de matière.....	55
2.4.2.2. Couche de diffusion (Hypothèse de Nernst).....	56
2.4.2.3. Densité de courant de diffusion i_d	56
2.4.2.4. Densité de courant limite de diffusion i_∞	57
2.4.2.5. Régime mixte de diffusion- transfert de charge.....	58
3. Application des courbes de polarisation.....	58
4. Polarographie.....	59
4.1. Généralités.....	59
4.2. Principe.....	60
4.3. Applications de la voltampérométrie hydrodynamique.....	60
5. Quelques applications industrielles.....	61
5.1. Galvanoplastie.....	61
5.2. Synthèse organique par voie électrochimique.....	61
Références bibliographiques.....	62

Chapitre I : Rappels sur les solutions électrolytiques

1. Définition

L'électrochimie est l'étude des phénomènes physiques et chimiques se produisant au contact d'une *électrode* et d'un *électrolyte*, un tel contact électrode électrolyte constitue ce que l'on appelle souvent une demi-pile. Le domaine d'application de l'électrochimie est extrêmement vaste: production d'énergie électrique à partir des réactions chimiques (piles), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnelles (corrosion), réalisation de dispositifs (batteries et capteurs).

2. Une électrode

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

3. Un électrolyte

Un électrolyte est un composé qui par dissolution dans l'eau donne des ions (anions + cations), sa solubilité dans l'eau peut être plus ou moins grande. L'électrolyte est fort s'il se dissocie totalement dans l'eau (HCl, NaOH...), faible s'il est partiellement dissocié (CH₃COOH, NH₄OH...). Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Elle conduit le courant et elle est neutre électriquement. Les particules porteuses de charge électriques sont nommées cations (chargées positivement) et anions (chargées négativement).

Une substance non électrolytique (sucre et alcool) est une substance qui, lorsqu'elle est en solution, ne laisse pas passer le courant électrique.

4. Conductance électrique des solutions

La présence d'ions capables de se mouvoir en solution aqueuse de façon indépendante constitue la mise en évidence que les électrolytes conduisent le courant électrique.

En pratique, on détermine la conductance électrique L (qui mesure la facilité qu'une solution laisse passer le courant) d'un volume de solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée S et séparées d'une distance l (Figure 1).

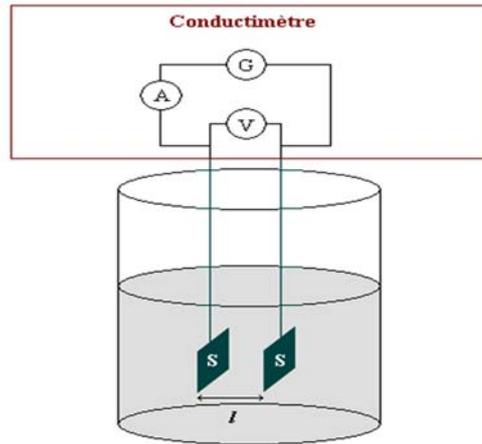


Figure 1: Cellule de conductivité

La conductance, L , d'un conducteur est l'inverse de sa résistance, R en ohms(Ω) .

$$L = \frac{1}{R} \quad (\text{éq. I.1}) \quad L: \text{Siemens } (\Omega^{-1}), R: \Omega.$$

Remarque importante

Il faut effectuer l'étalonnage du conductimètre avant de mesurer la conductance d'une solution.

Exemple: La résistance de l'eau à 25°C vaut $1,87 \cdot 10^7 \Omega$. Calculer sa conductance.

Corrigé:

$$L = \frac{1}{R} \quad L_{\text{eau}} = \frac{1}{R_{\text{eau}}} = \frac{1}{1,87 \cdot 10^7} \quad L_{\text{eau}} = 0,53 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$$

5. Conductivité spécifique

Comme pour les conducteurs métalliques, la résistance, donc la conductance, dépend de la section S et de la longueur l de la cellule de conductivité.

Comme pour un conducteur métallique, on a:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{éq. I.2})$$

ρ : résistance spécifique ($\Omega \cdot \text{m}$) ou résistivité

l : distance entre les deux électrodes en m

S : section de l'électrode en m^2

Pour un électrolyte, la conductivité spécifique est l'inverse de la résistivité.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{éq. I. 3})$$

χ : Conductivité spécifique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) ou $S \cdot m^{-1}$

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (\text{éq. I. 4})$$

Tableau 1: Conductivité spécifique des solutions de KCl, à 25°C.

C (éq/L)	1	0,1	0,01
χ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	11,173	1,2886	0,14114

Le rapport l/S représente la constante de cellule. On l'évalue généralement en mesurant la conductance L (par un conductimètre) pour une solution de KCl à une concentration dont la conductivité spécifique χ est connue.

$$\chi = \frac{k}{R} = kL \quad (\text{éq. I. 5})$$

Exemple: Soit une solution aqueuse de KCl $10^{-2} M$ de résistance égale à 220Ω et de conductivité spécifique égale à $0,14114 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Calculer la constante de la cellule k .

Corrigé:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot k \Rightarrow k = \chi \cdot R$$

$$k = 0,14114 \cdot 220$$

$$k = 31 m^{-1}$$

La résistance d'un conducteur est donnée par la loi d'Ohm:

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{éq. I. 6})$$

U : différence de potentiel (V)

I : intensité de courant (A)

$$\chi = \frac{1}{U/I} \frac{l}{S} = \frac{l}{S} \frac{1}{U/l}$$

$$\chi = \frac{i}{E} \quad (\text{éq. I. 7})$$

Tel que :

$$E = U/l \quad (\text{éq. I. 8})$$

$$i = I/S \quad (\text{éq. I. 9})$$

Pour un mélange :

On admet que pour une solution d'électrolyte, la conductivité électrique de l'électrolyte est égale à la somme des conductivités électriques de tous les types d'ions qu'on trouve dans la solution:

$$\chi(\text{solution}) = \sum_{i=1}^{i=N} \chi(i) \quad (\text{éq. I. 10})$$

Exemple: La conductivité spécifique d'une solution d'hydroxyde de potassium est égale à la somme des conductivités ioniques des ions K^+ et OH^- .

$$\chi(\text{solution}) = \chi_{K^+} + \chi_{OH^-}$$

La valeur de la conductivité χ peut être calculée à partir des conductivités équivalentes ioniques λ_i des ions qui constituent cette solution, ainsi que de leur concentration molaire C_i :

$$\chi(\text{solution}) = \sum_{i=1}^{i=N} \lambda_i C_i |z_i| \quad (\text{éq. I. 11})$$

$\lambda(i)$: conductivité équivalente ionique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

$C(i)$: concentration ionique molaire mol/cm³

$z(i)$: charge de l'ion

$$\chi(\text{solution}) = 10^{-3} \sum_{i=1}^{i=N} \lambda_i C_i |z_i| \quad (\text{éq. I. 12})$$

$\lambda(i)$: conductivité équivalente ionique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

$C(i)$: concentration ionique molaire mol/L.

La concentration C étant ici exprimée en mol/L, ce qui correspond à $10^{-3} C$ lorsque C est exprimée en mol/cm³.

Exemple: Un mélange de solutions est constitué de 0,1M en KCl et 0,2M en NaCl a une conductivité spécifique χ égale à $382 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Calculer Λ_{Na^+} si $\lambda_{\text{K}^+} = 74 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$.

Corrigé:

$$\chi_{\text{solution}} = \chi_{\text{KCl}} + \chi_{\text{NaCl}}$$

$$\chi(\text{solution}) = 10^{-3} \sum_{i=1}^{i=N} \lambda(i) C(i) |z(i)|$$

$$\chi(\text{solution}) = 10^{-3} (\lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} |z_{\text{K}^+}| + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} |z_{\text{Cl}^-}| + \lambda_{\text{Na}^+} C_{\text{Na}^+} |z_{\text{Na}^+}|)$$

$$\text{Comme } |z_{\text{K}^+}| = |z_{\text{Cl}^-}| = |z_{\text{Na}^+}| = 1$$

On aura

$$\chi(\text{solution}) = 10^{-3} (\lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} C_{\text{Na}^+})$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = \frac{\chi(\text{solution}) - 10^{-3} (\lambda_{\text{K}^+} C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-})}{10^{-3} C_{\text{Na}^+}}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = \frac{382 \cdot 10^{-4} - 10^{-3} (74 \cdot 0,1 + 76(0,2 + 0,1))}{10^{-3} \cdot 0,2}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 40 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

Remarque: Notons que pour une solution aqueuse d'électrolyte, la conductivité électrique de la solution est la somme des conductivités de l'électrolyte et celle de l'eau.

$$\chi(\text{solution}) = \chi_{\text{électrolyte}} + \chi_{\text{eau}}$$

6. Facteurs influençant sur la conductivité

- **Concentration :** la conductivité d'une solution électrolytique augmente si la concentration des espèces chimiques présentes dans cette solution augmente.
- **Température :** la conductivité d'une solution électrolytique augmente si la température de cette solution augmente.

7. Conductivité équivalente Λ

7.1. Définition:

C'est la conductivité d'une couche d'électrolyte de 1cm d'épaisseur, comprise entre deux électrodes identiques d'une surface telle que le volume d'électrolyte enfermé entre elles contienne un équivalent-gramme (une molécule gramme) de soluté. La conductivité équivalente, Λ d'une solution électrolytique est définie par :

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \text{ (éq. I. 12)}$$

Elle mesure l'aptitude d'un équivalent de soluté à transporter le courant.

$$\Lambda = \frac{10^3 \chi}{C}$$

$$\Lambda : \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

$$\chi : \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$C : \text{eqg/L}$$

La concentration C étant ici exprimée en mol/L, ce qui correspond à $10^{-3} C$ lorsque C est exprimée en mol/cm³.

Exemple: On considère une cellule de conductivité électrique constituée de deux électrodes identiques avec $s = 1 \text{ cm}^2$ chacune, et distantes de 0,5 cm. La résistance d'une solution d'acide fluorhydrique HF, mesurée avec cette cellule est égale à 520,35 Ω .

- 1- Calculer la conductivité spécifique χ de cette solution.
- 2- En déduire la conductivité équivalente Λ de la solution sachant que $[\text{HF}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Corrigé:

1- Calcul de la conductivité spécifique

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{520,35} \cdot \frac{0,5}{1}$$

$$\chi = 9,61 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2- Calcul de la conductivité équivalente

$$[\text{HF}] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10^{-2} \text{ eqg/L}.$$

$$\Lambda = \frac{10^3 \chi}{C} = \frac{10^3 \cdot 9,61 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}$$

$$\Lambda_{\text{HF}} = 96,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

7.2. Influence de la concentration (loi de Kohlrausch)

Kohlrausch a porté la variation de la conductivité équivalente de plusieurs électrolytes, à une température donnée, en fonction de la racine carrée de la concentration (Figure 2).

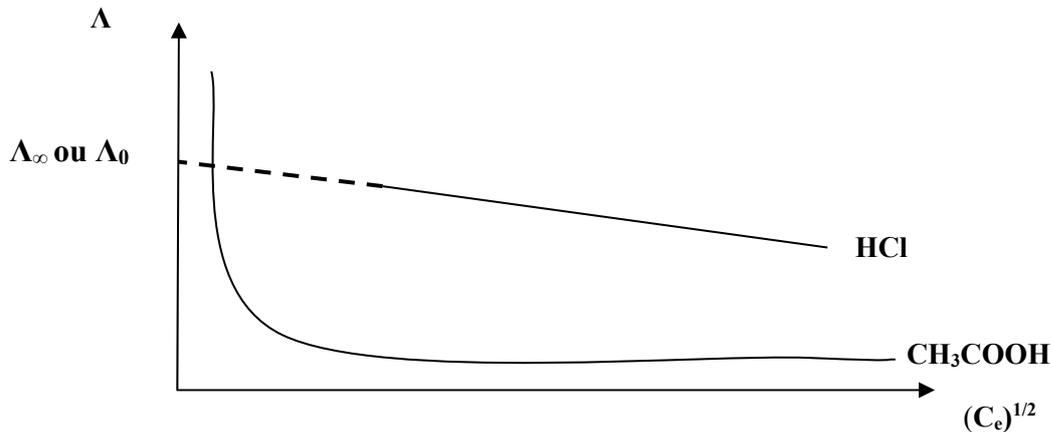


Figure 2: $\Lambda = f(C_e)^{1/2}$ pour quelques électrolytes en solution dans H₂O, à 25°C.

Il est clair, d'après la figure 2, qu'il existe deux types de comportement distincts. Les électrolytes qui conduisent à des droites sont maintenant classés comme *électrolytes forts* ; ceux qui tendent tangentielle vers la limite linéaire des solutions diluées, sont considérés comme des *électrolytes faibles*.

7.3. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_∞ d'un électrolyte fort

Pour les électrolytes fort, la variation de la conductivité équivalente, en solution diluée, est donnée par la relation empirique de Kohlrausch):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{C_e} \quad (\text{éq. I. 13})$$

a: une constante qui dépend de la nature de l'électrolyte.

L'extrapolation à dilution infinie des valeurs relatives aux électrolytes forts conduit à la notion importante de la conductivité équivalente limite symbolisée par Λ_∞ ou Λ_0 . Ces valeurs sont à l'origine de la *loi de Kohlrausch sur la migration indépendante des ions*.

On considère que la conductivité d'un électrolyte à dilution infinie, est la somme des contributions individuelles de chaque ion (chaque ion migre indépendamment des autres ions

présents dans la solution). Dans ce but, on introduit les conductivités équivalentes ioniques, et l'on écrit, à dilution infinie:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (\text{éq. I. 14})$$

λ_{∞}^{+} : conductivité équivalente du cation ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

λ_{∞}^{-} : conductivité équivalente de l'anion ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

Exemple 1:

$$\Lambda_{\infty}(\text{NH}_4\text{OH}) = \lambda_{\infty}^{+}(\text{NH}_4^{+}) + \lambda_{\infty}^{-}(\text{OH}^{-})$$

$$\Lambda_{\infty}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \lambda_{\infty}^{+}(\text{Al}^{3+}) + \lambda_{\infty}^{-}(\text{SO}_4^{2-})$$

Exemple 2: Pour déterminer la conductivité équivalente limite (Λ_{∞}) de AgNO_3 , on a mesuré la résistance de plusieurs solutions aqueuses de AgNO_3 à différentes concentrations.

C (eqg/L)	$5,10^{-4}$	10^{-3}	$5,10^{-3}$	10^{-2}	$5,10^{-2}$
R (Ω)	4917	2475	508	259	56

a/ Calculer les conductivités équivalentes (Λ) pour les différentes concentrations en AgNO_3 .

b/ En déduire graphiquement ($\Lambda = f(C^{1/2})$) la conductivité équivalente limite Λ_{∞} de AgNO_3 .

On donne : La constante de la cellule $k = 31 \text{ m}^{-1}$.

Corrigé:

a- Calcul de la conductivité équivalente pour différentes concentrations en AgNO_3

$$\Lambda = \frac{10^{-3} \chi}{C}; \quad \chi = \frac{1}{R} \cdot k \quad \Rightarrow \quad \Lambda = \frac{10^{-3} k}{RC}$$

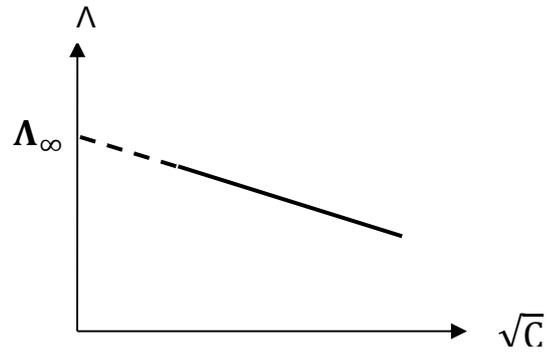
C (eqg/L)	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}
	0,022	0,031	0,07	0,1	0,22
R (Ω)	4917	2475	508	259	56
$\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eqg}^{-1})$	0,012609	0,012525	0,012204	0,011969	0,011071

b- déduire la conductivité équivalente limite Λ_{∞} de AgNO_3 graphiquement

On trace $\Lambda = f(\sqrt{C})$

Par extrapolation, on trouve

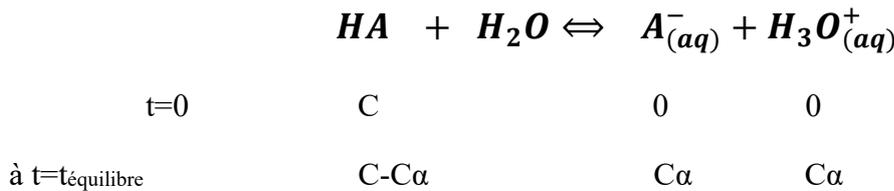
$\Lambda_{\infty}(\text{AgNO}_3) = 0,0127 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$



7.4. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_{∞} d'un électrolyte faible

Pour un électrolyte faible, on peut définir encore, au moins théoriquement la conductivité équivalente limite, comme limite de Λ quand C_e tend vers 0, mais la détermination expérimentale par extrapolation de sa valeur est infiniment moins précise que pour un électrolyte fort.

Supposons l'électrolyte faible HA



$\alpha = \text{degré d'ionisation} = \frac{\text{nombre de moles ionisées}}{\text{nombre de moles dissoutes}}, 0 \leq \alpha \leq 1$

Remarque : Pour un électrolyte fort, $\alpha = 1$ (complètement dissocié).

La constante de dissociation K_d de l'électrolyte faible HA est:

$$K_d = \frac{[A_{(aq)}^-][H_3O_{(aq)}^+]}{[HA]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (\text{éq. I. 15})$$

Avec : $[A_{(aq)}^-] = C\alpha$; $[H_3O_{(aq)}^+] = C\alpha$; $[HA] = C - C\alpha$

α est également peut être déterminé par la relation:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad \text{Loi d'Arrhenius} \quad (\text{éq. I. 16})$$

Cette relation d'Arrhenius permet de mesurer α à toute concentration si l'on peut déterminer Λ_{∞} avec précision.

Λ : conductivité équivalente mesurée

Λ_∞ : conductivité équivalente de la solution totalement ionisée (à l'infinie).

On remplace α par son expression Λ/Λ_∞ , on obtient la relation suivante:

$$K_d = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)} \quad (\text{éq. I. 17})$$

Après transformation on obtient l'équation suivante :

$$K_d \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) = c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2$$

$$c\Lambda = K_d \frac{\Lambda_\infty^2}{\Lambda} - K_d \Lambda_\infty = K_d \Lambda_\infty^2 \left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K_d \Lambda_\infty \quad (\text{éq. I. 18})$$

A partir de l'équation I. 18, en traçant $c\Lambda$ en fonction de $\left(\frac{1}{\Lambda}\right)$ (Figure 3), on peut déduire K_d et Λ_∞ .

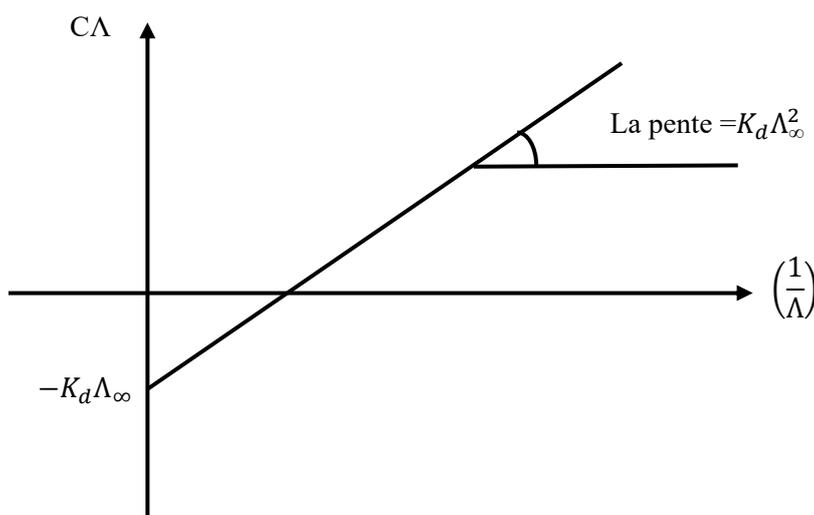


Figure 3: Représentation de $c\Lambda$ en fonction de $\left(\frac{1}{\Lambda}\right)$.

Remarque:

La conductivité équivalente limite pour les électrolytes faibles peut être également déduite à partir de Λ_∞ des électrolytes forts.

Exemple 1: Calcul de $\Lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COOH})$ (électrolyte faible) connaissant Λ_∞ des électrolytes forts : CH_3COONa , HCl et NaCl .

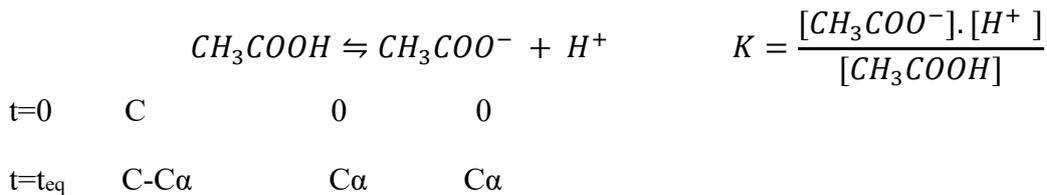
Corrigé:

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl})$$

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,00910 + 0,04262 - 0,01265 = 0,03907 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

Exemple 2: La constante de dissociation de CH_3COOH est de $1,8 \cdot 10^{-5}$. Déterminer le degré d'ionisation de l'acide pour une concentration $9,76 \cdot 10^{-4} \text{ eqg/L}$. La concentration en ions H^+ dans cette solution et la conductivité à dilution infinie, si $\Lambda = 41,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$.

Corrigé:



$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow C\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

$$9,76 \cdot 10^{-4} \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = 0,12$$

$$C_{\text{H}^+} = C\alpha = 0,12 \cdot 9,76 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{\text{H}^+} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ eqg/L}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \Rightarrow \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\Lambda}{\alpha} = \frac{41,3}{0,12}$$

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 344,16 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

8. Conductivités ioniques

Puisque les nombres de transport indiquent la fraction du courant total transportée par chaque ion, c'est-à-dire la fraction de la conductivité totale à laquelle chaque ion contribue, on peut écrire:

$$\lambda_{\infty}^+ = (t^+)_{\infty} \Lambda_{\infty} \quad \text{et} \quad \lambda_{\infty}^- = (t^-)_{\infty} \Lambda_{\infty} \quad (\text{éq. I. 19})$$

où $(t^+)_{\infty}$ et $(t^-)_{\infty}$ sont les nombres de transport à dilution infinie.

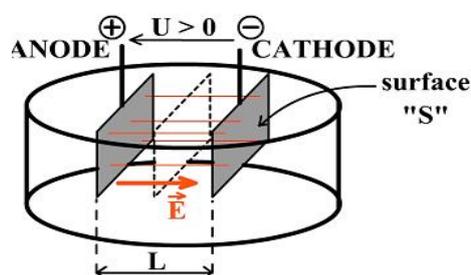
De manière formelle, on peut utiliser les valeurs des conductivités équivalentes et des nombres de transport à des concentrations supérieures à la dilution infinie, pour obtenir les valeurs de λ^+ et λ^- à des concentrations plus élevées. A de telles concentrations, la loi de migration indépendante des ions ne s'applique plus et la conductivité est réellement une propriété de l'électrolyte plutôt que ses ions pris individuellement.

Cela signifie que $\lambda(\text{Cl}^-)$ dans HCl 1M est différente de celle dans NaCl 1M. Le concept de conductivité ionique n'est donc réellement valable qu'à dilution infinie.

Plutôt que d'essayer de comprendre, en termes de conductivité ionique, les différentes propriétés du transport du courant par les ions, nous allons étudier une propriété ionique plus fondamentale: la vitesse du déplacement des ions dans une solution, sous l'influence du champ électrique appliqué.

9. Mobilité ionique

Soit un ion assimilé à une sphère de rayon r et de charge q , se déplaçant à la vitesse v dans la solution, entre les deux électrodes.



Un ion en solution est soumis à diverses forces (bombardement désordonné des ions par le solvant, présence d'un gradient de concentration, migration lorsqu'il ya une force électrique). Lorsqu'un ion se déplace par un champ électrique E , il perçoit une force F .

$$F = q \cdot E = Z \cdot e \cdot E \quad (\text{éq. I. 20})$$

Tel que :

F : force électrique

Z : Charge de l'ion

e : $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$

$$E = U/l$$

U : Différence de potentiel

l : Distance entre les 2 électrodes

$$F = Z \cdot e \cdot U/l$$

Mais l'ion est freiné par une force de frottement (F_r) (de la viscosité du solvant), donc l'accélération de l'ion dépend de la force du champ appliqué (F) et de F_r . Cette vitesse d'accélération est appelée vitesse de migration v , et F_r est reliée à la vitesse (v) par la formule de Stokes:

$$F_r = 6 \pi r \eta v \quad (\text{éq. I. 21})$$

r: rayon de l'ion (cm)

η : viscosité de la solution (poize)

La vitesse de migration est atteinte quand:

$$q \cdot E = 6 \pi r \eta v$$

$$v_i = q \cdot E / 6 \pi r_i \eta$$

$$v_i = \mu_i \cdot E \quad (\text{éq. I. 22})$$

c'est-à-dire la vitesse augmente jusqu'à ce que les forces de frottement équilibrent la force électrique.

$$v_- = \mu_- \cdot E$$

$$v_+ = \mu_+ \cdot E$$

Les termes μ_+ et μ_- représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré, respectivement. Plus la vitesse limite sera importante et plus la mobilité de l'ion est importante.

10. Relation entre la mobilité et la conductivité équivalente ionique:

La conductivité équivalente ionique est égale au produit la constante de Faraday par la mobilité ionique.

$$\lambda_i = F \cdot \mu_i \quad (\text{éq. I. 23})$$

F: Constante de Faraday = 96500 C/mol.

Remarque

La mobilité d'ion dépend de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions. Les forces de viscosité sont, de plus, sensibles aux variations de température de sorte que la mobilité l'est aussi.

Tableau 2: Mobilités de quelques ions, en solution aqueuse, à 298 K

Ion	Na ⁺	OH ⁻	H ⁺
$\mu(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	52	205	362

Remarque :

- La mobilité des ions hydronium et hydroxyde est nettement supérieure à celle des autres ions.
- La mobilité ionique explique la différence de la conductivité de l'électrolyte fort ayant la même concentration.

Exemple:

Solution 0,1 mol/L	Conductivité : S.cm ² .mol ⁻¹
KCl	128,96
NaCl	106,7
HCl	391,32

Les ions H⁺ sont plus mobiles en solution que les ions Na⁺ et K⁺.

11. Électrolyse et réactions aux électrodes**11.1. Définition**

Une électrolyse est une décomposition électrochimique de certaines substances sous l'effet d'un courant électrique. Elle se réalise dans une cuve (cellule de Hittorf) contenant un électrolyte dans lequel sont plongées deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant continu. Lors de l'électrolyse: l'anode est le siège d'une réaction d'oxydation, la cathode est le siège d'une réaction de réduction.

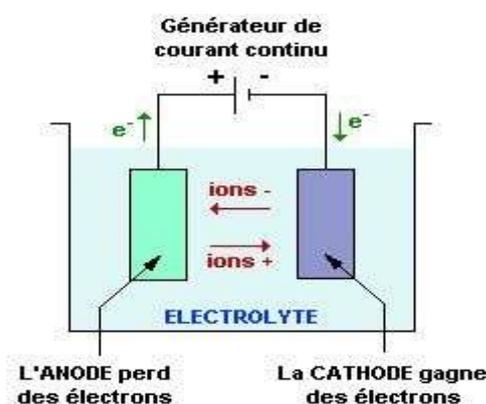
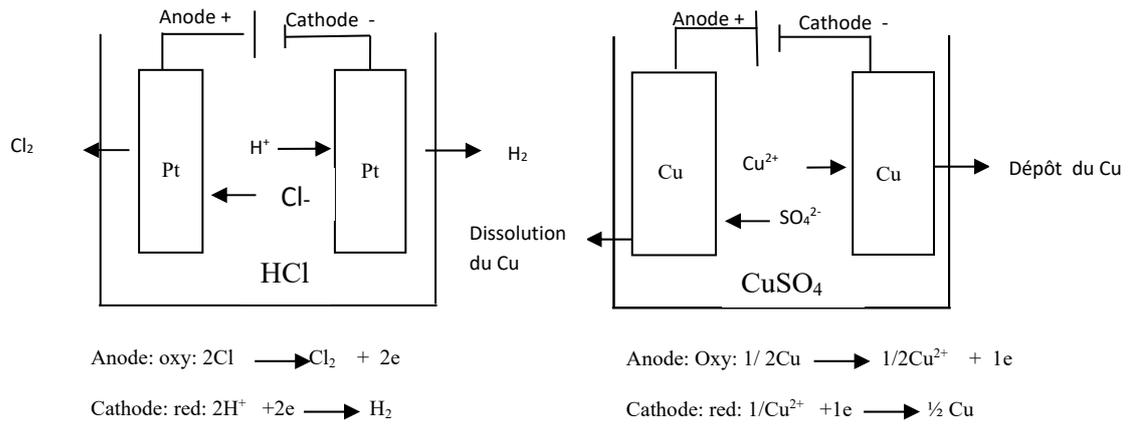


Figure 4: Cellule d'électrolyse.

L'électrolyse a de nombreuses applications industrielles comme le chromage, la dorure, la galvanoplastie, la préparation du chlore, la fabrication de soude à partir de sel marin.

- **Exemples sur l'électrolyse:**



11.2. Détermination du nombre de transport:

Après avoir défini les caractéristiques générales des processus aux électrodes, nous allons étudier en détail le passage du courant électrique au travers de la solution. La migration des ions positifs et négatifs peut être responsable du phénomène de conduction. Notre but est la détermination de la fraction du courant transportée, par chacun des ions, dans un électrolyte déterminé.

La quantité d'électricité que les espèces ioniques en solution transportent par seconde, dépend de la vitesse de migration des ions, sous l'influence du champ électrique, et de la charge électrique qu'ils portent. Donc, la quantité d'électricité transportée par seconde par chacun des deux ions ne peut être la même que si leurs vitesses de migration réelles sont égales.

Lorsqu'un courant électrique d'intensité I traverse une solution d'électrolyte, il est transporté par les ions de l'électrolyte.

- Les cations transportent les charges (+).
- Les anions transportent les anions (-).

Si la solution est traversée par un courant I pendant un temps t :

$$Q_T = I \times t \quad (\text{éq. I. 24}) \quad , Q_T = Q^+ + Q^- \quad (\text{éq. I. 25})$$

Soit t^+ la fraction de courant transportée par le cation.

t^- la fraction de courant transportée par l'anion.

De telle sorte que :

$$t^+ + t^- = 1 \quad (\text{éq. I. 26})$$

$$t(i) = \frac{n(i)}{\sum_1^N n(i)} = \frac{Q(i)}{\sum_1^N Q(i)} = \frac{I(i)}{\sum_1^N I(i)} = \frac{\lambda(i)}{\sum_1^N \lambda(i)} = \frac{\chi(i)}{\sum_1^N \chi(i)} = \frac{\mu(i)}{\sum_1^N \mu(i)} \quad (\text{éq. 27})$$

Le nombre de transport t_i peut être déterminé par la méthode expérimentale de Hittorf.

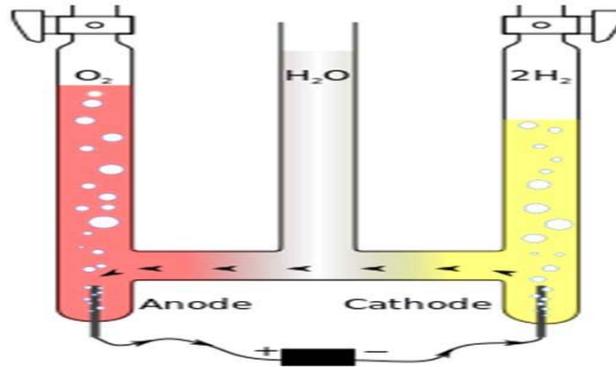


Figure 5: Cellule de Hittorf.

- **A dilution infinie :**

$$(t_i)_\infty = (\lambda_i)_\infty / \sum (\lambda_i)_\infty$$

Exemple: Les mobilités ioniques en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ dans l'eau à 25°C sont:

$$\mu(\text{H}^+) = 3,623 \cdot 10^{-7} \quad \mu(\text{Cl}^-) = 7,91 \cdot 10^{-8} \quad \mu(\text{Na}^+) = 5,21 \cdot 10^{-8}$$

- Quelle est la proportion du courant transportée par les protons dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1mM.
- si 1M de NaCl est ajouté à la solution d'acide, quelle est la nouvelle proportion du courant transportée par les protons.

Corrigé:

a- La proportion du courant transportée par les protons:

$$I_{\text{H}^+} = \frac{3,623 \cdot 10^{-7}}{3,623 \cdot 10^{-7} + 7,91 \cdot 10^{-8}} \quad I_{\text{H}^+} = 0,82$$

b- La nouvelle proportion du courant transportée après l'ajout de NaCl:

$$I_{\text{H}^+} = \frac{3,623 \cdot 10^{-7}}{3,623 \cdot 10^{-7} + 7,91 \cdot 10^{-8} + 5,21 \cdot 10^{-8}} \quad I_{\text{H}^+} = 0,73$$

11.3. Mode opératoire :

- Remplir la cellule de Hittorf avec la solution de HCl C mol/L, y plonger les électrodes.

- Mesurer les volumes, puis calculer le nombre d'équivalents grammes de HCl dans les trois compartiments.
- Remplir une 2^{ème} fois la cellule avec la même solution est faites passer un courant continu d'intensité I pendant un temps t (Q=It).
- Récupérer et analyser les solutions des trois compartiments.

10. 4. Calcul:

Soit Δn_a la variation du nombre d'équivalent gramme dans le compartiment anodique.

et Δn_c la variation du nombre d'équivalent gramme dans le compartiment cathodique.

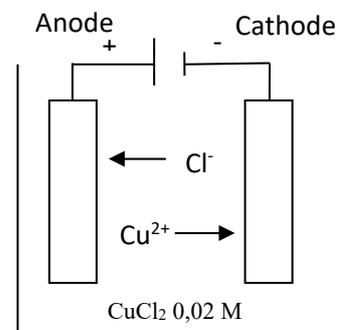
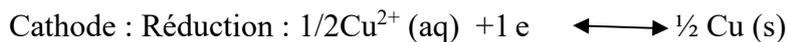
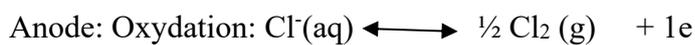
$$\Delta n_{\text{central}}=0$$

Δn_a et Δn_c correspondent à une quantité de courant $Q=It$

Exemple: Une cellule de Hittorf contient initialement une solution de CuCl_2 0,02M. Les deux électrodes sont en platine. Après passage d'une quantité de charge de 10^3 C, la variation de nombre d'équivalents grammes du compartiment cathodique est de 0,0025 eqg.

- 1- Ecrire les équations des réactions aux électrodes.
- 2- Etablir le bilan ionique pour 1F.
- 3- Calculer t.

1/ Réactions aux électrodes (Pt):



2/ Bilan ionique pour 1F:

	Compartiment anodique	Compartiment cathodique
Electrolyse	-1eqg Cl^-	-1eqg Cu^{2+}
Migration	+t ⁻ eqg Cl^- - t ⁺ eqg Cu^{2+}	-t ⁻ eqg Cl^- +t ⁺ eqg Cu^{2+}
Bilan ionique	(-1+t ⁻)eqg Cl^- -t ⁺ eqg Cu^{2+} -t ⁺ eqg Cl^- -t ⁺ eqg Cu^{2+} -t ⁺ eqg CuCl_2	(-1+t ⁺)eqg Cu^{2+} -t ⁻ eqg Cl^- -t ⁻ eqg Cu^{2+} -t ⁻ eqg Cl^- -t ⁻ eqg CuCl_2

$$= -1 \text{ eqg } \text{CuCl}_2$$

3/ Calculer t^-

$$Q = 10^3 \text{ C}, \Delta n_c = 0,0025 \text{ eqg}$$

Compartiment cathodique:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1F \longrightarrow t^- \\ Q \longrightarrow \Delta n_c \end{array} \right.$$

$$t^- = 1F \times \Delta n_c / Q = 96500 \times 0,0025 / 1000$$

$$t^- = 0,24$$

$$t^+ = 0,76$$

12. Lois de Faraday

1^{ère} loi: Dans une électrolyse, les produits de la décomposition électrochimique apparaissent sur les électrodes et non dans le sein de l'électrolyte.

2^{ème} loi: Les métaux des sels et des bases et l'hydrogène des acides apparaissent à la cathode, le reste de la molécule ou ses produits de décomposition à l'anode.

3^{ème} loi: La masse m du métal déposée sur la cathode par électrolyse est proportionnelle à la quantité de courant traversant la cellule (It) et à la masse atomique du métal (A) inversement proportionnelle à la valence (n) de celle-ci.

$$m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} It \quad (\text{éq. I. 28})$$

Avec: (m): masse de produit formée à l'électrode; (A) Masse atomique (g/mol); (n) : nombre d'électrons par mole de produit formé; (I): Intensité du courant d'électrolyse (Ampère); (t): Temps d'électrolyse (secondes); (F): Constante de Faraday (96500 Coulomb).

Exemple: L'électrolyse d'une solution de CuSO_4 a été réalisée dans une cellule de Hittrof. L'anode est en graphite; la cathode est en cuivre.

Calculer la masse de cuivre Cu déposé à la cathode et le volume d'oxygène dégagé à l'anode dans les conditions normales de température et de pression, pour une intensité $I=0,5 \text{ A}$ et une durée $t=30 \text{ min}$.

Données: $1F = 96500 \text{ C/mol}$, Masse atomique $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g.mol}^{-1}$.

Corrigé:

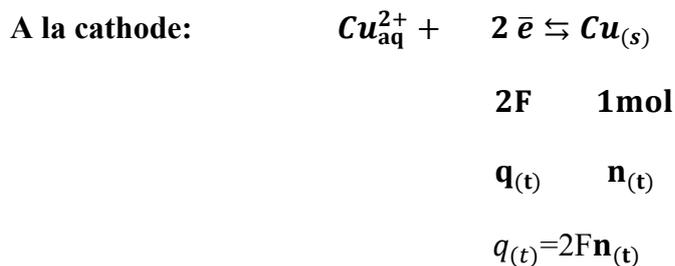
- Quantité de courant consommée par électrolyse:

$$q_{(t)} = I \cdot t = 0,5 \cdot 30 \cdot 60 = 900 \text{ C}$$

$$q_{(t)} = 900 \text{ C}$$

- Masse de cuivre Cu déposée à la cathode:

Calculons le nombre de mol de Cu déposé à la cathode:



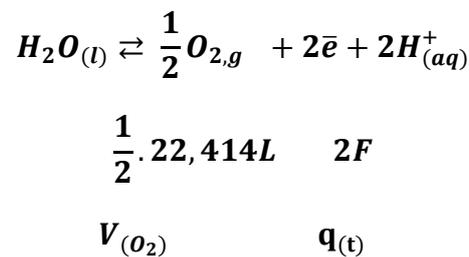
$$n_{(t)} = \frac{q_{(t)}}{2F} = \frac{900}{2 \cdot 96500} = 4,663 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Cu}$$

La masse de Cu déposé à la cathode est:

$$m = 4,663 \cdot 10^{-3} \cdot 63,546$$

$$m = 0,296\text{g}$$

A l'anode:



Puisque les deux interfaces sont montées en série, elles sont donc traversées à tout instant t par une même quantité de courant ($q_{(t)} = 900 \text{ C/mol}$).

$$V_{(O_2)} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 22,414 \cdot 900}{2 \cdot 96500}$$

$$V_{(O_2)} = 52,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 52,3 \text{ mL}$$

13. Rendement faradique:

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement faradique est inférieur à 1, on le définit comme suit:

$$\rho = \frac{m}{m_{th}} \quad (\text{éq. I. 29})$$

Où m est la masse obtenue au cours de l'électrolyse et m_{th} la masse théorique calculée par la loi de Faraday.

14. Application de la conductimétrie

La valeur de la conductivité électrique des solutions a une grande importance pour le déroulement des phénomènes électrochimiques. Elle est utilisée comme méthode d'analyse chimique et de contrôle de la fabrication. Elle est également mise en œuvre pour déterminer les constantes d'équilibre des réactions en solutions et des produits de solubilité.

14.1 Solubilité des sels peu solubles:

Un certain nombre de composés chimiques sont peu solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont placés dans l'eau, seule une faible partie passe à l'état dissout, le reste demeurant à l'état solide.

Pour un sel, la partie dissoute s'ionise de sorte qu'on a l'équilibre:



$$K_s = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

La concentration ionique de l'électrolyte C_e est faible (sel peu soluble), la variation de la conductivité équivalente est négligée avec la concentration.

D'où, on peut écrire que $\Lambda = \Lambda_\infty$

$$\text{Avec: } \Lambda = \Lambda_\infty - a (C_e)^{1/2},$$

$$\text{Et } \Lambda = \Lambda_\infty = 10^3 \chi / C$$

En connaissant χ et Λ_∞ de la solution, on détermine K_s .

Exemple:

Les conductivités équivalentes limites de AgNO_3 , KNO_3 et KCl sont respectivement $115,4$; $125,8$ et $129,4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$.

Une solution aqueuse saturée de AgCl a une conductivité de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, celle de l'eau étant $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, en déduire, en utilisant le résultat donné, la solubilité de AgCl dans l'eau.

$$1 - \Lambda_{\infty}^{\text{AgCl}} = \Lambda_{\infty}^{\text{AgNO}_3} + \Lambda_{\infty}^{\text{KCl}} - \Lambda_{\infty}^{\text{KNO}_3} = 119 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$$

$$2 - \text{Conductivité spécifique propre de AgCl} = (2,4 - 1,16) \cdot 10^{-6} = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$\Lambda^{\text{AgCl}} = \Lambda_{\infty}^{\text{AgCl}} = 10^3 \chi / C$$

$$119 = 10^3 \cdot 1,24 \cdot 10^{-6} / C$$

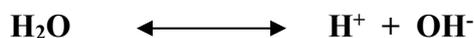
$$C = S = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ eqg/L}$$

14.2 Degré d'ionisation des électrolytes faibles

Si α est suffisamment faible, on peut utiliser la relation $\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty} = 10^3 \chi / \Lambda_{\infty} C$

D'où α puisque les autres termes sont connus ou mesurables.

Exemple: Détermination de la constante de dissociation de l'eau



A 25°C , la conductivité la plus basse qui puisse être obtenue avec l'eau la plus soigneusement distillée, est $58 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; cette conductivité doit être attribuée aux concentrations de H^+ et OH^- à l'équilibre.

La molarité de l'eau pure est:

$$C = 1000 \cdot 0,997 / 18,02 = 55,3 \text{ mol/L} \quad (\rho_{\text{eau}} = 0,997 \text{ g/mL à } 25^\circ\text{C})$$

Ce qui donne pour la conductivité équivalente:

$$\Lambda = 10^{-3} \chi / C = 10^{-3} \cdot 58 \cdot 10^{-7} / 55,3$$

$$\Lambda = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La conductivité équivalente limite de l'eau complètement dissociée serait:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{\text{H}^+} + \lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 0,05478 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le degré de dissociation de l'eau à 25°C est donc:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty} = 1,05 \cdot 10^{-10} / 0,05478 = 1,9 \cdot 10^{-9}$$

et les concentrations ioniques sont :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha C = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Le produit ionique bien connu de l'eau est alors déterminé à 25°C par :

$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-14}$$

La très faible concentration des ions rend la relation $\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}$ d'Arrhenius tout à fait valable, et la valeur obtenue pour K_e est donc correcte.

14. 3 Détermination de la constante de dissociation

La constante de dissociation d'un électrolyte peut être déterminée à partir de coefficient de dissociation, en employant la loi de dilution d'Ostwald:

$$K_d = \frac{C \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \right)}$$

14. 4 Dosage conductimétrique

Ce type de dosage, à la différence du titrage classique, ne nécessite pas l'utilisation d'indicateurs colorés et peut être réalisé dans des solutions colorées et mêmes très diluées.

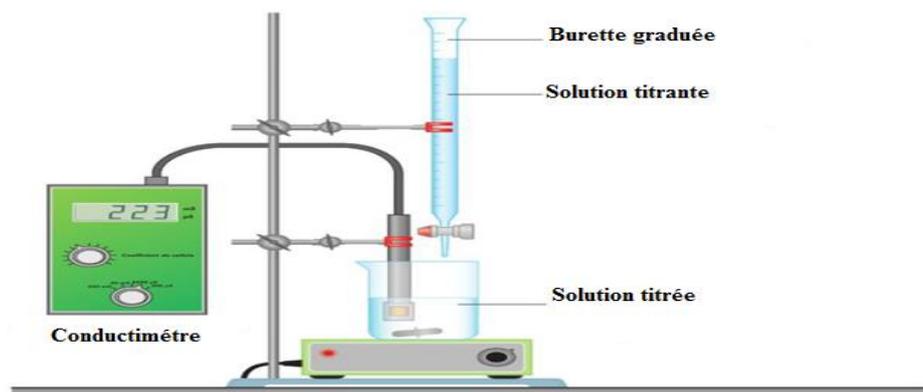
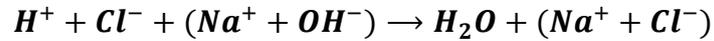


Figure 6: Montage pour dosage conductimétrique.

● **Dosage d'un acide fort par une base forte**

Ex: Dosage de HCl par NaOH.

- Initialement, on a en solution: $H^+ + Cl^-$. Au cours du dosage, la réaction est:



- La concentration de Cl^- reste constante; des ions H^+ disparaissent, et sont remplacés par des ions Na^+ ; la conductivité de la solution diminue donc.

- Au point équivalent les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont Na^+ et Cl^- .

- Après le point équivalent la soude ajoutée introduit des ions Na^+ et OH^- ; la conductivité augmente. On a une courbe de titrage telle que :

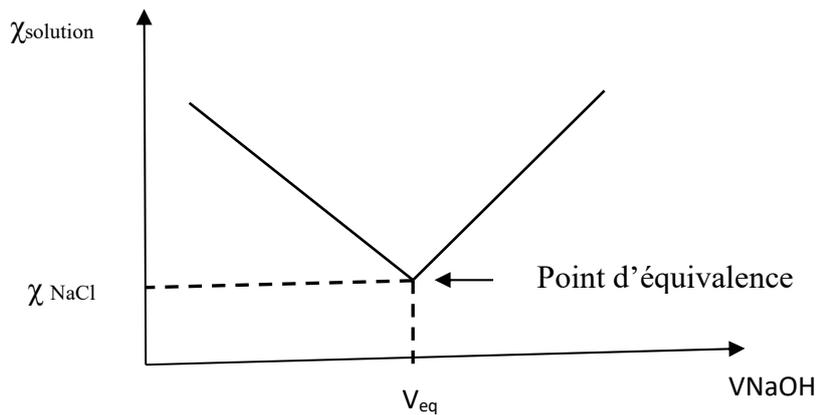
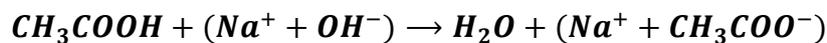


Figure 7: Courbe de dosage d'un acide fort par une base forte

● **Dosage d'un acide faible par une base forte**

Ex: Dosage de CH_3COOH par NaOH.

- Au point de départ, la conductivité est donnée par la contribution des ions existants H^+ et CH_3COO^- . χ a une valeur minimale à cause de la faible dissociation de l'acide acétique (solution peu ionisée). Puis on ajoute NaOH, $CH_3CO_2^-$ et Na^+ apparaissent dans la solution, la conductivité augmente.



- Au point équivalent les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont Na^+ et CH_3COO^- .

- Après l'équivalence, CH_3CO_2^- est consommé, comme OH^- a une conductivité plus forte, la conductivité augmente plus fortement. La courbe de titrage a la forme suivante:

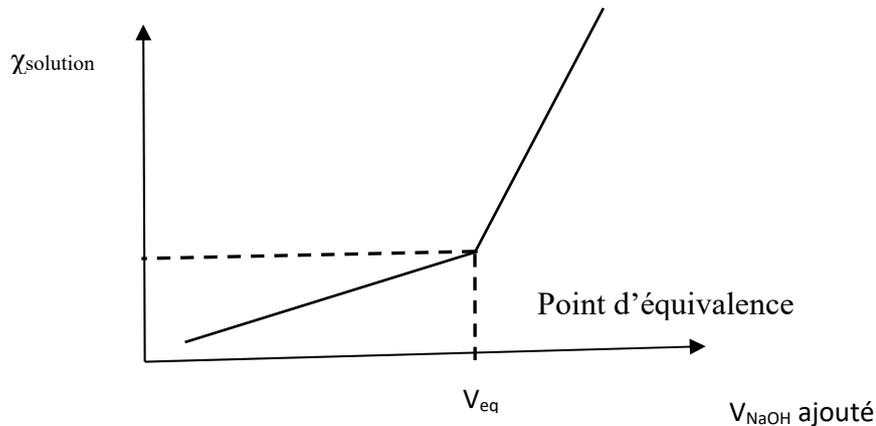


Figure 8: Courbe de dosage d'un acide faible par une base forte.

15. Calcul des coefficients d'activité, Théorie de Debye et Huckel

15.1. Modèle de la solution d'électrolyte selon D et H

Selon D et H les ions se disposent dans la solution autour d'un certain ion central de façon à prendre l'aspect d'une sphère. Les ions qui constituent la sphère changent sans cesse de place avec d'autres ions. La sphère statique de ce genre s'appelle « atmosphère ionique ». L'existence des atmosphères ioniques (attraction électrostatique) constitue précisément ce caractère distinctif, qui selon D et H fait la différence entre les solutions idéales et les solutions réelles d'électrolytes.

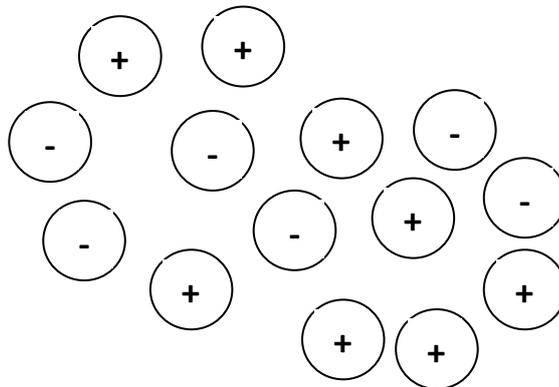


Figure 9: Modèle de l'atmosphère ionique selon Debye et Huckel.

Ce modèle sert à calculer le coefficient d'activité.

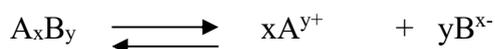
15.2. Activité des électrolytes

Dans les solutions diluées, l'activité d'un électrolyte s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité (coefficient d'activité : < 1 , égale à 1 si la solution est idéale).

On appelle activité (a_i) la concentration corrigée, c'est une concentration apparente effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimiques. L'activité (a_i) est donnée par la formule suivante:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (\text{éq. I. 30})$$

Soit un électrolyte A_xB_y dissocié totalement ou partiellement suivant la relation:



Les activités (A^{y+}) et (B^{x-}) sont exprimées en fonction de leurs concentrations et de leurs coefficients d'activité.

$$(A^{y+}) = \gamma_{A^{y+}} \cdot [A^{y+}] \quad (B^{x-}) = \gamma_{B^{x-}} \cdot [B^{x-}]$$

(A^{y+}) : activité de A^{y+}

$[A^{y+}]$: concentration de A^{y+}

γ : Coefficient d'activité.

Le coefficient γ comporte une correction prenant en considération les forces électrostatiques.

Remarque:

- Pour les solutions idéales, le coefficient d'activité est égal à 1.
- Pour les solutions diluées ($C_i \leq 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$), l'activité est proche de la concentration.
- Pour les corps purs à l'état solide ou liquide et pour le solvant, l'activité est égale 1. Pour les gaz, l'activité (sans dimension) est égale à la valeur numérique de leur pression partielle exprimée en bar.
- L'activité est généralement inférieure à la concentration molaire ($a < C$) sauf à dilution infinie où elle tend vers la concentration molaire ($a = C$). Dans des cas très particuliers de solutions très concentrées, l'activité peut être supérieure à la concentration molaire ($a > C$).

15.3. Activité moyenne

Un électrolyte ne peut libérer une espèce d'ions sans libérer simultanément l'autre espèce. Aussi est-il commode d'introduire la notion d'activité moyenne, qui est la moyenne géométrique des activités individuelles.

$$a_{\pm} = \sqrt{x+y} \sqrt{(A^{y+})^x (B^{x-})^y} \quad (\text{éq. I. 31})$$

$$a_{\pm} = \left((A^{y+})^x (B^{x-})^y \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

Où $(x+y)$ est le nombre total d'ions émis par l'électrolyte.

a_{\pm} peut s'écrire en faisant intervenir les coefficients d'activités des ions.

$$a_{\pm} = \sqrt{x+y} \sqrt{([A^{y+}]^x \gamma^x) ([B^{x-}]^y \gamma^y)} \quad (\text{éq. I. 32})$$

$$C_{\pm} = \sqrt{x+y} \sqrt{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}, \quad a_{\pm}: \text{Concentration ionique moyenne}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{x+y} \sqrt{\gamma^x \gamma^y}, \quad \gamma_{\pm}: \text{Coefficient d'activité moyen}$$

15.4. Coefficient d'activité ionique

La loi du coefficient d'activité ionique est donnée par l'équation suivante:

$$\log \gamma_{(i)} = -A \frac{Z_i^2 \sqrt{I}}{1+Bd\sqrt{I}} \quad (\text{éq. I. 33})$$

Avec:

$A=0,509$ à température ambiante

Z^+ : charge du cation

Z^- : charge de l'anion

I : force ionique (mol/L)

$B=0,0033$: coefficient lié au solvant

d : diamètre de l'ion solvaté exprimé en picomètre (pm)

Dans l'eau à 25°C, en considérant que diamètre des ions hydratés est en moyenne égal à 330 pm, alors on peut utiliser les deux formules simplifiées suivantes :

- Si $I < 0,01$ mol/L

$$\log \gamma_{(i)} = -0,509 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{éq. I. 34})$$

- Si $0,01 \text{ mol/L} < I < 0,1 \text{ mol/L}$

$$\log \gamma_{(i)} = -0,509 \frac{Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{éq. I. 35})$$

- Pour des solutions concentrées ($I > 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ces deux lois deviennent inopérantes.

15.5. Coefficient d'activité moyen

Le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte est défini par:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+||z_-|\sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} \quad (\text{éq. I. 36})$$

Avec:

$A = 0,509$ à température ambiante

Z^+ : charge du cation

AA^- : charge de l'anion

I : force ionique (mol/L)

$B = 0,0033$: coefficient lié au solvant

d : diamètre de l'ion solvaté exprimé en picomètre (pm)

15.6. Force ionique I

La force ionique est la grandeur qui permet de quantifier l'encombrement ionique d'une solution, qui tient en compte de l'effet des interactions interioniques de tous les ions, tels que les attractions ou les répulsions moléculaires. La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces ioniques en solution mais de leur charge électrique, Z et de leurs concentrations, C . Elle est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{éq. I. 37})$$

C_i : concentration de l'ion en mol/L

Z_i : la valence.

La somme est étendue à tous les ions en solution.

Exemple 1:

Calculer la force ionique d'une solution aqueuse de CaCl_2 0,01 mol/L.



$$[\text{CaCl}_2] = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 0,005 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot (-1)^2]$$

$$I = \frac{1}{2} [0,005 \cdot 2^2 + 0,005 \cdot 2 \cdot (-1)^2]$$

$$I = 0,015 \text{ M}$$

Exemple 2:

Calculer l'activité moyenne a_{\pm} de Na_2SO_4 10^{-3} M



$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 =$$

$$I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2)$$

$$I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} (2\text{C} \cdot (+1)^2 + \text{C} \cdot (-2)^2) = \frac{1}{2} (2\text{C} + 4\text{C})$$

$$I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 3\text{C} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$a_{\pm} = (a_+^2 \cdot a_-)^{1/3} = [(\gamma_+ \cdot C_+)^2 \cdot (\gamma_- \cdot C_-)]^{1/3}$$

$$a_{\pm} = [(\gamma_+^2 \cdot \gamma_-)^{1/3} ((2\text{C})^2 \text{C})]^{1/3}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot 4^{1/3} \cdot \text{C}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+| |z_-| \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509|1|-2|\sqrt{3C} = -0,055$$

$$\gamma_{\pm} = 0,881$$

$$a_{\pm} = 0,881 \cdot 4^{1/3} \cdot 10^{-3}$$

$$a_{\pm} = 1,40 \cdot 10^{-3}$$

Chapitre II- Thermodynamique électrochimique

1. Potentiel de l'électrode (Equation de Nernst)

Considérons le passage d'un atome /g de métal à l'état d'ion :



On peut écrire la variation d'enthalpie libre:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 \quad (\text{éq. II. 1})$$

μ_1 : Potentiel chimique du métal.

μ_2 : Potentiel chimique du cation.

Tel que :

$$\mu_2 = -\mu_2^0 + RT \ln a_{\text{M}^{n+}} \quad (\text{éq. II. 2})$$

$$\mu_1 = -\mu_1^0 + RT \ln a_{\text{M}} \quad (\text{éq. II. 3})$$

$$\Delta G = \mu_2^0 - \mu_1^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \right) \quad (\text{éq. II. 4})$$

μ_1^0, μ_2^0 : potentiels chimiques standards du métal et du cation, respectivement.

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J/ mol. K.

Et comme $\Delta G = nFE$

n: valence du métal

F: Constante de Faraday = 96500 C/mol.

E: potentiel normal de la réaction (V).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \right) \quad \text{avec} \quad E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (\text{éq. II. 5})$$

E^0 : potentiel standard (V).

En faisant pour le métal $a_{\text{M}} = 1$ (constituant pur)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{\text{M}^{n+}}) \quad \text{Equation de Nernst}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : E = E^0 + \frac{0,06}{n} \text{Ln} (a_{\text{Mn}^{2+}}) \quad (\text{éq. II. 6})$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [a_{\text{Mn}^{2+}}] \text{ valeur absolue (non mesurable)}$$

1. Potentiel normal apparent (Influence du pH)

Soit une réaction: $Ox + mH^+ + n\bar{e} \rightarrow Red$

$$\text{Le potentiel normal de cette réaction: } E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{ox}] [\text{H}^+]^m}{[\text{red}]}$$

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} + m \frac{RT}{nF} \text{Ln} [\text{H}^+]$$

A 25°C :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} + m \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

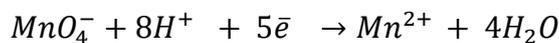
$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} - m \frac{0,06}{n} \text{pH}$$

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ'} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Tel que :

$$E_{\text{ox/red}}^{\circ'} = E_{\text{ox/red}}^\circ - \frac{0,06m}{n} \text{pH} = E_{\text{app}}, \text{ C'est le potentiel apparent.}$$

Exemple 1: Soit le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, déterminer l'expression du potentiel apparent, à 25°C .

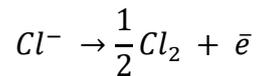


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06}{5} \text{Ln} \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,06 \times 8}{5} \log[\text{H}^+] + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,096\text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{app}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,096\text{pH}$$

Exemple 2:

$$E_{Cl^-/Cl} = E_{Cl^-/Cl}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{[Cl^-]}$$

Dans ce cas

$$E_{app} = E_{Cl^-/Cl}^\circ$$

2. Influence de K_s sur la tension

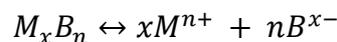
Soit un métal M plongé dans une solution (contenant M^{n+}).

La réaction : $M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$

Le potentiel :

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

Si on ajoute à la solution des espèces B^{x-} de telle façon à avoir un précipité $M_x B_n$.



$$K_s = [M^{n+}]^x \cdot [B^{x-}]^n$$

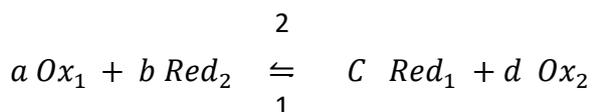
$$[M^{n+}] = \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^n} \right)^{1/x}$$

On remplace $[M^{n+}]$ par son expression dans l'équation de Nernst.

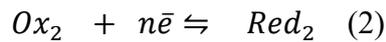
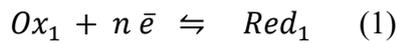
$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^n} \right)^{1/x}$$

3. Applications**3.1. Détermination des constantes d'équilibre d'oxydoréduction**

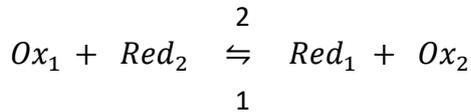
Soient les deux systèmes e équilibre



Tel que **a**, **b**, **c** et **d** sont les coefficients stœchiométriques.



Si $a = b = c = 1$



Selon le sens (1): $K = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red_2][Ox_1]}$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

A l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1][Red_2]}{[Red_1][Ox_2]} = 0$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{K} = 0$$

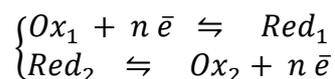
$$\log K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n}{0,06} \quad (\text{éq. II. 7})$$

Le calcul de K va nous permettre de distinguer le plus fort des deux couples Ox / Red.

3.2. Mesure du pouvoir oxydant

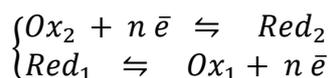
$$K = 10^{\frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n}{0,06}}$$

- **K > 1: Ox₁ plus puissant que Ox₂**



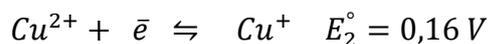
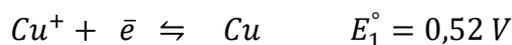
$K > 1$: Ox₁ a le pouvoir oxydant le plus élevé, **sens (1) de la réaction.**

- **K < 1: Ox₂ plus puissant que Ox₁**



$K < 1$: Ox_2 a le pouvoir oxydant le plus élevé, **sens (2) de la réaction.**

Exemple:



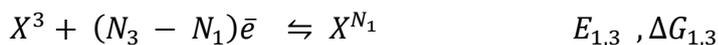
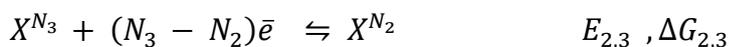
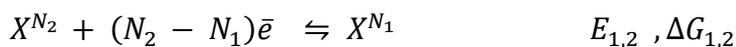
$E_1^\circ > E_2^\circ$, le système (1) oxydera le système (2) et on observe la réaction:



4. Relations entre les tensions redox des différents systèmes d'un même élément

4.1. Formule de Luther

Considérons trois degrés d'oxydation N_1 , N_2 et N_3 ($N_1 < N_2 < N_3$) d'un même élément X , et les systèmes rédox correspondants que nous désignons par:



(3) = (1) + (2)

La 3^{ème} réaction représente la somme des deux premières, dont les enthalpies libres de ces réactions:

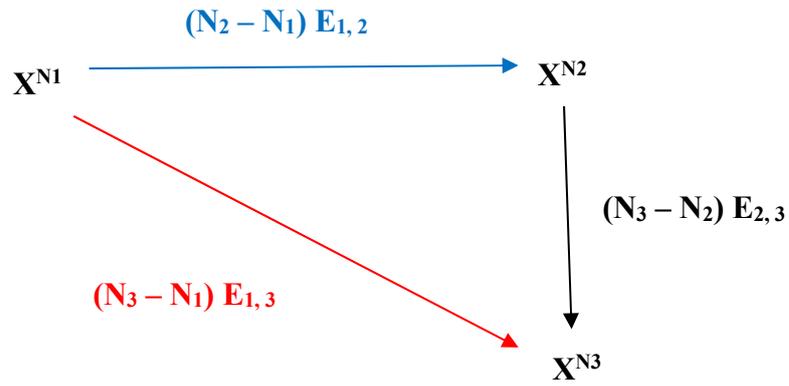
$$\Delta G_{1,3} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}$$

$$\Delta G_{1,3} = (N_3 - N_1)FE_{1,3}$$

$$(N_3 - N_1)FE_{1,3} = (N_2 - N_1)FE_{1,2} + (N_3 - N_2)FE_{2,3}$$

$$(N_3 - N_1)E_{1,3} = (N_2 - N_1)E_{1,2} + (N_3 - N_2)E_{2,3} \quad \text{Formule de Luther (éq. II. 8)}$$

Le sens de cette formule c'est que quand on passe du degré d'oxydation inférieur vers le degré supérieur, on dépense la même énergie (même variation d'énergie).

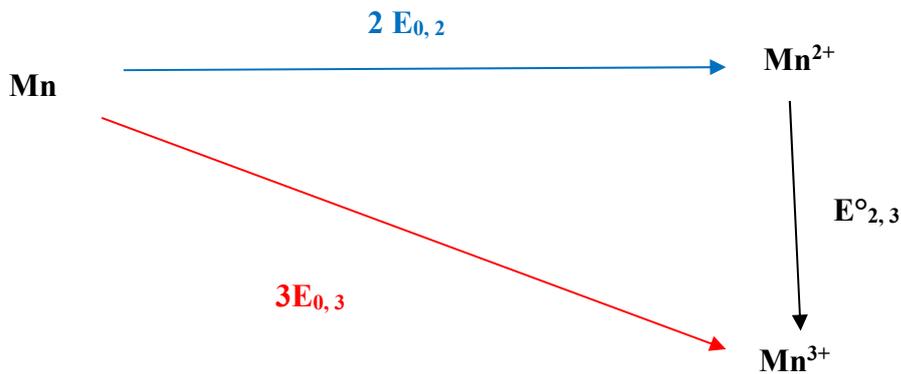


Exemple:

On donne les potentiels standards E° des couples :

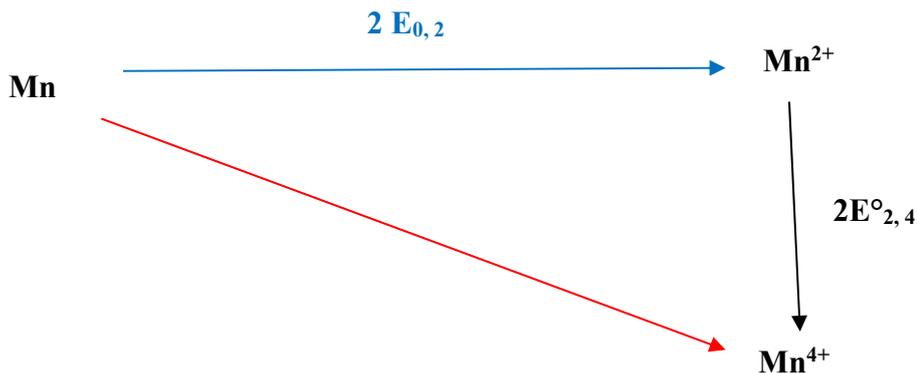
Couple	E° (V ENH)
Mn/ Mn^{2+}	$E^\circ_{0,2} = -1,18$
Mn^{2+} / Mn^{3+}	$E^\circ_{2,3} = 1,51$
Mn^{2+} / MnO_2	$E^\circ_{2,4} = 1,23$

On calculera respectivement $E^\circ_{0,3}$ et $E^\circ_{0,4}$



$$3E^\circ_{0,3} = 2E^\circ_{0,2} + E_{2,3} = -0,85V$$

$$E^\circ_{0,3} = -0,28 V$$



$$4E^{\circ}_{0,4} = 2E^{\circ}_{0,2} + 2E_{2,4} = 0,1V$$

$$E^{\circ}_{0,4} = 0,025 V$$

4.2. Diagramme de Frost

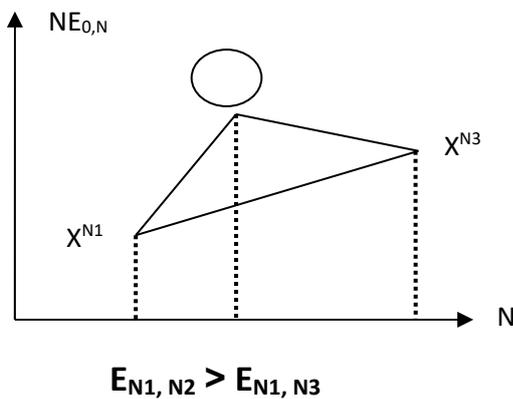
Ce diagramme permet de représenter, à pH donné, les divers degrés d'oxydation d'un élément et en particulier de reconnaître immédiatement la stabilité des composés correspondant ou leur dismutation. On étudie la fonction $NE_{O,N} = f(N)$, N : degré d'oxydation ; $E_{O,N}$: tension redox d'équilibre entre l'élément de degré 0 et les composés de degré N . Généralement on utilise les tensions thermodynamiques standards (valeurs tabulées). Le degré $0E_{O,0}$ n'est pas défini mais comme $N = 0$, on convient de prendre l'origine.

Considérons deux points correspondants aux degrés N_1 et N_2 .

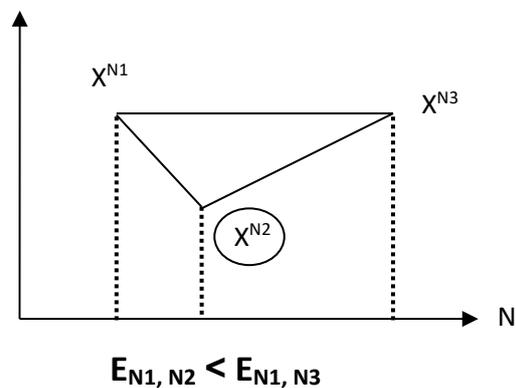
La pente de segment qui les joint vaut :

$$P = \frac{N_2 E_{O,N_2} - N_1 E_{O,N_1}}{N_2 - N_1} \quad (\text{éq. II. 9})$$

Pour trois degrés d'oxydation N_1 , N_2 et N_3 la disposition relative de trois points correspondants est :



X^{N2} se dismute : elle n'est pas stable



X^{N2} est stable

- Une espèce se dismute si elle se trouve au-dessus du segment joignant ces deux plus proches voisins.

Ex: Diagramme de Frost du manganèse à pH=0

Degré d'oxydation	Sous la forme
0	Mn (métal)
II	Mn ²⁺ (ion manganoux)
III	Mn ³⁺ (ion manganique)
IV	MnO ₂ (dioxyde de manganèse)
VI	MnO ₄ ²⁻ (ion manganate)
VII	MnO ₄ ⁻ (ion permanganate)

Les potentiels correspondants sont:

Couple Ox/ Red	Potentiel standard (V)
Mn/Mn^{2+}	$E_{0,2}^0 = -1,18 V$
Mn^{2+}/Mn^{3+}	$E_{2,3}^0 = 1,51 V$
Mn^{2+}/MnO_2	$E_{2,4}^0 = 1,23 V$
Mn^{2+}/MnO_4^{2-}	$E_{2,6}^0 = 1,74 V$
Mn^{2+}/MnO_4^-	$E_{2,7}^0 = 1,51 V$

- **Mn²⁺:** $2E_{0,2}^0 = 2(-1,18) = -2,36 V$ $2E_{0,2}^0 = -2,36 V$
- **Mn³⁺:** $3E_{0,3}^0 = 2E_{0,2}^0 + E_{2,3}^0 = -0,85 V$ $3E_{0,3}^0 = -0,85 V$
- **MnO₂:** $4E_{0,4}^0 = 2E_{0,2}^0 + 2E_{2,4}^0 = 0,10$ $4E_{0,4}^0 = 0,10 V$
- **MnO₄²⁻:** $6E_{0,6}^0 = 2E_{0,2}^0 + 4E_{2,6}^0 = 4,60$ $6E_{0,6}^0 = 4,60 V$
- **MnO₄⁻:** $7E_{0,7}^0 = 2E_{0,2}^0 + 5E_{2,7}^0 = 5,19$ $7E_{0,7}^0 = 5,19 V$

On trace $NE=f$ (degré d'oxydation)

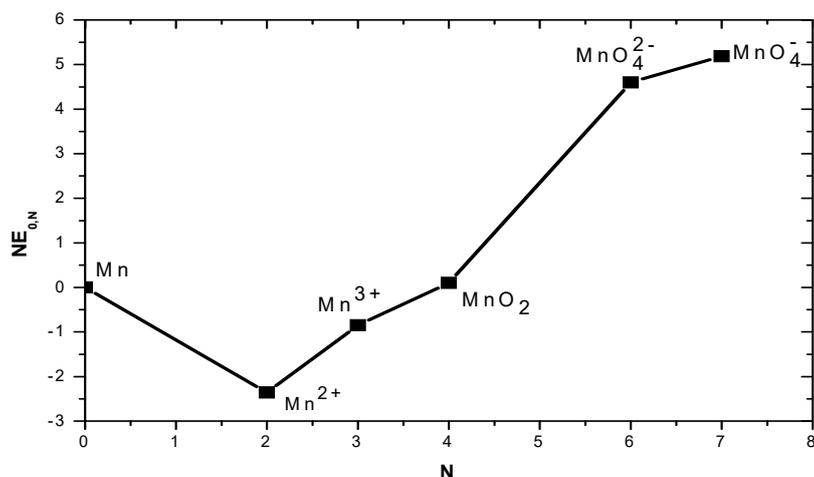


Figure 10: Diagramme de Frost du manganèse à pH=0.

- Plus la pente est élevée, plus le couple correspondant est oxydant.
- Les degrés d'oxydation qui sont à une valeur minimum de ΔG^* correspondent aux espèces les plus stables en solution aqueuse (ici à pH=0 : Mn²⁺).
- Dismutation des degrés conduisant à un $\Delta G^* < 0$ si l'on joint les voisins immédiats

Par exemple à pH=0, Mn³⁺ se dismute suivant la réaction:



5. ELECTRODES

6.1. Définition

On appelle électrode, tout système formé par un conducteur électronique en contact avec un conducteur ionique ou électrolyte.

6.2. Les différents types d'électrodes

a- Les électrodes redox (inattaquables)

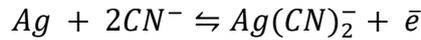
Elles sont constituées d'un métal inerte (Pt, Au...) au contact d'un couple redox. Les deux éléments du couple peuvent être dissouts (Fe³⁺ / Fe²⁺) ou l'un d'entre eux peut être à l'état gazeux (H₂ / H⁺).

Ex: Pt / (H₂ / H⁺)

b- Les électrodes métalliques de 1^{ère} espèce

Elles contiennent comme une seule phase solide électroactive le métal en équilibre avec des espèces dissoutes soit l'ion métallique lui-même soit des composés de cet ion.

Ex : Ag / Ag⁺ ou Ag / Ag(CN)₂⁻

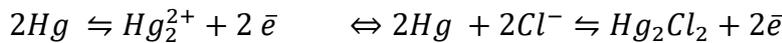
**c- Les électrodes métalliques de 2^{ème} espèce**

Elles sont constituées d'un métal recouvert d'un sel peu soluble de ce métal, est plongé dans solution contenant l'anion de ce sel.

Ex: Ag / AgCl / KCl, Hg / Hg₂Cl₂ / Cl⁻

➤ **Hg / Hg₂Cl₂ / Cl⁻**

La réaction à l'électrode:



Le potentiel pris par cette électrode:

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Hg_2^{2+}] \quad \text{à } T = 25^\circ C$$

$$Ks = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{Ks}{[Cl^-]^2}$$

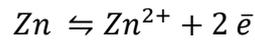
$$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log Ks - 0,06 \log [Cl^-]$$

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E^{0'} - 0,06 \log [Cl^-] \quad \text{avec } E^{0'} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log Ks$$

d- Les électrodes métalliques de 3^{ème} espèce

Le métal est en équilibre avec deux phases solides ayant le même anion et dont l'une contient le cation métallique correspondant à l'électrode.

Ex: Zn / <ZnC₂O₄> <CaC₂O₄> / Ca²⁺



La tension d'équilibre de cette électrode:

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

$$K_{S_1} = [\text{Zn}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,35 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{S_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} [\text{Ca}^{2+}]$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ca}^{2+}]$$

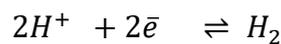
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{0'} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{0'} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_{S_1}}{K_{S_2}}$$

e-Les électrodes à gaz

Ex: Electrode à hydrogène : ENH

On fait barboter l'hydrogène pur au contact d'une lame de platine activé par platinage (platine platiné) dans une solution d'ions H^+ (H_2SO_4). L'électrode est le siège de la réaction:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,06\text{pH} - 0,03 \log P_{\text{H}_2}$$

6. Equilibre d'une électrode

6.1. Tension absolue

La tension absolue d'une électrode, définie comme étant la différence des potentiels intérieurs de l'électrode et de l'électrolyte. Cette tension n'est pas accessible à la mesure.

6.2. Tension relative

Pour définir la tension relative d'une électrode, on compare sa tension absolue à celle de l'électrode de référence (électrode à hydrogène).

7. Les cellules galvaniques (piles électrochimique)

7.1. Définition

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme une partie de l'énergie chimique venant d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

Ex: Cu/Cu²⁺ (solution aqueuse de CuSO₄) // Zn²⁺ (solution aqueuse de ZnSO₄)/Zn

// : Diaphragme entre les phases liquides.

/ : Contact entre deux phases dont l'une au moins est un conducteur électronique.

8.2. Tension électrique d'une cellule galvanique:

La tension électrique d'une pile (appelée force électromotrice (f.e.m) d'une pile), notée ΔE est égale à la différence de potentiel entre les deux compartiments cathodique et anodique, quand la pile ne débite aucun courant. En pratique, on détermine une valeur correcte de cette caractéristique de la pile, au moyen d'un millivoltmètre de haute impédance d'entrée.

$$E_{th} = E_{th}^+ - E_{th}^- + E_j$$

7.2. Pile Daniell : Cu / Cu²⁺ // Zn²⁺ / Zn

La pile Daniell a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836. Elle est constituée d'une anode (lame de zinc plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc) et d'une cathode (lame de cuivre plongée dans une solution contenant du sulfate de cuivre). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium (KCl) ou de nitrate de potassium (KNO₃)). Le pont salin permet donc la conduction d'un courant électrique entre les deux demi-cellules sans que les deux solutions ne se mélangent.

a- Schéma de la pile

Pour indiquer la polarité de cette pile, on compare les potentiels standard des deux couples oxydant/ réducteur.

On a $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V/ENH}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V/ENH}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

Le couple ox/red qui a le potentiel le plus électronégatif est une cathode (+), l'autre couple est une anode (-).

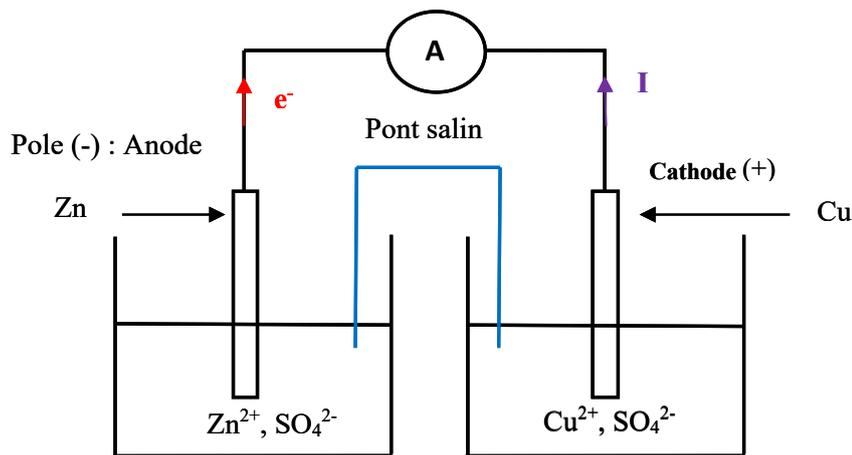


Figure 11. Schéma de la pile de Daniell.

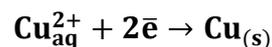
Une tension électrique s'est donc établie entre les deux électrodes et donne naissance à un courant électrique lorsque le circuit est fermé. En même temps, certaines transformations chimiques se produisent à l'intérieur du système: le poids de l'électrode de cuivre augmente (dépôt de Cu sur la lame de Cu) et la concentration de la solution CuSO₄ diminue; au contraire, l'électrode de zinc se dissout et la concentration de la solution ZnSO₄ augmente.

b- Réactions aux électrodes:

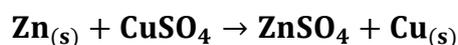
A l'anode (-): Oxydation:



A la cathode (+): Réduction:



La réaction globale (somme des deux demi-réactions d'oxydo-réduction) qui se produit spontanément est:



a- Force électromotrice f.e.m ou tension électrique

$$E_{th} = E_{th}^+ - E_{th}^- \quad \text{si } E_j = 0$$

$$E_{th} = f. e. m = E_{th}(Cu) - E_{th}(Zn)$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E_{th}(Cu) = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E_{th}(Zn) = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$$

$$f. e. m = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}] - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$$

$$f. e. m = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

7.3. Pile de concentration

Une cellule de concentration est une forme limitée d'une cellule galvanique qui a deux demi-cellules équivalentes de la même composition ne différant que par les concentrations. On peut calculer le potentiel développé par une telle cellule en utilisant l'équation de Nernst.

a- Schéma de la pile de concentration

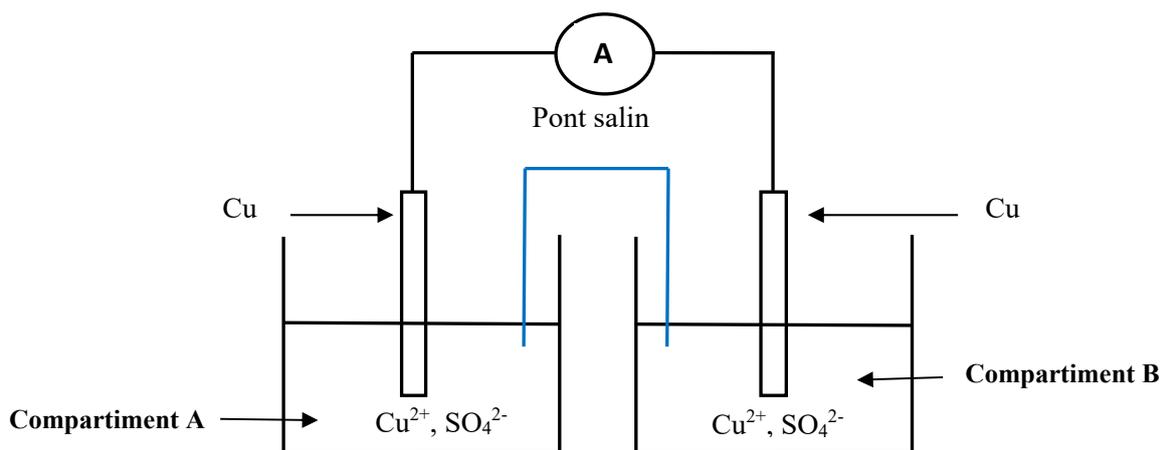


Figure 12: Schéma de la pile de concentration.

Compartiment A : $[\text{Cu}^{2+}]$; $C_1 = 10^{-2}$ mol/L

Compartiment B : $[\text{Cu}^{2+}]$; $C_1 = 10^{-1}$ mol/L

b- Réactions aux électrodes:

Compartiment A :

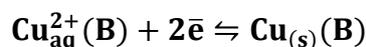
L'accentuation progressive de la coloration de la solution est due à l'augmentation de la concentration en ions Cu^{2+} (aq). L'équation de la réaction à l'électrode A est :



L'électrode du compartiment A est l'anode (-). Elle fournit des électrons au circuit extérieur.

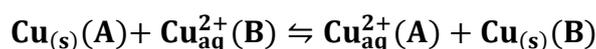
Compartiment B :

L'apparition du dépôt de cuivre sur l'électrode est interprétée comme une transformation des ions Cu^{2+} en cuivre solide Cu. L'équation de la réaction à l'électrode B est :



L'électrode du compartiment B est la cathode (+).

La réaction globale (somme des deux demi-réactions d'oxydo-réduction) qui se produit spontanément est:



c- Force électromotrice f.e.m

A l'anode:

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{th}}(\text{Cu}) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_A$$

A la cathode:

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{th}}(\text{Cu}) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_B$$

$$f. e. m = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{A}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{B}}$$

$$f. e. m = \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{A}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{B}}}$$

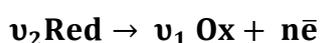
Chapitre III- Cinétique électrochimique

1. Phénomènes électrochimiques

1.1. Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique : électrodes ; ionique : solutions) lors du transfert de charge. Ces transferts de charge s'accompagnent de modifications des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, ...).

- ✓ Une réaction électrochimique d'oxydation est une perte d'électron, de la forme:



Les électrons sont directement captés par l'électrode. Le réducteur doit donc entrer directement en contact avec l'électrode pour subir cette oxydation. Dans certains cas, l'espèce oxydée est le métal de l'électrode, ou un solide accroché à sa surface.

- ✓ Une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron de la forme :



Les électrons sont prélevés directement à la surface de l'électrode.

Lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont directement échangés entre l'électrode et l'espèce électroactive. Celle-ci doit donc se trouver en contact avec l'électrode car la solution ne peut transporter d'électrons isolés. La réaction électrochimique est aussi appelée transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode.

Lorsque la réaction globale se déroulant sur une électrode est une oxydation, l'électrode est appelée anode. Lorsque la réaction globale est une réduction, on parle de cathode.

1.2. Vitesse d'une réaction électrochimique

La vitesse d'une réaction électrochimique est évidemment proportionnelle à la vitesse de transfert des électrons à la surface de l'électrode, c'est-à-dire à la densité de courant d'électrolyse i .

Pour la réduction:



La vitesse sera définie par l'expression suivante:

$$V = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{éq. III. 1})$$

dn_i désignant le nombre de moles du corps M_i apparaissant par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt . Cette vitesse est aussi égale à :

$$V = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} \quad (\text{éq. III. 2})$$

dn_e étant le nombre d'électrons-grammes extraits de l'électrolyte pendant le temps dt par l'unité de surface de l'électrode $\frac{dn_e}{dt}$ est proportionnel à la densité de courant i . on fixe le signe à prendre par la convention suivante :

Les densités de courant correspondant à une oxydation, sont comptées positivement. Celles correspondant à une réduction sont comptées négativement.

$$V_{\text{oxydation}} = -V_{\text{réduction}} = +\frac{i}{nF} \quad (\text{éq. III. 3})$$

F: constante de Faraday (96500 C)

n: Nombre d'électrons échangé lors de la réaction

i: Densité de courant.

1.3. Polarisation et surtension d'une électrode

Soit la réaction électrochimique suivante : $ox + ne^- \rightleftharpoons Red$.

La thermodynamique électrochimique ne fournit des renseignements que pour un système en équilibre. Dans ce cas, aucun courant ne traverse la cellule, l'électrode isolée prend alors un potentiel, dit potentiel d'équilibre E_{eq} (ou potentiel d'abandon $E_{i=0}$), qui égale à la tension thermodynamique d'équilibre donnée par la loi de Nernst.

Si on fait passer un courant dans la cellule, la réaction électrochimique se déroule sur l'électrode et celle-ci prend une tension E différente de la tension à l'équilibre. On dit que l'électrode se polarise et on appelle polarisation π de l'électrode, la différence $E - E_{i=0} = \pi$ (π peut être positive ou négative).

Dans le cas $E_{i=0} = E_{th}$, la polarisation prend le nom de surtension η

$$E - E_{th} = \eta$$

$\eta > 0$: Surtension anodique : oxydation

$\eta < 0$: Surtension cathodique : réduction

La tension E (surtension η) atteint souvent très rapidement une valeur constante pour une densité de courant donnée. On dit que l'électrode est dans un état d'équilibre « η faible » (électrolyte agité ou électrode en mouvement).

Si l'électrode n'atteint pas rapidement cet état d'équilibre, donc elle est dans un état évolutif.

3. Courbes de polarisation

2.1. Définition

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse v , donc la densité de courant i en fonction des différents paramètres qui peuvent influencer sur elle. Le plus important de ces paramètres est la tension e de l'électrode. En effet, si cette tension est égale à la tension d'équilibre thermodynamique, le courant traversant l'interface est nul. Si e est différent de e_{th} , le courant passera dans un sens bien déterminé.

On sera donc renseigné sur la vitesse d'une réaction électrochimique en étudiant la variation de la densité de courant en fonction de la tension ou réciproquement. Ces variations sont représentées par des courbes $e=f(i)$ ou $i=f(e)$, dites courbes de polarisation correspondant à la réaction considérée.

2.2. Montages électrochimiques

Ce montage permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques sur une électrode.

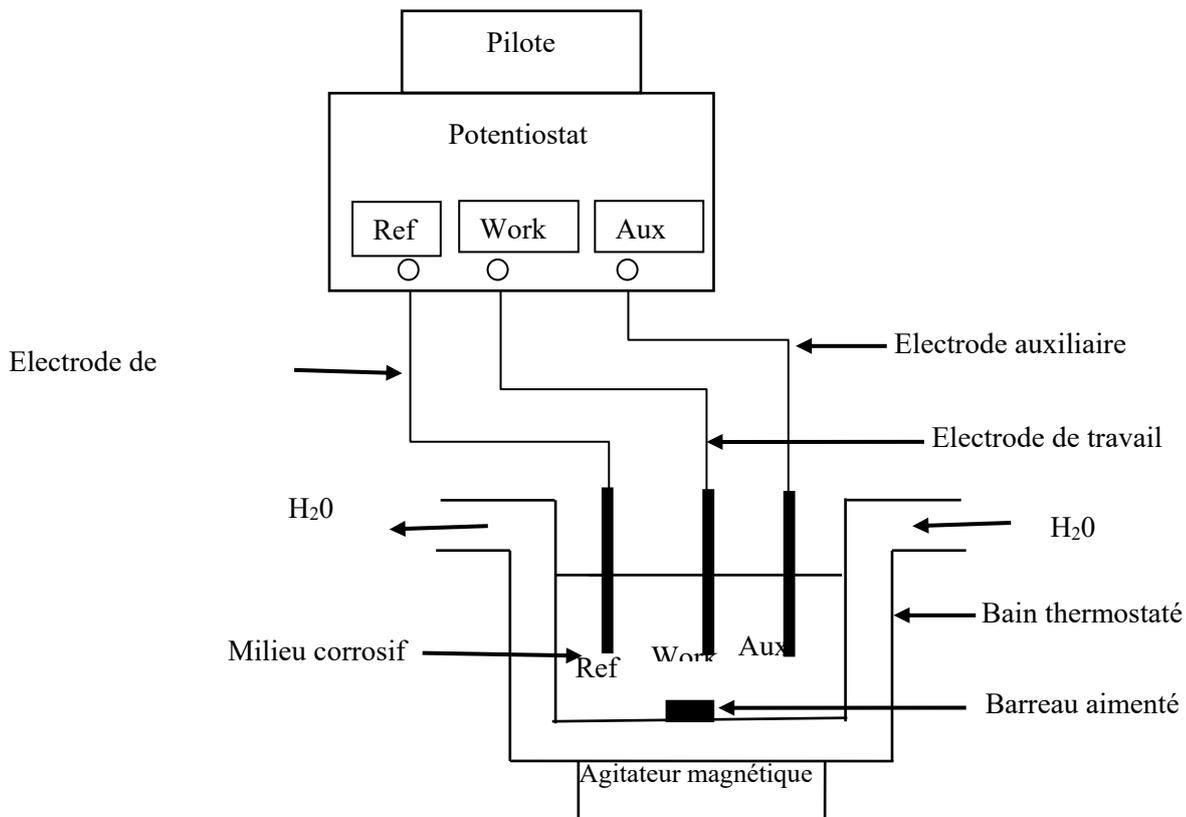


Figure 13: Schéma d'une chaîne électrochimique

Les trois électrodes sont:

- Une électrode de travail: où se produisent les réactions chimiques.
- Une électrode auxiliaire qui assure le passage du courant. Le courant passe de l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (souvent électrodes inattaquables comme le platine et le graphite).
- Une électrode de référence qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué est en réalité $V_{app} = (E_T - E_R) + Ri$

E_T potentiel de l'électrode de travail, E_R potentiel de la référence, R résistance de cellule, i intensité passant dans le circuit.

Ri est appelé chute ohmique de cellule.

Les 3 électrodes sont reliées à un potentiostat qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

2.3. Différents types de courbes de polarisation

a- La réaction est rapide dans les deux sens



Le système électrochimique est dit réversible (c.à.d une faible surtension positive ou négative fait provoquer le passage du courant), le transfert est rapide dans les 2 sens.

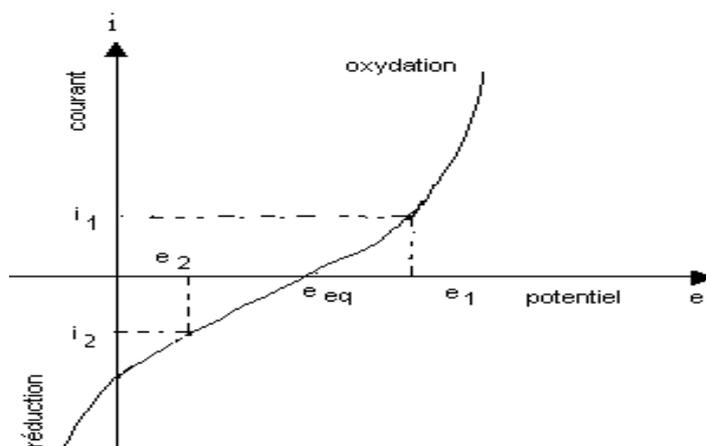
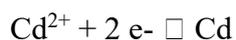


Figure 14: Courbe de polarisation pour un système réversible (rapide).

Exemple de système réversible:**b. La réaction est lente dans les deux sens (Transfert d'e⁻):**

Le système électrochimique est dit irréversible (c.a.d. il faut imposer une surtension minimale η_m pour faire passer le courant).

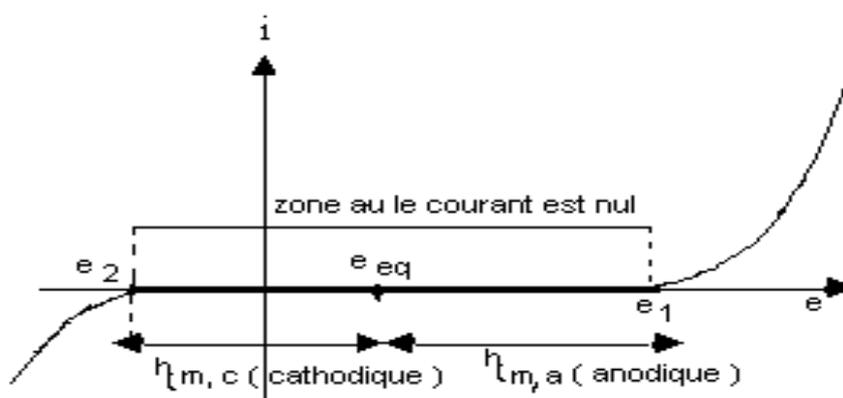
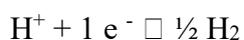


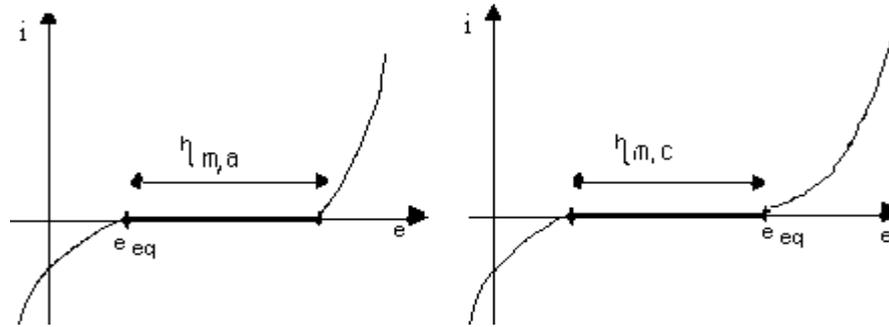
Figure 15 : Courbe de polarisation pour un système irréversible (lent).

Dans cette zone le courant est pratiquement nul. L'électrode est indifférente vis à vis du système considéré, on dit que l'électrode est idéalement polarisable.

Ex:

**c. La réaction est lente dans un seul sens:**

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



Ex: Dégagement d'O₂ sur platine

Ex: Dépôt de certains métaux

Électrolyse de l'eau

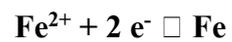


Figure 16: Courbe de polarisation pour un système lent dans un seul sens.

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

d- Les électrodes réversiblement polarisables (impolarisables)

Ce sont les électrodes qui reprennent leur potentiel d'équilibre après avoir été traversé par un courant, la nature de l'interface n'a pas changé. C'est le cas d'une électrode de première espèce au voisinage de l'équilibre.

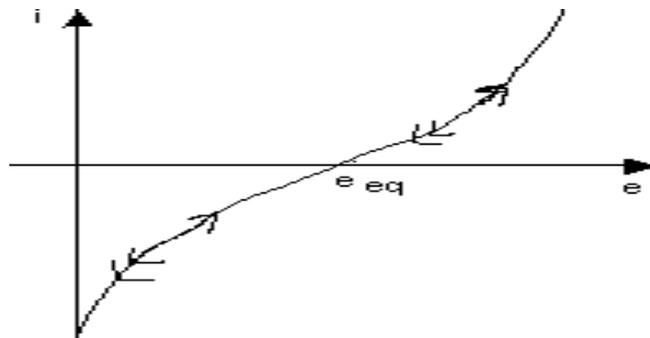


Figure 17 : Courbe de polarisation pour un système impolarisable.

e. Les électrodes irréversiblement polarisables (polarisables)

Ce sont les électrodes qui ne reprennent pas la tension d'équilibre initiale après avoir été traversées par un courant. La nature de l'interface a été modifiée par la formation d'une couche passivante, etc....).

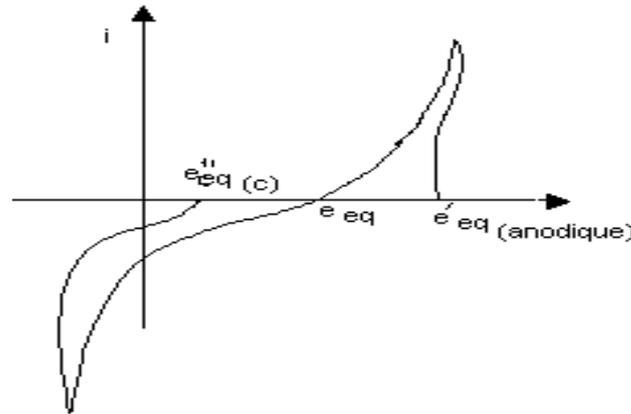


Figure 18: Courbe de polarisation pour un système polarisable.

2.4. Notion d'étape limitante

La réaction électrochimique globale met en jeu un processus de diffusion et en même temps un processus de transfert de charge. Lorsqu'un mécanisme réactionnel comprend une succession d'étapes élémentaires dont l'une est infiniment plus lente, on dit que cette étape est limitante. La cinétique de la réaction électrochimique permet de discerner deux cas :

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

2.4.1. Le contrôle par processus de transfert de charge (activation)

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface n'entraîne pas le changement important de concentration des espèces redox dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique.

En régime d'activation pure l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de transfert d'électrons.

2.4.1.1. Loi de Butler-Volmer

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement du couple mixte, constitué par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution, selon l'équation:

$$i = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_2 n_2 F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{éq. III. 4})$$

Avec: α_1 : coefficient de transfert anodique du couple M^{n+} / M

β_2 : coefficient de transfert cathodique du couple moteur de corrosion

π : polarisation

i_{cor} : densité de courant de corrosion

En pratique la détermination du courant de corrosion se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation $\log(i) = E$. Celle-ci, présente une portion linéaire dans des domaines de potentiel suffisamment éloignés du potentiel de corrosion E_{cor} .

Ces domaines, appelés domaines de Tafel, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation de Bütler-Völmer, en considérant que la polarisation π est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre.

2.4.1.2 Formes simplifiées de la relation de Bütler-Völmer : Approximation de Tafel

- **Dans le sens anodique $\pi \rightarrow +\infty$**

A des potentiels suffisamment anodiques ($E \gg E_{cor}$) : le terme correspondant à la réduction devient négligeable devant celui d'oxydation et l'équation de Butler- Volmer se réduit à:

$$i = i_{cor} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT}\right) \quad (\text{éq. III. 5})$$

Après passage aux logarithmes décimaux, une expression linéaire appelée loi de Tafel, est obtenue:

$$\log i = \log i_{cor} + \frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{2,3RT}$$

$$\log i = \log i_{cor} + \frac{\pi}{\beta_a} \quad (\text{éq. III. 6})$$

On pose $\beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha_1 n_1 F}$

- **Dans le sens cathodique $\pi \rightarrow -\infty$**

A des potentiels suffisamment cathodiques ($E \ll E_{cor}$):

$$i = -i_{cor} \exp\left(-\frac{\beta_2 n_2 F \pi}{RT}\right) \quad (\text{éq. III. 7})$$

$$\log|i| = \log|i_{cor}| - \frac{\pi}{\beta_c} \quad (\text{éq. III. 8})$$

$$\beta_c = \frac{2,3RT}{\beta_2 n_2 F}$$

- Au voisinage de l'état stationnaire $\pi \rightarrow 0$ ($E \simeq E_{cor}$)

Un développement limité au voisinage de 0: $e^x \simeq 1 + x$

$$\pi \simeq 0 \quad i = i_{cor} \left[\left(1 + \frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT} \right) - \left(1 - \frac{\beta_2 n_2 F \pi}{RT} \right) \right]$$

$$i = i_{cor} \frac{F\pi}{RT} (\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)$$

- Résistance de polarisation d'activation $\pi \rightarrow 0$ état stationnaire

$$i = i_{cor} \frac{F\pi}{RT} (\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)$$

$$i = i_{cor} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{2,3RT} + \frac{\beta_2 n_2 F \pi}{2,3RT} \right)$$

$$i = 2,3 i_{cor} \pi \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)$$

$$i = 2,3 i_{cor} \pi \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} \right)$$

$$\frac{i}{\pi} = 2,3 i_{cor} \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} \right) = \frac{1}{R_p^*}$$

$$R_p^* = \frac{1}{2,3 i_{cor}} \left(\frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|} \right) \quad \text{Relation de STERN - GEARY} \quad (\text{éq. III. 9})$$

Log i / (i / A. cm^{-2})

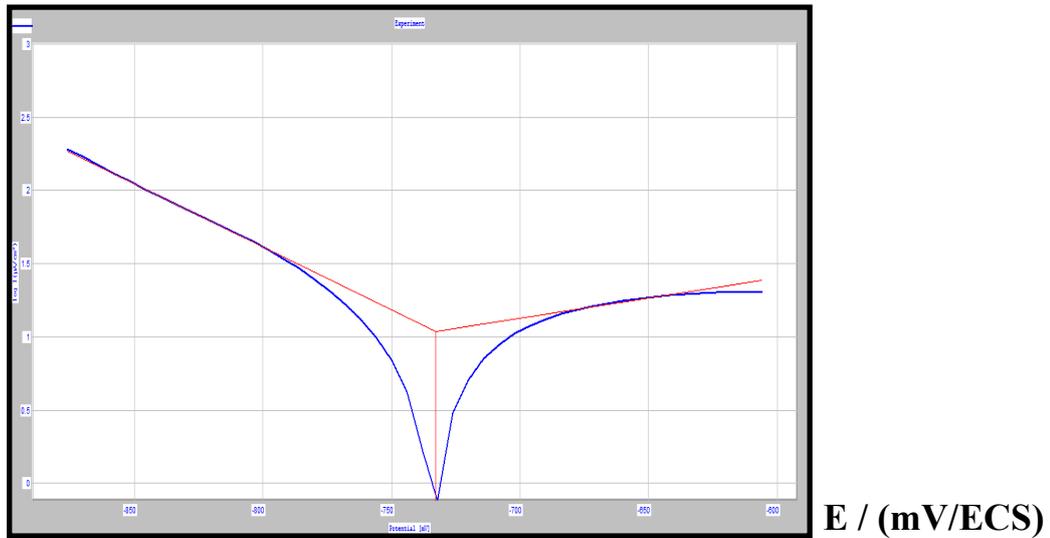


Figure 19: Représentation graphique des droites de Tafel.

La courbe de polarisation potentiodynamique, obtenue en coordonnées semi logarithmiques $\log i = f(E)$, présente deux portions linéaires dans les domaines de potentiel anodique et cathodique suffisamment éloignés du potentiel de corrosion E_{corr} . L'intersection de ces deux droites, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le logarithme de la densité de courant de corrosion.

Donc à partir de la loi de Tafel, on peut déterminer les paramètres cinétiques E_{cor} , i_{cor} , α_1 et β_2 .

2.4.2 Le contrôle par processus de diffusion (transfert de matière)

2.4.2.1 Réaction contrôlée par le transport de matière

Le régime pur de diffusion correspond au cas où l'étape de transfert est infiniment rapide par rapport à l'étape de diffusion. Donc la vitesse de la réaction sera imposée par celle de la diffusion.

Ce phénomène est rencontré notamment en solution aérée. En effet, dans un tel milieu, la consommation d'oxygène à l'interface métal/ électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution et la réaction est alors limitée par le transfert de matière. Il y a donc un gradient de concentration entre le cœur de la solution et

le voisinage de l'électrode. Le courant de corrosion est directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans la solution.

2.4.2.2 Couche de diffusion (Hypothèse de Nernst)

- ✓ En absence d'agitation, le profil de concentration s'étend vers l'infinie (courbe a)
- ✓ En revanche, si l'électrolyte est agité, la convection permet de rendre la solution homogène jusqu'à une distance δ de l'électrode (concentration constante dans tout l'électrolyte) sauf dans la zone immobile au voisinage de l'électrode.
- ✓ Nernst a supposé que le profil de la concentration varie linéairement avec la distance x jusqu'à une distance δ au-delà de laquelle la concentration est constante (courbe b).

Cette couche d'épaisseur, δ , est appelée **couche de diffusion** entourant l'électrode.

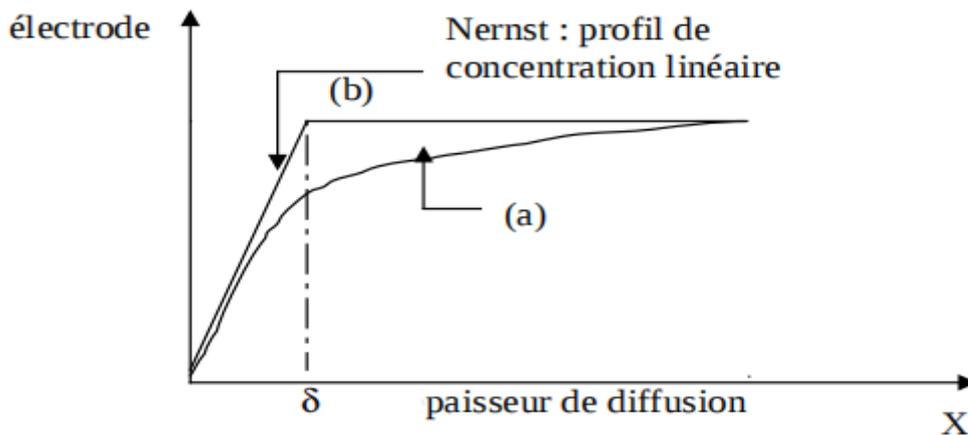


Figure 20: Couche de diffusion en présence et en absence d'agitation

2.4.2.3 Densité de courant de diffusion i_d

L'expression de la densité de courant i_d se déduit de l'expression de la première loi de Fick:

- ❖ Le flux Φ_j de la particule j arrivant par diffusion est reliée au gradient de concentration par :

$$\Phi_j = D_j \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{1ère loi de FICK} \quad (\text{éq. III. 10})$$

D_j : coefficient de diffusion de l'espèce j .

$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$: gradient de concentration

2.4.2.4 Densité de courant limite de diffusion i_{∞}

La vitesse de la réaction régit par la diffusion est maximale lorsque $[ox]_{el} = 0$ (ou $[red]_{el} = 0$), la valeur correspondante du courant est appelée courant limite de diffusion, noté i_{∞} .

Les courants limites de diffusion anodique et cathodique ont pour expression:

$$i_{c\infty} = -nFD_{ox} \frac{[ox]_s}{\delta_{ox}} \quad (\text{éq. III. 11})$$

$$i_{a\infty} = -nFD_{Red} \frac{[Red]_s}{\delta_{Red}} \quad (\text{éq. III. 12})$$

On remarque que les courants limites sont indépendants de la tension d'électrode.

En conséquence, un régime de diffusion se traduit, sur une courbe de polarisation, par un palier de diffusion.

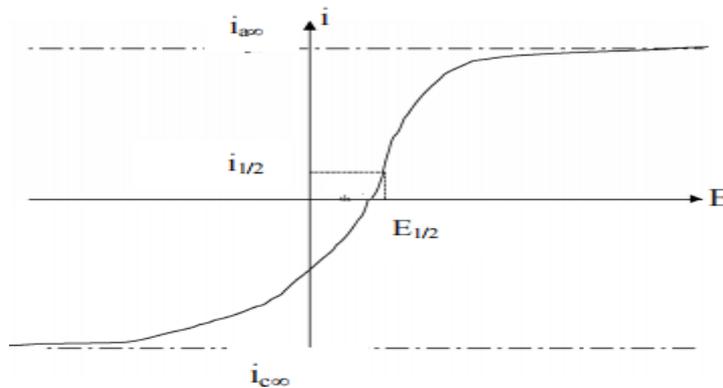


Figure 21: Courbe de polarisation pour un régime de diffusion.

- Au point d'inflexion de la courbe : $i=f(E)$, la densité de courant est:

$$i_{1/2} = \frac{i_{a\infty} + i_{c\infty}}{2} \quad (\text{éq. III. 13})$$

qui correspond à la tension de demi-vague $E_{1/2}$.

$E_{1/2}$ est caractéristique du système red/ox et ne dépend pas de leurs concentrations. Il dépend du potentiel standard (E°) de la demi-réaction et est souvent utilisé pour identifier les constituants d'une solution.

- $K_{d(red)}$ et $K_{d(ox)}$ sont des constantes de vitesse :

$$K_d = \frac{D}{\delta} \quad (\text{éq. III. 14})$$

Rq: En pratique, i_0 n'est évidemment jamais infini et il existe toujours une surtension d'activation inférieure à la surtension de diffusion: $\eta_a \ll \eta_d$.

On peut citer comme méthodes : la polarographie et la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel où la cinétique de la réaction d'oxydation ou de réduction est limitée par la vitesse de transfert de masse de électrolyte vers la surface de l'électrode.

2.4.2.5 Régime mixte de diffusion- transfert de charge

Dans ce cas la vitesse d'apport par diffusion vers l'électrode des espèces électroactives est comparable à la vitesse de transfert. Il en résulte que la concentration de ces espèces à l'électrode: $[ox]_{el}$ et $[red]_{el}$ diffèrent de celle au sein de la solution $[ox]_s$ et $[red]_s$.

La densité de courant d'échange en fonction de la surtension pour un régime mixte est donnée par la relation de Bütler-Völmer:

$$i = i_0 \frac{\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp(-\beta n F \eta / RT)}{(1 + i / i_{a\infty}) \exp(\alpha n F \eta / RT) - i / i_{c\infty\infty}) \exp(-\beta n F \eta / RT)} \quad (\text{éq. III. 15})$$

4. Application des courbes de polarisation

La corrosion: Le couplage de la réaction d'oxydation du métal et la réaction de réduction du solvant (en général H^+) ou d'un soluté (O_2 dissous...) conduit à un potentiel de corrosion situé dans le diagramme tension-pH où le métal est actif et un courant de corrosion.

Ex: le fer dans une solution acide pH=1

Lorsque on plonge une plaque de fer, il y a dissolution du métal (c.a.d corrosion) et dégagement d' H_2 , les deux réactions électrochimiques ont en lieu à l'interface.

Diagramme d'evans: Détermination graphique de la tension mixte E_m , et du courant de corrosion.

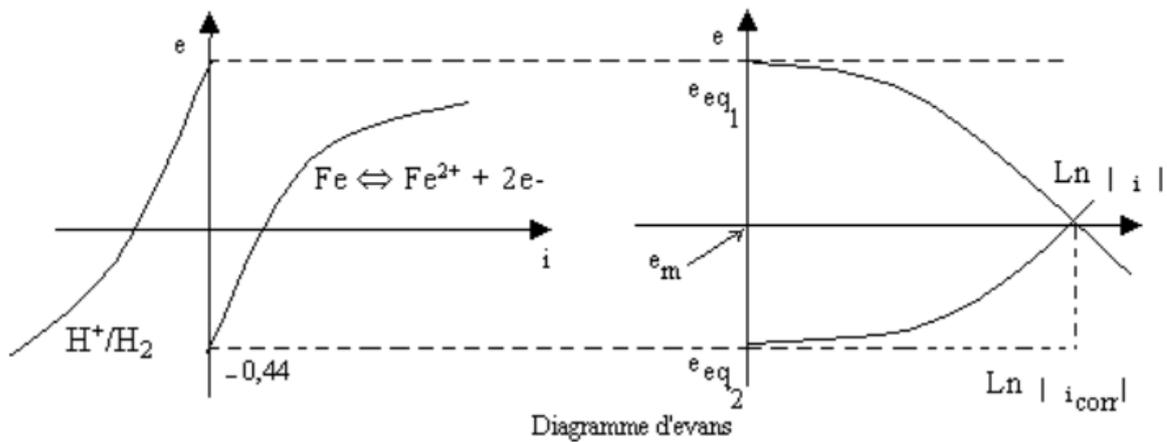


Figure 22: Diagramme d'Evans du fer dans une solution acide pH=1

e_{eq1} : du couple H^+/H_2

e_{eq2} : du Fe/Fe^{2+}

Donc on peut déterminer graphiquement le courant de corrosion et la tension mixte.

5. Polarographie

4.1. Généralités

La polarographie est une méthode électrochimique utilisant une électrode à goutte de mercure, qui permet d'analyser un très grand nombre d'espèces chimiques. Elle est essentiellement utilisée dans l'analyse des cations métalliques en solution aqueuse. Les limites de détection usuelles sont de l'ordre 10^{-6} mol.L⁻¹ mais peuvent être portées jusqu'à 10^{-12} mol.L⁻¹. Elle est basée sur le tracé, des courbes intensités potentiel $i=f(E)$ de la solution à analyser. Ces courbes sont exploitées qualitativement et quantitativement.

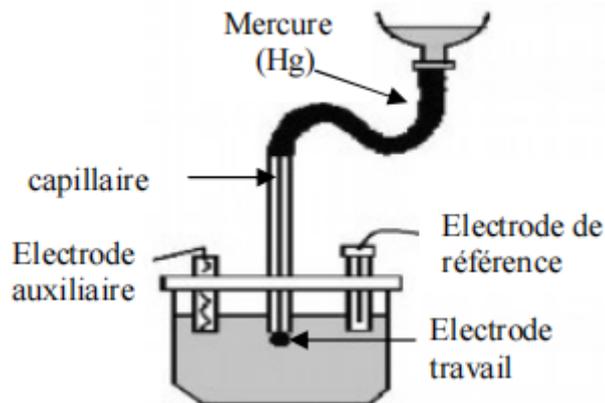


Figure 23: Montage potentiostatique : Polarographie

On dispose dans la cellule d'électrolyse de 3 électrodes qui plongent dans la solution à étudier:

- une électrode de référence
- une électrode auxiliaire : électrode de platine
- une **électrode de travail** : électrode à goutte de mercure constituée par un capillaire de faible diamètre et alimentée par une colonne de mercure.

Les processus correspondant aux divers systèmes n'interfèrent pas alors et peuvent être étudiés sur la même courbe. La figure 24, présente une courbe polarographique correspondante à la réduction des ions de cuivre et cadmium successivement.

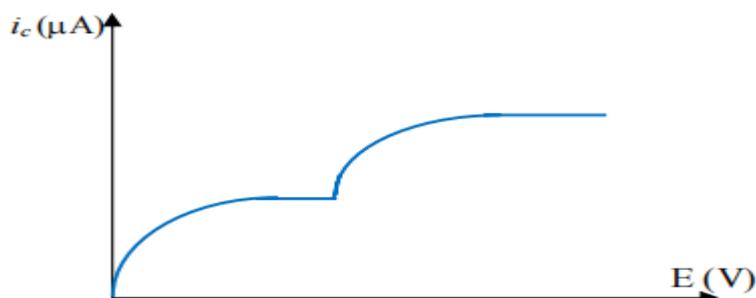


Figure 24: Réduction de Cu^{2+} et Cd^{2+} .

4.2. Principe

Le potentiel appliqué à l'électrode indicatrice E_{ind} est fourni par un potentiostat. Ce potentiel est mesuré par rapport à la référence. Le courant ne circule qu'entre l'électrode indicatrice et auxiliaire.

Le balayage peut se faire dans les sens anodique ou cathodique à partir d'un potentiel initial négatif ou positif. En polarographie, le cas le plus général est celui d'un balayage des potentiels vers les valeurs progressivement plus négatives.

4.3. Applications de la voltampérométrie hydrodynamique

- La voltampérométrie, qui s'est développée à partir de la polarographie, est largement utilisée en chimie analytique, chimie inorganique, physico-chimie et biochimie pour des études fondamentales des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, des processus d'adsorption et des mécanismes de transfert électronique. Alors, les applications de la méthode sont :
 - la détection et le dosage d'espèces chimiques à la sortie de colonnes chromatographiques,
 - le dosage de certaines molécules d'intérêt biochimique telles que le glucose et le lactose

- la détection des points de fin de titrage coulométriques et volumétriques,
- l'étude fondamentale des processus électrochimiques.

6. Quelques applications industrielles

5.1 Galvanoplastie

La galvanoplastie est un processus consistant à utiliser l'électrodéposition pour recouvrir un objet d'une fine couche de métal. Les ingénieurs utilisent une électrolyse contrôlée pour transférer la couche de métal désirée depuis une anode (la pièce contenant le métal à plaquer) vers une cathode (la pièce à plaquer).

5.2 Synthèse organique par voie électrochimique

L'électrosynthèse est une méthode de synthèse utilisant un procédé électrolytique, l'électrolyse, qui permet la réalisation d'une transformation non spontanée en générant un courant électrique dans une cellule par application d'une tension aux bornes de deux électrodes. Plusieurs procédés industriels courants de synthèse minérale sont des procédés électrolytiques (productions d'aluminium, de dichlore, d'hypochlorite de sodium, etc) mais des électrolyses sont aussi mises en œuvre en synthèse organique.

L'électrosynthèse organique repose sur la réactivité des substrats organiques vis-à-vis des électrons échangés avec une électrode (anode ou cathode) ; on observe alors une oxydation ou une réduction du substrat. Ces réactions d'électrosynthèse organique se déroulent dans des réacteurs électrochimiques avec ou sans séparation des deux compartiments.

Références bibliographiques

1. Allen J. Bard, L. R. Faulkner, **Electrochimie: principes, méthodes et applications**, Masson, **1983**.
2. Dieter-Landolt, **Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux**. Ed, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V 12, **1993**.
3. B. Le Gorrec, C. Montella, J.-P. Diard, **Equilibres chimiques et électrochimiques en solution aqueuse** (Extraits), Septembre **2004**.
4. J. Besson, **Precis thermodynamique et cinétique électrochimiques**, Paris, **1984**.
5. M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual, **Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie**, Pluralis, **1980**.
6. Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault, **Electrochimie des concepts aux applications**, Dunod, **2005**.
7. G. M. Barrow, **Chimie physique Tome II**, Masson, **1976**