

# Réactions électrochimiques et courbes intensité – potentiel

## I) DEFINITIONS GENERALES

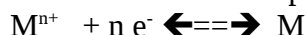
### I-1 ELECTRODE

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique.

On distingue plusieurs types d'électrodes :

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

Un métal au contact d'une solution contenant un de ses sels constitue une électrode appelée électrode de 1<sup>er</sup> espèce ( exemple ,  $M^{n+}/$  ).



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{n+}}) = E^\circ + 0.06/n \log([M^{n+}])$$

- **Électrodes inattaquables** (appelées aussi électrodes redox) sont constituées d'un métal inerte (Pt, Au , graphite) au contact d'un système oxydo- réducteur (deux degrés d'oxydation différents d'un même élément). Le métal de l'électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.

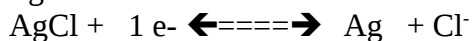
#### - Électrode attaquable

Lorsque le métal de l'électrode participe au couple redox , l'électrode est dite attaquable.

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

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

Exemple : Ag/AgCl/KCl



$$E = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0.06 \log(1/[Cl^-]) =$$

$$\text{Avec } K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

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

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

Ces électrodes sont utilisés pour déterminer l'activité en solution d'un ion dont le métal est incompatible avec le solvant.  $M_1/M_1X/M_2X/M_2^{n+}$  Exemple :  $Zn/ZnC_2O_4/CaC_2O_4/Ca^{2+}$ .

$$E = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + 0.06/2 \log(K_s_{ZnC_2O_4}) - 0.06/2 \log([C_2O_4^{2-}])$$

$$K_s_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

$$E = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + 0.06/2 \log\left(\frac{K_s_{ZnC_2O_4}}{K_s_{CaC_2O_4}}\right) + 0.06/2 \log([Ca^{2+}])$$

$$E = E^{\circ} \text{Ca}^{2+} / \text{CaC}_2\text{O}_4 / \text{ZnC}_2\text{O}_4 / \text{Zn} + 0.06/2 \log([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$$

$$E^{\circ} \text{Ca}^{2+} / \text{CaC}_2\text{O}_4 / \text{ZnC}_2\text{O}_4 / \text{Zn} = E^{\circ} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} + 0.06/2 \log\left(\frac{K_s \text{ZnC}_2\text{O}_4}{K_s \text{CaC}_2\text{O}_4}\right)$$

Condition :  $K_s \text{ZnC}_2\text{O}_4 \ll K_s \text{CaC}_2\text{O}_4$

## I-2 Chaînes électrochimiques

On appelle chaîne électrochimique le système constitué par deux électrodes séparées par un nombre quelconques d'électrolytes.

Exemple; chaîne électrochimique à un seul électrolyte :

**électrode (1) / électrolyte / électrode (2)**

- Si cette chaîne n'est parcourue par aucun courant, la différence de potentiel (d.d.p) aux bornes en circuit ouvert est égale à la force électromotrice  $U_{i=0} = E_{i=0} = e_{i=0}^{(1)} - e_{i=0}^{(2)}$

- Si la chaîne est parcourue par un courant  $I$ , l'électrode où se produit une oxydation est dite anode, l'autre cathode.

La différence de potentiel aux bornes de la chaîne  $E = e_a - e_c + RI$

### Remarque :

Un trait oblique indique une interface entre un conducteur électronique et un électrolyte.

Un double trait oblique indique une jonction liquide (pont salin).

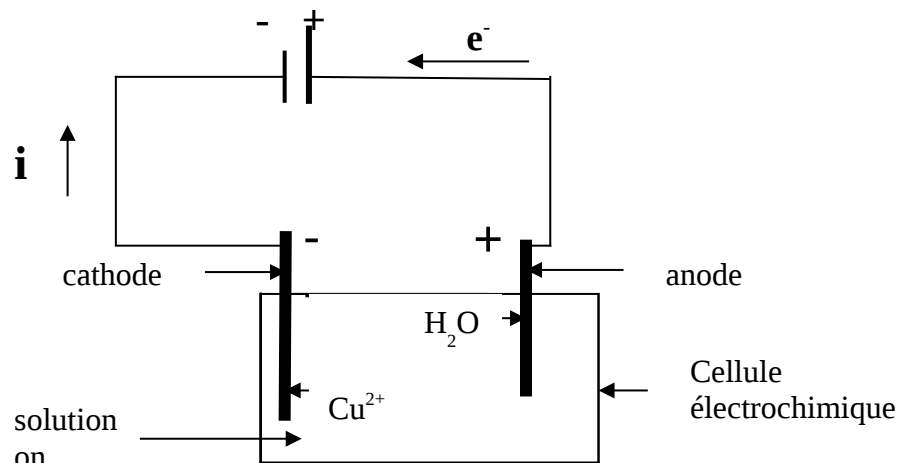
## I-3 Réactions d'électrodes

Lorsqu'un courant traverse une chaîne électrochimique, des réactions individuelles se produisent à chacune des électrodes

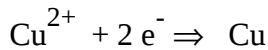
Exemple :  $\text{Cu} / \text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O} / \text{Pt}$

Lors de son fonctionnement en cellule d'électrolyse

- L'électrode  $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}$  correspond au pôle positif. Elle est dite anode. A cette électrode a lieu la réaction d'oxydation :  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 e^- + 2\text{H}^+$



- L'électrode Cu/Cu<sup>2+</sup> est traversée par un courant dirigé de l'électrolyte vers le métal. Cette Électrode est cathode. A cette électrode a lieu la réaction de réduction.



- Les espèces dites électroactives participent à une réaction d'électrode .  
exemple : Cu<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O.

- Les espèces dites électroinactives participent au transport du courant dans l'électrolyte sans prendre part aux réactions d'électrodes.

- Une électrode est dite simple lorsqu'elle est le siège d'une réaction électrochimique unique.

- Une électrode est dite multiple lorsque plusieurs réactions s'y déroulent simultanément.

#### **I-4 Tension absolue, tension relative, polarisation d'une électrode**

Il existe entre le métal et l'électrolyte une différence de potentiel électrique  $e$ , appelée tension électrique absolue de l'électrode  $e = \varphi_{\text{Me}} - \varphi_{\text{sol}}$ . Elle n'est pas mesurable.

L'association de l'électrode à étudier et de l'électrode de référence forme une pile. La différence  $E = e - e_{\text{ref}}$  est la tension relative de l'électrode.

On utilise généralement dans les montages des électrodes de référence secondaires de tension relative connue par rapport à l'électrode à hydrogène.

### **II- Double couche électrochimique aux électrodes**

#### **II-1 Définition**

Soit une lame de cuivre plongeant dans un électrolyte, les atomes du métal auront tendance à passer dans le solvant à l'état des ions .

Le métal au départ est électriquement neutre. L'arrivée d'ion Cu<sup>2+</sup> dans la solution fait que le métal prend une charge négative par excès d'électrons . Entre les ions qui

passent en solution et l'excès d'électron dans le métal, il existe des forces d'attraction électrique.

A l'équilibre on a donc « face à face » un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution.

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

On appelle cette structure d'interface la « double couche électrochimique »

L'interface peut être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge.  $E = - \partial V / \partial r$

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

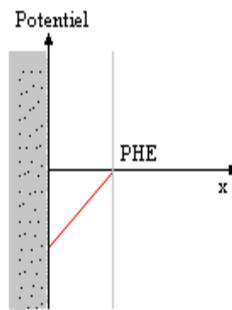
## II-2 Modèles de la double couche

### a- modèle de Helmholtz

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

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

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

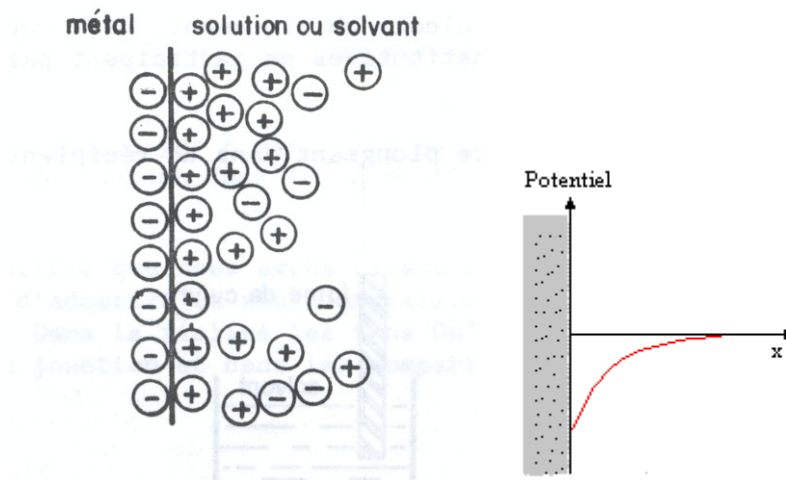


La variation linéaire du potentiel à l'interface conformément au modèle de Helmholtz

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

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

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



La variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse.

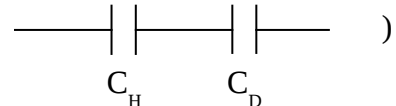
## Le Modèle de Stern; double couche + couche diffuse

### c- modèle de Stern : double couche + couche diffuse

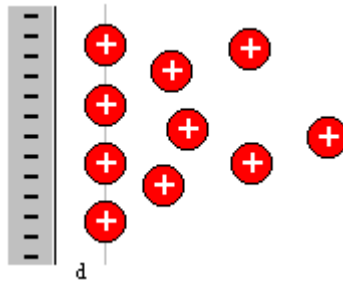
Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. Selon Stern, les porteurs de charge en solution ont la même distribution comme dans la couche diffuse avec la différence que cette distribution ne commence pas à la surface de l'électrode ( $x=0$ ) mais à partir du plan de Helmholtz. Cela implique deux chutes de potentiel :  $V_M - V_S = (V_M - V_H) + (V_H - V_S)$

$V_M$  : potentiel de l'électrode,  $V_S$  : potentiel dans le sein de la solution,  $V_H$  : potentiel en solution au plan externe de Helmholtz.

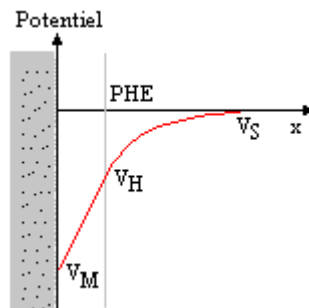
Le circuit équivalent à la double couche électrochimique est constitué donc de deux condensateurs en série, capacité de la couche de Helmholtz ( $C_H$ ) et capacité de la

couche diffuse ( $C_D$ ). d'où  $1/C = 1/C_H + 1/C_D$  (  )

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



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



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

### III- Réactions électrochimiques

#### III-1 Cellule d'électrolyse

##### 1. Définitions.

L'**électrolyse** met en jeu deux couples redox. Il les fait réagir dans le sens contraire de la réaction naturelle au moyen d'un courant électrique qui apporte l'énergie nécessaire à la réaction.

Un **électrolyseur** est un dispositif consistant en un récipient contenant une solution ionique dans la quelle plongent deux électrodes.

Les électrodes se polarisent dès que le courant passe :

- L'**anode** est l'électrode par laquelle le courant arrive dans le système. Les électrons en sortent donc. Il y a oxydation du réducteur. Elle est reliée au pôle + du générateur.

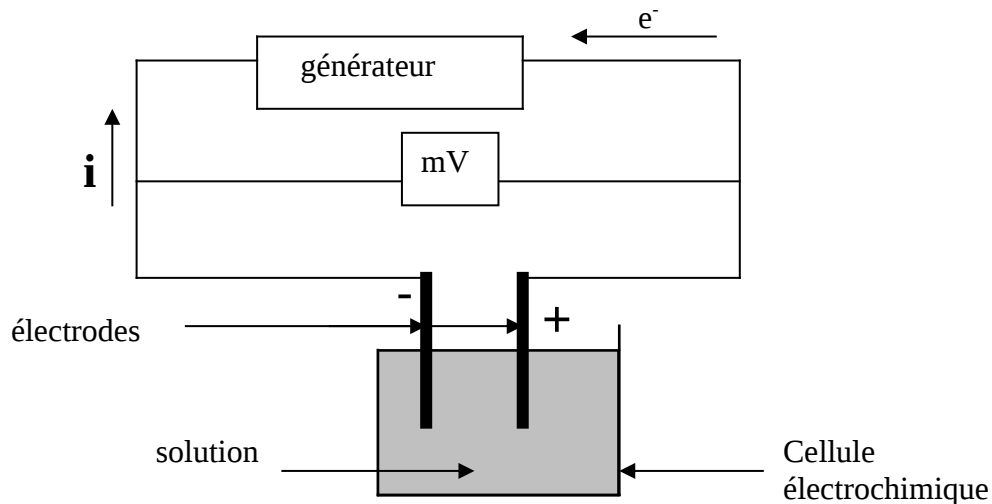
- La **cathode** est l'électrode par laquelle sort le courant c'est à dire par laquelle entrent les électrons. Il s'y produit une réduction. Elle est reliée au pôle - du générateur.

Contrairement aux piles, le dispositif d'électrolyse n'est pas polarisé par les couples redox mais bien par le générateur branché à ses bornes.

L'**électrolyte** est le milieu conducteur, la solution ionique dans laquelle baignent les anions et les cations.

Les **anions** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle +** ( l'anode) et y subissent parfois une réaction d'oxydation.

Les **cations** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle -** ( c'est à dire la cathode) où ils peuvent subir une réduction.



### Montage à deux électrodes

- Une réaction électrochimique est ainsi une réaction d'oxydation ou de réduction effectuée au moyen d'une électrode. L'une des électrodes va jouer le rôle de la cathode (réduction) et l'autre va jouer le rôle d'anode (oxydation).

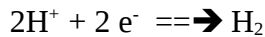
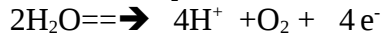
Les réactions électrochimiques correspondent toujours à une oxydation anodique et une réaction cathodique.

### Conditions de fonctionnement d'un dispositif à électrolyse

En travaillant sur d'autres solutions électrolytiques, Faraday est parvenu à la conclusion que, pour forcer une réaction dans le sens opposé à son sens d'évolution spontanée, il fallait relier les électrodes à une source possédant un potentiel supérieur à celui qu'aurait la cellule à électrolyse si elle fonctionnait en pile (en veillant à relier l'électrode à laquelle on souhaite observer une oxydation au pôle + du générateur).

### Un exemple: l'électrolyse de l'eau

La réaction que l'on souhaite provoquer est:



Pour que l'électrolyse puisse fonctionner, il semble visiblement nécessaire d'imposer un minimum de 1,23 V [car on a  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$  et  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{ V}$ ] par l'intermédiaire du générateur.

En réalité, cette condition nécessaire est non suffisante. Comme à chaque fois qu'il y a électrolyse, différents facteurs cinétiques interviennent qui imposent que l'on applique une tension minimale de 1,8 V environ: c'est le phénomène de surtension.

### Réactions compétitives

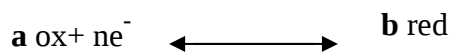
Dans toute cellule d'électrolyse sont à la fois présentes les espèces chimiques auxquelles on souhaite faire subir le phénomène d'électrolyse et d'autres espèces qui constituent les électrodes par exemple ou qui apparaissent dans l'électrolyte (comme l'eau bien souvent).

Il faut veiller, lorsque l'on réalise une électrolyse, à ce que les espèces qui sont effectivement réduites ou oxydées soient réellement celles que l'on souhaite. Pour cela, il faut analyser au préalable les divers potentiels d'oxydoréduction des espèces présentes. Par exemple, la réalisation de l'électrolyse de l'eau en utilisant une électrode de cuivre [ $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$ ] conduirait de manière évidente à la réduction immédiate du cuivre et non de l'eau (les réactions qui se font de manière prioritaire étant celles qui correspondent à une différence de potentiel minimale).

## III- 2 Vitesse d'une réaction électrochimique

### Expression

Soit la réaction électrochimique :



En se référant aux expressions des vitesses de réaction en cinétique chimique

$$V = -1/\text{a} \, d[\text{ox}]/dt = 1/\text{b} \, d[\text{red}]/dt = -1/\text{a} \, dn_{\text{ox}}/dt = 1/\text{b} \, dn_{\text{red}}/dt$$

$dn_{\text{ox}}/dt$  : variation du nombre de moles du corps ox disparaissent par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt.

On peut relier la vitesse de la réaction définie ci-dessus à la densité de courant qui correspond à l'échange d'électrons nécessaire à la réaction :

$$V_{\text{red}} = -1/\text{n} \, dn_{\text{e}^-}/dt, \quad V_{\text{ox}} = 1/\text{n} \, dn_{\text{e}^-}/dt$$

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

$$dq = F \, dn_{\text{e}^-}$$

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

$$V_{\text{red}} = -1/\text{n} \, dn_{\text{e}^-}/dt \Rightarrow i = -V_{\text{red}} \, nF$$



$$V_{\text{red}} = -i/nF = -I_{\text{red}}/nFS$$

$$V_{\text{ox}} = i/nF = I_{\text{ox}}/nFS$$

D'une manière générale, la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode selon  $V = \pm I/nFS$

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

V : vitesse mol/m<sup>2</sup>.S

### III-3 Mécanisme des réactions électrochimiques

#### III-3-1 Définitions

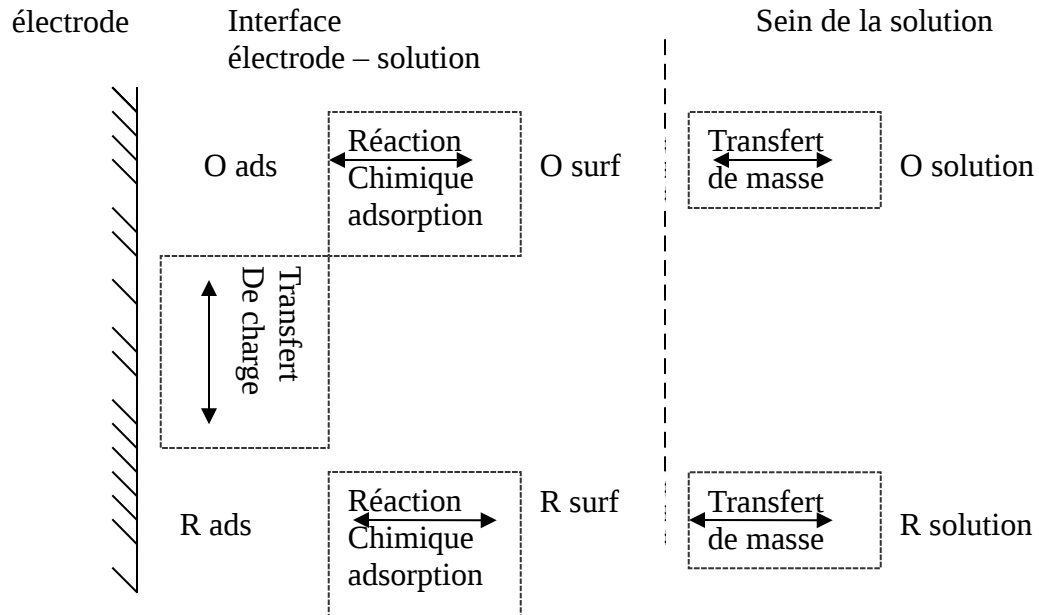
##### a- Etape déterminante

Une réaction électrochimique globale ( $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ ) résulte, en général, d'une combinaison d'étape élémentaires. Il ne s'agit bien sûr ici que de donner quelques indications générales sur des processus qui peuvent être très différents les uns des autres. On peut distinguer deux types de phénomènes :

- transport des espèces entre solution et électrode
- processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décomposent en :
  - \* transferts de charge (souvent en plusieurs étapes quand il y a plusieurs électrons échangés)
  - \* réactions chimiques associées (complexation, transfert de proton, etc...)
  - \* phénomènes de surface (adsorption, croissance de couche cristalline, etc...)

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

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



## b. Le transport de matière

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

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

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

**Migration :** Le transport par migration concerne le déplacement des ions par l'effet d'un gradient de potentiel électrique c.à.d sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$

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

$$\vec{J}_{A.m} = C_A U_A \vec{E}$$

Mais le champ électrique est le gradient du potentiel électrique:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$$

$$\text{D'où: } \vec{J}_{A.m} = -C_A U_A \vec{\nabla} \Phi$$

Les espèces neutres ne sont pas influencées par le champ électrique, donc le flux de migration de celles-ci est nul.

Les anions migrent vers l'anode.

Les cations vers la cathode.

**Diffusion :** le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration c.à.d des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

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

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

où  $u_A$  est la mobilité molaire de l'espèce A, qui est liée à la mobilité électrique par la relation:  $U_A = z_A F u_A$ ;  $z_A$  est le nombre de charge et  $F$  est la constante de Faraday. Le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A \frac{C_A}{C_A^0}$$

où  $\mu_A^0, C_A^0$  sont le potentiel chimique et la concentration de A dans l'état standard et  $\gamma_A$  est le coefficient d'activité. D'où:

$$\vec{J}_{A,d} = -u_A RT \vec{\nabla} C_A = -D_A \vec{\nabla} C_A$$

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

**Convections :** le transport par convection concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient thermique ou mécanique. Son rôle est d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'espace. Le flux de convection pour une espèce A s'exprime par le produit de la concentration  $C_A$  et de la vitesse de déplacement du fluide  $V_f$ .

$$\vec{J}_{A,c} = C_A V_f$$

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

$$\vec{J}_A = \vec{J}_{A,m} + \vec{J}_{A,d} + \vec{J}_{A,c}$$

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

$$\vec{J}_A = C_A \vec{V}_f - D_A \vec{\nabla} C_A - z_A u_A F C_A \vec{\nabla} \Phi$$

## L'électrolyte indifférent

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

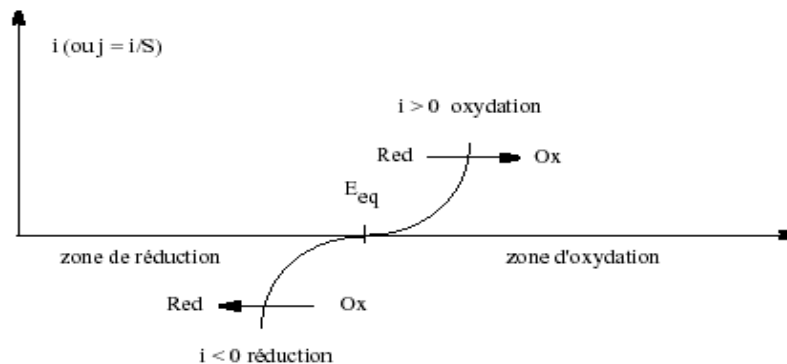
### IV)- Allure de la courbe de polarisation $i=f(E)$

#### 1- Généralité

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique donné par la relation de Nernst :  $E = E_0 + 0.06/n \log ([ox] / [red])$ .

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution. Si  $E > E_{th}$  on provoque une oxydation et inversement une réduction si  $E < E_{th}$ .

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



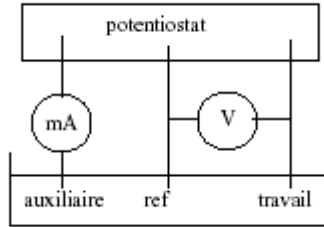
#### 2- surtension

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

$\eta > 0$  si  $E > E_{th}$ , il se produit une réaction d'oxydation et inversement une réaction de réduction si  $\eta < 0$  d'où  $E < E_{th}$

#### 3- Tracé d'une courbe intensité – potentiel

Pour le tracé des courbes  $i = f(E)$ , on fait varier régulièrement le potentiel de l'électrode et on mesure l'intensité  $i$ . On utilise pour cela un montage à trois électrodes : électrode de travail (ET), électrode de référence ( $E_{ref}$ ) et électrode auxiliaire (CE). La différence est imposée par un potentiostat (générateur).



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

- a- montage potentiostatique dans lequel la différence de potentiel  $V$  est imposée par un potentiostat, en appliquant une ddp entre électrode de travail et l'électrode de référence, on établit ainsi la courbe  $I = f(E)$ . Cette méthode expérimentale constitue la voltampérométrie.
- b- montage intensiostatique, s'est l'intensité  $I$  traversant l'électrode qui est imposé par intensiostat ou galvanostat.

#### 4- Allure des courbes de polarisation

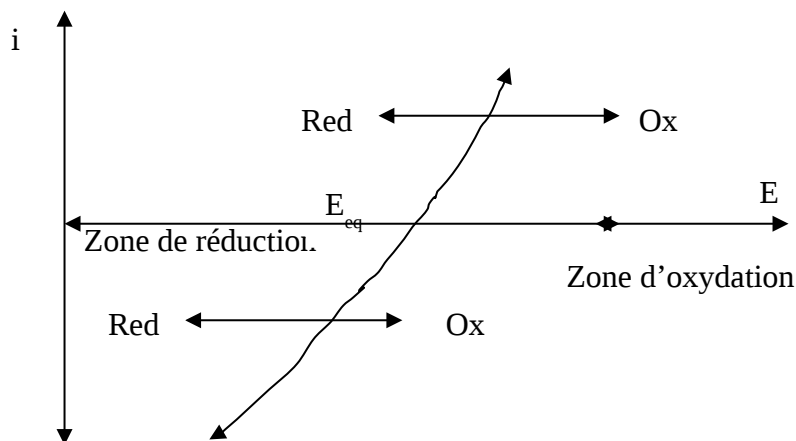
##### \* Cas où seule la vitesse de la réaction intervient.

L'allure des courbes  $I-E$  permet de distinguer deux cas typiques : les systèmes rapides et les systèmes lents

##### Systèmes rapide

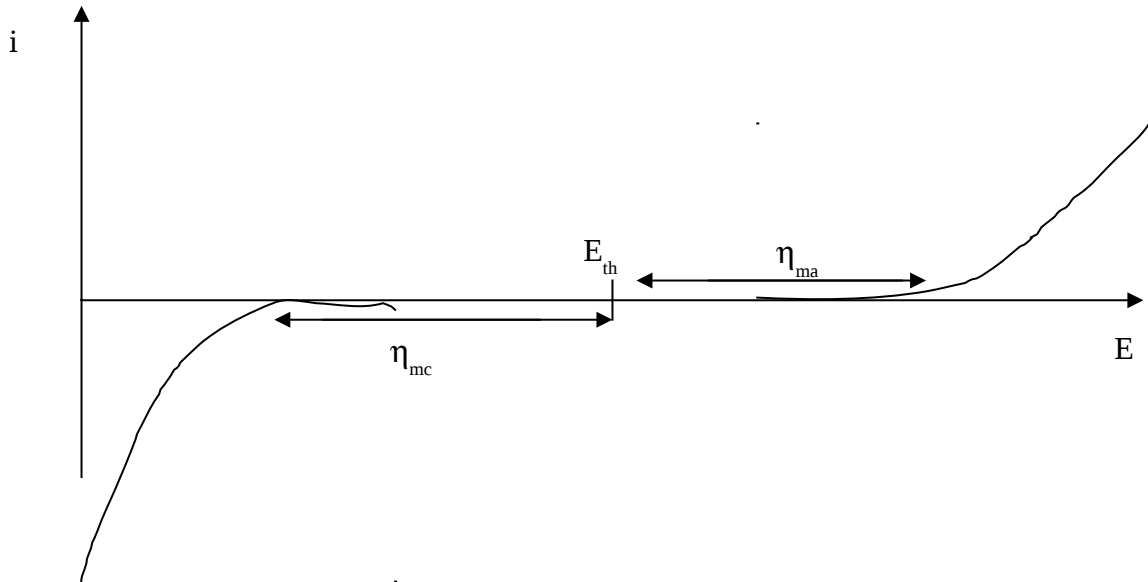
Une faible surtension,  $\eta = E - E_{th}$  provoque le passage d'un courant important dans le système.

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

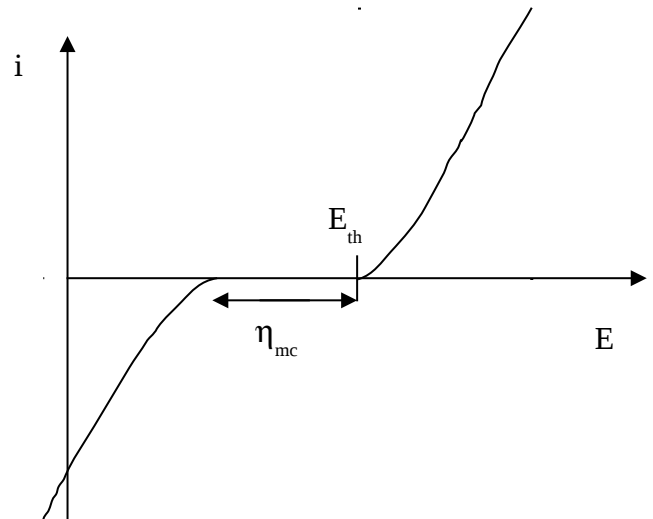
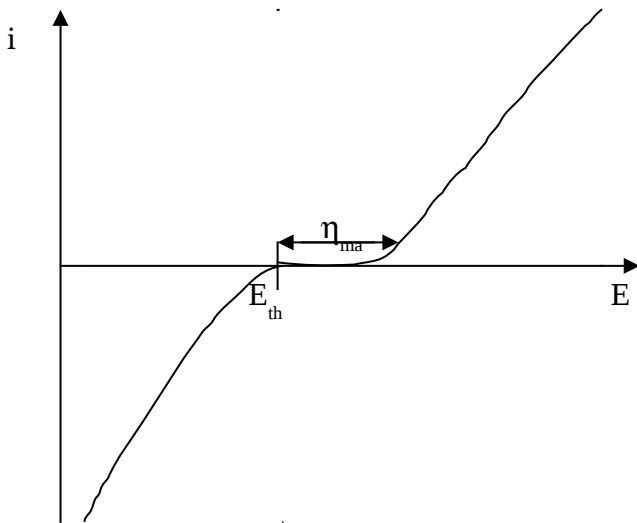


Système lent

Une surtension minimale  $\eta_m$  doit être appliquée de part et d'autre du potentiel thermodynamique  $E_{th}$  pour qu'un courant puisse passer, donc pour que la réaction puisse passer, donc pour que la réaction puisse se produire. Dans la partie de courbe où le courant reste nul, l'électrode est dite indifférente vis à vis du système considéré. On l'appelle aussi électrode idéalement polarisable



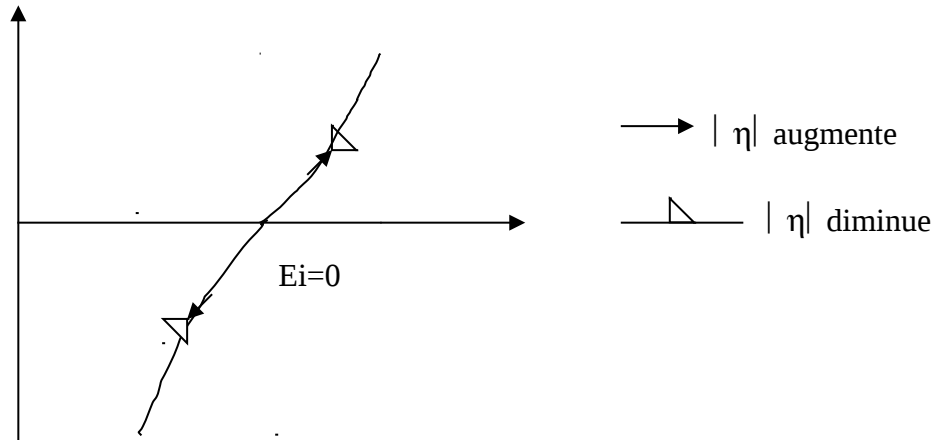
**La réaction est lente dans un seul sens**



**\* Cas où il y a modification de la surface de l'électrode**

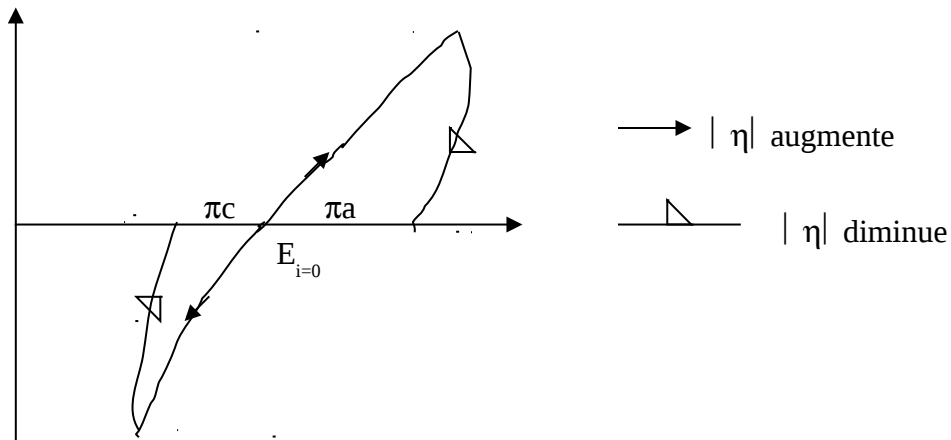
**- électrodes réversiblement polarisables (souvent dites impolarisables)**

Elles reprennent leur potentiel d'abandon initial  $E_{i=0}$  après avoir été traversé par un courant. L'interface ne subit pas de modification irréversibles.



**- électrodes irréversiblement polarisables (polarisables)**

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



**5- Analyse d'une courbe de polarisation d'un système rapide**

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



$$E_{th} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

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

pour  $i=0$   $E = E_a < E_{th}$  car  $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$

$\eta = E - E_a > 0$  provoque l'oxydation  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$

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

Pour  $i=0$   $E = E_c > E_{th}$  car  $[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{Fe}^{2+}]$

$\eta = E - E_c < 0$  provoque une réduction

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

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

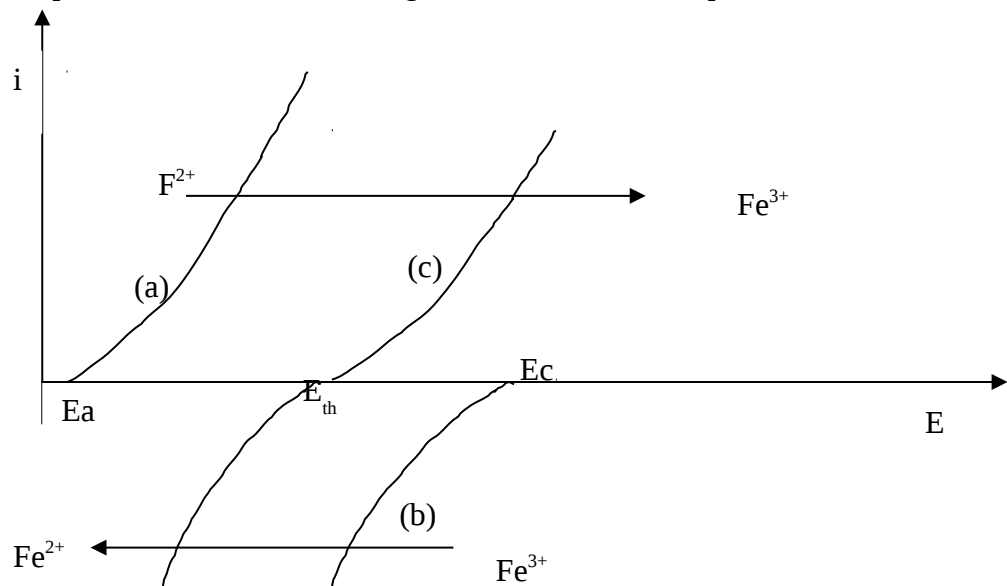
$i = i_{ox} + i_{red} = nF(V_{ox} - V_{red}) = 0$  donc  $V_{ox} = V_{red}$

si  $E < E_a$  seul la réduction de l'oxydant a lieu

si  $E > E_c$  seul l'oxydation du réducteur a lieu

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

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



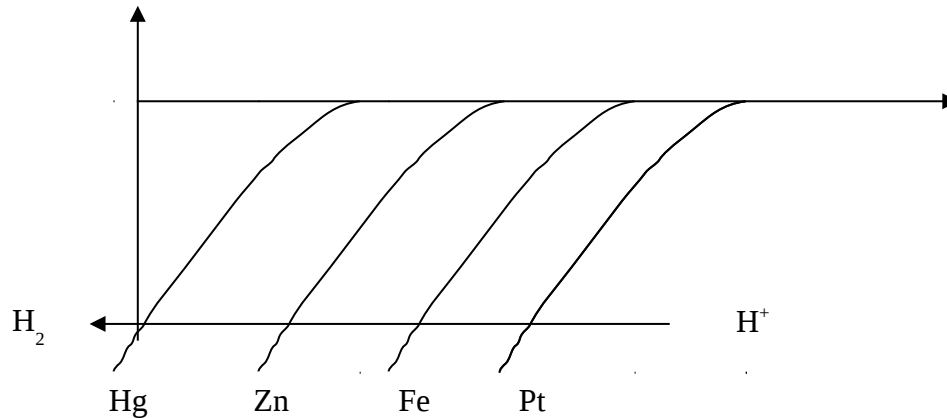
### Remarque :

Lorsqu'un système électrochimique constitue d'un seul couple redox est à l'équilibre, on définit sa densité de courant d'échange  $i^0 = i_{ox} = |i_{red}|$



Pour un système rapide , la densité de courant d'échange  $i^0$  est nettement supérieur à celle d' un système lent.

Un système peut être rapide sur un métal est lent sur un autre

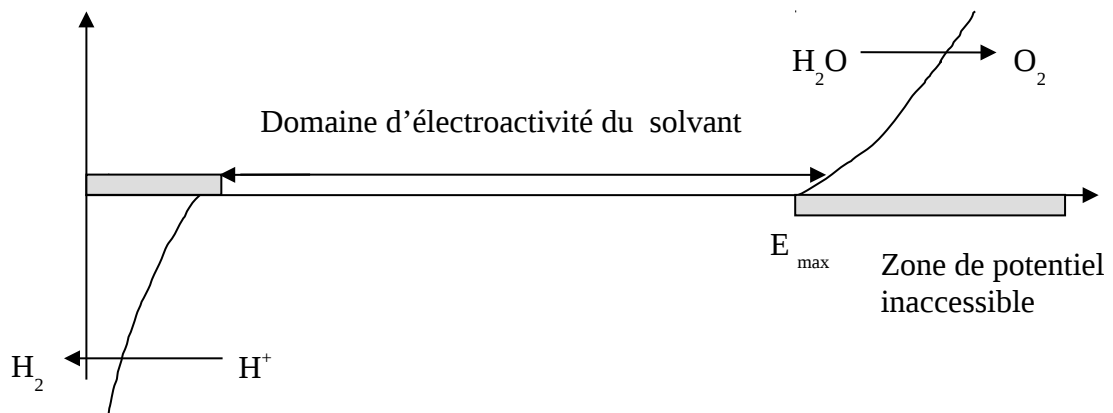


Réduction de  $H^+$  en  $H_2$  sur différents métaux  $|\eta|$  augmente du Pt  $\rightarrow$  Hg

## 6- Intervention du solvant

On fait varier le potentiel d'une électrode plongé dans une solution aqueuse d'un électrolyte indifférent , on observe aucun courant jusqu'à ce que le potentiel atteigne la valeur d'oxydation ou de réduction de l'eau en oxygène ou en hydrogène . Puisque la courbe d'oxydation ou de réduction de l'eau n'est pas limitée par la diffusion, on aurait pour ce potentiel un courant énorme que l'on ne peut pas atteindre expérimentalement. On utilise souvent l'expression mur du solvant.

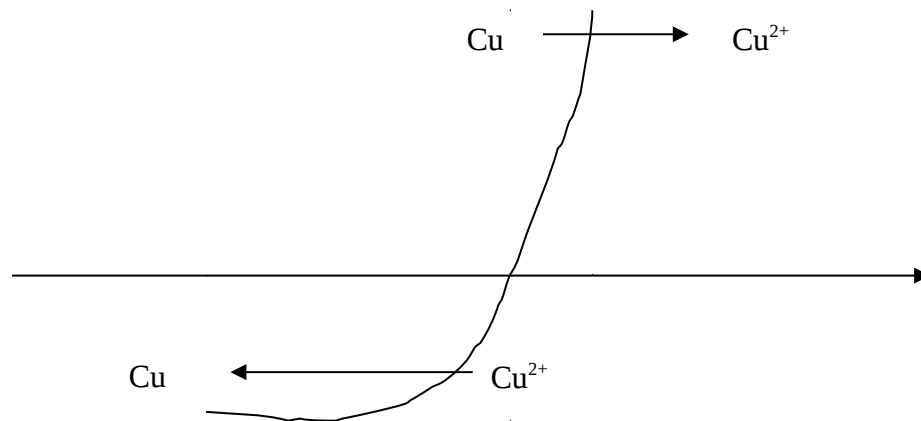
La zone de potentiel comprise entre les deux murs constitue le domaine d'électroactivité du solvant et on ne peut donc réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou réducteurs dont le potentiel d'équilibre est situé dans cette zone.



## 7-Réducteur métallique

Lorsque l'électrode est de premier type, le métal la constituant peut jouer le rôle de réducteur et être oxydé par réaction électrochimique. L'espèce n'a alors pas à diffuser puisqu'elle est déjà présente sur l'électrode, la courbe d'oxydation de l'électrode constitue là un mur qui ne peut pas être dépassé. En réduction, l'intensité est limitée par la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Exemple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$



## Théorie de la cinétique électrochimique

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

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

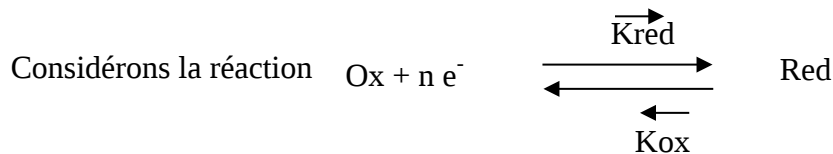
La cinétique de la réaction électrochimique permet de discerner deux cas :

- cinétique de régime 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)

### A - Cinétique d'activation pur

Ce paragraphe a pour objet d'établir la relation entre la densité de courant  $i$  et la surtension  $\eta$  relatives à l'électrode étudiée lorsque le transfert de charge règle seul la vitesse de la réaction électrochimique globale. La relation obtenue est celle de Butler – Volmer (B.V).

#### A-I ) -Relation de Butler – Volmer



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

La densité de courant globale  $i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}}$

On peut exprimer les vitesses d'oxydations  $V_{\text{ox}}$  et de réduction  $V_{\text{red}}$  de la façon suivante :

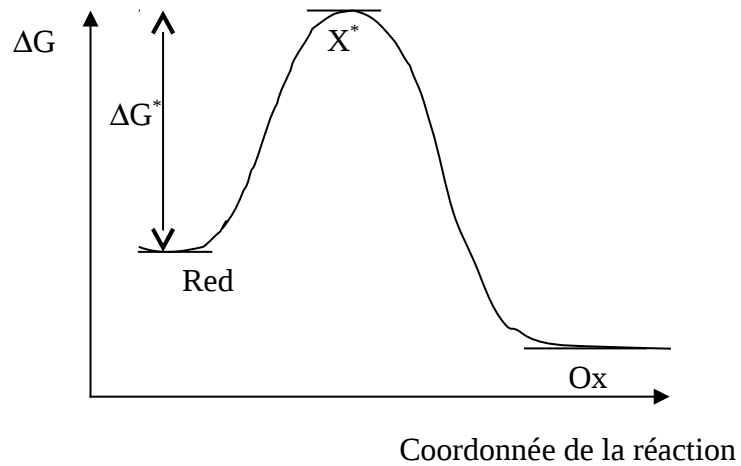
$$V_{\text{ox}} = \overset{\leftarrow}{\text{K}_{\text{ox}}} [\text{Red}] \quad \text{avec} \quad \overset{\leftarrow}{\text{K}_{\text{ox}}} : \text{constante cinétique d'oxydation}$$

$$V_{\text{red}} = \overset{\rightarrow}{\text{K}_{\text{red}}} [\text{Ox}] \quad \text{avec} \quad \overset{\rightarrow}{\text{K}_{\text{red}}} : \text{constante cinétique de réduction}$$

L'oxydation du réducteur en oxydant passe par un complexe activé

$\text{Red} \rightleftharpoons \text{X}^* \quad \Delta G^*_{\text{ox}}; \text{ de la même façon } \text{Ox} \rightleftharpoons \text{Y}^* \quad \Delta G^*_{\text{red}}$

$\overleftarrow{K}_{\text{ox}}$  et  $\overrightarrow{K}_{\text{red}}$  peuvent être exprimés à partir la loi d'Arrhénius :

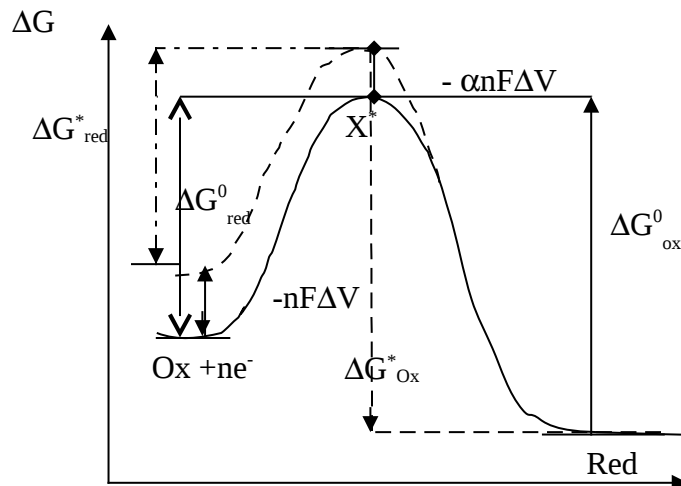


$$\overleftarrow{K}_{\text{ox}} = A \exp(-\Delta G^*_{\text{ox}} / RT); \quad \overrightarrow{K}_{\text{red}} = A' \exp(-\Delta G^*_{\text{red}} / RT)$$

Avec  $\Delta G^*$  : énergie d'activation

Le courant globale  $i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} = nF (V_{\text{ox}} - V_{\text{red}})$

En remplaçant les vitesses par leurs expressions, le courant devient  
 $i = nF( A[\text{red}] \exp(-\Delta G^*_{\text{ox}} / RT) - A'[\text{ox}] \exp(-\Delta G^*_{\text{red}} / RT))$



De même , le passage d'une espèce chargée à travers la double couche implique le franchissement d'une barrière d'énergie qui dépend de la différence de la tension absolue de l'électrode  $\Delta V$  ( $\Delta V = V_M - V_S$ ).

Lorsque l'on porte l'électrode au potentiel d'électrode E, le potentiel chimique de l'électron est abaissé de  $F\Delta V$  où  $\Delta V$  est la surtension  $E - E_{eq}$ . L'enthalpie libre de  $Ox + ne^-$  est donc abaissée de  $nF\Delta V$ , l'état de transition va être stabilisé d'une quantité inférieure que l'on pose égale à  $\alpha nF\Delta V$  où  $\alpha$  est un facteur dit de symétrie caractéristique du système couple - électrode. Par rapport à l'équilibre, on a maintenant :

$$\Delta G_{ox}^* = \Delta G_{ox}^0 - \alpha nF\Delta V$$

$$\Delta G_{red}^* = \Delta G_{red}^0 + (1-\alpha)nF\Delta V$$

avec  $\Delta G_{ox}^0$  et  $\Delta G_{red}^0$  étant les énergies d'activation d'oxydation et de réduction lorsque l'électrode est à l'équilibre.

La densité de courant globale :

$$i = nF( A_{red} \exp(-(\Delta G_{ox}^0 - \alpha nF\Delta V) / RT) - A'_{ox} \exp(-(\Delta G_{red}^0 + (1-\alpha)nF\Delta V) / RT) )$$

### Remarque:

La tension absolue  $\Delta V$  n'est pas accessible à l'expérience , On repère par la tension de l'électrode relative à une électrode de référence .

$$E = \Delta V - \Delta V_{ref}$$

$$\text{Donc } \Delta G_{ox}^* = \Delta G_{ox}^0 - \alpha nFE - \alpha nF\Delta V_{ref}$$

$$\Delta G_{red}^* = \Delta G_{red}^0 + \beta nFE + \beta nF\Delta V_{ref}$$

avec  $0 < \alpha < 1$  et  $0 < \beta < 1$ ,  $\beta + \alpha = 1$

$\beta$  et  $\alpha$  sont appelés coefficient de transfert de la réaction cathodique et anodique.

On obtient :

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

$$\text{Avec } K_{ox} = A \exp(-(\Delta G_{ox}^0 - \alpha F\Delta V_{ref}) / RT) ;$$

$$K_{red} = A' \exp(-(\Delta G_{red}^0 + \beta F\Delta V_{ref}) / RT) ;$$

### A-2 courant d'échange

À l'équilibre , pour une tension  $E = E_{th}$  , on a  $i = 0 \Rightarrow i_{ox} = |i_{red}|$ , cette valeur commune est appelée densité de courant d'échange est noté  $i^0$ .

$$i^0 = i_{ox} = |i_{red}|$$

$$i^0 = nF K_{ox} [red] \exp(\alpha nFE_{th} / RT) = nF K_{red} [ox] \exp(-\beta nFE_{th} / RT)$$

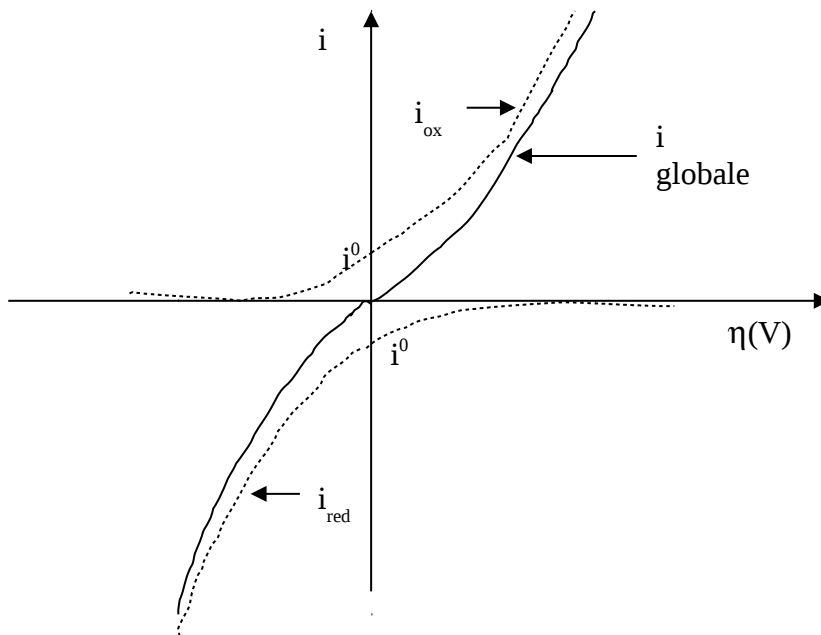
$$i = i^0 (\exp(\alpha nF(E - E_{th}) / RT) - \exp(-\beta nF(E - E_{th}) / RT))$$

$$i = i^0 (\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp(-\beta n F \eta / RT))$$

équation de Butler -Volmer

Cette relation de Butler – Volmer relie en régime pur de transfert de charge, la densité de courant globale  $i$  qui traverse l'interface à la surtension  $\eta$  de l'électrode.

### A-3 Courbes de polarisation $i = f(\eta)$ d'après la relation B.V



Cette figure représente la courbe de polarisation d'une réaction électrochimique régie par la réaction de transfert. La densité de courant globale est la somme des courants d'oxydation et de réduction pour chaque valeur de la surtension.

### A-4 Formes simplifiées de l'équation de Butler- Volmer

\* cas de faibles surtensions ( $|\eta| \leq 10 \text{ mV}$ )

Au voisinage de l'équilibre, lorsque  $\eta$  est petit, un développement limité de la formule de la surtension conduit à :

$$i = i^0 \exp(nF\eta / RT)$$

La densité de courant est donc proportionnelle à la surtension. La quantité  $RT / nFi^0$  ayant la dimension d'une résistance pour l'unité de surface est notée **R\*** et appelée **résistance d'activation**.

$$\eta = R^* i \Rightarrow R^* = RT / nFi^0$$

### \* cas de fortes surtensions : relation de Tafel

Pour des valeurs de surtension élevées, positives ou négatives, l'un des termes de la relation de Butler – Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Si  $\eta \gg 0$  ( $\eta$  grande et positive  $\eta > 100$  mV)

$$\exp(\alpha nF\eta / RT) \gg \exp(-\beta nF\eta / RT)$$

C.à.d le courant de la réaction de réduction devient négligeable devant celui de la réaction d'oxydation.

$$i = i_{ox} = i^0 \exp(\alpha nF\eta / RT) \Rightarrow i / i^0 = \exp(\alpha nF\eta / RT)$$

$$\eta = RT / \alpha nF \ln (i / i^0) = -RT / \alpha nF \ln (i^0) + RT / \alpha nF \ln (i)$$

On trouve ainsi la loi de Tafel :

$$\eta = a + b \log (i) ; \text{ avec } a = -2.3 RT / \alpha nF \log (i^0) ; b = 2.3 RT / \alpha nF$$

par fois on écrit :  $\eta = -b \log (i^0) + b \log (i)$  ;

$b$  : constante (ou pente) anodique de Tafel ;  $b = 2.3 RT / \alpha nF$

Si  $\eta \ll 0$  ( $\eta$  grande et négative  $\eta < -100$  mV)

$$\exp(\alpha nF\eta / RT) \gg \exp(-\beta nF\eta / RT)$$

seule la composante cathodique de la densité de courant existe  $i_{red}$ .

$$|i| = |i_{red}| = i^0 \exp(-\beta nF\eta / RT) \Rightarrow |i| / i^0 = \exp(-\beta nF\eta / RT)$$

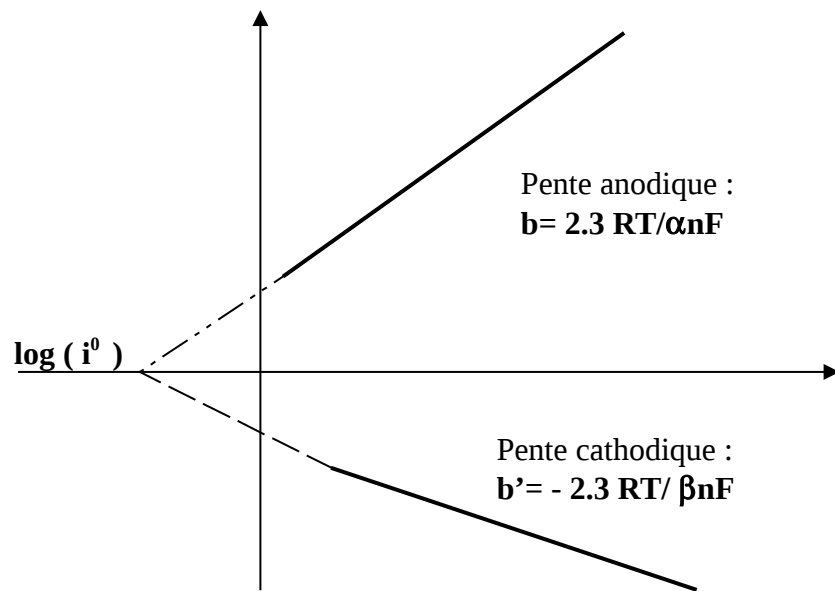
$$\eta = -RT / \beta nF \ln (|i| / i^0) = RT / \beta nF \ln (i^0) - RT / \beta nF \ln (|i|)$$

On trouve ainsi la loi de Tafel :

$$\eta = a' + b' \log (|i|) ; \text{ avec } a' = 2.3 RT / \beta nF \log (i^0) ; b' = -2.3 RT / \beta nF$$

par fois on écrit :  $\eta = -b' \log (i^0) + b' \log (|i|)$  ;

$b'$  : constante (ou pente) cathodique de Tafel ;  $b' = -2.3 RT / \beta nF$



En extrapolant les droites jusqu'à  $\eta=0$ , l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur du logarithme de la densité de courant d'échange ( $\log(i^0)$ ). On peut calculer  $\alpha$  et  $\beta$  d'après les pentes si on connaît  $n$  nombre d'électron échangé.

- Aux faibles valeurs de  $\eta$ , la courbe  $\eta = f(\log(|i|))$ , n'est plus une droite puisqu'on ne peut plus négliger la densité d'oxydation par rapport à celle de réduction et vice-versa.

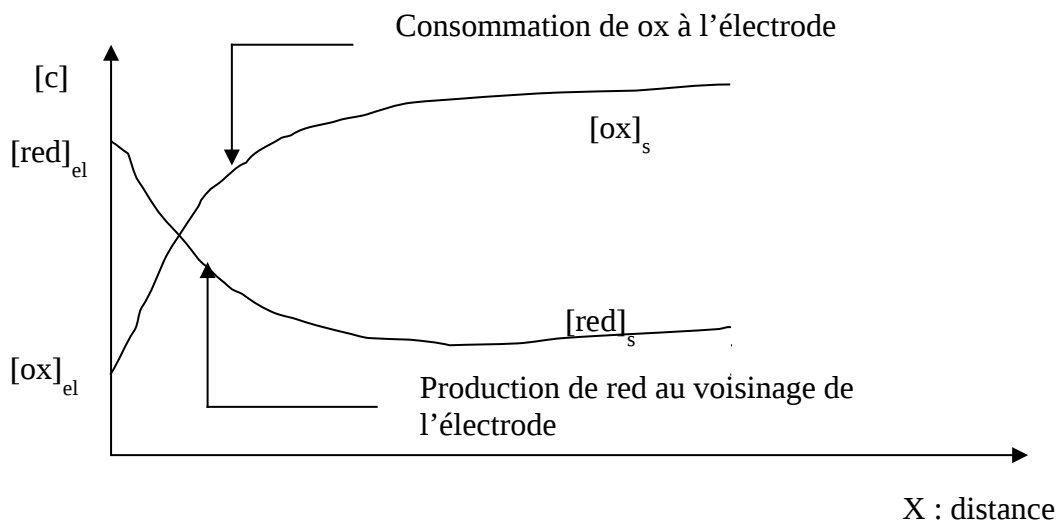


## B-Cinétique de diffusion pur (transfert de masse)

### B-1 Réaction contrôlé par le transport de matière

Au voisinage de l'électrode, il se produit un appauvrissement ou une accumulation en certaines espèces. Ceci est dû aux réactions électrochimiques qui forment ou consomment des espèces et à la migration qui emporte ou apporte des ions. Il y a donc un gradient de concentration entre le cœur de la solution et le voisinage de l'électrode.

Lorsque l'apport (ou l'élimination) de ces espèces n'est pas infiniment rapide, leurs concentrations interfaciales sont différentes de leurs concentrations à une distance de l'électrode.



On note  $[ox]_s$  : concentration initiale de ox dans la solution

$[ox]_{el}$  : concentration de ox au voisinage de l'électrode  
de la même façon pour  $[red]_s$  et  $[red]_{el}$

dans l'étude qui suit, on suppose que les espèces électroactives parviennent à l'électrode par diffusion uniquement. Cette hypothèse est justifiée si on ajoute à la solution contenant les espèces électroactives, un électrolyte support (indifférent) formé d'ions non électroactifs en grande concentration. Les ions de l'électrolyte support subissent ainsi entièrement l'effet gradient électrique (migration).

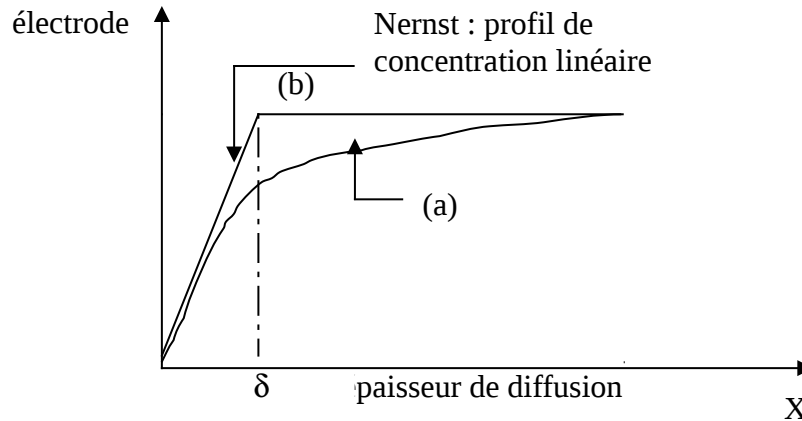
### B-2 couche de diffusion $\delta$ (hypothèse de Nernst)

- 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  $\delta$  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  $\delta$  au-delà de laquelle la concentration est constante (courbe b).

Cette couche d'épaisseur  $\delta$ , est appelée **couche de diffusion** entourant l'électrode.



### B-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  $\Phi_j$  de la particule  $j$  arrivant par diffusion est relié au gradient de concentration par  $\Phi_j = D_j (\partial C / \partial x)$  1<sup>ère</sup> loi de Fick

$D_j$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $j$

$\partial C / \partial x$  : gradient de concentration

soit la réaction  $ox + ne^- \rightleftharpoons red$

selon l'hypothèse de Nernst, la vitesse de la réaction, régie par l'étape de diffusion, a pour expression :

$$V_{red} = -i/nF = D_{ox} (\partial ox / \partial x)_{el} = D_{ox} ([ox]_s - [ox]_{el}) / \delta_{ox}$$

$$V_{ox} = i/nF = D_{red} (\partial red / \partial x)_{el} = D_{red} ([red]_s - [red]_{el}) / \delta_{red}$$

$\delta_{red}$  : épaisseur de la couche de diffusion pour l'espèce red

$D_{red}$  : coefficient de diffusion de l'espèce red

De même  $D_{ox}$  et  $\delta_{ox}$

### B-4 densité de courant limite de diffusion $i_\infty$

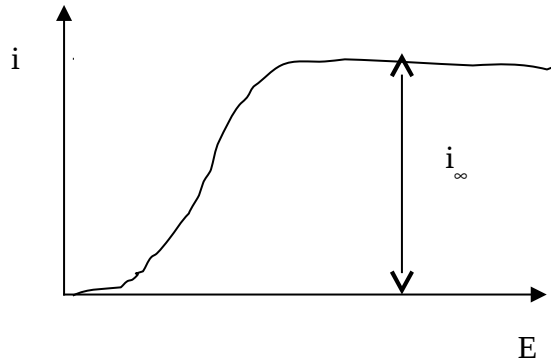
La vitesse de la réaction régie par la diffusion est maximale lorsque

$[ox]_{el} = 0$  (ou  $[red]_{el} = 0$ ), la valeur correspondante du courant est appelée courant limite de diffusion, noté  $i_\infty$ .

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

$$i_{c\infty} = - nFD_{ox} [ox]_s / \delta_{ox} ; i_{a\infty} = nFD_{red} [red]_s / \delta_{red}$$

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.



### B-5 Régime de diffusion pur

Le régime pur de diffusion correspond au cas où l'étape de transfert est infiniment rapide par rapport à l'étape de diffusion. L'électrode est considérée comme étant à l'équilibre et la loi de Nernst reste applicable.

$$E = E^0 + 0.06 \log ([ox]_{el} / [red]_{el})$$

- Lorsque  $i=0$  le potentiel à l'équilibre correspond à  $E_{i=0} = E^0 + 0.06 \log ([ox]_s / [red]_s)$ .
- Lorsqu'un potentiel est appliqué , il y a consommation et production d'espèce électroactive à la surface de l'électrode.

$$\Rightarrow [ox]_{el} \neq [ox]_s \quad \text{et} \quad [red]_{el} \neq [red]_s$$

L'équilibre reste établie à la surface de l'électrode

$$E = E^0 + 0.06 \log ([ox]_{el} / [red]_{el})$$

En régime de diffusion

$$i/nF = - D_{ox} ([ox]_s - [ox]_{el}) / \delta_{ox} \Rightarrow i = K_{ox} ([ox]_s - [ox]_{el})$$

$$i/nF = D_{red} ([red]_s - [red]_{el}) / \delta_{red} \Rightarrow i = K_{red} ([red]_s - [red]_{el})$$

$$\text{avec } K_{ox} = nF D_{ox} / \delta_{ox} ; K_{red} = nF D_{red} / \delta_{red}$$

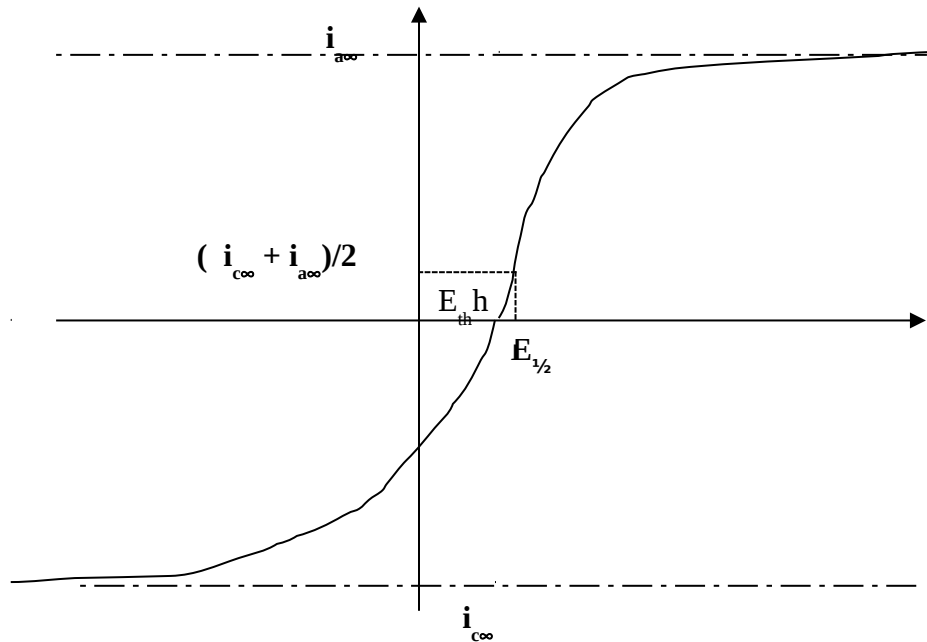
$$i_{c\infty} = - K_{ox} [ox]_s ; i_{a\infty} = K_{red} [red]_s$$

$$\text{On déduit : } [ox]_{el} = (i - i_{c\infty}) / K_{ox} \text{ et } [red]_{el} = (i_{a\infty} - i) / K_{red}$$

$$\Rightarrow E = E^0 + 0.06 \log ((i - i_{c\infty}) K_{red} / (i_{a\infty} - i) / K_{ox})$$

$$E = E^0 + 0.06 \log (K_{red} / K_{ox}) + 0.06 \log ((i - i_{c\infty}) / (i_{a\infty} - i))$$

$$\Rightarrow E = E_{1/2} + 0.06 \log((i - i_{c\infty}) / (i_{a\infty} - i))$$

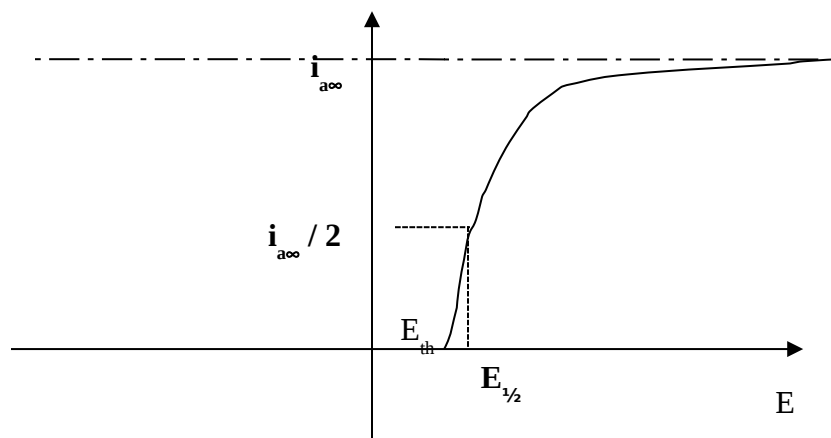


**\* pour un réducteur seul en solution**

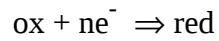
red  $\Rightarrow$  ox + ne<sup>-</sup>  
 au départ [ox]<sub>s</sub> = 0  $\Rightarrow$   $i_{c\infty} = 0$

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

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



**\* pour un oxydant seul en solution**

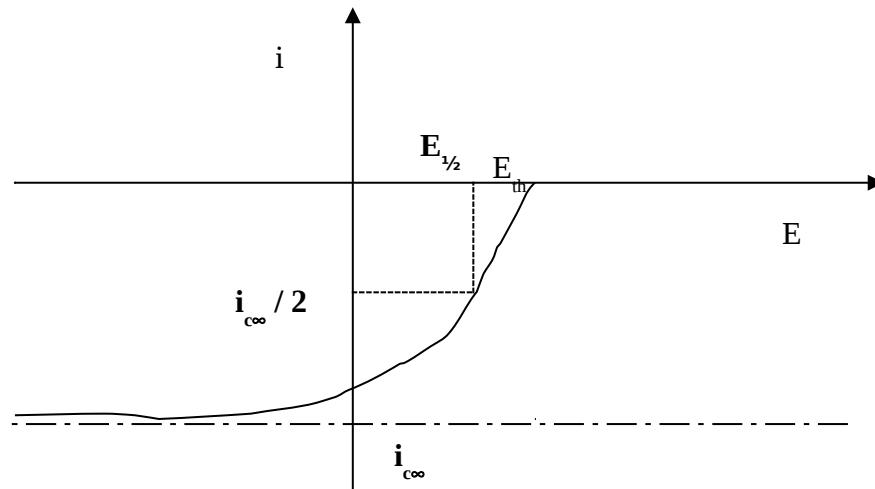


au départ  $[\text{red}]_s = 0 \Rightarrow i_{a\infty} = 0$

d'où  $E = E_{1/2} + 0.06 \log((i - i_{c\infty}) / -i)$

$E = E_{1/2} + 0.06 \log((i_{c\infty} - i) / i)$

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

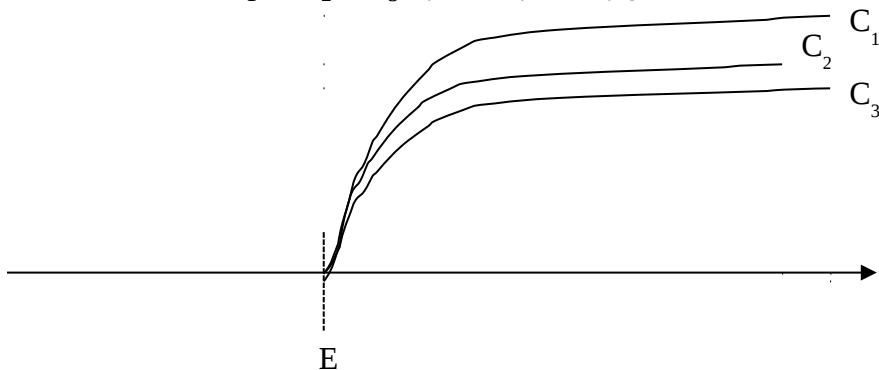


**\* Remarque influence des concentrations**

le courant limite est proportionnel à la concentration

$$i_{a\infty} = K_{\text{red}} [\text{red}]_s = nF D_{\text{red}} [\text{red}]_s / \delta_{\text{red}}$$

$$C_1 > C_2 > C_3 \quad i_{a\infty 1} > i_{a\infty 2} > i_{a\infty 3}$$



## C - Régime mixte de diffusion- transfert de charge

### C-1 expression de courant

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

$$i = nF(K_{ox}[red]_{el} \exp(\alpha nFE/RT) - K_{red}[ox]_{el} \exp(-\beta nFE/RT))$$

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

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

$$i_{c\infty} = -nFD_{ox}[ox]_s/\delta_{ox} ; i_{a\infty} = nFD_{red}[red]_s/\delta_{red}$$

$$i/i_{c\infty} = 1 - [ox]_{el}/[ox]_s \Rightarrow [ox]_{el} = (1 - i/i_{c\infty})[ox]_s$$

$$i/i_{a\infty} = 1 - [red]_{el}/[red]_s \Rightarrow [red]_{el} = (1 - i/i_{a\infty})[red]_s$$

L'équation g lobale

$$i = nF(K_{ox}(1 - i/i_{a\infty})[red]_s \exp(\alpha nFE/RT) - K_{red}(1 - i/i_{c\infty})[ox]_s \exp(-\beta nFE/RT))$$

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

$$i^0 = nF(K_{ox}[red]_s \exp(\alpha nFE_{th}/RT) - K_{red}[ox]_s \exp(-\beta nFE_{th}/RT))$$

$$i = i^0 ((1 - i/i_{a\infty}) \exp(\alpha nF\eta/RT) - (1 - i/i_{c\infty}) \exp(-\beta nF\eta/RT))$$

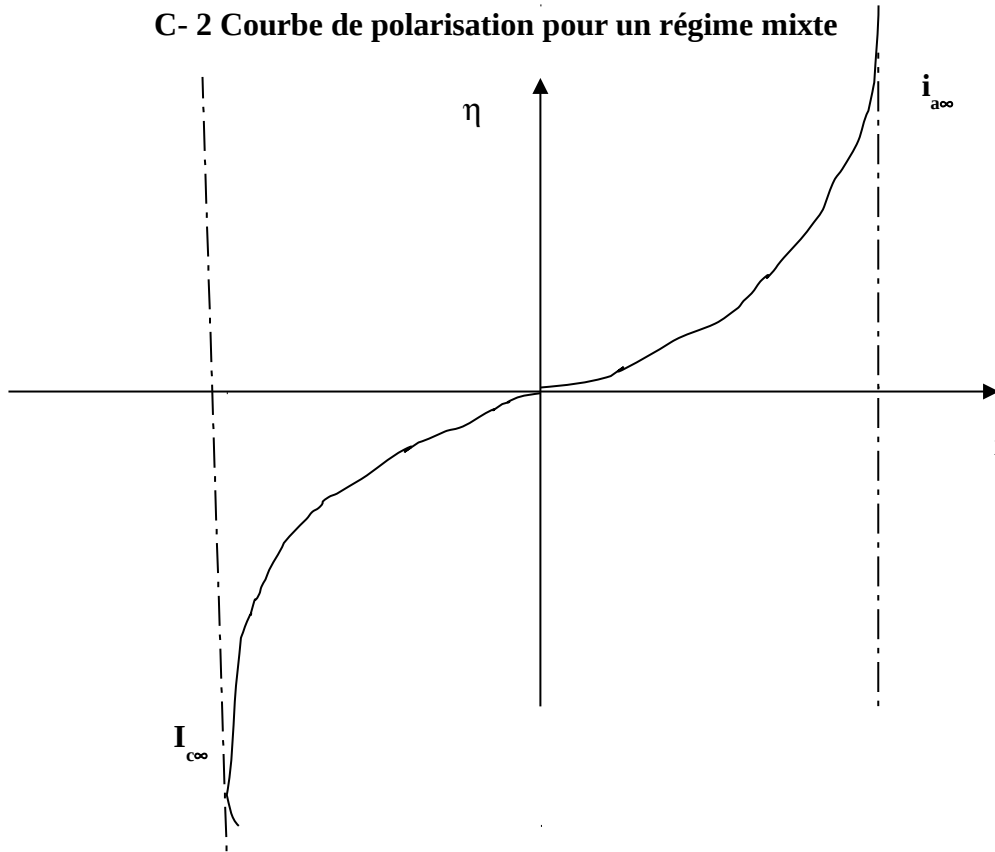
équation Butler – Volmer pour un régime mixte  
en tirant  $i$  :

$$i = i^0 (\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp(-\beta nF\eta/RT)) /$$

$$(1 + i/i_{a\infty} \exp(\alpha nF\eta/RT) - i/i_{c\infty} \exp(-\beta nF\eta/RT))$$

$$i = i^0 \frac{\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp(-\beta nF\eta/RT)}{(1 + i/i_{a\infty} \exp(\alpha nF\eta/RT) - i/i_{c\infty} \exp(-\beta nF\eta/RT))}$$

### C- 2 Courbe de polarisation pour un régime mixte



Courbe de polarisation en régime mixte diffusion – transfert de charge

### C- 3 expression simplifiées de la loi de la surtension

Au voisinage de l'équilibre , c'est à dire pour  $\eta$  et  $i$  petits, on peut développer l'équation :

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

par analogie avec la résistance d'activation  $R^*$ , on définit la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et de diffusion ( $R_d$ ) selon les relations :

$$R_p = \frac{RT}{nF} \left( \frac{1}{i^0} + \frac{1}{i_{a\infty}} - \frac{1}{i_{c\infty}} \right)$$

$$R_d = \frac{RT}{nF} \left( \frac{1}{i_{a\infty}} - \frac{1}{i_{c\infty}} \right)$$

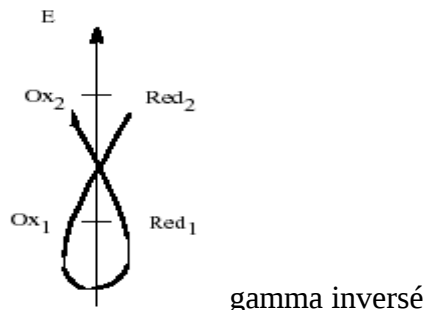
$$R^* = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i^0}$$

$$R_p = R_d + R^*$$

## Application à l'électrolyse

### 1- Généralité

L'électrolyse met en jeu deux couples rédox. Il les fait réagir dans le sens contraire de la réaction naturelle au moyen d'un courant électrique qui apporte l'énergie nécessaire à la réaction.



On peut donc effectuer la réaction :  $ox_1 + red_2 \Rightarrow Ox_2 + red_1$

On a donc une réaction qui est inverse à la règle du gamma.

Pour ce, il faut fournir une f.e.m. pour contrer celle qui se manifeste naturellement. En effet, les réactions de l'électrolyse allant dans le sens opposé au sens naturel, ses produits sont précisément les réactifs de la réaction naturelle. Il faut fournir une tension qui empêche cette dernière d'avoir lieu.

En effet, au fur et à mesure de la formation des produits par l'électrolyse, la réaction naturelle tend à les détruire et à créer une tension inverse à celle fournie. Il convient donc de l'éviter en fournissant une tension suffisante.

### 2 - Fonctionnement de la cellule d'électrolyse

Les pôles de la cellule d'électrolyse sont ceux imposés par le générateur.

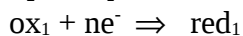
Les électrodes se polarisent dès que le courant passe :

\* au pôle + du générateur se produit une réaction d'oxydation , puisque le courant arrive à la solution et les électrons en sortent donc :



Ce pôle est donc l'anode

\* au pôle négatif se produit une réduction , puisque le courant part de la solution ( l'électrode par laquelle sort le courant c'est à dire par laquelle entrent les électrons)



Ce pôle est donc la cathode de la cellule.



\* L'**électrolyte** est le milieu conducteur, la solution ionique dans laquelle baignent les anions et les cations.

Les **anions** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle +** ( l'anode) et y subissent parfois une réaction d'oxydation.

Les **cations** de l'électrolyte **migrent** vers l'électrode reliée au **pôle -** ( c'est à dire la cathode) où ils peuvent subir une réduction.

Il peut y avoir éventuellement oxydation ou réduction de l'eau

### 3- Expression de la tension d'électrolyse

La différence de potentiel aux bornes d'une cellule en circuit ouvert  $E_{i=0}$  est égale à la différence entre les tensions thermodynamique des deux électrodes  $E_{th}(1)$  et  $E_{th}(2)$

$$\Rightarrow \Delta V_{i=0} = E_{th}(1) - E_{th}(2).$$

Lorsqu'un courant  $i$  traverse la cellule, les tensions  $E_a$  et  $E_c$  de l'anode et la cathode valent :

$$E_a = E_{th}(1) + \eta_a \quad \text{avec } \eta_a > 0$$

$$E_c = E_{th}(2) + \eta_c \quad \text{avec } \eta_c < 0$$

$\eta_c$  et  $\eta_a$  sont les surtension cathodique et anodique.

Par ailleurs, le passage du courant produit une chute ohmique dans l'électrolyte ( $R_i$ ) ;  $R$  résistance de l'électrolyte

Donc la différence de potentiel minimale à appliquer aux bornes de la cellule a pour expression

$$\Delta V_m = (E_{th}(1) + \eta_a) - (E_{th}(2) + \eta_c) + R_i$$

Si les deux systèmes 1 et 2 ,qui interviennent respectivement à l'anode et la cathode, sont des systèmes rapides ( $\eta_a = \eta_c = 0$ ) alors la différence de potentiel minimale à appliquer à la cellule pour que l'électrolyse ait lieu est  $\Delta V_m = E_{th}(1) - E_{th}(2) + R_i$

### 4- Rendement faradique $\rho_f$

On définit le rendement faradique par la relation :

$$\rho_f = m_r / m_{th}$$

$m_r$  est la masse métallique réellement obtenue

$m_{th}$  est la masse qui aurait dû être théoriquement déposée la loi de faraday :

$$m_{th} = M i t / nF \quad \text{la loi de faraday}$$

$M$  : masse atomique du métal (g)

$n$  : la valence de l'ion déposé

$i$  : l'intensité du courant (A)

$t$  : la durée de l'électrolyse (s)

$F$  : faraday (96500g/mole)

Le rendement faradique  $\rho_f$  caractérise l'efficacité de l'électrolyse.

### 5- Rendement énergétique $\rho_w$

Le rendement énergétique  $\rho_w$  est défini par le rapport :  $\rho_w = W_{th} / W_r$

$W_r$  est l'énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse et  $W_{th}$  l'énergie théoriquement nécessaire pour obtenir la même quantité de produit.

Soit :  $W_{th} = \rho_f V_{th} i t$

$W_r = V_r I t$

Avec  $V_{th}$  : différence des potentiels d'équilibre entre les deux électrodes

$V_r$  : différence de potentiel aux de la cellule.

On obtient  $\rho_w = W_{th} / W_r = \rho_f V_{th} / V_r$

### 6- Consommation spécifique

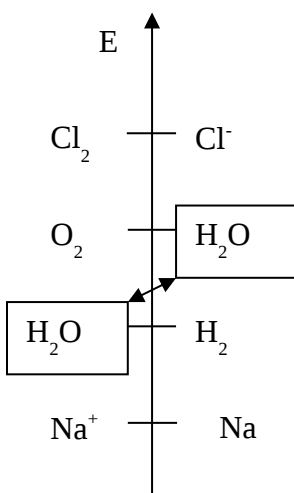
La consommation spécifique  $C$  est définie par:  $C = W_r / m_r$

### 7- Prédiction des réactions d'électrolyse

#### a- Prédiction thermodynamique

Celle -ci se fait à partir du terme thermodynamique  $E_{th2} - E_{th1}$  et elle consiste à chercher la différence de potentiel la plus faible. La réaction d'électrolyse la plus favorable est celle qui nécessite la tension d'électrolyse la plus faible. Il suffit donc de placer sur un axe de potentiel les différents couples et de faire l'inventaire des espèces présentes.

Exemple : électrolyse d'une solution de NaCl



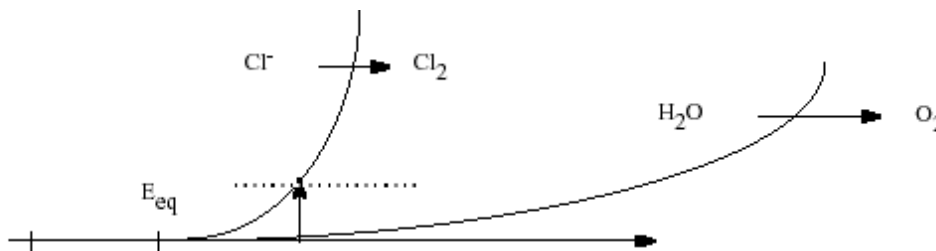
On prévoit donc la formation de  $H_2$  à la cathode et la formation de  $O_2$  à l'anode.

L'expérience montre en fait que l'on obtient du dichlore à l'anode et du dihydrogène à la cathode, voire du sodium lorsque l'on travaille sur cathode de mercure.

#### b - Prédiction cinétique

Les deux exemples précédents montrent que la prédiction thermodynamique n'est pas toujours confirmée par l'expérience. Il faut donc également tenir compte des facteurs

cinétiques. Ceux ci peuvent être examinés dans un diagramme intensité-potentiel. On trace donc les courbes  $i = f(E)$  pour les différents couples susceptibles d'intervenir.



Le dégagement du chlore est beaucoup plus rapide que celui de  $\text{O}_2$  car le couple  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  est très lent. On peut donc obtenir l'oxydation de  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Cl}_2$  sans former pratiquement de  $\text{O}_2$ .

## 8- Réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu un métal

### a- électrodéposition

L'électrodéposition ou électrolyse d'une solution d'un sel métallique permet de déposer à la cathode le métal

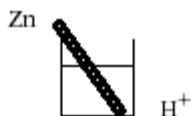
La réaction cathodique principale s'écrit :



### b- Lixiviation

La lixiviation est le passage d'un cation métallique en solution par attaque du métal (d'une façon plus générale, la lixiviation est la dissolution d'un solide). On considère ici l'attaque d'un métal par le cation  $\text{H}^+$ .

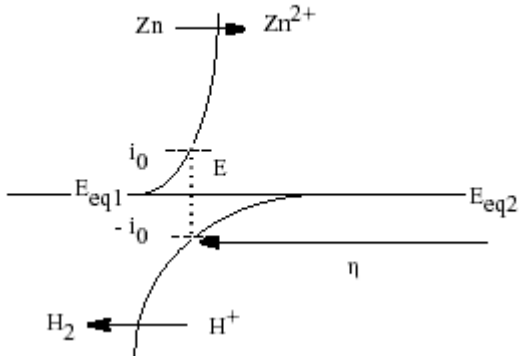
Exemple : Attaque du zinc par  $\text{H}^+$



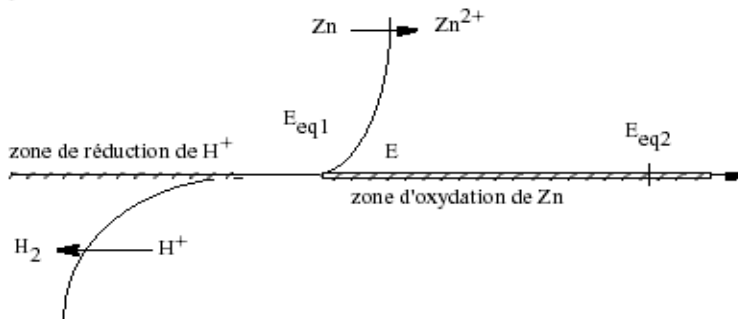
Le zinc est attaqué en présence d'un acide. En soi, cela n'a bien sûr rien d'étonnant puisque cela correspond à une réaction thermodynamiquement très favorable. Cependant, la thermodynamique n'explique pas pourquoi la vitesse d'attaque varie allant même jusqu'à devenir négligeable dans le cas où le zinc est très pur.

On voit que la vitesse d'attaque, qui correspond au courant d'échange  $i^0$  entre les deux couples, va dépendre de la position respective des deux courbes. Celle ci est principalement influencée par la surtension  $\eta$  de dégagement de  $\text{H}_2$  sur le zinc qui dépend en particulier de la pureté du zinc.

Le potentiel  $E$  pris par la lame de zinc qui correspond à l'égalité des intensités des courants d'oxydation et de réduction est ici un potentiel mixte. Il doit être situé à "droite" de la courbe  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$  pour permettre l'oxydation de  $\text{Zn}$  et à "gauche" de la courbe  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  pour permettre la réduction de  $\text{H}^+$ . L'attaque du métal est donc possible s'il existe une zone de potentiel commun permettant oxydation du métal et réduction de  $\text{H}^+$ , ce qui impose la disposition des deux courbes intensité potentiel.



Lorsque le zinc est très pur, la surtension de dégagement de  $\text{H}_2$  est très forte donc la courbe de réduction de  $\text{H}^+$  passe à "gauche" de la courbe d'oxydation de  $\text{Zn}$ . Il n'y a plus alors de zone de potentiel commun permettant d'obtenir un courant d'échange  $i^0$  par conséquent le zinc n'est plus attaqué :



# Méthodes électrochimiques d'analyses

Ces méthodes sont basées sur le tracé de courbes intensité- potentiel. L'étude de ces courbes nous permet de déduire la forme des courbes de titrage indicatrices du point équivalent qu'il s'agisse des courbes de titrage ampérométrique et potentiométrique.

## 1- Classifications des méthodes électrochimiques

### a- méthodes indicatrices

Celles où on utilise les phénomènes électrochimiques uniquement pour suivre ou contrôler une réaction (microélectrolyse)

- potentiométrie :  $i = \text{constant}$  et on mesure  $E$
- ampérométrie  $E = \text{constant}$  et on mesure  $i$
- polarographie  $E$  variable et on mesure  $i$

### b- méthodes globales

Celles où on utilise les phénomènes électrochimiques pour modifier la composition de la solution.

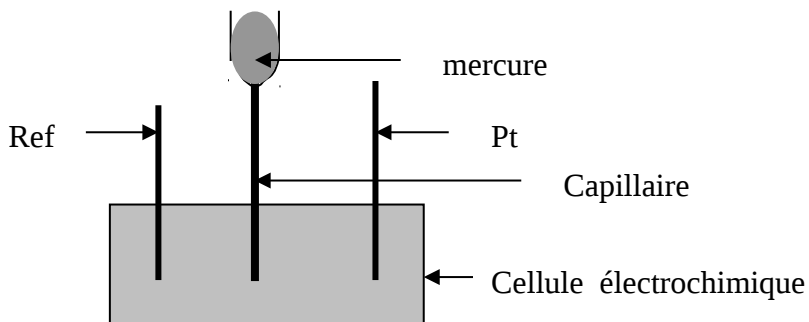
- coulométrie
- électrolyse : dépôt d'un métal sur une électrode

## A- Polarographie

### A-1 Généralité

La polarographie est une méthode électrochimique d'analyse . 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 . Les concentrations des espèces à analyser sont en générale inférieure à  $10^{-3}$  M .

Le terme polarographie est réservé aux méthodes utilisant une goutte tombante de mercure comme électrode de travail.



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.

L'intervalle du temps qui sépare les gouttes est constant pour un diamètre du capillaire donné et pour une hauteur de la colonne donné.

C'est l'électrode la plus couramment utilisée en polarographie ceci pour plusieurs avantages :

- Le renouvellement constant de la surface permet d'obtenir des courbes parfaitement reproductibles du fait de l'élimination totale de la substance déposée.
- La surtension de l'hydrogène sur le mercure est très élevée, ce qui permet d'augmenter le domaine d'électroactivité. Ce sont donc les phénomènes de réduction qui seront étudiés avec une électrode à gouttes de mercure.
- L'utilisation de cette électrode permet de réaliser une petite électrode instantanément polarisable avec des courants très faible. Seule une infime partie de la substance électroactive subit la réaction électrochimique et la concentration de la solution restera constante. Il est ainsi possible de répéter l'électrolyse avec même solution plusieurs fois.

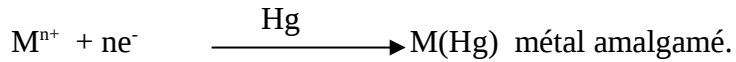
#### **A-2 conditions expérimentales usuelles en polarographie classique**

- L'utilisation d'un montage potentiostatique à trois électrodes élimine pratiquement l'influence de la chute ohmique dans le cas de la solution aqueuse.
- La concentration, très faible, d'espèce électroactive est obtenue par dilution dans un électrolyte indifférent concentré afin d'éliminer la migration de l'ion électroactif.
- La polarographie n'est utilisable que si le mercure et l'électrolyte indifférent restent électrochimiquement inactif (domaine d'électroactivité de l'électrolyte)
- Le domaine des potentiels accessibles est limité entre  $-1.5 \text{ V/ENH}$  et  $0.4 \text{ V/ENH}$ .

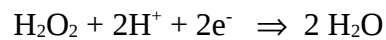
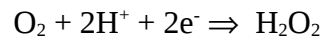
$E > 0.4 \text{ V/ENH}$  le mercure s'oxyde

$E < 1.5 \text{ V/ENH}$  l'hydrogène se dégage sur le mercure (réduction de l'eau)

Étant donné la prédominance des potentiels négatifs, ce sont les phénomènes de réduction qui se présentent le plus souvent à l'électrode de mercure.



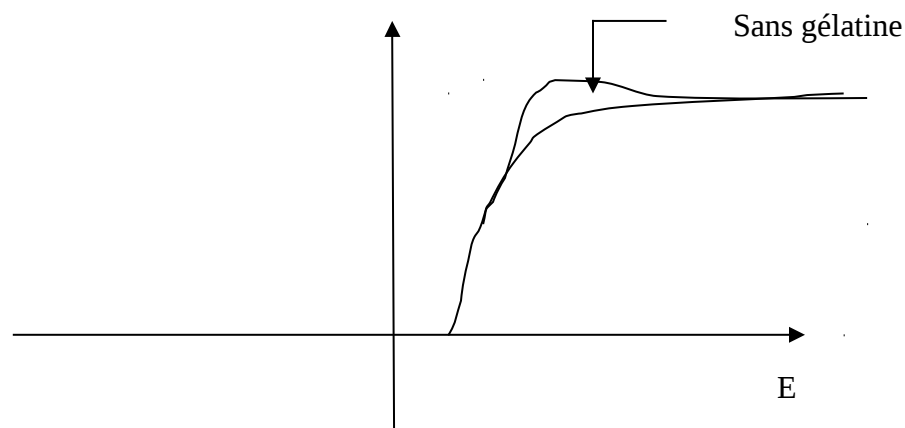
- l'oxygène dissous dans la solution présente deux paliers correspondant à la réduction de l'oxygène en deux étapes selon le processus suivant :



Ceci présente en polarographie un inconvénient sérieux et il est donc nécessaire d'éliminer l'oxygène dissous par barbotage d'azote.

Toutes les mesures en polarographies doivent s'effectuer après barbotages d'azote pendant environ 5 min.

- Très souvent, il apparaît un maximum de courant au début du palier de diffusion qui gêne pour étudier la vague de réduction. Ce maximum peut être éliminé par l'addition, dans la solution, de petites quantités de substances tension-actives (gélatine, rouge de méthyle..) qui sont absorbées à la surface de l'électrode.



### A-3 Exploitation des polarogrammes

#### - Aspect quantitatif de la méthode

Au chapitre précédent , on a vu que ,lorsque la vitesse de la réaction électrochimique est contrôlé par le régime de diffusion ,le potentiel de l' électrode est considérée comme étant à l'équilibre et la loi de Nernst reste valable.

$$E = E^0 + 0.06 \log ([\text{ox}]_{\text{el}} / [\text{red}]_{\text{el}})$$

$$E = E^0 + 0.06 \log (K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}) + 0.06 \log ((i - i_{\text{c}\infty}) / (i_{\text{a}\infty} - i))$$

$$\Rightarrow E = E_{1/2} + 0.06 \log ((i - i_{\text{c}\infty}) / (i_{\text{a}\infty} - i))$$

avec  $K_{\text{ox}} = nF D_{\text{ox}} / \delta_{\text{ox}}$  ;  $K_{\text{red}} = nF D_{\text{red}} / \delta_{\text{red}}$

Lorsque une espèce se réduit de façon réversible , l'équation de la vague polarographique est la suivant :

$$E = E_{1/2} + 0.06 \log ((i_d - i) / i)$$

$i_d$ : courant limite de diffusion de réduction

car on a uniquement l'oxydant seul dans la solution  $i_{\text{a}\infty} = 0$

En traçant la courbe  $E = f(\log((i_d - i) / i))$  , on doit obtenir une droite , si le processus est réversible , de pente  $0.06/n$  à  $25^\circ\text{C}$  , ce qui permet de déduire le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction et le potentiel de demi vague caractéristique de la substance électroréductible.

#### - expression de courant de diffusion (loi d'ilkovic)

Partant de la loi de Fick à la diffusion et de la variation de la surface de la goutte en fonction du temps ,ILKOVIC a établi l'expression mathématique du courant de diffusion :

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

$i_d$  : intensité du courant de diffusion (mA)

$n$  : nombre d'électron mis en jeu dans la réaction

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2.\text{S}^{-1}$ )

$m$  : débit du capillaire (masse de Hg issu de l'électrode par seconde mg/S)

$t$  : durée de vie de la goutte de mercure (S)

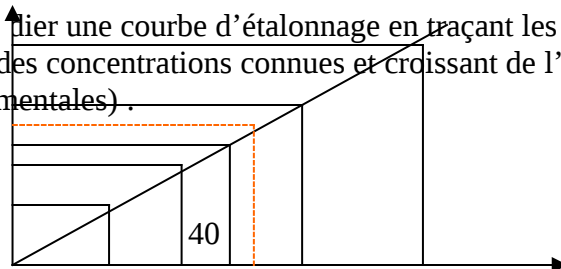
$C$  : concentration de l'espèce (millimole.l<sup>-1</sup>)

\* pour un ion donné ,  $n$  et  $D$  sont fixes ( dépendent de l'ion) , si on fixe  $m$  et  $t$  condition opératoire (dépendent de la l'appareil ) on aura donc le courant est proportionnel à la concentration  $i_d = KC$

#### • Exploitation des courbes de polarisation polarographique

##### Courbe étalonnage

La méthode consiste à tracer une courbe d'étalonnage en traçant les polarogrammes des solutions contenant des concentrations connues et croissant de l'ion à doser (même conditions expérimentales).



concentration



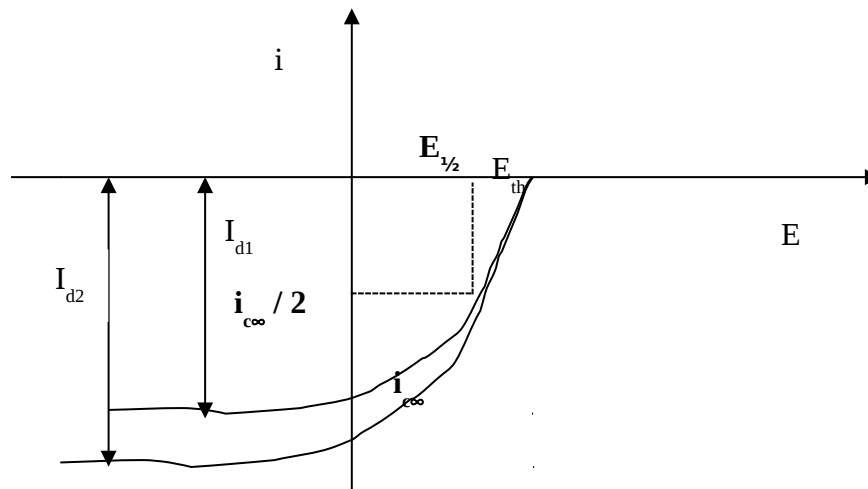
Si on a une solution de titre inconnue , en mesurant son courant limite de diffusion et puis on détermine sa concentration en la rapportant sur la courbe d'étalonnage.

### Méthode des incréments

On trace le polarogramme d'une solution de titre inconnu  $C_x = x / V_1$

Avec  $x$  : quantité de l'espèce dans le volume  $V_1$

$I_{d1}$  représente le courant limite de diffusion qui lui correspond



À la même solution de concentration  $C_x$  , on ajoute ensuite une quantité  $Y$  de l'élément à doser et on trace de nouveau le polarogramme : soit  $i_{d2}$  le nouveau courant limite de diffusion et  $V_2$  le nouveau volume de la solution

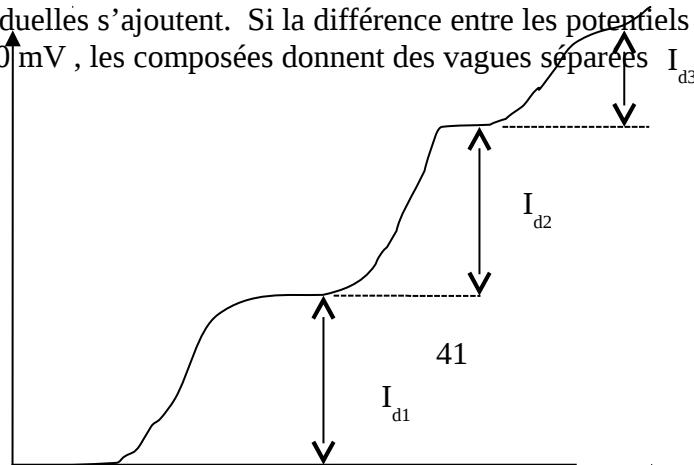
$$X/V_1 = K i_{d1}$$

$$(X+Y)/V_2 = K i_{d2} \quad \Rightarrow \text{on déduit } X/Y = i_{d1} V_1 / (i_{d2} V_2 - i_{d1} V_1)$$

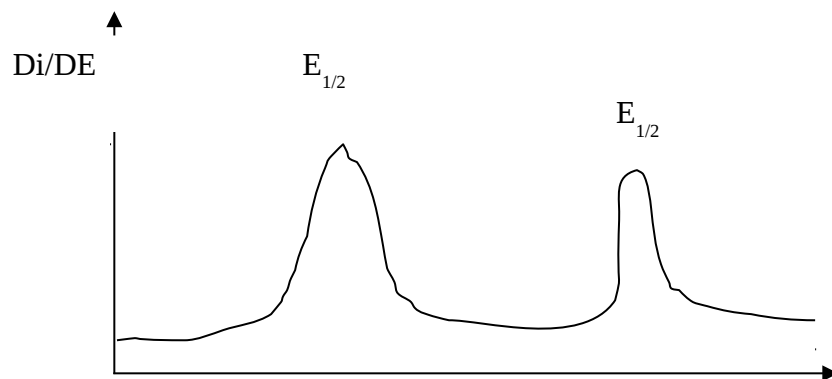
d'où on détermine la concentration.

- **pouvoir de séparation**

lorsque plusieurs composés sont présents , les intensités des courbes de polarisation individuelles s'ajoutent. Si la différence entre les potentiels de demi, vague est plus de 150 mV , les composées donnent des vagues séparées



L'emploi du polarogramme dérivé permet d'augmenter la sélectivité c'est à dire meilleur séparation des vagues rapprochés dont la différence de potentiels demi vague  $E_{1/2}$  diffère seulement de 50 mV.



Pour une vague réversible , le potentiel du maximum de la dérivée correspond à  $E_{1/2}$

### Remarque

On peut aussi séparer les vagues de deux espèces si les potentiels de demi- vague sont rapprochés par l'addition d'un complexant.

## B- Méthodes indicatrices

Il y a deux types de réactions

### \* Réactions chimiques principales

titrage de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{HCrO}_4^-$  qui aura dans la solution et qui est indépendante de ce qui se passe aux électrodes

\* **Réactions électrochimique** qui auront lieu aux électrodes conduisant à une microélectrolyse sans aucun effet sur la composition de la solution.

## B-1 Potentiométrie

Dans les titrages potentiométriques, on suit les variations du potentiel au cours d'une réaction,  $E = f(C)$

Selon les conditions opératoires imposées et la nature des électrodes utilisés, on peut distinguer les méthodes suivantes :

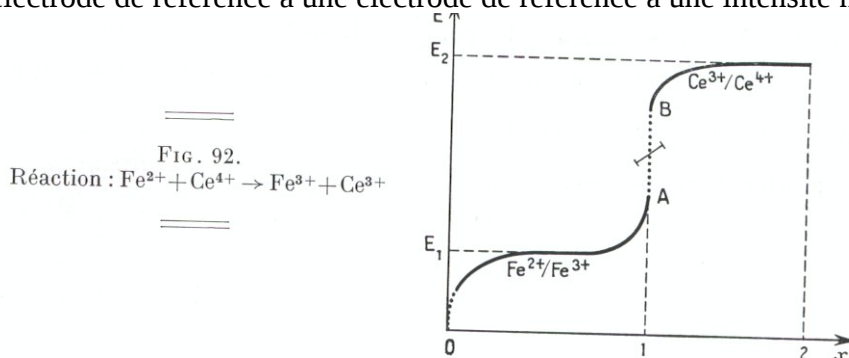
- **potentiométrie à une intensité nulle**

**deux électrodes indicatrices de natures différentes** : une électrode indicatrice et une électrode de référence.

- **potentiométrie à courant imposé non nulle** : deux électrodes de même nature.

### a- Titrage potentiométriques à courant nul

La mesure d'une différence de potentiels au cours de la réaction chimique permet de déterminer le point équivalent. On plonge dans la solution une électrode indicatrice de platine et on détermine son potentiel par rapport à une électrode de référence à une intensité nulle.

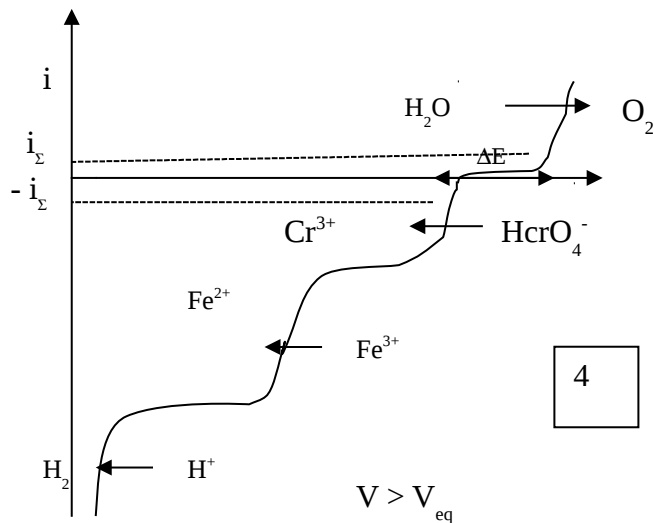
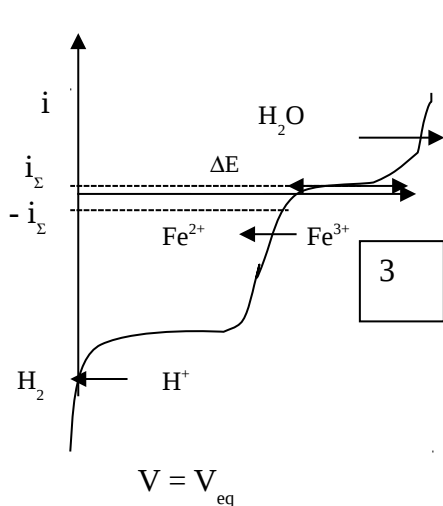
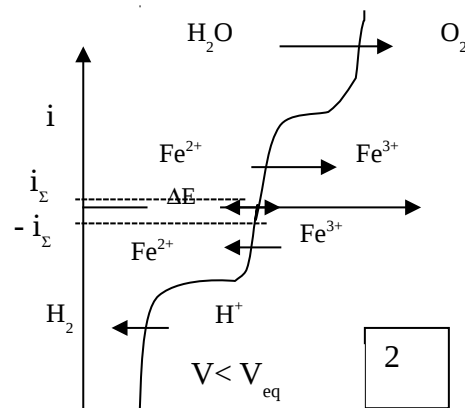
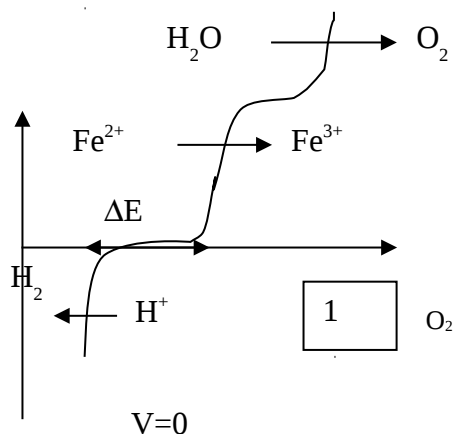


### c- Potentiométrie à une intensité constante : deux électrode de même natures

On impose une intensité de courant très petite, afin que les quantités de substances électrolysées restent négligeables par rapport aux quantités à doser.

Les courbes intensité potentiel au cours de cette réaction sont représentées si dessous.

Supposons que l'on impose à deux électrodes un courant constant  $i_z$  et on mesure  $\Delta E$ .

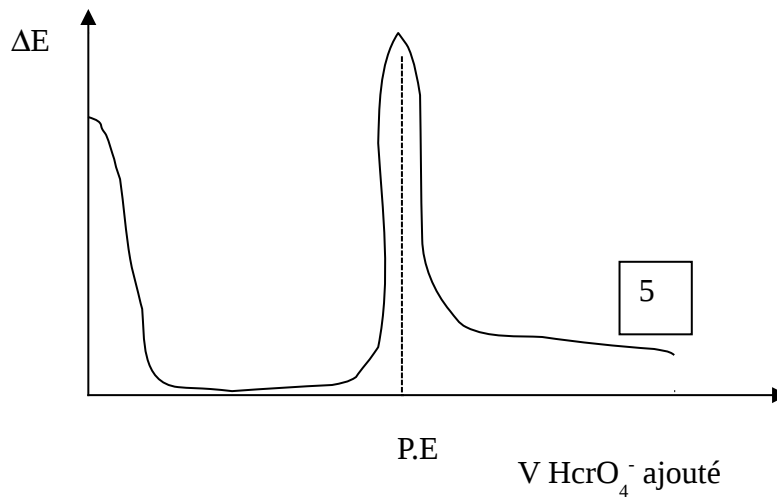


Lorsque  $V$   $\text{HCrO}_4^-$  ajouté est égale zéro, la différence de potentiel  $\Delta E$ , entre l'électrode fonctionnant en anode correspond à l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$  et à la cathode correspond à la réduction  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2$ , est grande.

Pour le  $V < V_{eq}$ ,  $\Delta E$  de l'électrode, fonctionnant en anode correspond à l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$  et à la réduction  $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , est pratiquement nulle.

Pour  $V = V_{eq}$ ,  $\Delta E$ , correspond à la différence de potentiel entre l'oxydation de l'eau et la réduction de  $\text{HCrO}_4^-$ , est grande.

La différence de potentiel  $\Delta E$  diminue après le point d'équivalence à une valeur faible d'où la courbe de titrage (figure 5).



### C- Titrage ampérométriques

On fixe le potentiel et on détermine  $i$

La mesure de l'intensité du courant de la réaction chimique permet de déterminer le point équivalent .

Il y a donc deux types principaux de titrages ampérométriques :

- avec une électrode indicatrice et une électrode de référence
- avec deux électrodes indicatrices de même nature.

Dans tous les cas , on impose une tension constante, convenablement choisie, entre les deux électrodes.

#### a- Titrage avec une électrode indicatrice

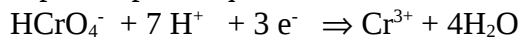
Soit le titrage de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{HCrO}_4^-$

Imposons à l'électrode indicatrice le potentiel  $E_1$

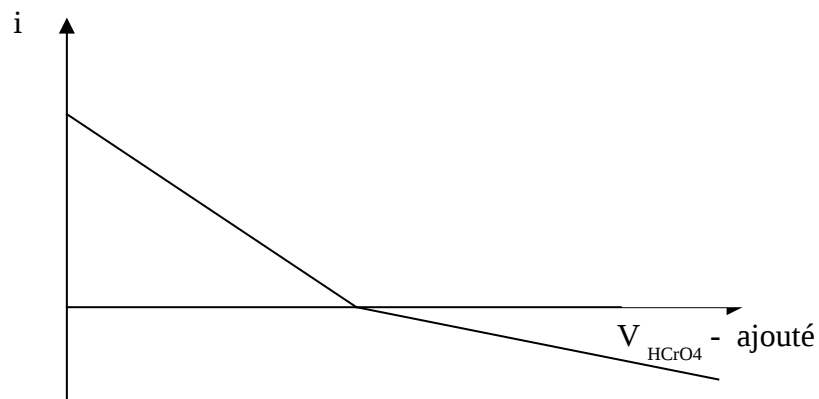
$$0 < v < v_{\text{eq}} \quad ; \quad \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 e^- \quad i = K_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]$$

Le courant est anodique et diminue linéairement au fur et à mesure de l'addition  $\text{HCrO}_4^-$  pour s'annuler au point équivalent .

Après le point équivalent la réaction indicatrice est



$$\text{Avec } i = - K_{\text{HCrO}_4^-} [\text{HCrO}_4^-]$$



**Remarque :**

- Si les coefficients de diffusion sont les mêmes  $\Rightarrow$  pas de changement de pente
- Si on impose à l'électrode un potentiel compris entre la courbe d'oxydation de l'eau et la courbe de réduction de  $\text{HCrO}_4^-$ , le courant resterait nul après le point d'équivalent.
- l'allure de la courbe de titrage dépend de potentiel imposé (voir TD)

**b- titrage ampérométriques avec deux électrodes indicatrices**

Les deux électrodes sont plongées directement dans la solution et on impose une différence de potentiel  $\Delta E$  entre elles.

**a)**  $\Delta E$  suffisamment grand de l'ordre de 150 mV, l'intensité du courant est limitée par le palier de diffusion anodique ou cathodique le moins élevé.

Avant le point d'équivalence  $V < V_{eq}$  l'intensité du courant est limitée par le palier de diffusion de  $\text{Fe}^{3+}$  le courant  $i$  augmente jusqu'au milieu de titrage.

Après le milieu de titrage, l'intensité du courant est limité par le palier de diffusion de  $\text{Fe}^{2+}$  le courant décroît et s'annule au point équivalent.

Après le point équivalent, l'intensité croît avec le palier de diffusion de dichromate.

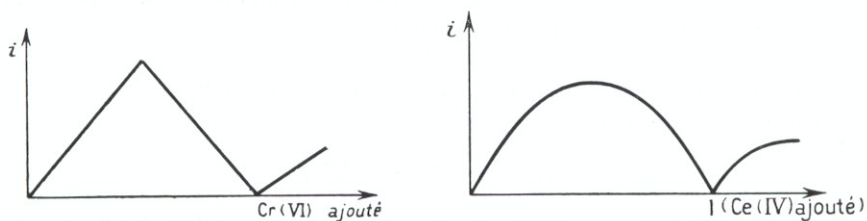


FIG. 74 et 75. — Réaction :  $3 \text{Fe (II)} + \text{Cr (VI)} \rightarrow 3 \text{Fe (III)} + \text{Cr (III)}$ .  
Deux électrodes indicatrices.

$\Delta E$  suffisamment grand

$\Delta E$  petit

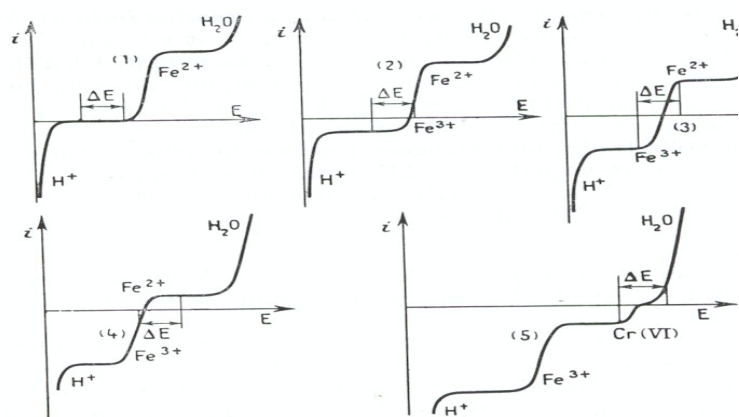


FIG. 73. — Réaction :  $3 \text{Fe(II)} + \text{Cr(VI)} \rightarrow 3 \text{Fe(III)} + \text{Cr(III)}$ . (1, 2, 3, 4, avant le point équivalent. Courbe 5, après le point équivalent théorique).