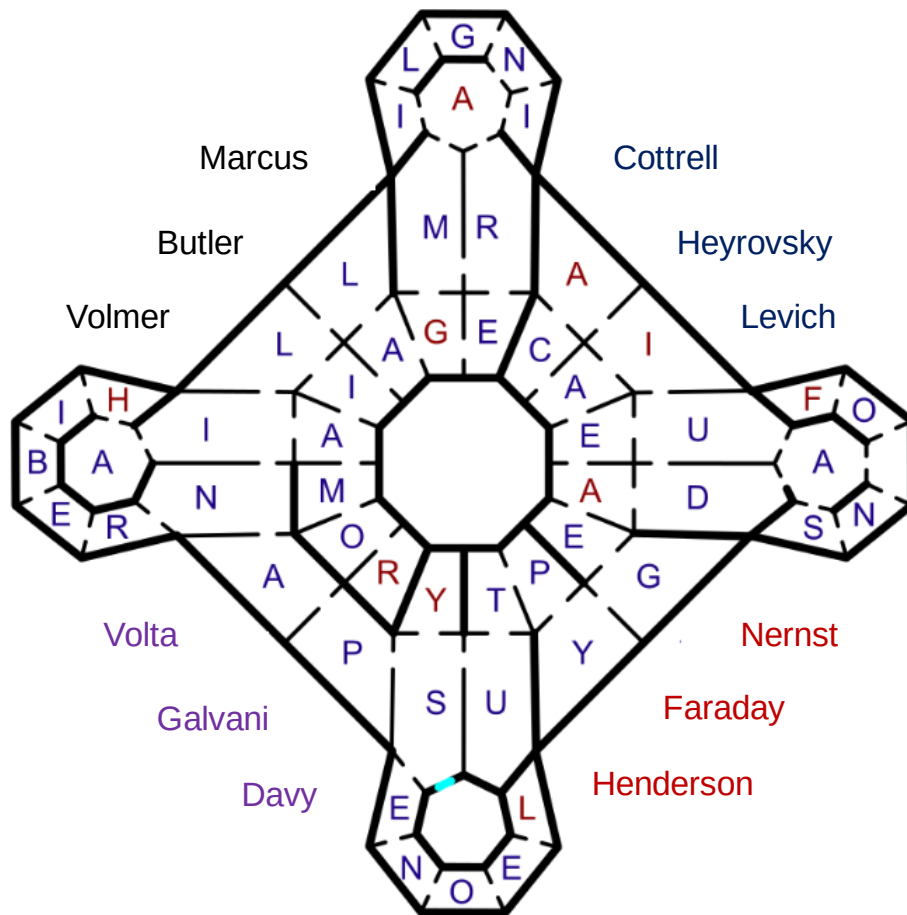




COURS D'ÉLECTROCHIMIE

Frédéric LEMAÎTRE

**CENTRE DE PRÉPARATION À L'AGRÉGATION DE
CHIMIE (CEPAC) – 2023/24**



- Well Adso, it would appear that we're in a labyrinth. Are you still there?

- Yes, how will we get out?

- With some difficulty...if at all. You see, Adso, that's the charm of a labyrinth.

"The Name of the Rose, J.J. Annaud's movie, a palimpsest of Umberto Eco's novel "

Plan

Chapitre 1 – Thermodynamique de l’oxydoréduction.....	1
Chapitre 2 – Diagrammes E-pH et E-pL – Construction(s) et Applications	23
Chapitre 3 – Premiers aspects de cinétique électrochimique et des courbes intensité-potentiel.....	45
Chapitre 4 – Acquisition expérimentale des courbes intensité-potentiel	55
Chapitre 5 – Profil des courbes $i = f(E)$ - Cinétique électrochimique	71
Chapitre 6 – Profils des courbes intensité-potentiel – Limitation par le transfert de masse	101
Chapitre 7 – Méthodes stationnaires et transitoires en électrochimie	133
Chapitre 8 – Application des courbes intensité-potentiel à l’électrolyse.....	173
Chapitre 9 – Les capteurs électrochimiques.....	191
Annexe 1 – Thermodynamique et activité d’un constituant dans un mélange. Quel état standard ? Quelle variable de composition ?.....	205
Annexe 2 – Thermodynamique et activité d’un constituant dans un mélange. Comment en est-on arrivé là ?.....	209
Annexe 3 – Le modèle de Debye-Hückel.....	217
Annexe 4 – Considérations simplifiées sur la relation entre potentiel d’électrode et oxydation/réduction.....	223
Annexe 5 – A propos de la théorie de Marcus.....	229
Annexe 6 – Conductimétrie – Principes et Applications.....	243
Annexe 7 – Potentiel de jonction et formule(s) d’Henderson.....	251
Annexe 8 – Démonstration des équations de Levich	257
Annexe 9 – Démonstration de la loi de Cottrell.....	267

Bibliographie non exhaustive

- A. J. Bard, L. R. Faulkner, **Electrochemical methods – Fundamentals and applications**, **2nd edition, 2001, Wiley**
- Y. Verchier, F. Lemaître, **De l'oxydo-réduction à l'électrochimie**, **2006, Ellipses**
- H. H. Girault, **Electrochimie physique et analytique**, **2007, Presses polytechniques et universitaires romandes**
- C. Lefrou, P. Fabry, J.C. Poignet, **Electrochimie – Concepts fondamentaux illustrés**, **2nd édition, 2013, EDP Sciences**
- F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, **Electrochimie – Des concepts aux applications – 4^{ème} édition, 2019, Dunod**
- E. Briot, D. Devilliers, D. Krulic, E. Mahé **De la chimie des solutions à l'électrochimie Thermodynamique et cinétique électrochimiques**, **2020, Ellipses**

Chapitre 1 – Thermodynamique de l'oxydoréduction

I- Généralités

1) Qu'est-ce que l'électrochimie ?

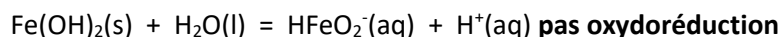
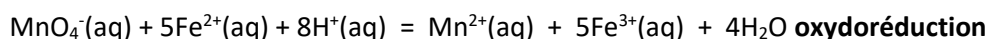
L'électrochimie est un champ thématique loin d'être évident à définir et à décrire.¹ Habituellement, on la considère comme la discipline scientifique qui étudie la relation entre **transformations chimiques** et **passage de courant électrique** (F. Miomandre et al.). Il s'agit de la définition la plus simple et qui est totalement en lien avec « électro » et « chimie ». On constate qu'elle englobe parfaitement les études en lien avec les piles et l'électrolyse, c'est-à-dire un contexte où on réalise des oxydation/réduction à la surface d'électrodes métalliques voire semi-conductrices (« transfert de charge »). Toutefois, cette façon de voir exclut en toute rigueur l'analyse du déplacement d'espèces chargées en solution, déplacement qui correspond bien à un courant électrique.² Or ce qui relève de la conductimétrie ou des suivis impédimétriques appartient bien à l'électrochimie d'où la nécessité d'étendre la notion de transformations chimiques au mouvement d'espèces chargées. En ce sens, la définition suivante est peut-être plus rigoureuse : « Science qui décrit les transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charges électriques » (C. Lefrou et al.). Mais cette façon de voir, plus vaste, devient de fait un peu plus vague et donc moins claire...D'où la définition qui sera adoptée dans ce cours :³

« L'électrochimie est la science qui étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique et par extension, le déplacement d'espèces chargées en solution »

Et dans ce cadre, l'**électrochimie** fait la part belle à tout ce qui implique et est en lien avec l'**oxydoréduction**.

2) A propos de l'oxydoréduction

On définit une réaction d'oxydoréduction comme étant une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électron(s). Dans ce contexte, un réactif subit une perte d'électrons (oxydation) et un autre un gain d'électrons (réduction).



¹ Mélange de chimie et de physique, de thermodynamique et de cinétique, de calculs à rallonge et de concepts, l'électrochimie donne cette impression de flou et d'absence de continuité qui fait d'elle une matière incomprise (parfois) et détestée (souvent) des cohortes étudiantes.

² Il n'y a pas que le déplacement des électrons circulant dans un métal pour obtenir un courant électrique, ce dernier n'étant « que » le déplacement d'espèces chargées (ion ou particules). D'ailleurs, les auteurs mentionnent l'adverbe « schématiquement » dans leur définition.

³ Il n'est pas question de considérer cette définition comme définitive et unique. Elle co-existe avec celles mentionnées dans d'autres ressources (livres, cours, sites internet...). En réalité, l'électrochimie souffre à de maints égards d'un manque d'uniformisation dans son formalisme ou certaines de ses définitions. Ce n'est ici que le premier exemple d'une (assez) longue série...

Une réaction d'oxydoréduction est donc l'association de deux demi-équations redox du type : $Ox + ne^- = Red$. Ox est l'oxydant et Red le réducteur et constituent un couple redox.

Les réactions d'oxydoréduction sont fondamentales dans le domaine de l'électrochimie, notamment en ce qui concerne :

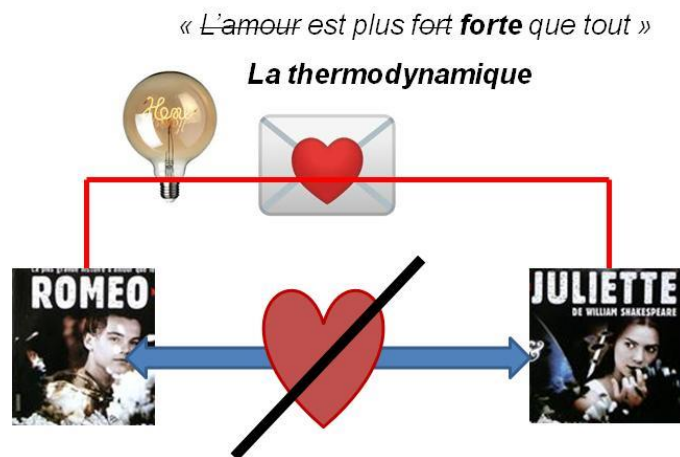
- La corrosion : passage d'un métal M en solution sous forme d'ions M^{n+} . Nécessité de prédire/comprendre le phénomène en termes de thermodynamique et cinétique.
- Les piles : « détournement » d'une réaction spontanée d'oxydoréduction en favorisant l'échange d'électrons dans un circuit extérieur au moyen d'électrodes. Prédiction de la f.e.m et des limitations.
- L'électrolyse : réalisation d'une réaction d'oxydoréduction non spontanée par le biais d'électrodes. Prédiction de la ddp à appliquer, rendement du procédé.
- Les dosages : si la réaction de dosage est une oxydoréduction, on peut associer au compartiment où a lieu le dosage un autre compartiment de manière à mettre en œuvre une pile dont la f.e.m. dépendra de l'avancement du dosage.

Il est donc nécessaire de s'intéresser dans un premier temps à la thermodynamique de ces réactions et notamment à la prédiction de leur sens spontané d'évolution. Un outil particulièrement utile est le potentiel de Nernst des couples redox mis en jeu, grandeur qui émane de calculs thermodynamiques sur les piles.

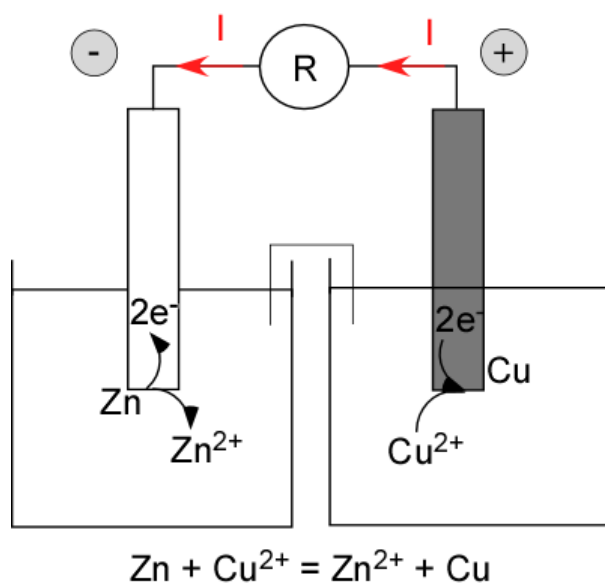
II- Loi de Nernst et prévisions thermodynamiques

1) Contexte d'une pile

Rappelons qu'une pile est un moyen astucieux de convertir l'énergie chimique d'une réaction d'oxydo-réduction en énergie électrique. Le principe est d'empêcher une réaction d'oxydoréduction « directe ». Les réactifs ne peuvent alors s'échanger des électrons « par contact » mais par le biais d'un circuit extérieur.

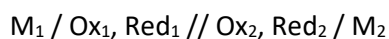


Allégorie du principe de la pile d'après W. Shakespeare.



Exemple pédagogique de la pile Daniell où les réactifs sont dans l'impossibilité de réagir et se rencontrer. Le transfert électronique ne peut donc avoir lieu que par le biais du circuit extérieur.

Plaçons-nous ainsi dans le contexte général d'une pile selon :

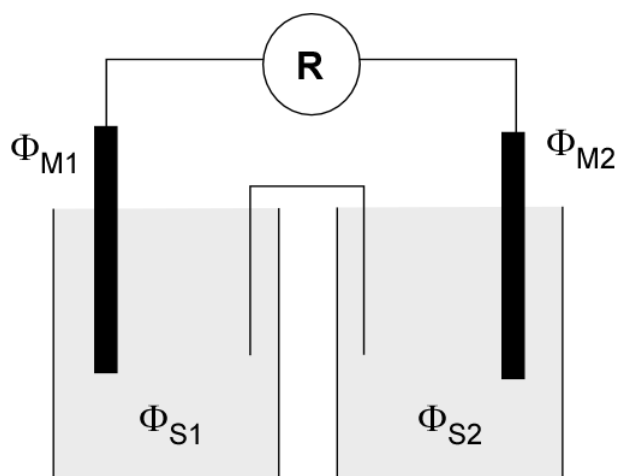


Les deux couples redox sont en solution (présence d'un solvant). M_1 et M_2 sont des métaux inertes servant de réservoir d'électrons. Par convention, la réduction opère à la cathode (droite) et l'oxydation à l'anode (gauche). La force électromotrice correspond à la différence entre les potentiels électrostatiques des deux métaux soit donc :

$$\Delta E = \phi_{\text{M}_2} - \phi_{\text{M}_1}$$

Compte tenu de la pile, la force électromotrice peut être décomposée à partir des potentiels électrostatiques en solution :

$$\Delta E = (\phi_{\text{M}_2} - \phi_{\text{S}_2}) + (\phi_{\text{S}_2} - \phi_{\text{S}_1}) - (\phi_{\text{M}_1} - \phi_{\text{S}_1})$$



On voit alors apparaître deux termes :

- Deux différences de potentiel interfaciales métal-solution appelées différences de potentiel de Galvani.
- Une différence de potentiel entre les deux solutions nommée potentiel de jonction. Les conditions expérimentales usuelles permettent de diminuer et rendre négligeable ce potentiel de jonction (v. **Chapitre 6 et Annexe 7**). Il va de soi qu'une pile réalisée dans un compartiment unique ne génère pas de potentiel de jonction.

Dans le cas où le potentiel de jonction est négligeable, la force électromotrice se résume à une différence de différences de potentiel interfaciales. Comment les exprimer ?

2) Expression d'une différence de potentiel interfaciale et relation de Nernst

a) Le potentiel chimique

Considérons la demi-équation redox : $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$. Cette réaction a donc lieu (dans un sens ou un autre) à l'interface métal solution. A température et pression constantes, la thermodynamique permet de caractériser l'évolution d'une réaction chimique à l'équilibre à partir de l'enthalpie libre G selon :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Avec μ_i le potentiel chimique du constituant « i » selon : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

Le potentiel chimique est une grandeur consécutive de l'édifice logique de la thermodynamique (**Annexes 1 et 2**). Il représente la contribution de l'espèce « i » à l'enthalpie libre du système. Il dépend donc de la composition du système mais aussi des interactions mises en jeu au sein du mélange selon :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Le principe est de comparer la situation réelle de « i » (composition X_i , interactions subies) à une situation idéale de composition définie (X°) et exempte des interactions générées par la situation réelle. μ_i° est le potentiel chimique standard de « i » (c'est-à-dire dans la situation idéale) et a_i est l'activité de « i » et est définie selon :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^\circ}$$

Avec γ_i le coefficient d'activité qui reflète les interactions subies par « i » dans le mélange. Cette grandeur est *relative* et vaut 1 dans un état de référence que l'on fixe à p° . On constate tout de suite

que l'on peut définir malgré tout une infinité d'états de référence. C'est pourquoi en fonction de « i » on utilise différentes échelles d'activités et états de référence.⁴

- Cas d'un gaz ou d'un mélange gazeux : l'ES est le gaz parfait correspondant à $P = p^\circ = 1$ bar. Un gaz parfait est un gaz sans interactions intermoléculaires donc un mélange de gaz parfait est parfait ($\gamma_i = 1$) et ainsi :

$$a_i = \frac{P_i}{p^\circ}$$

- Cas d'un mélange en phase condensée (liquide ou solide)

➔ Référence du corps pur.

L'ES est le constituant quand ce dernier est seul, c'est-à-dire pur. On a donc $\gamma_i = 1$ quand $x_i = 1$. La variable de composition adaptée est donc la fraction molaire et l'activité de « i » dans le mélange est telle que :

$$a_i = \gamma_i \times x_i$$

On utilise notamment cet ES pour un solide ou un liquide seul dans sa phase car ainsi : $a_i = 1$ puisque « i » est dans son état de référence.⁵ On l'utilise aussi pour un solvant dans un mélange car cette espèce, ultramajoritaire, a alors aussi une activité voisine de 1.

➔ Référence de la solution molaire.

Pour un soluté, la référence « corps pur » n'est pas du tout adaptée car γ_i est alors très éloigné de 1, ce qui empêche de le négliger ou rend difficile sa modélisation. On choisit alors une autre référence issue de la référence corps pur par construction mathématique (v. **Annexes 1 et 2**) : la « solution infiniment diluée ». Dans cette référence, les molécules de « i » ne subissent pas d'interactions entre elles. Cette situation correspond donc à : $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$ dans un solvant donné.

Toutefois, la référence « solution infiniment diluée », bien que parfaitement applicable à un soluté, implique une variable de composition, la fraction molaire, peu usitée en chimie des solutions. On préfère utiliser la référence de la solution molaire qui utilise l'échelle des concentrations et qui est issue d'un décalage d'échelle avec la solution infiniment diluée (v. **Annexes 1 et 2**). Cet ES s'applique aux mélanges de type solvant/soluté(s). On a alors $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$ pour le solvant. Pour le soluté, l'ES est une solution de concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec les propriétés d'une solution infiniment diluée et au sein de laquelle aucune interaction entre solutés n'a lieu (et donc $\gamma_i = 1$). La variable de composition adaptée est la concentration et l'activité de « i » dans le mélange est telle que :

⁴ Le choix de ces références n'est pas anodin et contrairement à ce que la simple lecture de liste laisse suggérer, cela résulte d'une construction logique.

⁵ Ceci est précisé en annexe mais rappelons qu'il existe des interactions entre molécules au sein d'un corps pur. L'activité est conçue pour tenir compte des interactions supplémentaires que subirait un constituant dans un mélange par rapport à ce qu'il subissait au sein du corps pur. D'où l'impression parfois tenace (due à de nombreux abus de langage) qu'il n'existe pas d'interactions dans un corps pur...

$$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^\circ}$$

Les interactions dépendent évidemment de la concentration. On a donc $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $C_i \rightarrow 0$. Avec une concentration à 1 mol/L, cet ES est évidemment fantaisiste. Une solution aussi concentrée a peu de chances de ne pas subir d'interactions...

Remarque : le calcul du coefficient d'activité est un problème en soi. Dans le cas d'un soluté, il est courant qu'en première approximation, on estime la solution suffisamment diluée pour γ_i soit très voisin de 1. En fonction du mélange, il existe de nombreux modèles permettant d'estimer le coefficient d'activité. Le plus connu et qui s'applique aux solutions ioniques est le modèle de Debye-Hückel (**Annexe 3**).

b) Le potentiel électrochimique

Introduire l'avancement d'une réaction permet de définir une grandeur plus appropriée à la réaction chimique : l'enthalpie libre de réaction selon :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Toute réaction à T,P fixée évolue spontanément dans le sens de la diminution de G et donc de $\Delta_r G$ par la même occasion...⁶ L'équilibre est alors atteint pour une enthalpie de réaction nulle. Toutefois, ce critère est insuffisant dans le cadre d'une demi-équation redox car il est nécessaire de tenir compte du travail électrique lié à la présence d'un champ électrique et qui permet notamment le déplacement des espèces chargées de la solution à la surface du métal. Cette prise en compte se fait en corrigeant le potentiel chimique par un terme électrique. On définit alors le potentiel électrochimique selon :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_\alpha = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i F \phi_\alpha$$

Avec F la constante de Faraday, z_i : nombre de charge de l'espèce i et ϕ_α : potentiel électrostatique de la phase α contenant l'espèce chargée « i ».

Remarque : ce terme supplémentaire provient de calculs d'électrostatique et de la nécessité d'ajouter à l'énergie interne (et donc à l'enthalpie libre) une contribution de type électrostatique. Une particule de charge « q » dans une région de l'espace où il existe un potentiel électrostatique possède une énergie potentielle égale à $q\Phi$. Pour une espèce de charge « z_i », on a donc $E_{p,elec} = z_i e \Phi$. (avec $e = 1,6.10^{-19}$ C). Au sein du potentiel chimique, cette contribution doit être ramenée à la

⁶ On trouve des ouvrages où on parle non pas en termes de $\Delta_r G$ mais d'affinité A. A est défini tel que $A = -(\partial G / \partial \xi)_{T,P}$. On a donc $A = -\Delta_r G$. Les mauvaises langues (dont nous ne faisons pas partie...) vous diront que certains utilisent « A » car on « intuite » plus facilement une grandeur qui augmente puis se stabilise pour apprécier l'évolution vers une situation d'équilibre...

quantité de matière en la multipliant par le nombre d'Avogadro. On en déduit : $E_{p,elec,mol} = z_e n F \Phi = z_i F \Phi$ (avec $F =$ constante de Faraday $= eN = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

Au bilan, la relation d'équilibre (et qui est donc une condition sur l'interface métal-solution) devient :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

c) Démonstration de la relation de NERNST (empiriquement découverte en 1889)

Reprenons donc le cas d'une électrode formée d'un métal plongeant dans une solution contenant un oxydant et un réducteur, les espèces Ox et Red sont en phase liquide, tandis que les électrons sont dans le métal. Que devient la différence de potentiel interfaciale ?

Pour la demi-équation redox : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, la condition d'équilibre devient :

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}} + n \tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_{\text{Red}}$$

Avec (ϕ_S est le potentiel de la solution contenant les espèces chargées) :

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}} F \phi_S = \mu_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln(a_{\text{Ox}}) + z_{\text{Ox}} F \phi_S$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Red}} = \mu_{\text{Red}} + z_{\text{Red}} F \phi_S = \mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln(a_{\text{Red}}) + z_{\text{Red}} F \phi_S$$

Il est aussi possible de définir le potentiel électrochimique des électrons dont la charge vaut (-1) . De plus, étant seuls dans leur phase (soit au sein du métal), leur activité peut être égalisée à 1. On a donc (avec ϕ_M , le potentiel du métal) :

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e &= \mu_e + z_e F \phi_M = \mu_e^\circ + RT \ln(a_e) + z_e F \phi_M \\ &\Rightarrow \tilde{\mu}_e = \mu_e^\circ - F \phi_M \end{aligned}$$

Il advient donc

$$(\mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln(a_{\text{Red}}) + z_{\text{Red}} F \phi_S) - (\mu_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln(a_{\text{Ox}}) + z_{\text{Ox}} F \phi_S) - n(\mu_e^\circ - F \phi_M) = 0$$

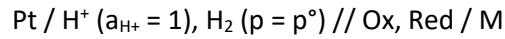
Et ainsi :

$$(\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n \mu_e^\circ) + RT \ln(a_{\text{Red}}) - RT \ln(a_{\text{Ox}}) + (z_{\text{Red}} - z_{\text{Ox}}) F \phi_S + n F \phi_M = 0$$

En introduisant l'électroneutralité ($n = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$), la relation précédente peut donc être simplifiée :

$$\begin{aligned} &(\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n \mu_e^\circ) - RT \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) - n F \phi_S + n F \phi_M = 0 \\ \Leftrightarrow \phi_M - \phi_S &= -\frac{(\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n \mu_e^\circ)}{n F} + \frac{RT}{n F} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) \end{aligned}$$

Cette relation est parfois nommée « loi de Nernst ». Elle est toutefois inutile en l'état puisque la ddp interfaciale M/S n'est pas accessible expérimentalement. On définit alors le **potentiel de Nernst** d'un couple Ox/red noté « E(Ox/Red) » comme étant **la force électromotrice d'une pile** sans potentiel de jonction **associant** à droite **le couple considéré** et à gauche l'électrode standard à hydrogène (ESH)⁷ :



On a pour cette pile (la solution Ox, Red est notée S et la solution de l'ESH est notée S') :

$$\Delta E = E(\text{Ox} / \text{Red}) = (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}) - (\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{S}'})$$

Si on applique la formule précédente au couple H^+/H_2 , on obtient ($\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2$) :

$$\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{S}'} = -\frac{\left(\frac{1}{2}\mu^\circ_{\text{H}_2} - \mu^\circ_{\text{H}^+} - \mu^\circ_{\text{e}^-}\right)}{F} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} \right)$$

Le potentiel standard de l'électron se simplifie et il advient :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = -\frac{(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n\mu^\circ_{\text{e}^-})}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) - \left(-\frac{\left(\frac{1}{2}\mu^\circ_{\text{H}_2} - \mu^\circ_{\text{H}^+} - \mu^\circ_{\text{e}^-}\right)}{F} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} \right) \right)$$

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = \frac{(\mu^\circ_{\text{Ox}} - \mu^\circ_{\text{Red}})}{nF} - \frac{\left(\mu^\circ_{\text{H}^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{\text{H}_2}\right)}{F} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) - \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} \right)$$

Les particularités de l'ESH ($a_i = 1$) conduisent à la relation suivante pour laquelle on définit les potentiels standard des couples (Ox/Red) et (H^+/H_2) :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = \underbrace{\frac{(\mu^\circ_{\text{Ox}} - \mu^\circ_{\text{Red}})}{nF}}_{E^\circ(\text{Ox/Red})} - \underbrace{\frac{\left(\mu^\circ_{\text{H}^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{\text{H}_2}\right)}{F}}_{E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

La convention dite de LATIMER permet d'utiliser l'ESH comme référence :

$$\mu^\circ_{\text{H}_2} = 0 \text{ et } \mu^\circ_{\text{H}^+} = 0 \text{ dans l'eau quelle que soit } T \Rightarrow E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

On obtient alors la relation de Nernst :

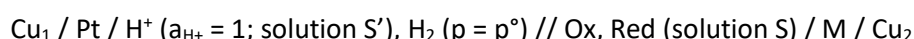
$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

⁷ L'ESH est censée mettre en jeu H^+ dans son état standard (1 mol.L⁻¹ sans interactions entre solutés) et H_2 en tant que gaz parfait à 1 bar. Cette électrode est donc virtuelle.

Le potentiel standard du couple (Ox/Red) est donc par extension la force électromotrice d'une pile sans potentiel de jonction associant à droite (cathode) le couple considéré dans son état standard et à gauche l'ESH (anode). Il dépend de la température et du solvant.⁸

Le potentiel de Nernst représente par conséquent le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple. Un potentiel très positif indique que la « demi-équation » Ox/Red est bien est favorisée dans le sens de la réduction et de la formation de Red. Ox est alors fortement oxydant et Red faiblement réducteur. Inversement, un potentiel de Nernst très négatif indique que la polarisation de « l'électrode Ox/Red » est négative et donc le siège d'une oxydation : Red est fortement réducteur et Ox faiblement oxydant. C'est cette attribution du potentiel de Nernst à un pouvoir oxydant ou réducteur qui est la base de la « règle du gamma » (v. plus bas).

Remarque n°1 : le calcul présenté plus haut donne un résultat juste mais résulte d'une simplification fondamentalement critiquable. En effet, tout comme le potentiel chimique standard d'un constituant dans les références « solution infiniment diluée » ou « solution molaire » dépend du solvant, le potentiel chimique standard de l'électron dépend du métal. La simplification des « μ°_e » n'est donc pas possible *a priori*. En réalité, si on tient compte de la totalité de la chaîne électrochimique, cette simplification n'est pas abusive. Ainsi, considérons la chaîne en entier avec les connexions en cuivre :



On a donc :

$$\Delta E = E(\text{Ox} / \text{Red}) = \phi_{\text{Cu}_2} - \phi_{\text{Cu}_1} = (\phi_{\text{Cu}_2} - \phi_{\text{M}}) + (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}) - (\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{S}'}) - (\phi_{\text{Cu}_1} - \phi_{\text{Pt}})$$

L'équilibre électronique s'établit aussi entre les métaux : $e(\text{Cu}_2) = e(\text{M})$. Soit donc :

$$\tilde{\mu}_{e,\text{M}} = \tilde{\mu}_{e,\text{Cu}_2} \Rightarrow \mu^\circ_{e,\text{M}} - F\phi_{\text{M}} = \mu^\circ_{e,\text{Cu}_2} - F\phi_{\text{Cu}_2} \Rightarrow \phi_{\text{Cu}_2} - \phi_{\text{M}} = \frac{\mu^\circ_{e,\text{Cu}_2} - \mu^\circ_{e,\text{M}}}{F}$$

Or nous avons vu que la différence de potentiel interfaciale M/S est telle que (le potentiel chimique standard de l'électron concerne alors le métal M) :

$$\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}} = -\frac{(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n\mu^\circ_{e,\text{M}})}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$$

On a ainsi :

$$(\phi_{\text{Cu}_2} - \phi_{\text{M}}) + (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}) = \frac{\mu^\circ_{e,\text{Cu}_2}}{F} - \frac{(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}})}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$$

Le terme correspondant au potentiel chimique standard de l'électron dans M a été alors simplifié. La même simplification opère pour le potentiel chimique standard de l'électron dans le Pt au sein du terme $(\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{S}'}) + (\phi_{\text{Cu}_1} - \phi_{\text{Pt}})$ qui ne laisse apparaître que $\mu^\circ_{e,\text{Cu}_1}$. Ce terme se simplifie ensuite avec

⁸ Il s'agit de la conséquence directe de sa construction. Ce dernier dépend des potentiels chimiques standard de Ox et Red qui dépendent eux-mêmes de la température. Par ailleurs, ils renvoient à la référence de la solution infiniment diluée (que l'on exprime le soluté par la fraction molaire ou la concentration) qui nécessitent donc l'emploi d'un solvant bien défini.

$\mu_{e,Cu2}^\circ$ dans la suite du calcul. En conséquence, il est nécessaire que les connectiques de la pile correspondent au même matériau. Dans ce cadre, le calcul rigoureux est assez fastidieux et on peut le simplifier en ne présentant pas les connexions et en simplifiant directement les potentiels chimiques standard de l'électron même si les électrodes ne sont pas constituées du même métal.

Remarque n°2 : les calculs visant à définir le potentiel de Nernst d'un couple redox sont basés sur l'idée de se « débarrasser » du potentiel électrochimique standard de l'électron. On peut toutefois se demander ce que signifie ce terme. A la constante d'Avogadro près, le potentiel électrochimique de l'électron représente l'énergie des électrons mobiles au sein du métal.⁹

3) Force électromotrice d'une pile

On constate que la définition du potentiel de Nernst fait apparaître la ddp interfaciale du couple mis en jeu. Si nous reprenons la pile définie au début du chapitre et sa f.e.m :



$$\Delta E = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) - (\phi_{M_1} - \phi_{S_1})$$

On peut aisément faire apparaître la ddp interfaciale de l'ESH :

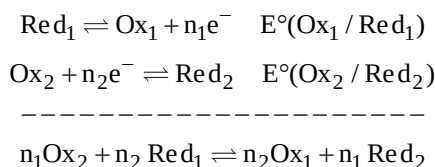
$$\Delta E = \underbrace{(\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) - (\phi_{Pt} - \phi_{S'})}_{E(Ox_2/Red_2)} - \underbrace{((\phi_{M_1} - \phi_{S_1}) - (\phi_{Pt} - \phi_{S'}))}_{E(Ox_1/Red_1)}$$

La f.e.m d'une pile est donc la différence des potentiels de Nernst des deux couples. **Le potentiel de Nernst et son expression sont donc en pratique une façon simple de prévoir la valeur de la f.e.m. d'une pile.**

III- Prédiction d'une réaction d'oxydoréduction

1) Relation entre $\Delta R G$ et les potentiels de Nernst pour une réaction d'oxydoréduction

Considérons la réaction d'oxydoréduction suivante, construite à partir de deux réactions redox :



⁹ Cette définition ne sautant pas aux yeux, nous invitons le lecteur à ne pas perdre le fil de ce chapitre mais à éventuellement se rendre plus tard au sein de l'**annexe 4** pour plus de détails sur ce point. On peut d'ailleurs « convertir » le potentiel standard de Nernst d'un couple (par rapport à l'ESH) en énergie électronique selon $E(eV) = -E^\circ(ESH) - 4,4$ (cf **annexe 4** toujours).

L'enthalpie libre de cette transformation chimique est le critère de prédiction thermodynamique de cette réaction et peut s'écrire selon :

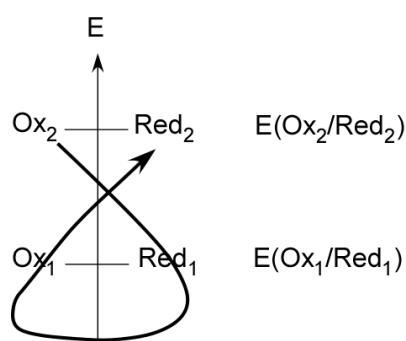
$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = (n_2 \mu_{\text{Ox}_1} + n_1 \mu_{\text{Red}_2}) - (n_2 \mu_{\text{Red}_1} + n_1 \mu_{\text{Ox}_2})$$

$$\Delta_r G = n_2 (\mu^\circ_{\text{Ox}_1} - \mu^\circ_{\text{Red}_1} + RT \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}) + n_1 (\mu^\circ_{\text{Red}_2} - \mu^\circ_{\text{Ox}_2} + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Ox}_2}})$$

En posant $E(\text{Ox} / \text{Red}) = \frac{(\mu^\circ_{\text{Ox}} - \mu^\circ_{\text{Red}})}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$, on déduit :

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F (E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

Cette relation est fondamentale car elle permet de prédire l'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction de manière générale en comparant les potentiels de Nernst des deux couples. Elle a donné naissance à la fameuse règle du gamma puisque $E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) > E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)$ donne $\Delta_r G < 0$.

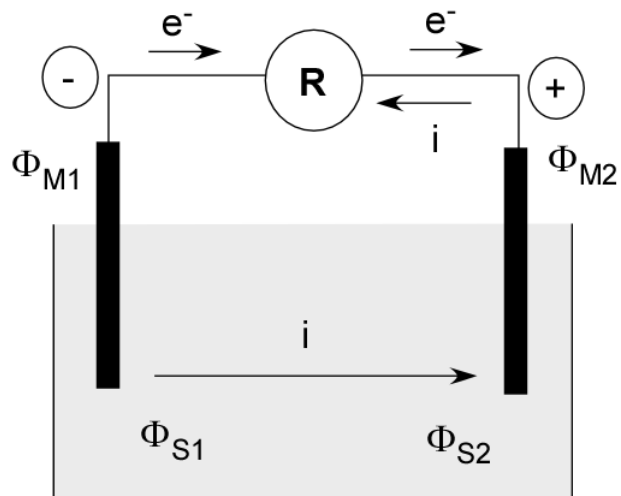


Remarque : on peut être tenté en combinant l'expression de $\Delta_r G$ et celle de la f.e.m ΔE d'une pile d'écrire $\Delta_r G = -n_1 n_2 F \Delta E$. Cette relation est abusive car $\Delta_r G$ est un paramètre réactionnel **thermodynamique** lié à une réaction **chimique** alors que ΔE est un paramètre **électrique**.

- Attention ! La f.e.m est définie à **courant nul**. Cette « relation » ne tient donc pas compte des spécificités électriques du montage comme le potentiel de jonction mais aussi et surtout de la **chute ohmique**. En effet, lorsqu'une pile débite, un courant circule dans la solution qui possède une résistance R . La f.e.m définie par les potentiels de Nernst doit donc être corrigée par un terme de chute ohmique (R_i) selon :

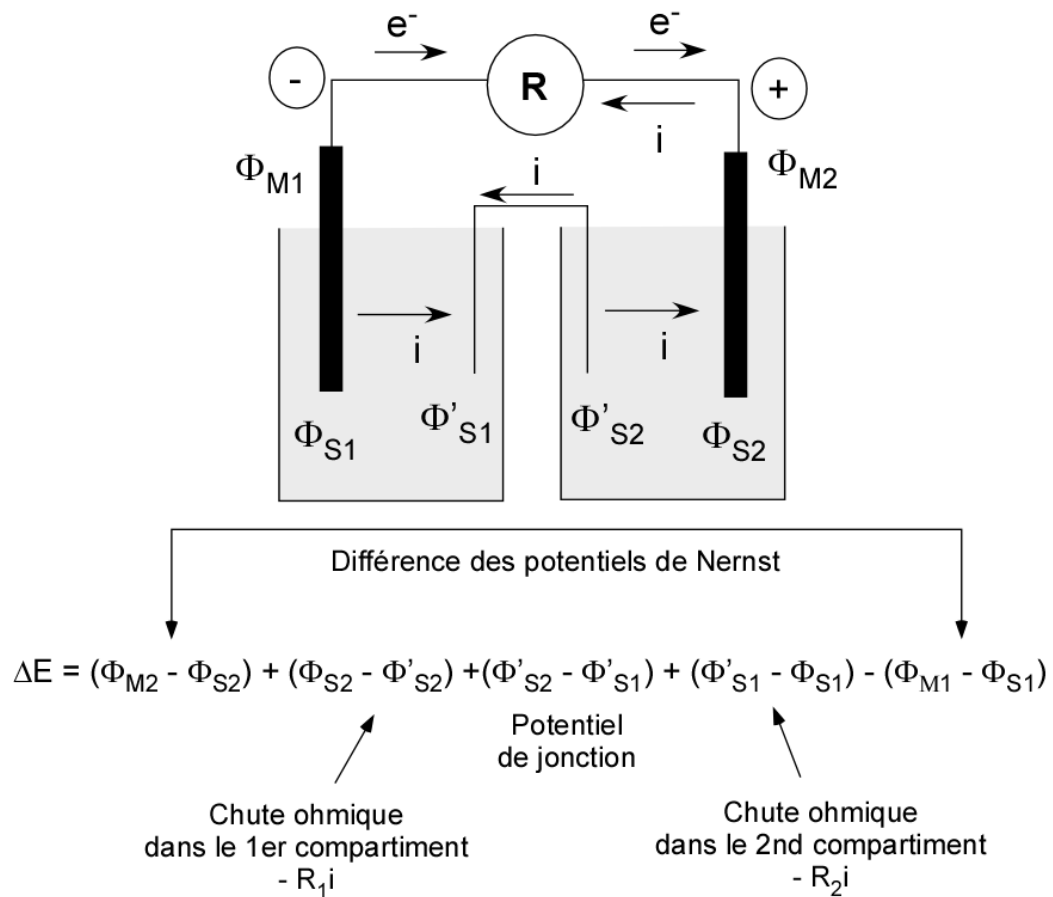
$$\Delta E = E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + E_j - R_i$$

Cas 1 : compartiment unique, pas de jonction



Chute ohmique $\rightarrow \Phi_{S2} - \Phi_{S1} = - Ri$

Cas 2 : deux compartiments, présence d'une jonction



Cette chute ohmique peut fortement diminuer la valeur de la tension utilisable.

- $\Delta_r G$ est un paramètre qui ne tient pas compte de la **cinétique** des réactions aux électrodes. Comme nous le verrons dans les chapitres à venir, une correction avec les surtensions est nécessaire et qui à nouveau peut diminuer grandement la valeur de la f.e.m.

2) Calcul de K° - Enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction

Revenons à l'expression de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F(E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

On a ensuite :

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F(E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)) - n_1 n_2 F \left(\frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \right)$$

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 F(E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)) + RT \ln \frac{(a_{\text{Ox}_1})^{n_2} (a_{\text{Red}_2})^{n_1}}{(a_{\text{Red}_1})^{n_2} (a_{\text{Ox}_2})^{n_1}}$$

Or l'enthalpie de réaction est associée au quotient de réaction selon :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

On a donc par identification :

$$\Delta_r G^\circ = -n_1 n_2 F(E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

Nous pouvons donc facilement relier l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction d'oxydo-réduction aux potentiels standard de chaque couple. Par ailleurs, la connaissance des potentiels standard permet de calculer l'enthalpie libre standard de réaction et donc d'accéder à la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -n_1 n_2 F(E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

Remarque 1: la relation impliquant $\Delta_r G^\circ$ et les potentiels standard est abusivement utilisée sous la forme d'une règle du gamma mettant en jeu les E° . En effet, la comparaison des E° revient à statuer sur la valeur de K° et permet ainsi de prévoir le signe de $\Delta_r G^\circ$ et/ou si K° est grand ou petit devant 1. Or ni $\Delta_r G^\circ$ ni K° ne sont des critères d'évolution. Par ailleurs, effectuer une prédiction sur un cas réel (avec une composition et des interactions propres) à partir d'éléments renvoyant à l'état standard (autre composition, interactions manquantes) n'a pas grand sens. Seule la comparaison de $\Delta_r G$ avec $\Delta_r G^\circ$ ou de Q_r avec K° permet de prévoir le sens spontané d'une réaction et c'est ce qui est indirectement fait avec la comparaison des potentiels de Nernst. Toutefois, on notera qu'en pratique, pour peu que les E° soient suffisamment éloignés, la règle du gamma avec ces derniers donnent des résultats acceptables.

Remarque 2: les potentiels de Nernst peuvent être utilisés pour prédire l'évolution d'une réaction d'oxydoréduction « chimique ». En d'autres termes, l'utilisation du potentiel de Nernst n'est pas limitée aux piles.

Remarque 3: le potentiel de Nernst d'un couple redox est la f.e.m d'une pile associant le couple Ox/Red ($\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$) et le couple H^+/H_2 . Les considérations mentionnées plus haut ($\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$) sont applicables à la « réaction de la pile » $\text{Ox} + n/2\text{H}_2 = \text{Red} + n\text{H}^+$. Soit donc :

$$\Delta_r G^\circ = -nF(E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) - E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2))$$

$$\Delta_r G = -nF(E(\text{Ox} / \text{Red}) - E(\text{H}^+ / \text{H}_2))$$

Or le couple H^+/H_2 est considéré dans des conditions particulières ($a(\text{H}^+) = a(\text{H}_2) = 1$) sachant que $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$. On en déduit que le couple est « silencieux » dans ce type de calcul. On a donc :

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ(\text{Ox} / \text{Red})$$

$$\Delta_r G = -nFE(\text{Ox} / \text{Red})$$

C'est pourquoi on a tendance à attribuer aux potentiels de Nernst (standard ou pas) d'un couple Ox/Red non pas la réaction chimique $\text{Ox} + n/2\text{H}_2 = \text{Red} + n\text{H}^+$ mais directement la demi-équation redox $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$. Le signe des relations diffère évidemment selon que l'on considère une oxydation ou une réduction.

$\begin{aligned} \text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red} &\Rightarrow \begin{cases} \Delta_r G^\circ = -nFE^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) \\ \Delta_r G = -nFE(\text{Ox} / \text{Red}) \end{cases} \\ \text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^- &\Rightarrow \begin{cases} \Delta_r G^\circ = +nFE^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) \\ \Delta_r G = +nFE(\text{Ox} / \text{Red}) \end{cases} \end{aligned}$
--

3) Potentiel standard apparent d'un couple redox

On voit apparaître dans certains ouvrages/cours (et à juste titre) la notion de *potentiel standard apparent* noté E° . Il s'agit du potentiel standard « corrigé » par certaines conditions de l'expérience. Cette correction revient, dans la relation de Nernst, à séparer au sein du logarithme, les termes qui dépendent des concentrations en oxydant et réducteur des autres termes (coefficients d'activité...). Par exemple, pour la demi-équation : $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, on a :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) = \underbrace{E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \right)}_{E^\circ(\text{Ox} / \text{Red})} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right)$$

Pour une demi-équation faisant intervenir les protons ($\text{Ox} + m\text{H}^+ + n\text{e}^- = \text{Red}$), on a :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}} (a_{\text{H}^+})^m}{a_{\text{Red}}} \right)$$

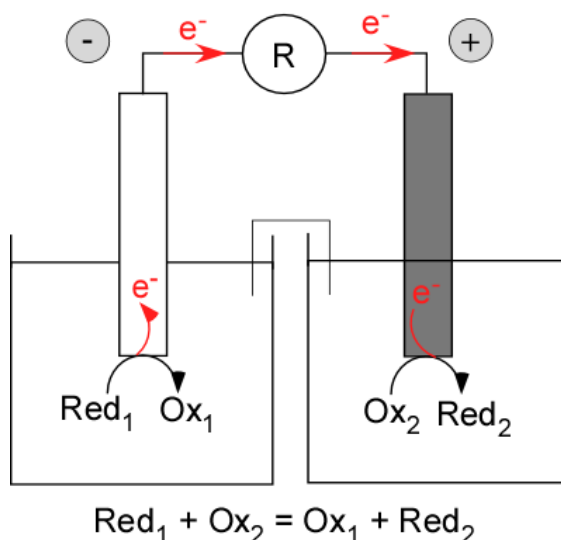
$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \right) - \frac{2,3mRT}{nF} \cdot \text{pH}}_{E'^\circ(\text{Ox}/\text{Red})} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right)$$

Le potentiel standard apparent est donc une grandeur intermédiaire entre le potentiel standard et le potentiel de Nernst. Il s'agit d'un potentiel de Nernst qui tient compte de certaines conditions expérimentales (interactions, pH) mais pas des concentrations en oxydant et réducteur. E'° est donc un peu plus fiable que le potentiel standard E° sur des questions d'ordre prédictif comme la règle du gamma et est souvent utilisé à ce titre en Biologie.¹⁰

IV- Piles et électrolyseurs

Toutes les considérations énoncées plus haut concernent, que ce soit de manière directe ou par le biais d'une pile, une réaction d'oxydo-réduction **spontanée et totale** (c'est-à-dire avec $Q_r < K^\circ$ et $K^\circ \gg 1$). L'électrochimie permet de réaliser des **transformations forcées**, c'est-à-dire la réaction d'oxydoréduction de la pile dans le sens non spontané. Le système ne fonctionne plus comme un générateur de courant mais est asservi à l'expérimentateur qui impose la différence de potentiel.

1) Pile : réaction spontanée génératrice de courant



Remarque : « A propos de G dans une pile ». Dans le cadre d'une pile, la fonction G (ou plutôt sa variation) n'est pas dénuée de sens. En effet, on peut écrire la définition :

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ dG &= \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

¹⁰ On remarquera qu'utiliser la relation de Nernst uniquement sous la forme de concentrations et non d'activités revient à ne pas travailler avec les potentiels standard mais des potentiels standard apparents tel que « $E = E'^\circ + (RT/nF) \ln(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$ ».

Le travail s'exprime sous la forme des forces de pression mais aussi du travail généré par la pile (noté $\delta W'$) d'où (à T et P constantes) :

$$\begin{aligned}dG &= \delta W' - P dV + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \\dG &= \delta W' + \delta Q - TdS\end{aligned}$$

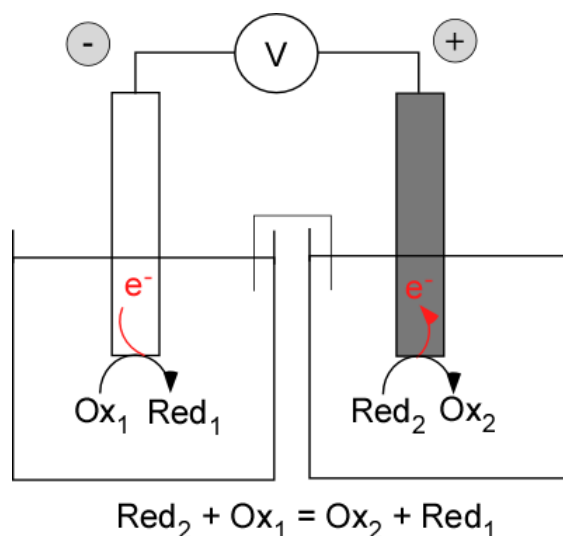
On en déduit au final :

$$\begin{aligned}dG &= \delta W' + \delta Q - T\left(\frac{\delta Q}{T} + \delta_i S\right) \\dG &= \delta W' - T \delta_i S \Rightarrow \Delta G = W' - T \Delta_i S\end{aligned}$$

La variation d'enthalpie libre ΔG représente donc l'énergie (travail) échangée avec l'extérieur par la pile mais diminuée de l'énergie rendue inutilisable par dégradation lors du processus de création d'entropie.

2) *Electrolyseur : l'expérimentateur impose une différence de potentiel pour forcer la réaction opposée.*

L'électrolyseur se différencie de la pile par ses polarités. Si oxydation et réduction ont toujours bien lieu à l'anode et à la cathode respectivement, l'anode (négative dans une pile) est positive dans l'électrolyseur.¹¹



Ceci est lié au sens du courant et au fait que le siège de l'oxydoréduction est un générateur dans une pile et un récepteur dans l'électrolyseur. Au sein de ce dernier, on augmente donc l'énergie électronique au pôle (-) et on la diminue au pôle (+), ce qui force la réduction au pôle (-) et l'oxydation au pôle (+). Dans ce contexte, la différence de potentiel à appliquer aux bornes de l'électrolyseur est elle que :

$$\Delta E = \phi_{M_2} - \phi_{M_1}$$

¹¹ On parle parfois d'une « inversion de polarité » entre pile et électrolyseur. En réalité, le terme est impropre car les deux électrodes mises en jeu conservent bel et bien leurs signes respectifs. Ce n'est que la nature de la réaction aux électrodes qui change.

L'utilisation des mêmes concepts que pour ceux de la pile permet alors de montrer que :

$$\Delta_r G = +n_1 n_2 F(E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

$$\Delta E = E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + E_j + R_i$$

On remarque que « l'inversion des pôles » change le signe du potentiel de jonction et de la chute ohmique. Dans une pile, la chute ohmique risque de diminuer la tension prévue par la thermodynamique. Dans le cadre de l'électrolyseur, la chute ohmique augmente la valeur de la tension à appliquer. En d'autres termes, la chute ohmique diminue l'énergie que l'on prévoit de récupérer par le biais d'une pile et augmente l'énergie que l'on avait prévu d'apporter pour réaliser une électrolyse. Tout comme dans le cas d'une pile, la tension à appliquer pour effectuer une électrolyse doit être aussi corrigée par des considérations **cinétiques**.

3) A propos des accumulateurs...

Un accumulateur est composé d'une chaîne électrochimique qui peut agir en tant que pile (décharge) ou en tant que cellule d'électrolyse (charge).¹² Il est donc possible après utilisation en tant que pile de le recharger pour un nouveau fonctionnement. L'association de plusieurs accumulateurs (afin d'augmenter la tension délivrée) constitue une batterie.

Dans ce contexte dont les applications sont évidemment très importantes, la notion de force électromotrice ne présente qu'un intérêt limité puisqu'elle représente la tension maximale que peut délivrer l'accumulateur en décharge et ce sans tenir compte de la réalité pratique du système.¹³ C'est pourquoi d'autres grandeurs sont nécessaires pour qualifier les performances d'un accumulateur :

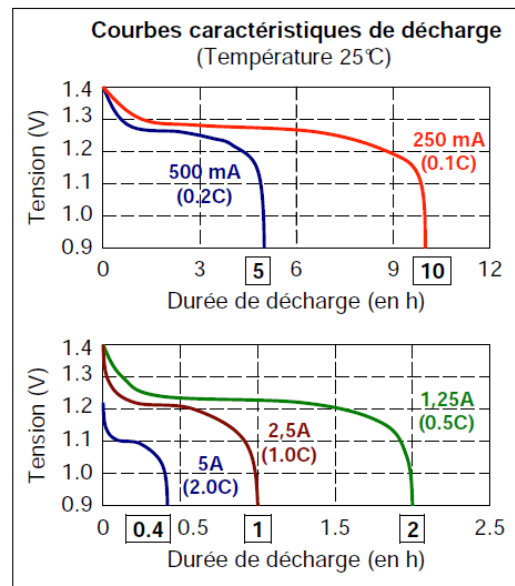
- Il est nécessaire de définir *une tension d'utilisation caractéristique de la décharge* et qui tient compte de la résistance interne de la pile et du courant qui traverse le circuit extérieur. La tension en question doit aussi tenir compte des limitations cinétiques aux électrodes et du fait qu'en pratique, son évolution n'est pas linéaire au cours de la décharge et dépend fortement de la nature de l'accumulateur. Elle peut par exemple chuter rapidement de plusieurs centaines de mV pour ensuite se stabiliser (ou décroître légèrement linéairement) et chuter à nouveau en fin de décharge.¹⁴ On définit ainsi la **tension nominale** qui correspond à la valeur de la tension pour 50 % de l'état de charge de l'accumulateur.

¹² Il est à noter que l'on commet souvent l'abus de langage de confondre « accumulateur » et « batterie ». Dans le même registre, le terme « accumulateur » est générique et caractérise un système qui stocke de l'énergie. Dans notre cas, il s'agit donc d'un accumulateur électrique puisque l'énergie stockée est sous forme d'électricité. Et là encore, on devrait être plus précis car la nature de l'énergie convertie en énergie électrique peut varier : électrostatique dans le cas des condensateurs et chimique dans le cas qui nous occupe...

¹³ Elle est mesurable avec un voltmètre à haute impédance d'entrée et est une grandeur importante. Elle n'est tout simplement pas suffisante...

¹⁴ La chute rapide de tension est dû à des questions d'activation liées à la cinétique électrochimique (v. le concept de surtension dans les **chapitres 3 et 5**). La variation linéaire (et légère) qui suit vient de la chute ohmique et du transfert de charge, tous deux de type « $U = R_i$ » (v. **chapitre 5** pour le transfert de charge). Enfin, la chute suivante de tension et qui va vers son annulation est lié à une limitation due au transfert de masse (essentiellement la diffusion des réactifs).

- Comme suggéré plus haut, il est important de quantifier la quantité d'électricité que peut fournir la pile. On parle alors de **capacité électrique** qui s'exprime en Coulombs en toute rigueur mais dont l'unité est le plus souvent l'Ah (3600 C) ou le mAh pour des raisons pratiques. Pour inclure le courant délivré, on définit la **capacité nominale C_x** qui correspond à une décharge complète à **courant constant à 25°C pendant X heures**. Le courant de décharge **I** est alors égal à C_x/X et on note par exemple **1C ; 2C ; 0,5C ; 0,1C** le régime de courant de décharge. Il est toutefois important de garder à l'esprit que la capacité électrique peut dépendre du courant délivré. Plus le courant de décharge est élevé, plus la capacité récupérée est faible.¹⁵



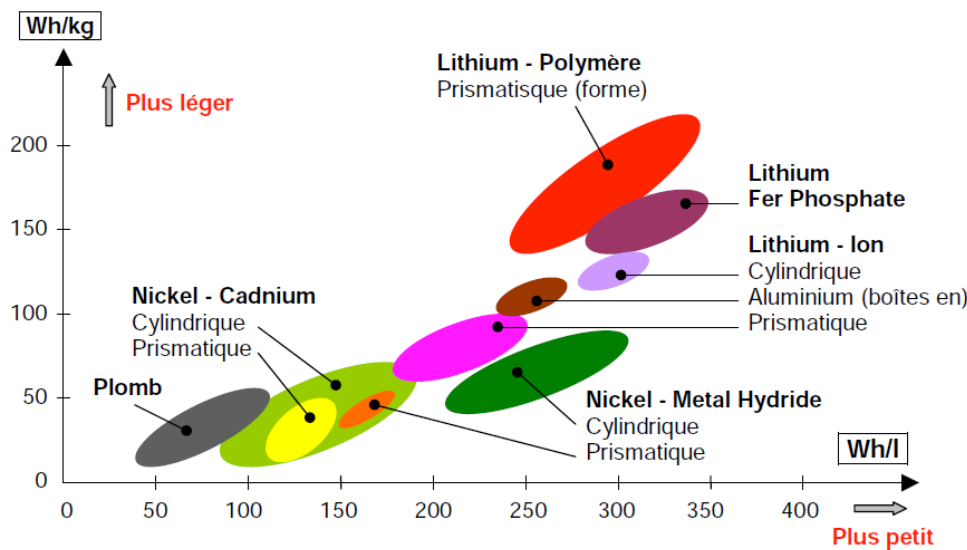
Exemple de courbes de décharges d'un accumulateur Ni-Métal-H (tension nominale = 1,2 V ; capacité $C_{10} = 2500$ mAh). On constate par exemple qu'un courant délivré de 250 mA conduit comme attendu à 10h de décharge. Ainsi, tant que le courant n'est pas trop élevé, la capacité (I_{xt}) reste constante et maximale. Quand le courant délivré est trop élevé (5A), la capacité (2 Ah) devient inférieure à sa valeur maximum.

- Il est aussi essentiel de quantifier l'**énergie totale** disponible dans la pile. On parle donc de **capacité énergétique E** (en J ou en Wh) qui est le produit de la tension par la capacité. Elle permet de fait d'en déduire une **puissance** à partir de la durée de la décharge.
- Les dernières grandeurs énergétiques pertinentes sont les **énergies massique** (Wh/kg) et **volumique** (Wh/L)¹⁶ qui permettent d'établir des comparaisons entre piles et notamment pour les applications électroportatives. On peut aussi utiliser la **puissance massique** (W/kg).

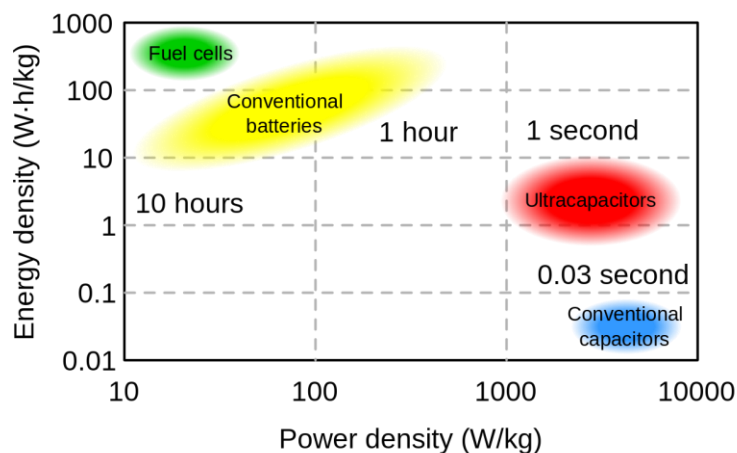
¹⁵ Ceci est dû au fait que pour des courants de décharge élevés, la diffusion limite fortement la vitesse des réactions électrochimiques et empêche le système de « tourner à plein régime ».

¹⁶ On peut rencontrer d'autres termes synonymes comme énergie spécifique et densité d'énergie qui sont les traductions des termes de nos amis anglophones.

Comparer puissance et énergie massique pour différents types d'accumulateurs consiste à établir un **diagramme de Ragone**.



Exemple de graphique de comparaison d'énergies massique et volumique.



Exemple de diagramme de Ragone (<http://www.maxwell.com> (The plot presented here is based on data provided by Maxwell Technologies.), CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1216675>).

- Enfin, d'autres critères ne peuvent être négligés comme la durée de vie de l'accumulateur qui se transcrit sous la forme de **cyclabilité** (nombre maximal de cycles charge/décharge que l'on peut effectuer sans perte pour un % donné de décharge de sa capacité nominale). Enfin, sur un seul cycle, la notion de **rendement** (rapport entre énergie stockée et restituée) est un autre indicateur de choix.

Les accumulateurs constituent un domaine en soi et leur réussite dans de nombreuses applications a été récemment saluée par **le prix Nobel décerné conjointement en 2019** à John B.

Goodenough (USA), Stanley Whittingham (UK) et Akira Yoshino (Japon). En pratique, il est indispensable que la tension délivrée soit la plus proche possible de la f.e.m déduite de la loi de Nernst. A ce titre, et au-delà de nombreux paramètres à considérer pour l'application d'une batterie (toxicité, densité d'énergie, puissance...), il convient de travailler avec des systèmes qui génèrent des réactions aux électrodes suffisamment rapides pour ne pas être limitantes et provoquer des **surtensions**, en d'autres termes éviter de produire une tension trop inférieure à la f.e.m en décharge et éviter d'avoir à appliquer une d.d.p plus élevée que la valeur de la f.e.m en charge.

V- Conclusion

Ce premier chapitre présente l'application de concepts thermodynamiques à la prédiction de réaction d'oxydoréduction. Cet outil prédictif met en jeu l'utilisation des potentiels de Nernst, que la réaction en question soit considérée en phase homogène ou sous la forme d'une pile. Avant de se concentrer sur les questions cinétiques, nous allons revenir sur une application importante mettant en jeu ces notions thermodynamiques : les diagrammes E-pH et E-pL.

Chapitre 1 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

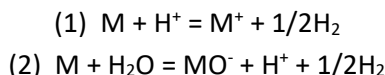
- Le sens physique et la construction du potentiel de Nernst
- Les applications pratiques du potentiel de Nernst vis-à-vis des systèmes sièges d'une oxydoréduction
- Exploitation des piles (détermination des E° par extrapolation, de grandeurs de réaction, combinaisons linéaires...)
- Les bases du modèle de Debye-Hückel
- Premières notions « hors thermodynamique » de l'oxydoréduction (cinétique, potentiel de jonction, chute ohmique...)

Chapitre 2 - Diagrammes E-pH et E-pL – Construction(s) et Applications

Les diagrammes E-pH sont des « cartes » très utilisées en chimie des solutions pour prédire le sens des réactions rédox et la stabilité des espèces en solution. Une des questions centrales est la **corrosion** et le passage du métal en solution, phénomène que l'on cherche bien sûr à éviter. Une variante des diagrammes E-pH existe par ailleurs sous la forme des diagrammes E-pL où l'effet du pH est remplacé par l'effet de la concentration d'un ligand L capable de se lier aux espèces considérées.

I- Pourquoi ces diagrammes ?

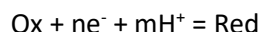
Une partie importante des réactions chimiques concerne les réactions d'**oxydoréduction**. Dans ce contexte, l'édifice logique de la thermodynamique conduit à pouvoir prédire le sens de telles réactions en utilisant les potentiels de Nernst et la fameuse règle dite « du gamma ». Un exemple est la corrosion d'un métal M selon deux réactions possibles :



Ces réactions sont thermodynamiquement favorisées pour :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -2F \left(E(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E(\text{M}^+ / \text{M}) \right) < 0 \\ \Delta_r G &= -2F \left(E(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E(\text{MO}^- / \text{M}) \right) < 0\end{aligned}$$

Soit donc : $E(\text{H}^+ / \text{H}_2) > E(\text{M}^+ / \text{M})$ et $E(\text{H}^+ / \text{H}_2) > E(\text{MO}^- / \text{M})$ respectivement. Cette règle à « une dimension » est fort pratique mais pose un problème de généralisation. En effet, beaucoup de couples redox peuvent mettre en jeu une $\frac{1}{2}$ réaction redox impliquant des H^+ (cas de la réaction (2)) et qui est de fait dépendante du pH selon :



De facto le potentiel de Nernst du couple redox est alors aussi dépendant de la valeur du pH. Par ailleurs, un couple redox n'est jamais immuable et peut voir la structure de l'un ou l'autre des partenaires dépendre aussi...du pH.

Ceci impose donc la nécessité d'une « seconde dimension » qui permette de tenir compte de l'effet du pH sur la nature du potentiel de Nernst d'un couple redox en termes de structure (ionique, moléculaire) et d'état (gaz, liquide, solide, en solution). **On définit ainsi les diagrammes « E-pH » ou « de Pourbaix »¹⁷ comme la cartographie, en fonction du potentiel et du pH, des formes que peut prendre un élément de la classification périodique.**

¹⁷ En hommage à l'électrochimiste belge, Marcel Pourbaix (1904-1998), auteur de deux atlas contenant les diagrammes E-pH théoriques de la plupart des éléments « natifs » de la classification périodique.

II- Construction des diagrammes E-pH

Il est important de préciser dès le début de cette section qu'un diagramme E-pH, si l'on se réfère aux travaux de Pourbaix, est **théorique** et nécessite d'être construit en amont. On prendra ici comme fil conducteur l'exemple du diagramme du fer ci-dessous.

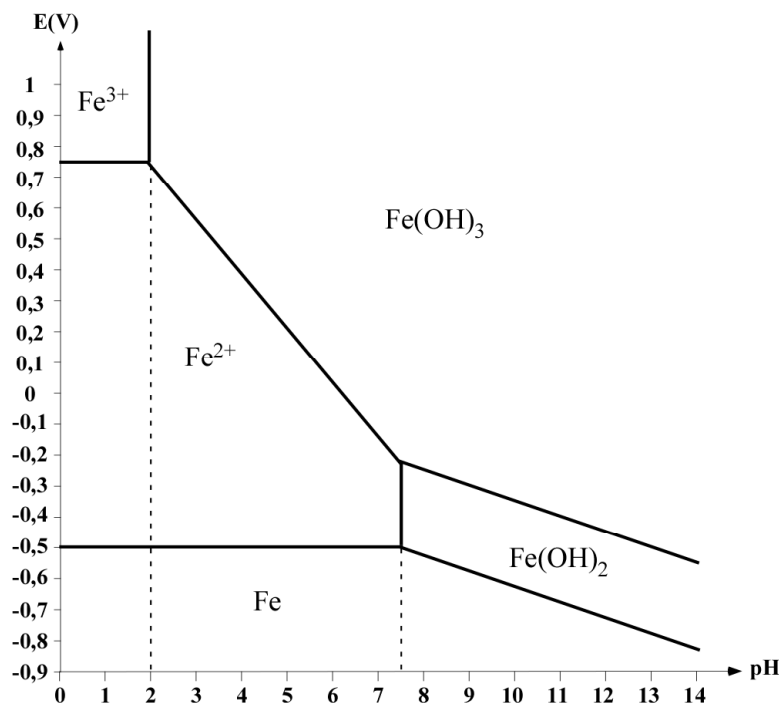


Diagramme du Fe pour une concentration de tracé $C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1) Les (nombreuses) règles de construction

a) Principes de base

- Un diagramme de Pourbaix est réalisé pour un élément de la classification périodique.
- Le potentiel « E » correspond au potentiel de Nernst du couple redox concerné. La référence des potentiels est l'ESH.
- Le solvant est l'eau à une température de 25°C et une pression de 1 bar.
- On ne tient compte que des réactions redox et acido-basiques.
- On ne s'intéresse qu'aux **espèces thermodynamiquement stables** et le choix des espèces en question peut être limité.¹⁸

b) Conventions de calculs

- Les solutions sont supposées idéales et les gaz parfaits. En conséquence, les activités seront systématiquement assimilées à des concentrations (pour les espèces dissoutes) ou à des pressions partielles (pour les espèces gazeuses). L'activité des espèces seules dans leur phase (solide, liquide) et de l'eau (= solvant) vaudra 1.
- Le diagramme est construit pour une **concentration** dite « **de tracé** » et notée C_i . Cette concentration est, en général, comprise entre 1 et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour une C_i de $10^{-n} \text{ mol.L}^{-1}$, on dit que le diagramme tracé est d'indice « -n ». L'indice est en général précisé sur le

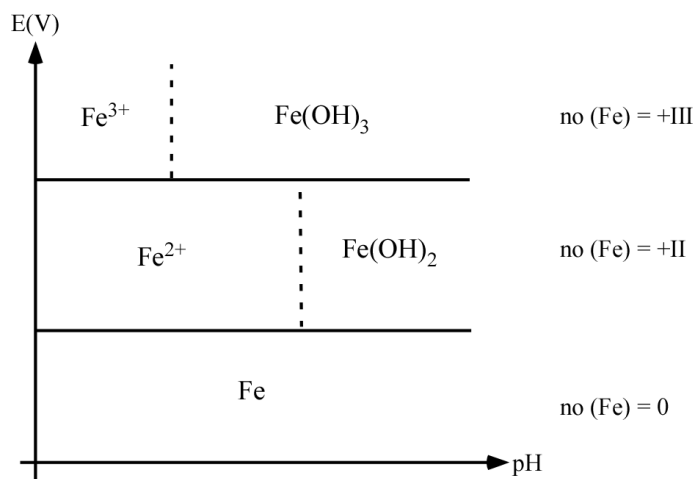
¹⁸ Il n'existe donc aucune considération cinétique dans ces diagrammes.

diagramme. Cette concentration est arbitraire et représente la concentration qu'aurait une solution fictive où la totalité de l'élément considéré est dissoute.¹⁹ Elle est essentielle puisqu'elle permet de calculer certaines frontières du diagramme.²⁰

2) Construction du diagramme du fer pour une concentration de tracé de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

a) Choix des espèces – élaboration du « visuel » du diagramme

La première étape, essentielle, consiste à **sélectionner les formes possiblement prises par l'élément** en l'occurrence le fer. On s'intéresse ici aux espèces suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. La connaissance de l'état des espèces (solide ou dissoutes) est à cet égard indispensable. A ce stade, on positionne les espèces sur un diagramme générique sachant que les espèces les plus oxydées correspondent aux potentiels les plus élevés et que les espèces hydroxydées sont plus stables aux pH les plus élevés. Ce **pré-diagramme** permet de définir les frontières entre zones (ou domaines) de stabilité des espèces, frontières qu'il faudra calculer ensuite.



b) Calculs des équations des frontières – Représentation des domaines de stabilité

On doit dans un premier temps, extraire les données thermodynamiques (à 25°C) importantes pour le calcul de l'équation des frontières définies plus haut.

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,44 \text{ V/ESH}; \text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15; \text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$$

La façon de réaliser le(s) calcul(s) dépend ensuite de la nature de la frontière.

→ Les frontières redox

Les 2 espèces mises en jeu ne diffèrent que par leur nombre d'oxydation et n'implique pas de H^+ . Les espèces sont donc liées par une $\frac{1}{2}$ équation redox de type « Ox + $n\text{e}^-$ = Red ». En conséquence,

¹⁹ Nous reviendrons sur le sens que prend cette concentration de tracé dans le calcul des frontières et au sein des zones de stabilité du diagramme.

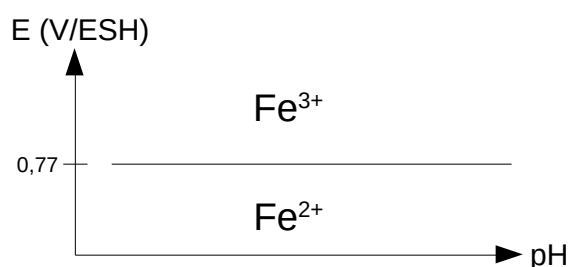
²⁰ Le choix de la valeur de C_i est loin d'être clarifié. Certain(e)s préconisent une valeur de 1 mol.L^{-1} qui a le mérite de simplifier les calculs mais qui n'est pas cohérente avec des solutions idéales. A l'opposé, les études de corrosion préconisent une valeur plus cohérente de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, « seuil » au-delà duquel le passage en solution d'un métal devient problématique.

l'équation mathématique de la frontière correspond à la loi de Nernst pour le couple redox considéré. La droite frontière est horizontale car ne dépendant pas du pH.

Exemple 1 : Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- = Fe_{(aq)}^{2+} \quad E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Les deux espèces en question sont dissoutes et donc peuvent être définies chacune par une concentration. Dans cette configuration, on adopte la convention suivante, à savoir **l'égalité des concentrations des 2 espèces prises en mole d'atomes/élément par litre**.²¹ Partant du principe que **la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à C_i** , on déduit :



$$\text{Frontière} \Rightarrow [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = \frac{C_i}{2} \Rightarrow E = E_f = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 0,77 \text{ V / ESH}$$

Diagramme E-pH du fer. Frontière Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Notons que dans ce cas, puisque les concentrations de Fe^{3+} et de Fe^{2+} n'apparaissent pas dans l'expression de E, l'ordonnée de la frontière horizontale ne dépend pas de C_i . On constate par ailleurs que dans la zone de Fe^{3+} , on a :

$$E > E_f = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 \Rightarrow [Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$$

Par conséquent, la zone de stabilité de Fe^{3+} contient aussi du Fe^{2+} qui est minoritaire. En fait, une espèce dissoute est présente partout dans le diagramme. Sa zone de stabilité tient au fait qu'elle est majoritaire dans la zone en question. On parle donc toujours de **domaine de prédominance²² pour une espèce dissoute**.

Exemple 2 : Fe^{2+}/Fe

$$Fe_{(aq)}^{2+} + e^- = Fe \quad E = E_{(Fe^{2+}/Fe)} = E_{(Fe^{2+}/Fe)}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

Il s'agit ici d'un couple mettant en jeu une espèce dissoute et une espèce solide. Dans ce cas, la concentration en Fe^{2+} est égale à C_i dans sa zone de stabilité (y compris à la frontière) et,

²¹ Dans la plupart des cas, cela revient à l'égalité des concentrations des deux espèces à la frontière mais il existe des cas plus délicats comme le couple $Cl_{2(aq)}/Cl_{(aq)}^-$. Dans ce cas, on a $2[Cl_2] = [Cl^-]$ à la frontière.

²² On parle aussi parfois de prépondérance, même si ce terme est parfois réservé à un diagramme regroupant que les espèces dissoutes.

conséquence de la conservation de la matière, sera inférieure à C_i dans la zone de stabilité de Fe. On a donc :

$$\text{Frontière} \Rightarrow [Fe^{2+}] = C_i \Rightarrow E = E_f = E_{(Fe^{2+}/Fe)}^0 + 0,03 \log C_i$$

$$C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E_f = -0,44 + 0,03 \log 10^{-2} = -0,50 \text{ V / ESH}$$

Cette fois-ci, l'expression de E fait apparaître la concentration du tracé C_i . L'ordonnée de cette frontière est ici d'autant plus grande que la valeur de C_i est élevée.

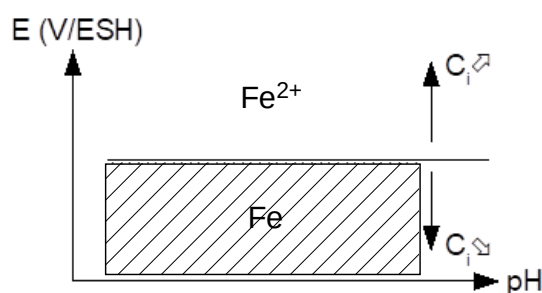


Diagramme E-pH du fer. Frontière Fe^{2+}/Fe .

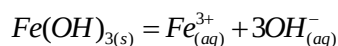
Il est à noter que le fer n'existe que dans sa zone de stabilité, contrairement à l'ion Fe^{2+} qui est présent dans sa zone ($[Fe^{2+}] = C_i$) et dans celle attribuée au fer ($[Fe^{2+}] < C_i$). De manière plus générale, une espèce solide n'existe pas en dehors de son domaine. C'est pourquoi on parle **de domaine d'existence pour la zone de stabilité d'une espèce solide**.

→ Les frontières acide/base

Les 2 espèces mises en jeu ne diffèrent que par leur nombre d'"H" ou d'"OH". L'équation chimique de la frontière est donc une réaction acido-basique. Son équation mathématique ne dépend donc pas du potentiel, c'est une droite verticale.

Exemple 1 : $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$

Pour ce type de frontière, il suffit d'écrire l'équilibre acide-base (avec H^+ ou avec OH^- selon la nature de la constante d'équilibre donnée). On a dans notre cas, puisqu'il s'agit d'un pKs :



On en déduit alors l'expression de Ks en fonction du pH, variable indispensable pour déterminer la frontière.

$$Ks(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = [Fe^{3+}] \frac{K_e^3}{[H^+]^3}$$

$$\Rightarrow pH = pKe - \frac{1}{3} pKs - \frac{1}{3} \log [Fe^{3+}]$$

La concentration de tracé est ensuite indispensable pour déterminer l'équation de la frontière :

$$\text{Frontière: } [Fe^{3+}] = C_i \Rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{3} pK_s - \frac{1}{3} \log C_i$$

$$C_i = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 1,33$$

$$C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 2$$

$$C_i = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 3,33$$

Remarque 1 : à nouveau, comme pour toute frontière solide/espèce dissoute, l'équation de celle-ci dépend de la concentration de tracé et est en l'occurrence déplacée vers les pH acides à mesure que C_i augmente.

Remarque 2 : le cas de la frontière entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ est particulier puisqu'il fait intervenir un équilibre acido-basique (frontière verticale) mais aussi un équilibre de précipitation. Tout se passe donc comme si on traitait un problème où une solution aqueuse d'espèce dissoute de concentration C_i est basifiée jusqu'à obtention d'un précipité solide.²³ L'abscisse de la frontière correspond ici au pH de début de précipitation de Fe^{3+} . La représentation à 2 dimensions du diagramme E-pH est à rapprocher de la représentation à 1 dimension souvent utilisée pour représenter les domaines de prédominance des espèces acide-bases en fonction du pH.

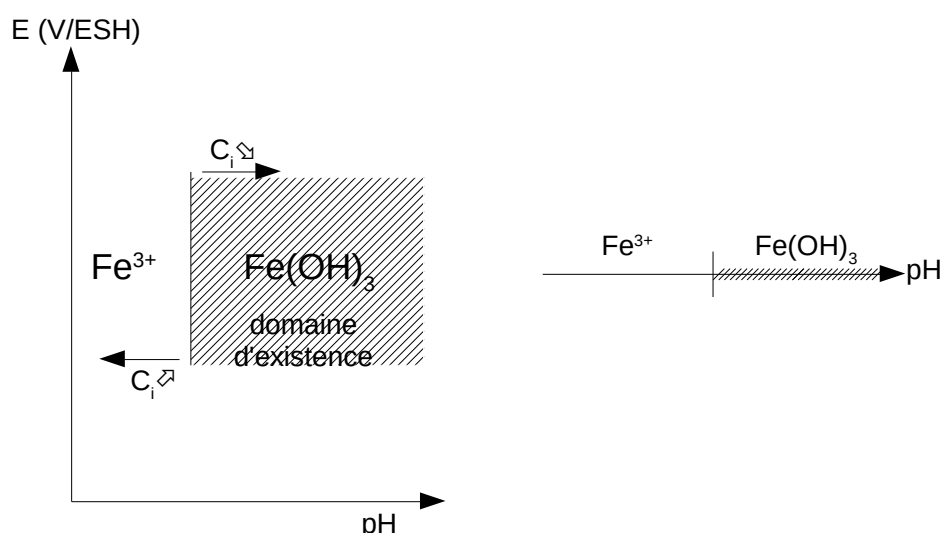
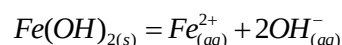


Diagramme E-pH du fer. Frontière $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$.

Exemple 2 : $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$

Ce type de frontière est similaire à l'exemple précédent. Le calcul de la frontière donne donc :



²³ Avant le pH de précipitation « pH_x », seule l'espèce dissoute est présente à une concentration égale à C_i . On a alors $Q_r < K_s$ pour $pH < pH_x$ et donc une réaction totale dans le sens de dissociation de l'espèce solide (sens 1). Pour $pH > pH_x$, on a de fait $Q_r > K_s$ et donc déplacement dans le sens de la précipitation du solide (sens -1).

$$Ks(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = [Fe^{2+}] \frac{K_e^2}{[H^+]^2}$$

$$\Rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log[Fe^{2+}]$$

$$\text{Frontière : } [Fe^{2+}] = C_i \Rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log C_i$$

$$C_i = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 6,5$$

$$C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 7,5$$

$$C_i = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 9,5$$

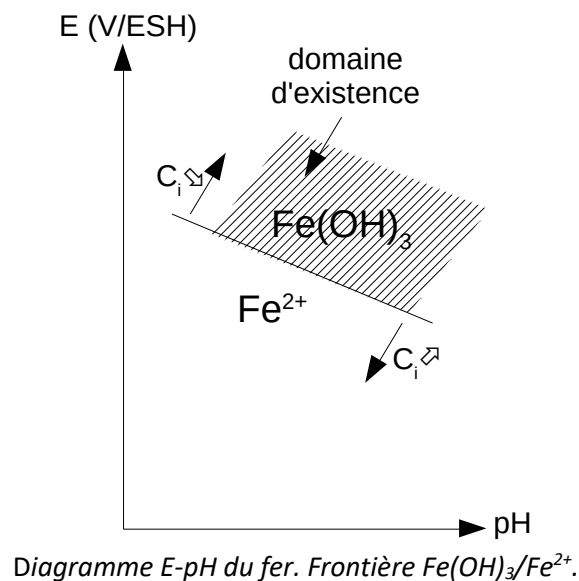
→ Les frontières mixtes

Les 2 espèces mises en jeu diffèrent à la fois par leur nombre d'oxydation et leur nombre d'"H". L'équation chimique de la frontière est donc à la fois une réaction redox et acido-basique. Son équation mathématique dépend en conséquence de E et de pH. On obtient alors des droites de pente positive ou négative.

Exemple 1 : $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$

Il s'agit d'une frontière qui sépare une forme solide, $Fe(OH)_3$, et une forme soluble, Fe^{2+} . Cette réaction est donc aussi une réaction de précipitation.

Attention, dans le cas d'une demi-équation redox dépendante du pH, celle-ci doit toujours être équilibrée par convention en milieu acide, même si la zone de pH étudiée est basique. Ceci est la conséquence de la définition des potentiels standard à pH = 0.



$$E = E_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}^0 + 3 \times 0,06 \log[H^+] - 0,06 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{Frontière} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = C_i \Rightarrow E = E_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}^0 - 0,18 \text{pH} - 0,06 \log C_i$$

Remarque : la frontière (qui dépend à nouveau de C_i) délimite les domaines de prédominance de Fe^{2+} et d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Comme attendu, l'équation de la frontière fait apparaître le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$. Ce dernier, qui vaut 1,01 V/ESH, n'est pas forcément recensé dans les tables et son calcul peut devenir nécessaire par deux méthodes : combinaisons linéaires ou méthode de continuité.

• *Méthode de continuité*

Les frontières associées aux deux couples $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ont un point commun pour une valeur de $\text{pH} = 2$ (voir diagramme préliminaire et calcul de la frontière $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{3+}$). La continuité du diagramme impose donc l'égalité des potentiels de Nernst des deux couples en ce point.

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$

$$\Rightarrow E_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}^0 = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 + 0,18 \text{pH} - 0,06 \log C_i$$

$$C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pH} = 2 \Rightarrow E_{(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})}^0 = 1,01 \text{ V / ESH}$$

• *Méthode des combinaisons linéaires*

La méthode de continuité suppose qu'aucune erreur n'ait été commise pour ce qui est de la frontière ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{3+}$). La méthode des combinaisons linéaires, parfois plus lourde, permet d'obtenir le même résultat sans passer par un autre calcul du diagramme.

On exprime ainsi la demi-équation redox associant le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ à d'autres réactions de paramètres thermodynamiques connus.

- (1) $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$
- (2) $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$
- (3) $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$
- (4) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

On en déduit : (4) = (1) + (2) - 3(3). Or cette combinaison peut être étendue aux enthalpies libres standard selon :

$$(4) = (1) + (2) - 3(3) \Rightarrow \Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 3\Delta_r G_3^0$$

Chaque $\Delta_r G^0$ peut être exprimé :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^0 &= -FE_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 \\ \Delta_r G_2^0 &= -RT \ln K_s \\ \Delta_r G_3^0 &= -RT \ln K_e \\ \Delta_r G_4^0 &= -FE_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}^0\end{aligned}$$

On en déduit au final :

$$\begin{aligned}-FE_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}^0 &= -FE_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 - RT \ln K_s + 3RT \ln K_e \\ \Rightarrow E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}^0 &= E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{(K_e)^3} \\ \Rightarrow E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}^0 &= 0,77 + 0,06 \log \frac{10^{-38}}{(10^{-14})^3} = 1,01 \text{ V / ESH}\end{aligned}$$

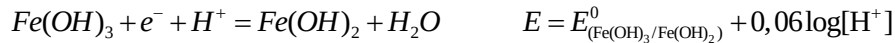
Quelle que soit la façon de calculer $E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+})$, on déduit l'équation de la frontière en fonction de la concentration de tracé :

$$\text{Frontière} \Rightarrow E = 1,01 - 0,18 pH - 0,06 \log C_i$$

$$C_i = 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow E = 1,13 - 0,18 pH$$

$$C_i = 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow E = 1,37 - 0,18 pH$$

Exemple 2 : frontière $(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)$.

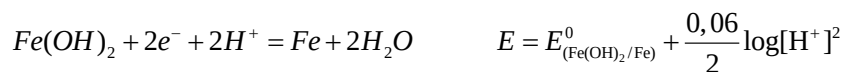


L'expression de la frontière est relativement simple à formaliser car les deux espèces impliquées sont solides et n'apparaissent donc pas dans les calculs. **La concentration de tracé n'intervient donc pas.**

$$\text{Frontière} \Rightarrow E = E_f = E_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)}^0 - 0,06 pH$$

Le potentiel standard du couple peut à nouveau être déterminé par continuité ou combinaisons linéaires et est égal à 0,23 V/ESH.

Exemple 3 : frontière $(Fe(OH)_2/Fe)$



$$\text{Frontière} \Rightarrow E = E_f = E_{(Fe(OH)_2/Fe)}^0 - 0,06 pH$$

Le potentiel standard du couple peut à nouveau être déterminé par continuité ou combinaisons linéaires et est égal à -0,05 V/ESH.

c) Calculs des équations des frontières – Représentation des domaines de stabilité

La réunion des différentes frontières au diagramme préliminaire permet d'obtenir in fine le diagramme du fer présenté initialement. On parle alors de **diagramme « partiel » ou « simplifié »** pour indiquer au lecteur que l'on n'a pas tenu compte de toutes les espèces possibles du fer.

3) Les « autres » diagrammes E-pH

a) Les diagrammes expérimentaux

D'un point de vue logique, parler de diagramme expérimental pour un diagramme de Pourbaix est un non sens puisque ces outils sont théoriques. On rencontre pourtant de nombreuses études qui visent à construire expérimentalement les frontières du diagramme.

Par exemple pour le diagramme du fer, on peut établir les frontières suivantes :

→ Mesure du potentiel de Nernst d'une solution aqueuse équimolaire de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par le biais d'une électrode de Pt et une ECS puis pendant basification progressive.

→ Mesure du potentiel de Nernst d'une solution aqueuse de Fe^{3+} à une concentration C_i au moyen d'une électrode de Fe et d'une ECS puis pendant basification progressive.

Travailler avec une concentration C_i élevée ne permet évidemment pas de corrélation entre les diagrammes expérimentaux et théorique puisque les solutions ne sont pas idéales. Par contre, une faible valeur de C_i permet une meilleure adéquation et de montrer le « réalisme » des diagrammes théoriques pour leurs application pratiques.

b) Les « vrais » diagrammes de Pourbaix

La figure ci-bas correspond au diagramme du fer tel que présenté dans l'Atlas d'équilibres électrochimique de Pourbaix.

Il apparaît assez nettement que ce diagramme est bien plus complexe que le diagramme élaboré précédemment. Au-delà du nombre d'espèces plus conséquent, on note plusieurs différences/suppléments :

→ Les espèces solides apparaissent en gras et les espèces dissoutes en maigre.

→ Les frontières dépendantes de la concentration de tracé apparaissent pour plusieurs valeurs représentées par leurs indices (0, -2, -4, -6).

→ Les frontières solide/espèces dissoutes sont indiquées en gras continu et indexées 1, 2, 3...

→ Les frontières entre deux espèces dissoutes sont indiquées en tirets clairs continu et indexées 1', 2', 3'... Ceci a une conséquence importante : le diagramme de Pourbaix est **la superposition d'un**

→ Les droites en tirets notées « a » et « b » sont les frontières du diagramme de « l'eau » (v. suite du chapitre).

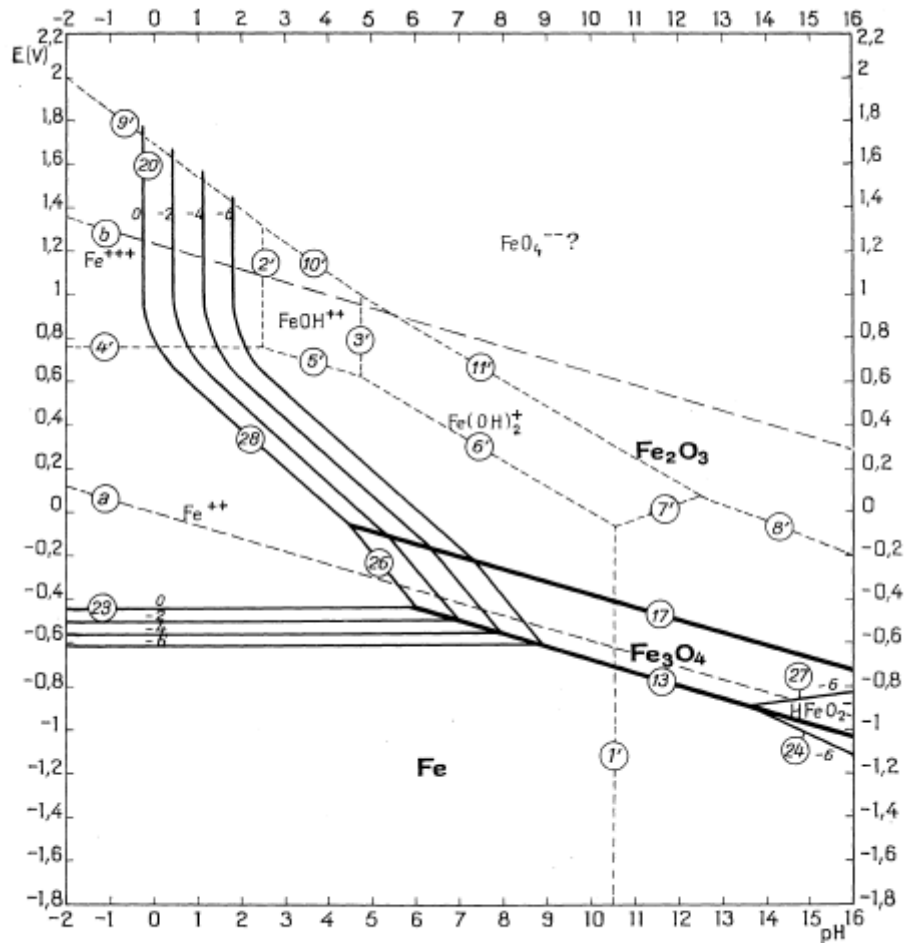


Fig. 4. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système fer-eau, à 25°C (en ne considérant comme corps solides que Fe, Fe₃O₄ et Fe₂O₃).

4) Quelques remarques...

Remarque 1 : on a tendance à voir « circuler » dans les cours ou ouvrages un résumé du calcul des frontières avec la concentration de tracé sans rentrer dans les explications selon les règles suivantes :

→ Sur la frontière entre 2 espèces dissoutes, on a : 1) égalité des concentrations en élément des 2 espèces. 2) somme des concentrations en élément des espèces dissoutes égale C_i .

→ Sur la frontière entre 1 espèce dissoute et une espèce insoluble, la concentration en élément de l'espèce dissoute est égale à C_i .

→ Sur la frontière entre deux espèces insolubles, la notion de concentration n'existe pas et aucune relation impliquant C_i n'est nécessaire.

Remarque 2 : les diagrammes théoriques E-pH peuvent faire apparaître des pHs aberrants au regard du milieu aqueux puisque pouvant aller de -2 à 16 par exemple pour le fer. Ceci n'est en réalité pas incohérent puisque le pH, en raison de solutions supposées idéales, n'est que le reflet de la concentration en H^+ et ne tient donc compte ni des coefficients d'activité ni des bornes de pH imposées par les pKa du solvant (0-14).

III- Utilisation des diagrammes E-pH

Un diagramme E-pH pris isolément est difficilement utilisable puisque le potentiel de Nernst recensé n'a de sens physique que s'il est mis en regard d'un autre potentiel de Nernst. C'est pourquoi on effectue **la superposition de ces diagrammes avec celui dit « de l'eau »**. Ceci permet de prévoir la stabilité et la spéciation des espèces en fonction du pH en milieu aqueux et de prévoir dans quelles conditions de pH une oxydation (ou une réduction) d'une espèce choisie est thermodynamiquement favorisée.

1) Diagramme E-pH de "l'eau"²⁴

La molécule d' H_2O est engagée dans 2 couples redox, dans lesquels elle est soit l'oxydant, soit le réducteur du couple.²⁵

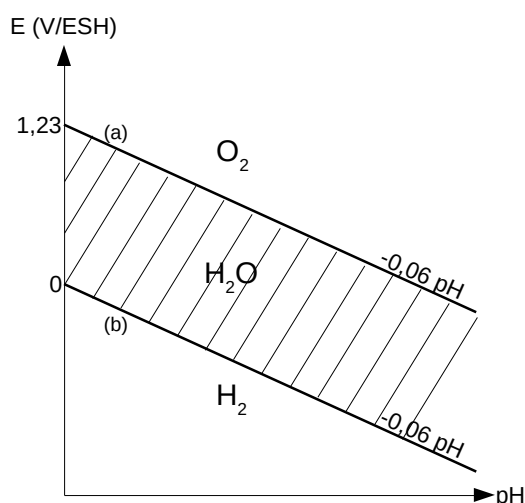
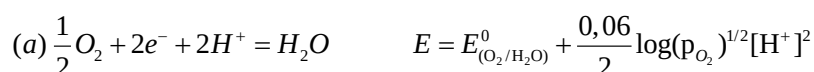


Diagramme E-pH de l'eau.

Couple O_2/H_2O , l'eau est un réducteur :



$$\text{Frontière : } p_{O_2} = 1 \text{ bar} \quad E = E_{(O_2/H_2O)}^0 - 0,06 pH$$

$$E_{(O_2/H_2O)}^0 = 1,23 \text{ V / ESH} \Rightarrow E = 1,23 - 0,06 pH$$

²⁴ On met souvent l'eau entre guillemets puisqu'un diagramme E-pH est normalement construit pour un élément.

²⁵ On parle parfois d'ampholyte redox, pour signifier que l'eau possède à la fois des propriétés oxydante et réductrice.

Le second couple est $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ qui se décrit plus facilement sous la forme H^+/H_2 :

$$(b) \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]}{(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

$$\text{Frontière : } \text{p}_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \quad E = -0,06 \text{ pH}$$

Ces 2 frontières délimitent le domaine de stabilité thermodynamique des espèces redox de l'eau (partie hachurée). Il est fondamental de **superposer ce diagramme de l'eau avec celui de l'élément que l'on cherche à étudier**.

→ Lorsque le domaine d'une espèce recouvre totalement ou partiellement celui de H_2O , cette dernière est thermodynamiquement stable dans l'eau.

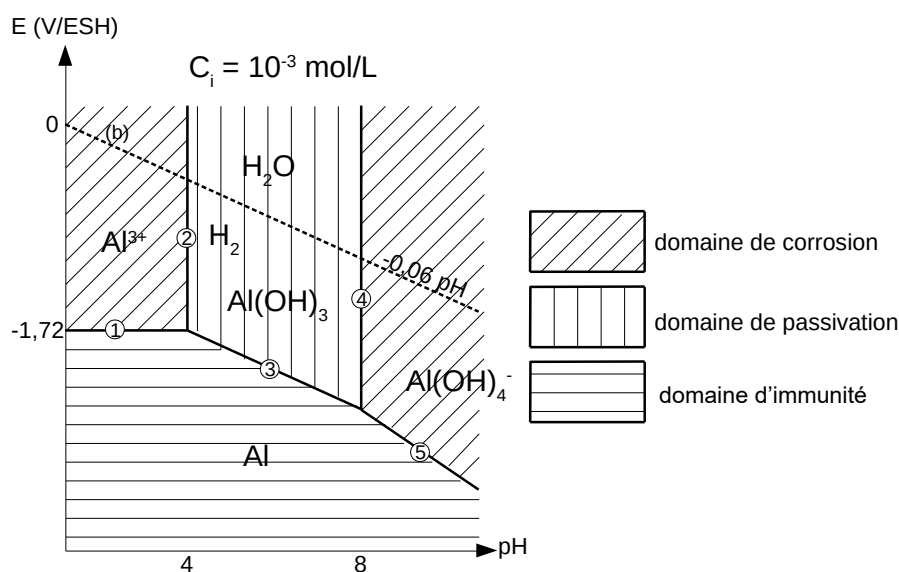
→ Par contre, si une espèce voit son domaine se situer **au-dessous de la droite (b)**, elle est susceptible de réduire l'eau avec un dégagement d'hydrogène.

→ Lorsqu'une espèce voit son domaine se localiser **au-dessus de la droite (a)**, elle est alors susceptible d'oxyder l'eau avec un dégagement d'oxygène.

2) Stabilité dans l'eau, cas de l'aluminium

La principale application des diagrammes E-pH est l'étude de la **corrosion**, c'est-à-dire la faculté d'un métal à passer en solution sous forme d'ions. Dans ce cas, on ne s'intéresse qu'aux **diagrammes de Pourbaix des métaux** pour une **concentration de tracé de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$** , seuil de conventionnel de concentration à partir duquel la corrosion devient préoccupante.

Dans ce contexte, le diagramme de l'aluminium a été tracé en considérant les espèces suivantes : Al(s) , $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ et $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$.



Diagrammes E-pH de l'aluminium (—) et de l'eau (---).

Au regard de la question de la corrosion, les domaines de stabilité du diagramme sont regroupés selon la terminologie suivante :

→ Le domaine dans lequel le **métal est stable** est nommé **domaine d'immunité**. C'est bien évidemment le domaine d'intérêt pour éviter la corrosion.

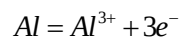
→ Les domaines de prédominance des **espèces dissoutes** sont nommés **domaines de corrosion**.

→ Les domaines correspondant aux domaines de stabilité d'une espèce **solide autre que le métal** (le plus souvent un oxyde métallique) sont appelés **domaines de passivation thermodynamique**.

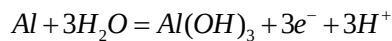
Dans ce contexte, le diagramme E-pH de l'aluminium présente au final 4 zones : 1 zone d'immunité (présence du métal, Al), 1 zone de passivation (présence d'un composé solide, Al(OH)_3), et 2 zones de corrosion (présence d'ions, Al^{3+} et Al(OH)_4^-). Ces zones prennent tout leur sens lorsqu'on ajoute le diagramme E-pH de l'eau (ici seulement le couple H^+/H_2), afin de discuter de la possible corrosion humide de l'aluminium métallique.

Ainsi, il n'y a **pas de zone commune entre le domaine de l'eau** et celui de l'**aluminium métallique, qui est donc instable dans l'eau**. Ce dernier est donc soit passivé (formation de Al(OH)_3), soit corrodé (formation d'ions) en milieu aqueux. Les produits résultant de l'instabilité de l'aluminium dépendent du pH.

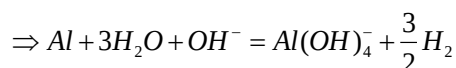
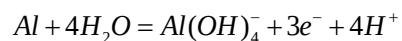
$\text{pH} < 4$: corrosion = formation de Al^{3+}



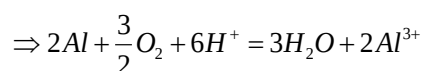
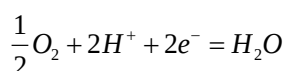
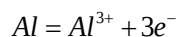
$4 < \text{pH} < 8$: passivation = formation de Al(OH)_3



$\text{pH} > 8$: corrosion = formation de Al(OH)_4^-



Remarque : la droite (a) délimite les domaines de l'eau et de O_2 . Dans notre cas, le domaine de O_2 recouvre donc aussi les domaines de Al^{3+} , Al(OH)_3 et Al(OH)_4^- . Ceci montre que **Al est instable en milieu oxygéné** et subira corrosion ou passivation selon le pH. On a par exemple corrosion pour $\text{pH} < 4$ selon :



3) Remarque sur la passivation

Remarque 1 : en présence de dioxygène et d'eau, les diagrammes de Pourbaix du fer montrent que ce dernier est instable et que se forme à la surface du fer métallique de l'oxyde de fer (rouille). Cette couche solide, non adhérente, ne protège pas le support. L'attaque du métal se poursuit donc jusqu'à disparition de ce dernier. La protection du métal par formation de la couche passivante est ici inopérante. Inversement, en présence d'eau et à pH neutre, il se forme à la surface de l'aluminium une couche de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite). Cette couche solide, adhérente et très stable, empêche les espèces oxydantes d'atteindre le métal. **Il existe donc 2 sortes de passivation**, l'une efficace par formation d'un dépôt solide stable et adhérent, et l'autre inefficace par formation d'une couche solide non adhérente et qui conduit irréversiblement à la disparition du métal. Malheureusement, la thermodynamique et les diagrammes E-pH, s'ils permettent de prévoir la passivation d'un métal, ne sont **pas en mesure de prévoir si la couche passivante formée a une action protectrice du métal**.

Remarque 2 : il faut le répéter avec force et vigueur, les diagrammes E-pH au sens de Pourbaix sont purement thermodynamiques et théoriques. Ils ne prennent donc pas en compte les éventuelles complications cinétiques qui pourraient apparaître lors de la réduction ou l'oxydation de l'eau par une espèce. En d'autres termes, une corrosion ou passivation prévue par les diagrammes E-pH peut très bien ne pas se produire si elle est cinétiquement limitée.

IV- Diagrammes E-pL

1) Contexte/Objectifs

La complexation ou la précipitation, par un ligand L (NH_3 , Cl^- , SCN^- , Y^{4-} ...), des formes d'un couple redox modifie sa spéciation de fait son pouvoir oxydant/réducteur. Les exemples les plus connus sont le cation Cu^+ , instable dans l'eau, qui peut exister en milieu chloruré ($\text{CuCl}_{(s)}$ ou $\text{CuCl}_2^-_{(aq)}$) ou le cation Au^+ qui peut exister en milieu cyanuré sous la forme $\text{Au}(\text{CN})_2^-_{(aq)}$. Il est donc nécessaire d'établir une **nouvelle cartographie des couples redox d'un élément en fonction de la concentration en ligand L**.

Dans ce contexte, un diagramme E-pL (avec $pL = -\log [L]$) a pour but de représenter dans un espace à 2 dimensions (E, pL) les domaines de prédominance ou d'existence des différents degrés d'oxydation d'un élément.²⁶

Comme pour les diagrammes E-pH, la superposition de plusieurs diagrammes E-pL permet ainsi de prévoir dans quelles conditions de pL une oxydation (ou une réduction) est possible.

²⁶ Cela va sans dire mais lorsque la concentration de ligand en solution est élevée, pL est faible, et lorsque [L] est faible, pL est grand. On trouvera donc les espèces faiblement complexées à droite des diagrammes E-pL et les espèces très complexées à gauche.

2) Principes de base

Ce sont les mêmes que pour un diagramme E-pH à la différence près que cette fois-ci le pH doit être fixé. On conserve donc le concept de concentration de tracé.

3) Exemple de la construction du diagramme E-pCN de l'argent

Comme pour un diagramme E-pH, on liste les espèces d'intérêts ainsi que toutes les informations thermodynamiques pertinentes pour établir le pre-diagramme. On considérera ainsi les espèces : $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{AgCN}(\text{s})$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$, $\text{Ag}(\text{s})$. On choisira pour la construction $C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

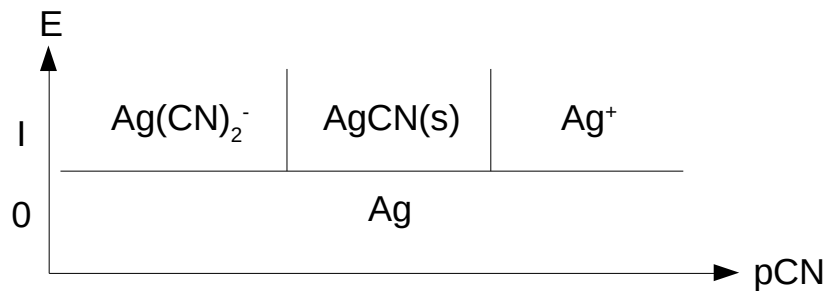


Diagramme E-pCN schématique de l'argent en milieu CN^- .

Données thermodynamiques à 25°C :

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V/ESH}$$

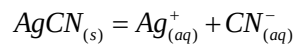
$$pK_s(\text{AgCN}) = 16$$

$$\log \beta_2(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 21,1$$

La procédure de construction est la même que pour un diagramme E-pH. Les calculs des frontières seront donc donnés sans détail particulier.

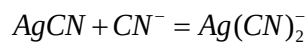
- Frontière Ag^+/Ag : $E_f = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log C_i = 0,68 \text{ V / ESH}$

- Frontière Ag^+/AgCN :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] \Rightarrow p\text{CN} = \log C_i + 16 \Rightarrow p\text{CN} = 14$$

- Frontière $\text{AgCN}/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]} \Rightarrow p\text{CN} = -\log C_i + \log K$$

$$K = K_s \beta_2 = 10^{5,1} \Rightarrow p\text{CN} = 7,1$$

- Frontière $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ($p\text{CN} < 7,1$)

$$\text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(\text{aq})} + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{CN}^-_{(\text{aq})} \quad E = E^0_{(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$\text{Frontière} \Rightarrow [Ag(CN)_2^-] = C_i \Rightarrow E_f = E_{(Ag(CN)_2^-/Ag)}^0 + 0,06 \log C_i - 0,06 \times 2 \log [CN^-]$$

$$E_f = E_{(Ag(CN)_2^-/Ag)}^0 - 0,12 + pCN$$

Les calculs à partir de combinaisons linéaires permettent d'obtenir :

$$E_{(Ag(CN)_2^-/Ag)}^0 = E_{(Ag^+/Ag)}^0 - 0,06 \log \beta_2 = -0,466 \text{ V / ESH}$$

$$\text{Frontière} \Rightarrow E_f = -0,466 - 0,12 + pCN = -0,586 + pCN$$

- Frontière Ag/AgCN⁻ (7,1 < pCN < 14)

$$AgCN_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + CN_{(aq)}^- \quad E = E_{(AgCN/Ag)}^0 + 0,06 \log \frac{1}{[CN^-]}$$

$$\Rightarrow E_f = E_{(AgCN/Ag)}^0 + 0,06 pCN$$

Par la méthode des combinaisons linéaires, on trouve $E^0(AgCN/Ag) = -0,16 \text{ V/ESH}$.

$$\Rightarrow E_f = -0,16 + 0,06 pCN$$

On obtient donc le diagramme E-pCN suivant :

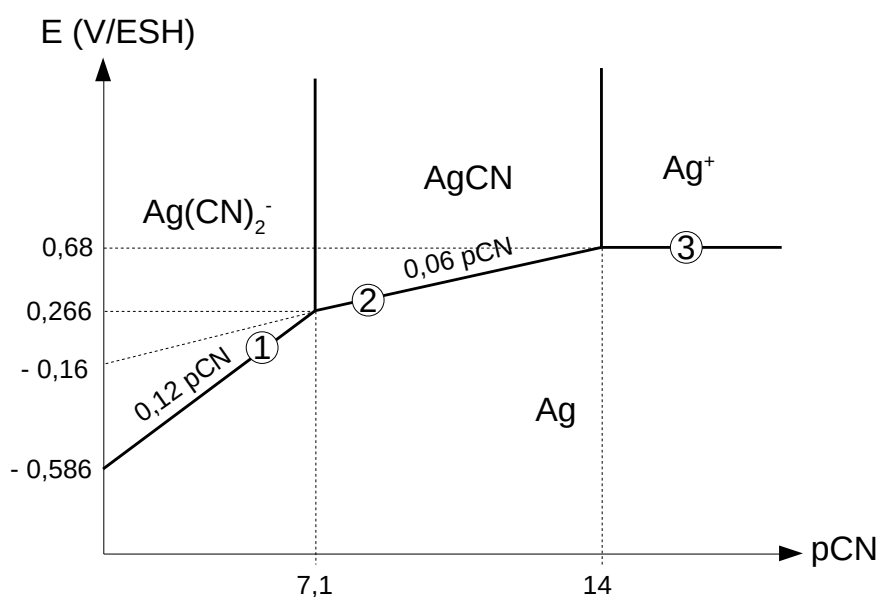
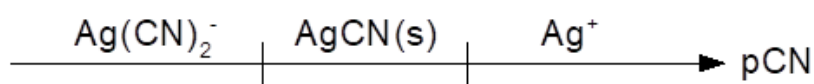


Diagramme E-pCN l'argent en milieu CN⁻. $C_i = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Remarque importante : le choix de la concentration de tracé pour un diagramme E-pL est encore plus important que pour un E-pH puisque les équilibres de complexation peuvent aboutir à des « croisements » selon la valeur de C_i .

Un excellent exemple consiste à reprendre les espèces de l'argent (I) en milieu CN⁻. Les domaines de prédominance dépendent de pCN selon :



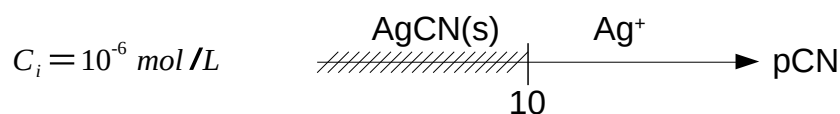
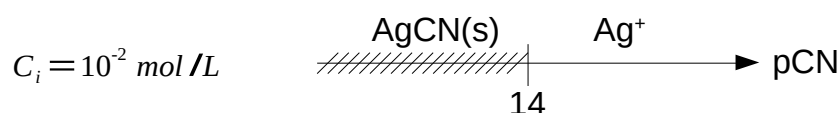
Domaines de prédominance théoriques de Ag(I) en milieu CN⁻.

L'équation de la frontière Ag⁺/AgCN dépend de C_i selon :

$$pCN = \log C_i + 16$$

$$\Rightarrow pCN = 14 \quad \text{si} \quad C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pCN = 10 \quad \text{si} \quad C_i = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

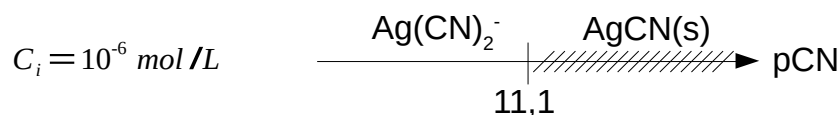
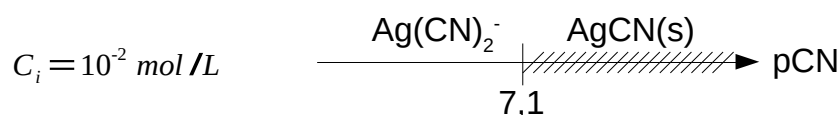


Dans la même logique, la frontière AgCN/Ag(CN)₂⁻ est telle que :

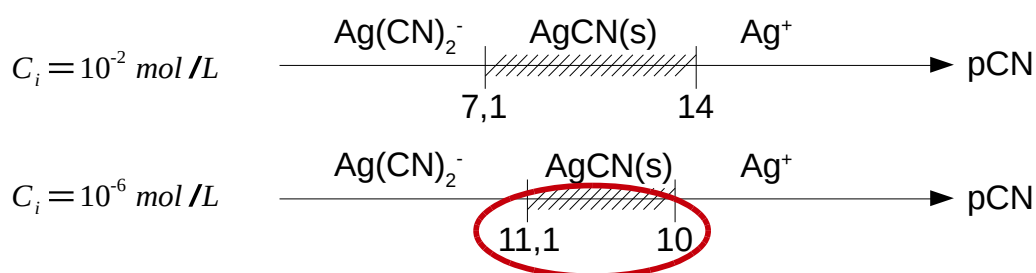
$$pCN = -\log C_i + \log K \quad \text{avec} \quad K = 10^{5,1}$$

$$\Rightarrow pCN = 7,1 \quad \text{si} \quad C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pCN = 11,1 \quad \text{si} \quad C_i = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$



Le bilan des 2 frontières montre que l'existence du composé solide AgCN est conditionnée par la concentration totale d'Ag(I) utilisée. Lorsque $C_i = 10^{-2} \text{ mol/L}$, AgCN existe pour $pCN > 7,1$ et $pCN < 14$, donc pour $7,1 < pCN < 14$. Lorsque $C_i = 10^{-6} \text{ mol/L}$, AgCN existe pour $pCN > 11,1$ et $pCN < 10$, une contradiction apparaît.



Cela signifie simplement que le composé solide n'a dans ce cas aucun domaine d'existence propre et n'est donc pas à considérer dans ces conditions. Le diagramme de prédominance d'Ag(I) se résume alors aux espèces Ag^+ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

$$\text{Ag}_{(aq)}^+ + 2\text{CN}_{(aq)}^- = \text{Ag}(\text{CN})_{2(aq)}^- \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \quad [\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]\beta_2}}$$

$$\text{Frontière} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{C_i}{2} \Rightarrow [\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{10^{21,1}}} = 10^{-10,55} \Rightarrow p\text{CN} = 10,55$$

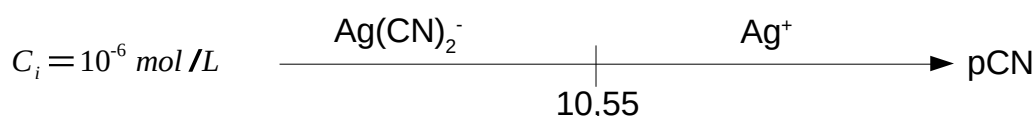
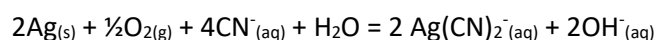


Diagramme de prédominance de Ag(I) en milieu CN^- . $C_i = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

V- Exemple d'utilisation d'un diagramme E-pL

On se propose, à titre d'illustration, d'utiliser le diagramme E-pCN de l'argent construit précédemment, notamment le procédé hydrométallurgique d'obtention de l'argent métallique à partir de minerais riches en argent et en or. Ce dernier est basé sur une première étape de cyanuration (avec de l'eau faiblement cyanurée) du minerai en présence d'oxygène moléculaire et en milieu basique. Cette étape, dite de lixiviation, permet la corrosion de l'argent qui passe en solution sous forme d'anions $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ selon la réaction :²⁷



A ce titre, le diagramme E-pCN de l'argent est particulièrement informatif. On peut commencer par **superposer le diagramme de « l'eau »**. A pH = 11, celui-ci est constitué de deux droites horizontales à $E = 1,23 - 0,06 \times 11 = 0,57 \text{ V/ESH}$ (a) et $E = -0,06 \times 11 = -0,66 \text{ V/ESH}$ (b).

²⁷ Ce procédé était, d'une certaine manière, déjà utilisé par les mineurs lors de la ruée vers l'or en Californie (1848-1856). Le principe consistait à séparer l'or d'autres métaux pour en augmenter la pureté.

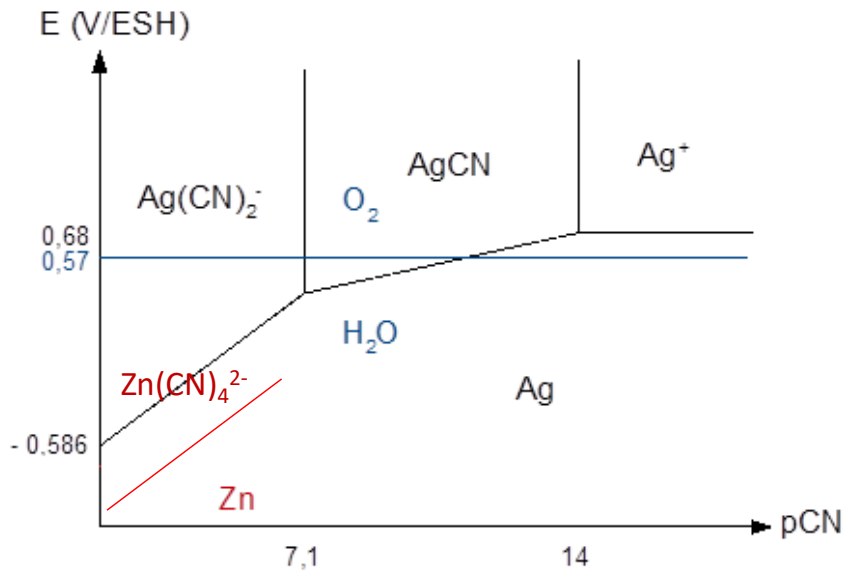
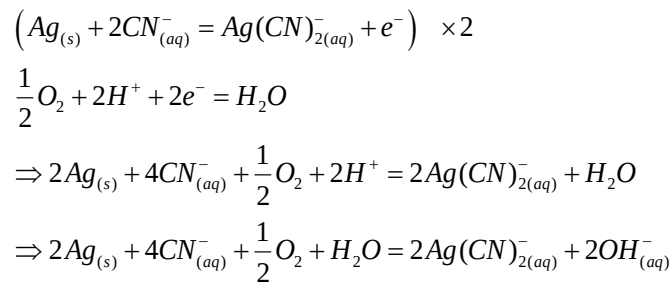


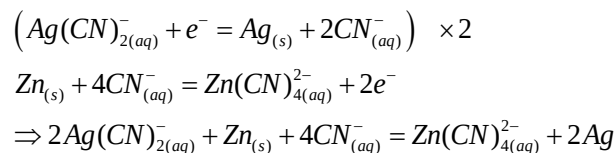
Diagramme E-pCN de l'argent et du zinc en milieu CN⁻. $C_i = 10^{-2}$ mol/L. pH = 11.

Ainsi, l'argent est stable en présence d'eau (recouvrement total ou partiel avec le domaine d'immunité) mais peut être instable en présence d'air selon la concentration en anions cyanure. Ainsi, pour $pCN < 10$, l'air peut décomposer l'argent en $Ag(CN)_2^-$ ou $AgCN$. De fait, on comprend pourquoi il n'est pas nécessaire d'utiliser une eau fortement cyanurée. En effet, il suffit que $pCN < 7,1$ ($[CN^-] > 10^{-7,1}$ mol/L) pour obtenir de l'argent en solution sous la forme $Ag(CN)_2^-$. Une concentration trop élevée en cyanure pourrait provoquer la formation inutile d'un autre solide, $AgCN$ voire aucun effet du tout.



Une fois la lixiviation achevée, la solution aqueuse est isolée du reste du minerai et il est alors nécessaire de régénérer l'Ag métallique par ajout dans le milieu de poudre de zinc (étape dite de cémentation). A nouveau, cette étape s'interprète avec la **superposition du diagramme E-pCN du zinc**, notamment la frontière entre Zn et le complexe $Zn(CN)_4^{2-}$ pour de faibles valeurs de pCN.

On constate alors que pour des solutions faiblement cyanurées, Zn et $Ag(CN)_2^-$ n'ont pas de domaines communs. Ces deux entités vont donc réagir selon :



A nouveau, le diagramme contient une information supplémentaire : Zn est instable en présence de O_2 . L'étape préliminaire à l'ajout de zinc consistera donc à désaérer la solution de cyanuration pour éviter que l'oxygène moléculaire n'oxyde Zn et empêche la réaction voulue.

VI- Conclusion(s)

Les diagrammes E-pH et E-pL, s'ils peuvent être réalisés expérimentalement, sont avant tout théoriques et thermodynamiques. Ils ont particulièrement vocation à prédire les comportements des métaux en solution, même si les applications pour d'autres éléments de la classification périodique existent (chlore et eau de Javel). Ils représentent un outil indispensable à ce titre, même si ils peuvent être évidemment contredits en raison de limitations cinétiques.

En effet, les prédictions fondées sur la thermodynamique ne tiennent pas compte ni de la cinétique ni (dans le cadre de systèmes rédox impliquant une pile ou un électrolyseur) des spécificités du montage (chute ohmique). Nous allons montrer dans le chapitre suivant comment tenir compte de la cinétique des réactions électrochimiques au sein d'une réaction d'oxydo-réduction par le biais des courbes intensité-potentiel.

Chapitre 2 (+ Annexes associées): ce qu'il faut retenir....

- Ce qu'est un diagramme E-pH et E-pL
- Différencier « les » diagrammes de Pourbaix (théoriques, expérimentaux, simplifiés)
- Comment interpréter ce type de diagrammes
- Les concepts de leurs constructions et les limites de ces concepts

Chapitre 3 – Premiers aspects de cinétique électrochimique et des courbes intensité-potentiel

I- Généralités et contexte

La thermodynamique chimique a comme buts de quantifier les variations et échanges d'énergie lors d'une transformation et de prévoir si la transformation en question est spontanée ou non. Mais elle ne donne aucune information sur la vitesse de la transformation. Ce problème, général en chimie, s'applique également à l'électrochimie et aux réactions d'oxydoréduction. Il est donc nécessaire, à partir des prévisions thermodynamiques, de nuancer ces dernières avec des considérations cinétiques : c'est l'objet des **courbes intensité-potentiel $i = f(E)$** .

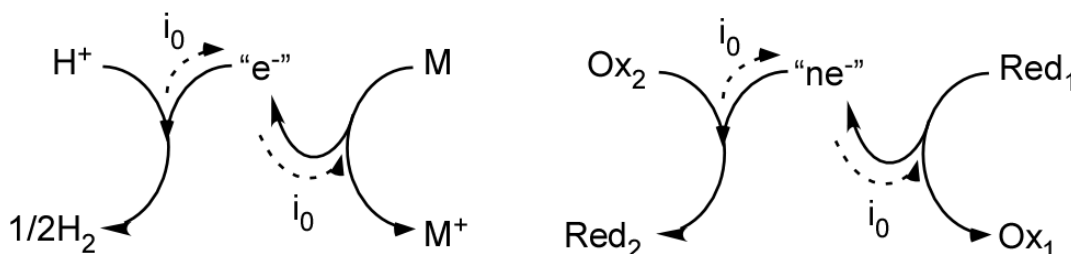
II- Introduction aux courbes intensité-potentiel – principe du « retard à l'allumage » - application à la réaction chimique d'oxydoréduction et aux piles.

Considérons à titre d'exemple une réaction de corrosion d'un métal M en milieu acide selon :



Supposons que cette réaction soit thermodynamiquement favorable, on a donc pour les potentiels de Nernst l'inégalité $E(H^+/H_2) > E(M^+/M)$. On notera que le couple de potentiel le plus élevé correspond à une réduction. Inversement, le couple de plus faible potentiel subit une oxydation.

Globalement la réaction considérée correspond à un échange électronique entre les réactifs et donc à la production d'un courant électrique « i_0 » que l'on nommera courant d'échange.

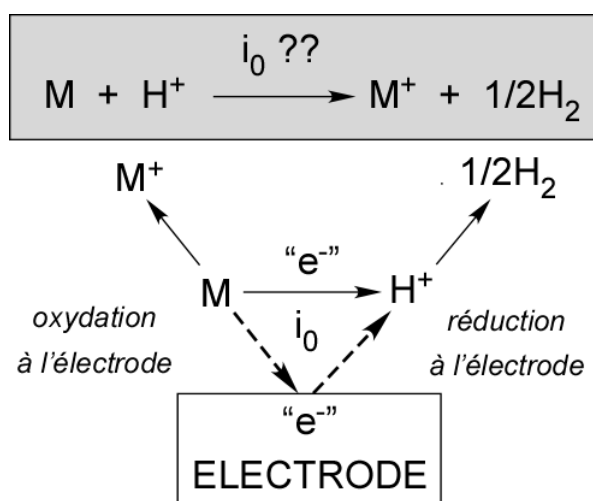


Cet échange se décompose en deux sous-réactions (M s'oxyde et H^+ se réduit) et que l'on formalise à travers la production de deux courants électriques au sein du système : l'un dû à la réduction (« courant de sortie ») et l'autre dû à l'oxydation (« courant d'entrée »). Ces deux courants ont bien évidemment la même valeur « i_0 ». Toutefois, il est nécessaire de distinguer les processus de réduction et d'oxydation.²⁸ Par convention, le courant positif correspond au « courant d'entrée » :

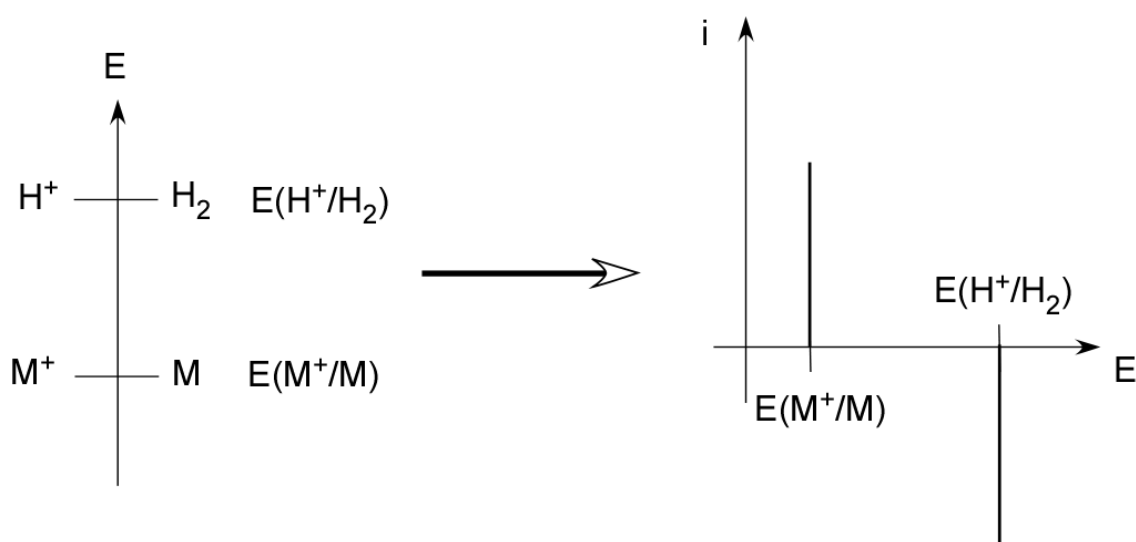
²⁸ Cette nécessité tient au fait qu'à l'équilibre, il n'y a plus de courant électrique. On formalise cet état de fait à travers un courant global nul qui associe ces deux courants dits « anodique » i_{Ox} et « cathodique » i_{Red} . La « compensation » de ces deux courants se traduit par une intensité identique en valeur absolue mais un signe opposé ($i_{Ox} + i_{Red} = 0$).

une oxydation correspondra à un courant positif quant une réduction sera affiliée à un courant négatif.²⁹

C'est dans ce cadre qu'interviennent les courbes intensité-potentiel : **le principe consiste à mesurer la capacité d'une espèce à céder ou prendre des électrons à une électrode** sous la forme d'un courant électrique qui apparait à un potentiel donné. On a alors par transitivité accès à la cinétique de la réaction d'oxydoréduction (**transfert électronique $M/H^+ =$ oxydation de M à l'électrode + réduction de H^+ à l'électrode**).



On peut ainsi transcrire le schéma classique de comparaison de potentiels avec la règle du gamma sous la forme d'un autre diagramme : on bascule de 90 ° vers la droite pour faire apparaître l'échelle des potentiels en abscisses et on ajoute en ordonnées une échelle de courant. Si la réaction est infiniment rapide, les courants d'oxydation et de réduction vont correspondre chacun à une verticale.



Une cinétique plus lente va ainsi changer le profil de la courbe intensité-potentiel pour chaque couple. Considérons ainsi le cas de l'oxydation. Si cette réaction est lente, cela signifie qu'atteindre le

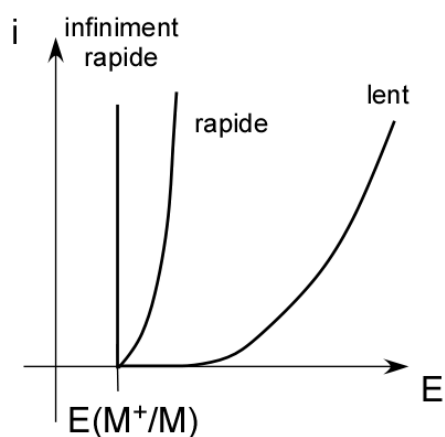
²⁹ Il s'agit de la convention recommandée par l'IUPAC et qui est respectée en Europe. Les Etats-Unis utilisent la convention opposée : une oxydation correspond à un courant négatif et une réduction à un courant positif.

potentiel de Nernst prévu par la thermodynamique ne suffit pas et qu'il y a un « retard à l'allumage ». On sait que la loi de Nernst est selon :

$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Pour forcer la réaction dans le sens de l'oxydation (diminuer Red et augmenter Ox), il faut donc augmenter le potentiel.³⁰ Ceci sera redémontré plus tard mais à ce stade on considère comme acquis que le **courant** dû à la réaction électrochimique reflète la **vitesse de la réaction** en question. On peut donc envisager plusieurs allures possibles :

- Une oxydation infiniment rapide : la réaction a lieu au potentiel prévu par la thermodynamique
- Une oxydation rapide : celle-ci a lieu au voisinage du potentiel de Nernst et le décalage thermodynamique – retard cinétique est faible.
- Une oxydation lente : le potentiel de Nernst ne reflète pas la faisabilité de la réaction. Celle-ci subit un « retard à l'allumage » et il faut être loin du potentiel thermodynamique pour qu'elle ait lieu de manière significative.

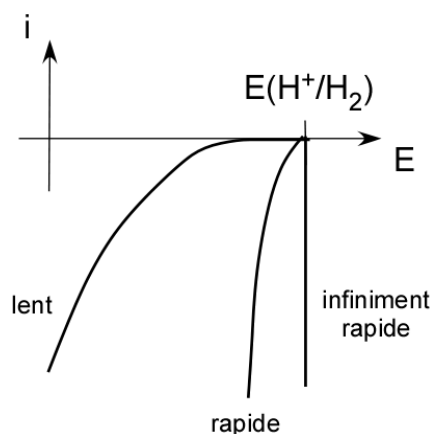


Ce décalage entre le potentiel thermodynamique attendu et le potentiel où a effectivement lieu l'oxydation est nommé « **surtension** » (v. **Chapitre 5**). Il caractérise un « retard à l'allumage » et donc un aspect cinétique du transfert électronique entre l'espèce et l'électrode.³¹

Les mêmes considérations s'appliquent pour la réduction, à ceci près que le décalage dû à la cinétique est en direction des potentiels plus négatifs (car il faut diminuer E pour forcer la réduction). On a donc les profils suivants pour la réduction.

³⁰ Prévoir que l'on favorise une oxydation à potentiel très positif et une réduction à potentiel très négatif est assez commode en analysant la relation de Nernst. On peut considérer la question d'une autre manière en s'intéressant au potentiel électrochimique de l'électron (**Annexe 4**).

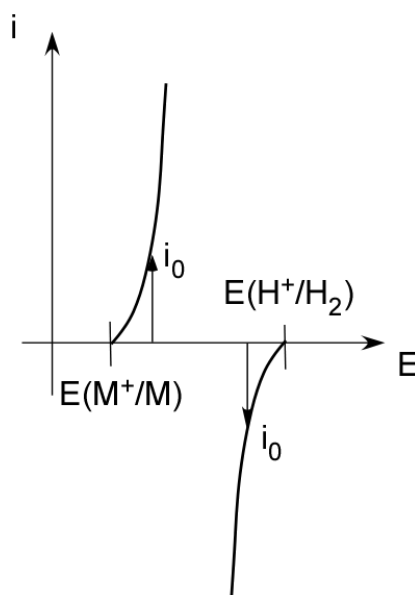
³¹ Cela revient à la présence d'une barrière d'activation élevée. L'excès de potentiel à appliquer permet de « passer » cette barrière (tout comme chauffer accélère la cinétique d'une réaction homogène). L'expression de cette barrière d'activation en fonction du potentiel est la base du modèle de Butler-Volmer (v. **Chapitre 5**).



Ces courbes qui permettent d'évaluer la vitesse d'une réaction électrochimique (oxydation ou réduction) sont nommées **courbes intensité – potentiel** ou **courbes $i = f(E)$** . Elles sont **empiriques** et permettent donc de nuancer ou confirmer les prédictions faites par la thermodynamique. Si on revient à notre exemple de corrosion en milieu acide, on peut envisager plusieurs cas :

- Les réactions sont infiniment rapides (cas du schéma plus haut). La réaction chimique d'oxydoréduction est instantanée et conforme aux prédictions thermodynamiques. S'il s'agit d'une pile, la f.e.m. réelle sera bien celle calculée par la différence des potentiels de Nernst (à la chute ohmique et potentiel de jonction près).
- Les réactions sont rapides (schéma ci-bas). La nature des prédictions dépend alors du système (réaction chimique ou pile).

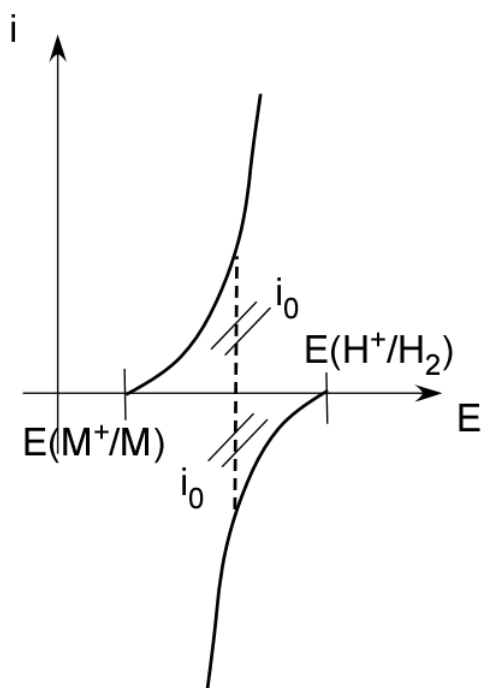
La pile présente deux électrodes indépendantes (souvent dans deux compartiments), sièges d'une réduction et d'une oxydation, entre lesquelles circule un courant. La f.e.m. réelle dépendra du courant souhaité dans le circuit extérieur. Ce courant, noté i_0 , est projeté sur les deux courbes et sa projection en abscisses donne alors la f.e.m. réelle correspondante. Il apparaît donc que la f.e.m. réelle sera plus faible que celle calculée par la différence des potentiels de Nernst (toujours à la chute ohmique et potentiel de jonction près). Dans le cas de réactions électrochimiques, la f.e.m. réelle reste toutefois proche de la f.e.m. prévue par la différence des potentiels de Nernst.



Si on considère non plus une pile mais une réaction chimique d'oxydo-réduction, l'utilisation des courbes $i = f(E)$ diffère car on considère un système « homogène ».³² Dans ce cas, la vitesse de la réaction est évaluée à travers la valeur du courant d'échange. Ce dernier est défini tel que sa projection sur les deux courbes donne non pas une différence de potentiel mais un potentiel unique. Ce potentiel est nommé **potentiel mixte**. Plus le courant d'échange est grand, plus la réaction est rapide. Dans le cas de réactions électrochimiques rapides, le schéma plus haut montre que le courant d'échange, bien que fini, reste très élevé. La vitesse de la réaction d'oxydo-réduction est très élevée, quoi que finie.

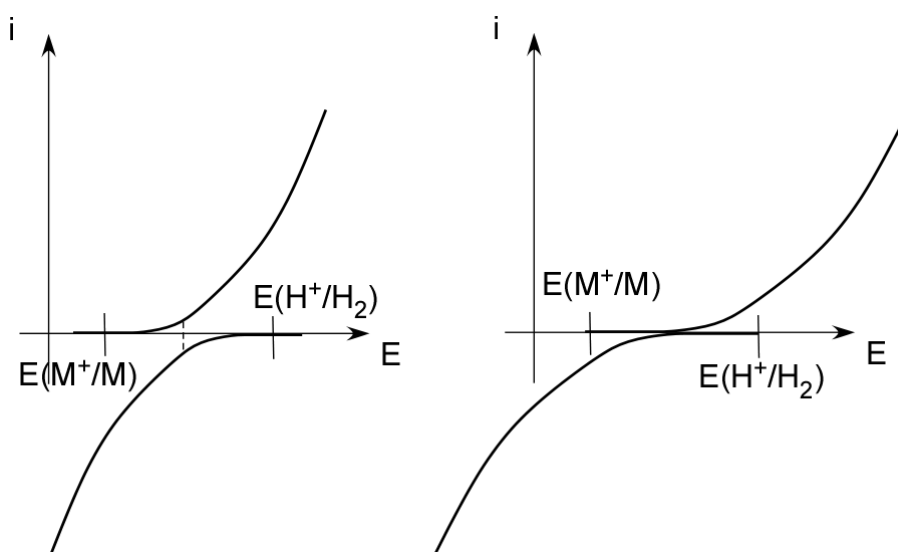
- Les réactions sont moyennement rapides (schéma ci-bas).

Dans ce cas, les deux courbes $i = f(E)$ peuvent se « croiser ». Dans le contexte d'une pile, cette configuration rend la pile envisagée inutilisable en pratique puisque le ralentissement cinétique va conduire à une f.e.m. réelle très faible voire quasi-nulle. Pour une réaction d'oxydo-réduction, le courant d'échange atteint une valeur de plus en plus faible et la réaction sera donc bien plus lente. Ce type de courbes $i = f(E)$ sont habituelles dans le cadre des réactions de corrosion. i_0 est alors nommé courant de corrosion (le potentiel mixte est nommé potentiel de corrosion). L'intensité du courant de corrosion est alors une grandeur particulièrement adaptée pour comparer différentes réactions de corrosion ou pour prévoir des méthodes de protection (anode sacrificielle).



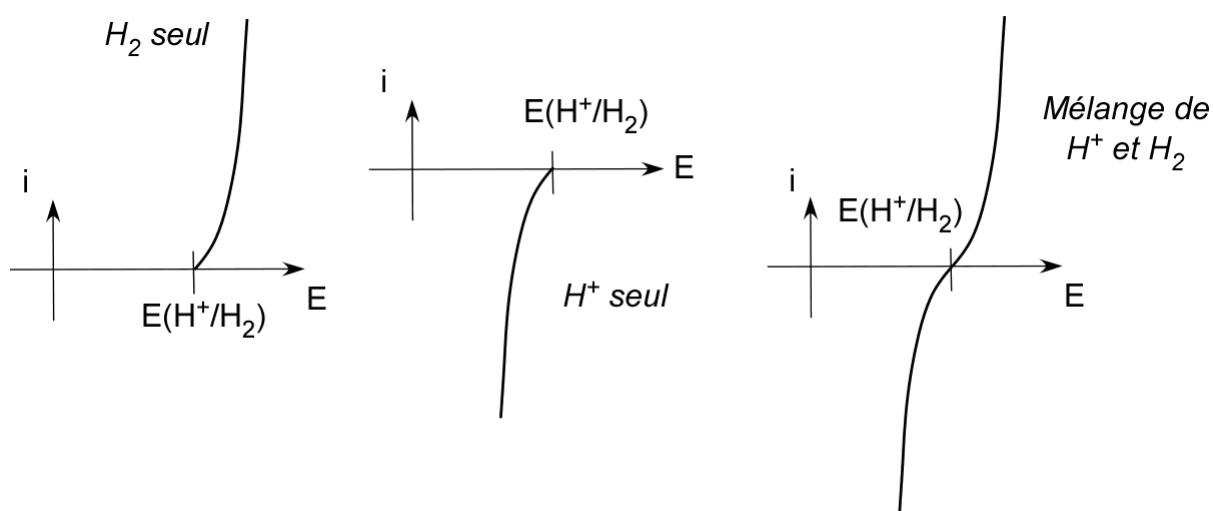
³² Le terme « homogène » est à prendre au sens d'un système uniforme et sans séparation et circulation de courant dans un circuit extérieur. Une réaction de corrosion est bien entendu au sens chimique un système hétérogène.

- Les réactions sont lentes (schéma ci-bas).



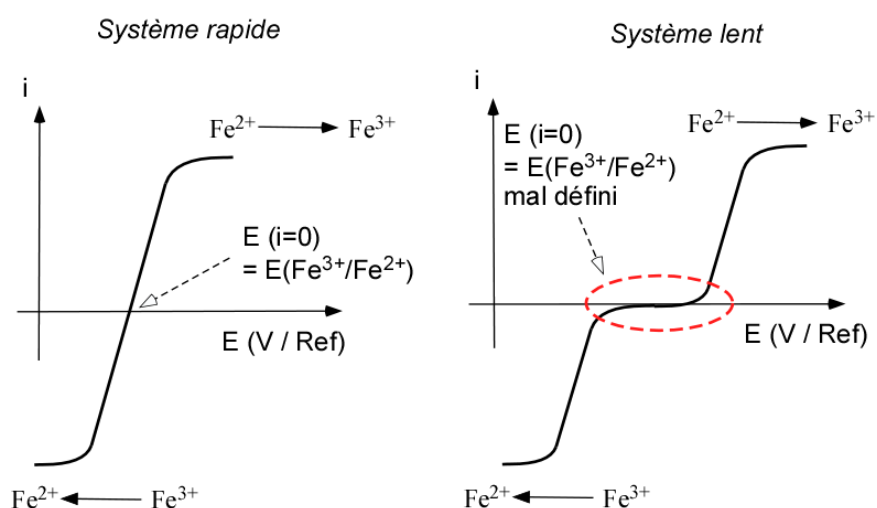
Il s'agit du cas précédent « amplifié » pour lequel la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction sera encore plus faible (courant de corrosion en pointillé en plus petit) voire quasiment nulle. Evidemment les considérations du paragraphe précédent pour les piles restent valables (voire encore plus...) pour des réactions lentes. Dans un tel cas, seul l'utilisation de catalyseurs peut permettre d'accélérer les réactions aux électrodes pour que la pile puisse être utilisée.

Remarque importante : les profils de courant sont représentés à « une branche », c'est-à-dire pour un sens de réaction (oxydation ou réduction). Si on considère une solution contenant uniquement la forme réduite « Red » seule la branche d'oxydation ($\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$) doit être représentée. Pour un mélange de Ox et de Red, deux branches (une en oxydation et l'autre en réduction) doivent être représentées (v. **Chapitre 5**).



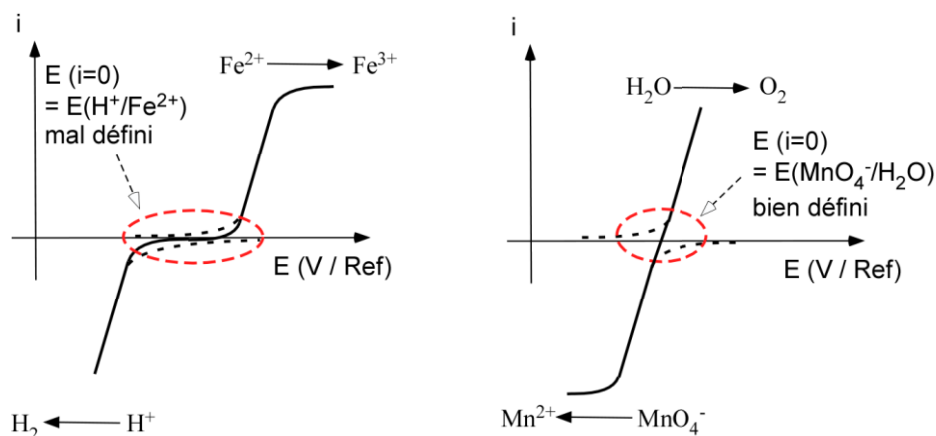
Pour prédire la faisabilité d'une réaction d'oxydo-réduction, on ne représente en général que les branches d'intérêt. Si on s'interroge sur la réaction $\text{M} + \text{H}^+ = \text{M}^+ + 1/2\text{H}_2$, seules les branches de la réduction de M et de l'oxydation de H^+ seront considérées.

A propos du potentiel mixte... : le potentiel de corrosion vu plus haut est un potentiel dit « mixte » puisque le système d'oxydoréduction n'est alors plus régi par un potentiel de Nernst pour un couple rédox défini mais par celui d'un « mélange » d'un oxydant (H^+) et d'un réducteur (le métal) ne faisant pas partie du même couple. En réalité, cette notion va bien au-delà de la corrosion. En effet, la différence de potentiel entre deux électrodes au sein d'un système basé sur de l'oxydoréduction est théoriquement définie par les potentiels de Nernst des deux couples redox mis en jeu. Du point de vue des courbes i - E , l'intersection de la courbe du couple avec l'axe des abscisses définit bien une valeur de potentiel à courant nul. C'est le cas par exemple pour une électrode de Pt dans un mélange aqueux en présence de Fe^{3+} et Fe^{2+} si le couple est rapide. Dans le cas contraire, il existe alors une limitation cinétique qui empêche de définir le potentiel de Nernst. En d'autres termes, la présence des deux membres du couple redox permet une définition thermodynamique du potentiel de Nernst, lequel ne prendra la valeur théoriquement prévue que s'il n'existe pas de limitations cinétiques.³³



Inversement, le potentiel de Nernst ne peut être thermodynamiquement défini si les deux membres du couple ne sont pas présents. Dans le cas où seul le réducteur ou l'oxydant serait impliqué, le potentiel de Nernst est alors remplacé par un **potentiel mixte**. Ce dernier est alors construit à partir de la courbe i - E de l'espèce considérée et de celle (complémentaire) d'une espèce présente dans le mélange (le solvant par exemple). Si l'électrode de Pt est maintenant seulement immergée dans une solution aqueuse de Fe^{2+} , le potentiel de Nernst du couple n'ayant alors plus de fondement mathématique, c'est un potentiel mixte (H^+/Fe^{2+}) qui sera mis en jeu et contrôlera la valeur du potentiel d'équilibre.

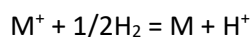
³³ Dans la représentation des courbes i - E adoptée dans l'exemple pour illustrer les questions de potentiels mixtes, les « branches » de courant sont limitées par des plateaux. Nous reviendrons dans le **chapitre 6** sur l'explication et la justification d'une telle morphologie.



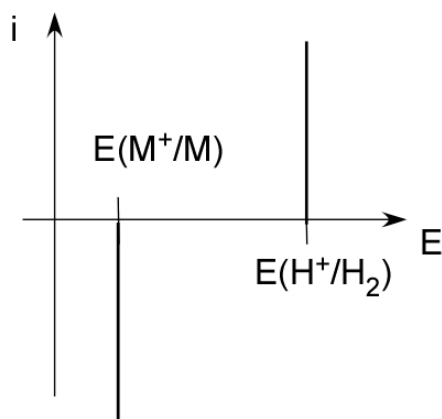
On notera que, tout comme pour le potentiel de Nernst, un potentiel mixte peut aussi être limité par des questions cinétiques. Dans l'exemple plus haut à gauche, le potentiel mixte sera fluctuant et difficile à mesurer alors que pour une solution de permanganate dans l'eau, la valeur du potentiel mixte $E(\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O})$ sera parfaitement stable et mesurable (à une référence près).³⁴

III- Application des courbes intensité-potentiel à l'électrolyseur

Le retard cinétique peut également être pris en compte, à travers les courbes $i = f(E)$ dans le cadre de l'électrolyseur. Si on reprend l'exemple du début du chapitre, on souhaite réaliser la réaction :



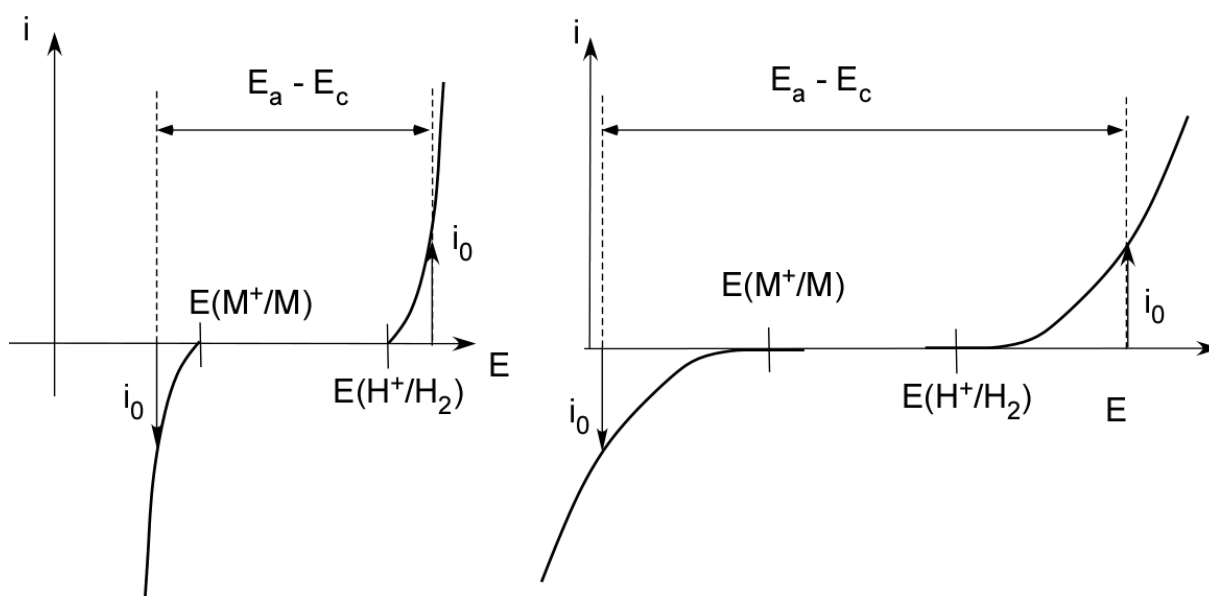
Cette réaction est impossible sans électrolyse puisque l'inégalité $E(\text{H}^+/\text{H}_2) > E(\text{M}^+/\text{M})$ est vérifiée. Si on reporte l'échelle des potentiels sur un graphique $i = f(E)$, on aura alors (H_2 subit une oxydation et M^+ une réduction) :



Si les réactions aux électrodes sont infiniment rapides, il suffira d'appliquer une différence de potentiel telle que $E_a - E_c = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - E(\text{M}^+/\text{M})$ (à la chute ohmique et potentiel de jonction près). E_a est le potentiel de l'anode et E_c celui de la cathode. Dans le cas de réactions rapides, un décalage

³⁴ C'est d'ailleurs le phénomène qui explique pourquoi lors du dosage potentiométrique de Fe^{2+} par MnO_4^- , la valeur du potentiel au-delà d'équivalence ne correspond pas à celle attendue pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

entre la tension à appliquer et la différence de potentiel existera. A nouveau, la différence de potentiel à appliquer dépend du courant souhaité i_0 et est obtenue en projetant i_0 sur les deux courbes. Ce décalage sera d'autant grand que les réactions seront lentes.



IV- Qu'est-ce qu'une courbe intensité-potentiel ?

Une courbe i - E est donc une mesure de la capacité d'une espèce à céder/prendre des électrons à une électrode. Cette capacité est reflétée sous la forme d'un courant électrique et tient compte des aspects thermodynamiques (potentiel de Nernst où devrait avoir lieu l'échange avec l'électrode) et cinétiques (décalage ou non avec le potentiel thermodynamique).

V- Conclusion

Les courbes intensité-potentiel sont donc le moyen idéal de prévoir ou rationaliser certaines observations expérimentales liées à l'oxydoréduction (réactions chimiques, piles, électrolyseurs). La question se pose donc maintenant de la façon de les obtenir empiriquement, ce qui sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Ce que représente une courbe i - E
- Premières notions de système rapide/lent
- Utiliser les courbes i - E pour des aspects prédictifs liés à la cinétique des processus (vitesse de corrosion, f.e.m. de piles, tension d'électrolyseur)

Chapitre 4 – Acquisition expérimentale des courbes intensité-potentiel

I- Généralités et contexte

Les courbes intensité-potentiel sont empiriques. On parle d'expériences de **voltamétrie** ou de **voltampérométrie**. Les courbes sont donc des *voltamogrammes* ou *voltampérogrammes*. Elles peuvent être rationalisées et comprises mais difficilement prédictibles. La question se pose donc de leur acquisition en pratique. C'est pourquoi nous allons considérer dans ce chapitre trois points essentiels : le montage expérimental, les courants parasites et le domaine d'électroactivité.

II- Montage expérimental : pourquoi 3 électrodes ?

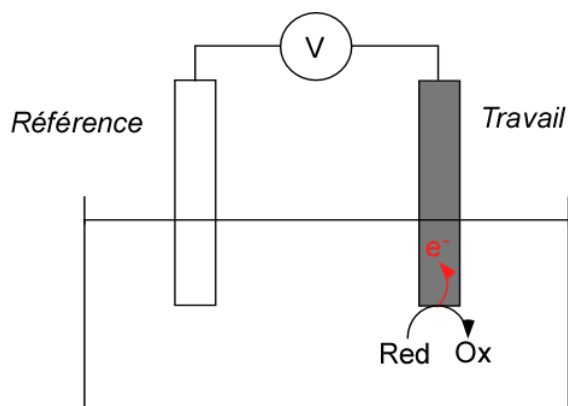
Le principe d'une courbe intensité-potentiel est de faire varier le potentiel d'une électrode (dite **de travail**) et de mesurer le courant résultant de l'oxydation ou de la réduction d'une espèce dite **électroactive**. Pour ce faire, on peut envisager l'utilisation d'un montage (avec un compartiment unique contenant la solution avec l'espèce considérée sous forme de soluté) à deux électrodes dont la différence de potentiel est contrôlée par un potentiostat. La présence d'un compartiment unique permet d'éviter les problèmes liés au potentiel de jonction. Il est évident que l'application de cette différence de potentiel, si elle déclenche une réaction électrochimique à une électrode (une oxydation par exemple), va alors provoquer une circulation de courant et une réaction électrochimique de nature opposée à l'autre électrode (une réduction donc). Dans ce cas, on a une différence de potentiel similaire à celle vu pour l'électrolyseur soit donc :

$$\Delta E = E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + R_i$$

Cette différence de potentiel est progressivement augmentée (ou diminuée) à partir d'une valeur de départ (choisie pour ne provoquer aucune réaction et ne générer aucun courant). La méthode de variation la plus courante est le balayage linéaire de tension. La ddp est modifiée à vitesse constante selon (v est la vitesse de balayage, de l'ordre de quelques dizaines de mV.s^{-1}) :

$$\Delta E = \Delta E_i + vt$$

Le principe de l'étude consiste à n'étudier qu'une seule réaction à une électrode choisie. Pour ne contrôler qu'une électrode à travers la ddp, on choisit pour l'autre électrode une **électrode** dite de **référence**. Cette électrode possède un potentiel de Nernst constant. Citons comme exemples classiques l'ECS, l'Ag/AgCl en milieu saturé en Cl^- ...



Une expérience d'acquisition d'une courbe intensité-potentiel est une **expérience d'analyse**. Contrairement à une électrolyse, elle ne doit pas affecter la solution et doit pouvoir être répétée un grand nombre de fois. Pour ce faire, on opère avec une petite électrode de travail dans un grand volume de solution. A l'échelle de temps de l'expérience, seule une quantité infime de la solution (au voisinage de l'électrode) sera transformée laissant le sein de la solution intact. On dit que l'on joue sur le facteur de forme (défini comme le rapport entre la surface S de l'électrode et le volume de solution). Typiquement, pour une **électroanalyse**, la surface conductrice de l'électrode de travail est de l'ordre de $0,01-0,1 \text{ cm}^2$ (disque de 1-3 mm de diamètre environ) pour un volume de quelques dizaines de mL. Pour une électrolyse préparative, les volumes sont les mêmes mais avec une surface d'électrode de plusieurs cm^2 ...

Ainsi, la différence de potentiel appliquée est donc :

$$\Delta E = E(\text{Ox} / \text{Red}) - E_{\text{Ref}} + Ri$$

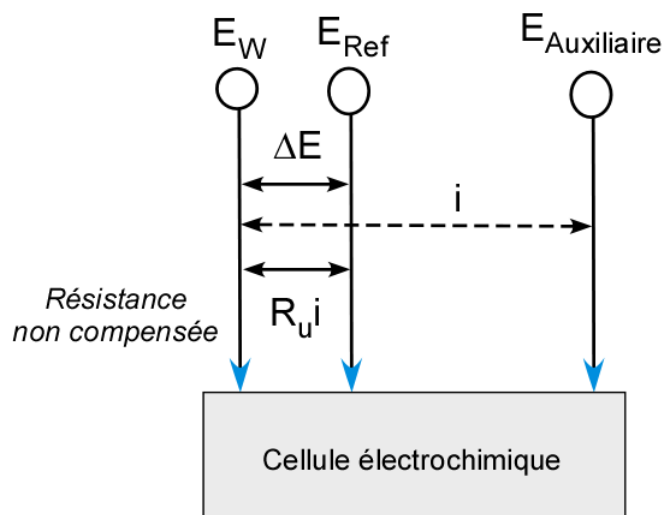
Ox/Red est le couple d'intérêt dont on favorisera la réduction ou l'oxydation en fonction de la ddp appliquée. E_{Ref} est le potentiel de Nernst (supposé constant) de l'électrode de référence. La formule montre sans ambiguïté les problèmes posés par la chute ohmique. En effet, en appliquant une ddp choisie, on cherche à contrôler la réaction électrochimique mettant en jeu le couple Ox/Red. Ce contrôle se traduit donc par la maîtrise de la ddp interfaciale métal-solution et par voie de fait du potentiel de Nernst du couple Ox/Red.

→ La présence d'un courant rend la **chute ohmique non nulle**. Ceci provoque donc un décalage entre l'énergie que l'on impose via ΔE et celle utilisée pour la réaction d'intérêt ($E(\text{Ox/Red}) - E_{\text{Ref}}$). Cette distorsion est d'autant plus élevée que le courant mis en jeu est grand. Il est donc fondamental de mettre en œuvre des conditions expérimentales adaptées pour **minimiser la chute ohmique**.

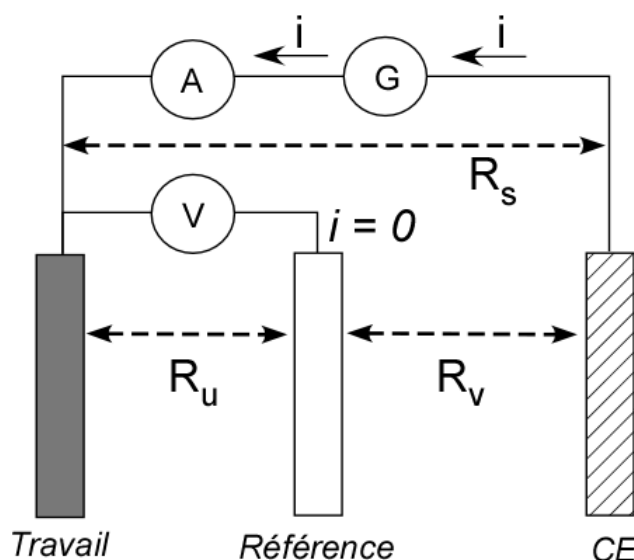
→ Indépendamment de la question de la chute ohmique, le montage à deux électrodes présente un autre problème majeur. Ainsi, **l'électrode de référence** sera traversée par le même courant que l'électrode de travail. Pour des courants élevés, ceci peut provoquer la polarisation de cette dernière, c'est-à-dire la modification de son potentiel. Ceci peut entraîner une **dégradation** de ses performances au sens analytique (son potentiel n'est plus constant) voire physique.

Une façon de limiter ces problèmes est d'utiliser un **montage à trois électrodes**. On ajoute alors une troisième électrode nommée **électrode auxiliaire** ou **contre-électrode** (elle est en général

inattaquable comme le platine). Il n'est pas de notre propos de trop détailler l'électronique du système. Ce qu'il faut retenir est que l'on passe d'un système où la ddp est appliquée à deux électrodes traversées par un courant à un montage où le courant est déporté entre l'électrode de travail et la contre-électrode : l'électrode de référence n'est alors traversée par aucun courant, ou à défaut un courant extrêmement faible. En d'autres termes, on applique cette fois-ci la ddp entre travail et contre-électrode. Le courant circule de l'électrode de travail à la contre-électrode. On mesure la ddp entre travail et référence au moyen d'un voltmètre.



Ce montage à 3 électrodes permet donc de protéger l'électrode de référence qui n'est traversée par aucun courant.³⁵ Il s'agit donc de son principal intérêt. Il possède toutefois une autre particularité : le générateur est un **potentiostat**. Cet appareillage est assez complexe électroniquement (à base d'amplificateurs opérationnels - AO) et est fait pour appliquer un courant ou une tension dans un système à 3 électrodes.



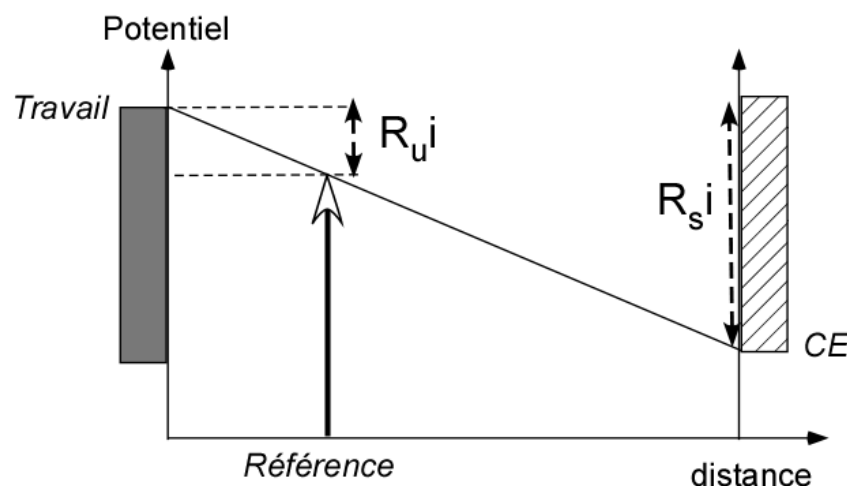
³⁵ On peut comprendre la nécessité du montage à 3 électrodes en se convaincant qu'un montage à deux électrodes n'est pas utilisable. Soit on utilise deux électrodes, une de travail et une de référence mais dans ce cas, le courant électrique traverse l'électrode de référence et la polarise. Soit on utilise deux électrodes qui ne sont pas des références mais dans ce cas, on ne contrôle que la ddp et non la répartition des potentiels des électrodes.

En pratique, il permet de contrôler la ddp travail—référence. A ce titre, trois AO permettent d'assurer :

- l'entrée de la consigne $E_W - E_{Ref}$
- le suivi de la valeur réelle de $E_W - E_{Ref}$
- la rectification de la valeur de $E_W - E_{Ref}$ de manière à respecter la consigne (en jouant sur la valeur de $E_W - E_{CE}$)

Au-delà d'éviter le passage du courant au sein de l'électrode de référence, en maintenant la ddp travail—référence égale à sa valeur de consigne, le montage à 3 électrodes fait également disparaître la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. En réalité, la chute ohmique n'est pas entièrement annulée et une chute ohmique résiduelle, nommée **résistance non compensée**, subsiste mais reste plus faible que la résistance de la solution.

En effet, du point de vue de la chute ohmique, ce montage agit comme un potentiomètre. En raison de la présence de la référence au sein du gradient de potentiel entre le WE et la CE, la résistance de la solution est formellement séparée en deux composantes, l'une entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, l'autre entre l'électrode de référence et la contre-électrode. A nouveau, cela revient à attribuer à la ddp travail-référence une chute ohmique $R_{u,i}$ plus faible que $R_{s,i}$.



Même très faible, la résistance non compensée peut poser des problèmes pour de fortes valeurs de courant. Une première façon de minimiser cette dernière est de positionner *l'électrode de travail le plus près possible de l'électrode de référence*.

Toutefois, cette façon de procéder peut être difficile à mettre en place de manière reproductible. C'est pourquoi il existe deux autres stratégies pour diminuer la résistance non compensée :

- Electroniquement par le biais du potentiostat (soit on mesure la résistance de la solution au préalable puis on demande au potentiostat de faire la correction soit le potentiostat permet d'utiliser une boucle de rétroaction supplémentaire pour corriger l'effet de chute ohmique).
- Par l'ajout d'un *électrolyte support* (ou sel de fond) à haute concentration qui contient des cations et anions spectateurs (ni réactifs ni électroactifs) et qui diminuent la résistance électrique de la solution. Il s'agit souvent de KCl (ou KNO_3) dans l'eau ou de NBu_4PF_6 (en

solvant organique) à des concentrations allant de 0,1 à 0,3 mol.L⁻¹. Cet électrolyte aide aussi à maintenir constante la conductivité de la solution et éviter qu'elle ne soit affectée par les réactions aux électrodes. Nous verrons plus tard que cet électrolyte support a un autre intérêt fondamental.

Remarques : la diminution de la chute ohmique est basée sur plusieurs stratégies complémentaires, à savoir l'utilisation du montage à 3 électrodes, minimiser le courant entre travail et référence et/ou abaisser la résistance de la solution. Dans ce contexte, la dimension des électrodes et leur placement sont également des paramètres importants de la configuration expérimentale.

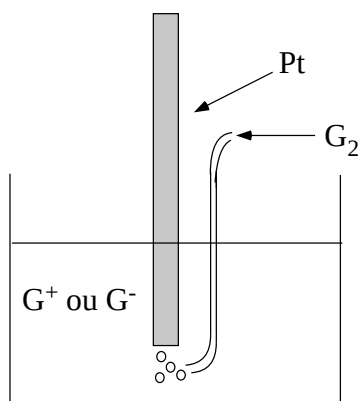
- Comme cela a été mentionné plus haut, plus la distance entre travail et référence est faible plus la résistance non compensée est petite.
- L'électrode de travail est de petite dimension par rapport à l'électrode auxiliaire. Ceci permet de limiter le courant par la réaction étudiée à l'électrode de travail mais aussi et surtout de diminuer la résistance au voisinage de l'électrode de travail. En effet, dans le cas de deux électrodes de même dimension (disques de rayon r_0) traversées par un courant, la résistance est donnée par la relation $R = L/\sigma\pi(r_0)^2$ (avec L la distance entre les 2 électrodes typiquement de l'ordre du cm et σ la conductivité de la solution). Si l'électrode de travail est de faible dimension ($\sim$ mm) par rapport à l'électrode auxiliaire ($\sim$ cm), le changement de forme des lignes de courant (cône au lieu d'un cylindre) modifie la dépendance de la résistance qui devient $R = 1/4\pi\sigma r_0$. Dans ce cas, et pourvu que la distance travail-auxiliaire reste centimétrique, la résistance au voisinage de l'électrode de travail est alors abaissée.

III- Quelques électrodes de référence...

Dans le cadre du montage expérimental, il est important d'utiliser une électrode de référence : il s'agit d'une électrode qui garde son potentiel constant même si un courant la traverse. Cette caractéristique est fondamentale car rappelons que l'on contrôle la ddp entre travail et référence. Contrôler uniquement le potentiel de l'électrode de travail ne peut donc se faire que si le potentiel de l'électrode de référence est constant. Il faut donc d'une part que le couple redox impliqué soit rapide et d'autre part que le potentiel de Nernst correspondant soit constant.³⁶

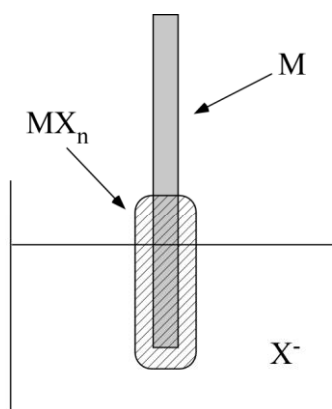
L'électrode de référence la plus connue est l'électrode standard à hydrogène. Il s'agit d'une **électrode à gaz**, c'est-à-dire constituée d'un métal inerte (en général, le platine) qui ne jouera aucun rôle dans la réaction électrochimique, hormis celui de véhiculer les électrons. On fait buller un gaz (G_2) sur le métal qui est plongé dans une solution d'ions du même élément formant ce gaz (G^+ ou G^-).

³⁶ Contrairement aux électrodes de travail (voir paragraphe 5), il est préférable que les électrodes de référence conservent leur potentiel quel que soit le courant qui les traverse. Dans le cas d'un système rapide, le courant est très élevé au voisinage de la valeur de potentiel à courant nul. On parle d'électrode idéalement non polarisable.



L'électrode standard à hydrogène (dite ESH ; $H^+/H_2/Pt$) implique le couple redox (H^+/H_2) de manière à ce que les activités de H^+ et H_2 soit unitaires.³⁷ On a alors $E = E^\circ(H^+/H_2) = 0$. Toutefois, la mise en pratique de cette électrode est impensable car cela suppose de travailler avec une pression en dihydrogène égale à $p^\circ = 1$ bar (et supposer que H_2 est un gaz parfait) mais surtout avec une concentration en H^+ égale à $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans des conditions de solution infiniment diluée ce qui est tout bonnement impossible.^{38, 39} Le côté virtuel de cette électrode et le danger à manipuler H_2 nécessite⁴⁰ la mise en place d'autres électrodes de référence plus pratiques et dont on connaît l'écart en potentiel par rapport à l'ESH.

Ainsi, l'électrode de référence la plus populaire (et commerciale) est l'électrode au calomel saturé (ECS). Dans le vocabulaire de l'électrochimie, on parle d'électrodes **de deuxième espèce** : elles sont composées d'un métal, entouré d'un de ses sels peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel.



³⁷ Le choix du Pt vient du fait que le couple (H^+/H_2) est rapide sur ce matériau.

³⁸ La réalisation d'une électrode à hydrogène « réelle » dans des conditions où $C_{H^+} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $p_{H_2} = 1$ bar correspond à une **électrode normale à hydrogène (ENH)**. L'écart avec l'ESH est de 6 mV.

³⁹ En fait, l'ENH n'est pas pratique en soi. En effet, l'ensemble Pt- H_2 -solution acide est isolé de la solution de travail par une jonction, ce qui génère un potentiel de jonction. Pour avoir une électrode à hydrogène « pratique », on définit l'**électrode réversible à hydrogène (ERH)** qui correspond à un simple fil de platine en contact avec un flux de $H_{2(g)}$ à $p = p^\circ$ directement dans la solution de travail. Pour que le potentiel de Nernst du couple H^+/H_2 soit défini et constant, il faut donc que *la solution de travail contienne des H^+ de concentration connue et constante*. L'avantage de l'ERH est qu'elle est plus simple à manipuler et ne génère pas de E_j . Son potentiel dépend par contre du pH de la solution de travail. Elle n'est donc pas une référence absolue.

⁴⁰ On peut remplacer le Pt par du Pd sur lequel H_2 s'adsorbe facilement. Le potentiel de l'électrode est constant à partir d'une certaine quantité adsorbée, ce qui évite alors d'avoir à faire buller H_2 au voisinage du métal.

Ainsi, l'électrode au calomel saturé est composé ainsi : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{saturé})}$. Le mercure et le calomel (autre nom donné au chlorure mercureux Hg_2Cl_2) sont insolubles dans l'eau. Le potentiel de Nernst ne dépend que de la concentration en Cl^- qui est fixée en travaillant en conditions de saturation dans l'eau. A 25 °C, le potentiel de cette électrode par rapport à l'ESH est de 0,245 V.

Dans le même ordre d'idée, on peut citer l'électrode au chlorure d'argent : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{saturé})}$ dont l'écart avec l'ESH à 25 °C est de 0,2 V à 25 °C.

Remarque 1 : ces deux électrodes ont l'inconvénient de mettre en jeu des anions chlorures qui peuvent interférer avec le milieu de mesure. Dans certains cas, on utilise l'électrode au sulfate mercureux ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$) (écart de 0,64 V par rapport à l'ESH).

Remarque 2 : dans le cadre de dispositifs de faible volume, il arrive de réaliser des électrodes de références « imparfaites » soit avec un fil d'argent recouvert de AgCl qui trempe dans un milieu qui contient des anions chlorure de concentration connue mais inférieure à sa solubilité soit avec un fil simple d'argent ou de platine. On parle alors de « pseudo-références » qui nécessitent une calibration par rapport à une vraie référence si on veut conserver une bonne précision.

Remarque 3 : travailler en milieu organique avec l'ECS ou les autres références présentées ici pose de nombreux problèmes expérimentaux comme la présence de potentiels de jonction issus de la mise en place d'un compartiment supplémentaire entre l'ECS et le milieu de travail pour éviter la diffusion de KCl et d'eau dans le milieu organique. Dans ce cas, il est plus simple de travailler avec une électrode de **première espèce** : elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant une forme ionique de ce métal. Le couple redox mis en jeu est le suivant : (M^{n+}/M) . On peut utiliser une lame de Cu dans une solution organique de CuSO_4 ou d'Ag dans AgNO_3 (0,01 mol.L⁻¹). Ces références sont souvent calibrées par rapport au couple ferricinium/ferriocène dont le potentiel ($E^\circ = 0,64 \text{ V} / \text{ESH}$) dépend peu du solvant car ces espèces sont peu solvatées.

Remarque 4 (la plus importante finalement) : parce que l'on applique toujours une ddp entre électrodes de travail et de référence, **toute valeur de potentiel exprimée sur une courbe i-E doit être donnée en V par rapport à une électrode de référence clairement définie.**

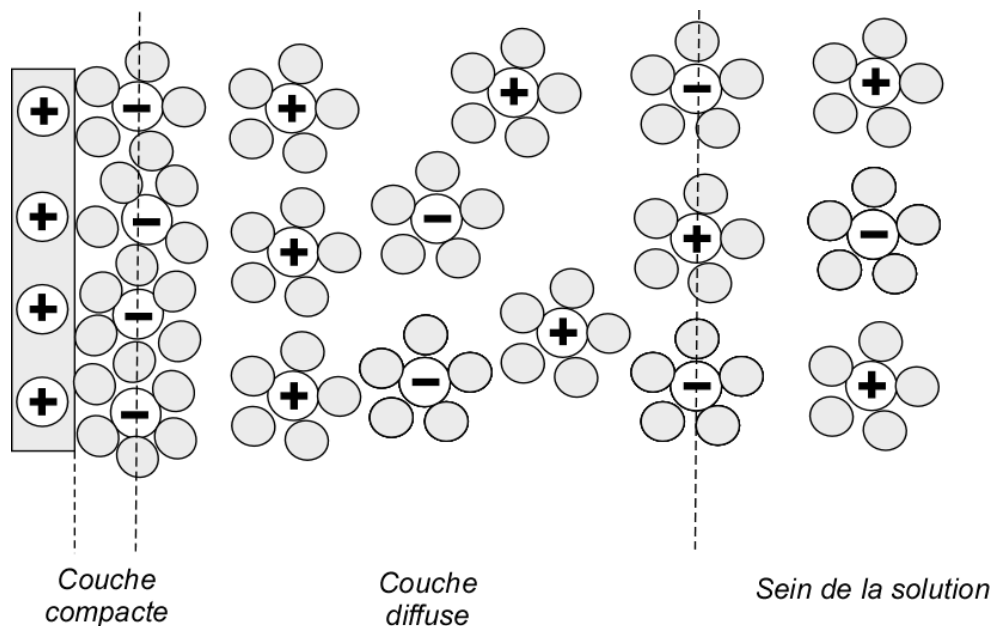
IV- La double couche électrochimique : le problème du courant capacitif

1) Présentation du phénomène

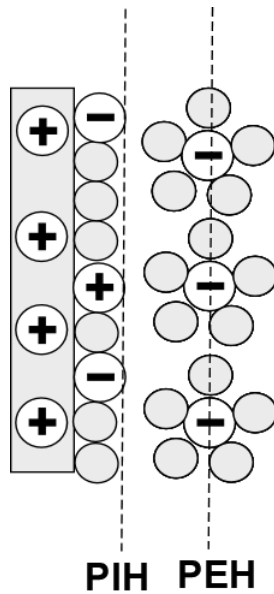
La modification du potentiel de l'électrode de travail est censée conduire à l'oxydation ou la réduction de l'espèce dont on souhaite acquérir la courbe $i = f(E)$ sur un matériau donné. Le courant recueilli est nommé **faradique** et on s'attend à ce que dans les gammes de potentiel où aucune réaction n'a lieu le courant soit nul. En réalité, même dans les domaines où le courant faradique est nul, peut toutefois exister un courant parasite dû à des phénomènes capacitifs et à ce que l'on

nomme la **double couche électrochimique**. Ce modèle, élaboré progressivement sur 40 ans de la fin du XIX^{ème} au début du XX^{ème} siècle (Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern), propose la réorganisation de la solution autour de la surface de l'électrode suite à une modification de son potentiel.

Si on suppose que le potentiel appliqué est positif, le métal de l'électrode se verra formellement doté d'un excès de charges positives en surface. C'est cet excès qui provoque la réorganisation de la solution.

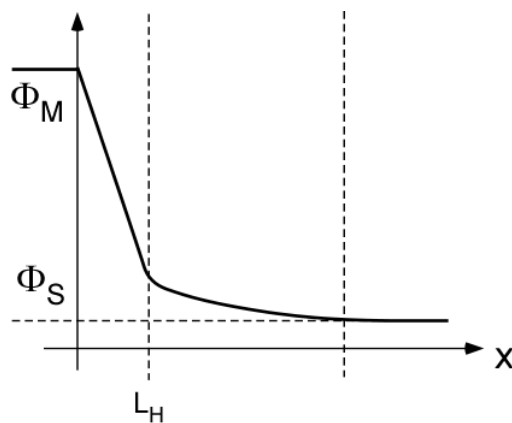


- Au voisinage direct de l'électrode, les espèces chargées de charge opposée (des anions en l'occurrence) vont s'organiser afin de compenser parfaitement la charge présente en surface de l'électrode. Cette zone est nommée « couche compacte » ou « couche d'Helmholtz ». Ces cations sont en général solvatés et l'épaisseur de cette couche est donc approximativement celle d'une monocouche de molécules de solvant soit donc de l'ordre de quelques angströms. En fait cette zone est plus complexe car elle correspond à la distance minimum d'approche des ions solvatés vis-à-vis de la surface. Elle peut se décomposer ainsi en deux sous-domaines. Le premier, entre la surface de l'électrode et les premières molécules de solvant ou le cas échéant d'ions spécifiquement adsorbés (et donc non solvatés) qui définissent le plan interne de Helmholtz (PIH). Le second, entre le PIH et les premiers ions solvatés les plus proches de l'électrode qui définissent le plan externe d'Helmholtz (PEH).



- Au-delà de la couche compacte existe une zone au sein de laquelle les espèces vont moins ressentir la polarisation de l'électrode. Cette zone nommée « couche diffuse » est peuplée d'un mélange d'espèces chargées positivement et négativement (sans pour autant engendrer une parfaite électroneutralité) et s'étend jusqu'à l'endroit de la solution qui est uniforme en terme d'électroneutralité, à savoir le sein de la solution.

On parle alors de « **double couche** » **électrochimique**. Son épaisseur (couche diffuse plus couche de compacte) est de l'ordre du nanomètre. Il ne faut pas la confondre avec la couche de diffusion qui sera détaillée dans les chapitres futurs. En termes de potentiels, ce modèle décrit l'évolution du potentiel entre le métal et la solution.



L'essentiel de la variation de potentiel a lieu dans la couche compacte. Sans rentrer dans les détails et approximations, on peut montrer que le potentiel au sein de la couche compacte est globalement linéaire et que le potentiel au sein de la couche diffuse est de la forme :

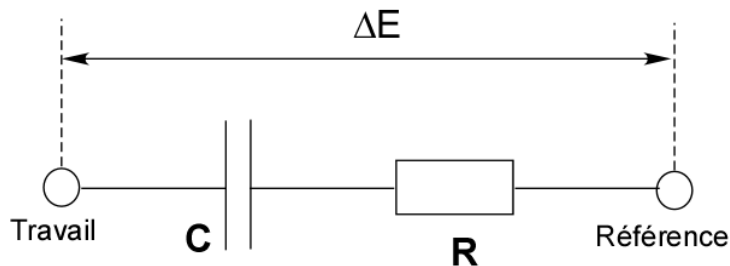
$$\phi = A e^{-\left(\frac{x-L_H}{L_D}\right)} + \phi_S$$

A est une constante égale à $\phi_M - \phi_S$. L_H est l'épaisseur de la couche compacte. L_D est l'épaisseur de la couche diffuse et est aussi appelée longueur de Debye. Cette dernière traduit l'étendue spatiale de la chute de potentiel. Comme nous l'avons précisé plus haut, elle est de l'ordre du nm mais dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte, du solvant et de la température selon (pour un électrolyte z : z de concentration C^*) :

$$\frac{1}{L_D} = zF \sqrt{\frac{2C^*}{\epsilon RT}}$$

2) Mise en évidence d'un courant capacitif

Par le biais de la double couche, il apparaît deux plans de charges opposées, qui peuvent être assimilés à un condensateur plan (dont la constante diélectrique est liée à la nature du solvant). Le reste de la solution est assimilable à une résistance (en effet, d'un point de vue électrochimique, la plus ou moins grande résistance de la cellule de mesure sera liée à la présence d'espèces chargées susceptibles de transporter le courant par déplacement de charge). Ainsi, le montage expérimental composé de deux électrodes (l'une de travail, l'autre de référence) entre lesquelles on impose une différence de potentiel peut être modélisé électriquement par un condensateur plan branché en série avec une résistance.



Nous sommes donc en présence d'un circuit RC et l'application d'une différence de potentiel ΔE aux bornes de ce circuit va conduire à la charge du condensateur et à la présence d'un **courant** électrique dit **capacitif**. On a alors la relation suivante en fonction des tensions électriques qui existent aux bornes de chaque composant.

$$\Delta E = U_R + U_C = R \cdot i + \frac{q}{C}$$

Sachant que $i = dq/dt$ (variation de charge au cours du temps), on obtient une équation différentielle du premier ordre.

$$\Delta E = R \cdot i + \frac{q}{C} = R \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} \Rightarrow \frac{dq}{dt} + \frac{q}{RC} = \frac{\Delta E}{R}$$

La résolution de cette équation permet d'établir l'évolution de la charge au cours du temps.

$$\frac{dq}{dt} + \frac{q}{RC} = \frac{\Delta E}{R} \Rightarrow q(t) = Ae^{\left(-\frac{t}{RC}\right)} + \Delta E \times C$$

La valeur de la constante A se détermine à $t = 0$ sachant que $q(t=0)=0$ (le condensateur n'est pas chargé).

$$q(t) = \Delta E \times C \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{RC}\right)}\right)$$

$$\Rightarrow i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{\Delta E}{R} \cdot e^{\left(-\frac{t}{RC}\right)}$$

Ce courant capacitif dépend donc du temps d'application de la différence de potentiel. Plus on travaille aux temps courts plus ce courant sera grand et empêchera de facilement extraire le courant faradique de la mesure. Il est en effet fondamental de noter que le courant recueilli par l'expérimentateur est global. Une part importante de courant capacitif dans la mesure rend « aveugle » l'expérimentateur vis-à-vis de l'objet de sa mesure. Un courant capacitif élevé a une seconde conséquence tout aussi gênante : en ajoutant une contribution au courant mesuré, il augmente de fait la chute ohmique et donc le décalage entre la différence de potentiel appliquée et celle utilisée par les interfaces métal-solution. En tout état de cause, il est nécessaire de faire varier lentement la vitesse de balayage en potentiel (typiquement de 10 à 500 mV.s⁻¹) pour obtenir un courant capacitif acceptable. Enfin, la double couche n'étant pas un condensateur parfait, le courant capacitif ne s'annulera jamais totalement même si on attend suffisamment. Il existera donc toujours un « courant capacitif » résiduel

Remarque : A titre d'ordre de grandeur, la capacité surfacique de la double couche est de l'ordre de 10-20 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (milieu aqueux, électrolyte à la concentration de 0,1 mol.L⁻¹) soit environ 0,1-0,2 μF pour une électrode millimétrique classique ($S = 0,01 \text{ cm}^2$). Notons que si l'essentiel de l'écart entre les potentiels du métal et de la solution a lieu dans la couche compacte de très faible épaisseur, les champs électriques locaux sont conséquents, environ 10 MV.cm⁻¹. La résistance non compensée est de plusieurs dizaines de ohms ($R = 1/4\sigma r_0$ avec $\sigma = 0,013 \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour KCl 0,1 mol.L⁻¹), ce qui donne une valeur de RC (nommée constante de temps) de l'ordre de 20-100 μs . Si on travaille à potentiel fixe, le courant capacitif « s'estompe » donc assez vite, ce qui n'est pas le cas si on fait varier ce dernier au cours de l'expérience (voir paragraphe suivant).

3) Analyse détaillée du courant capacitif lors de l'acquisition d'une courbe $i = f(E)$

L'expression du courant capacitif (noté i_c) diffère dans le cadre de l'acquisition d'une courbe intensité-potentiel à balayage linéaire de tension (la ddp est modifiée au cours du temps à vitesse constante selon : $\Delta E = \Delta E_i + vt$). L'équation du circuit RC s'applique toujours. On a alors :

$$\Delta E = R \cdot i + \frac{q}{C} \Rightarrow \frac{d\Delta E}{dt} = R \frac{di_c}{dt} + \frac{1}{C} \frac{dq}{dt}$$

En dérivant l'expression de ΔE en fonction de v , il advient :

$$\frac{d\Delta E}{dt} = R \cdot \frac{di_C}{dt} + \frac{1}{C} \frac{dq}{dt} = v \Rightarrow R \cdot \frac{di_C}{dt} + \frac{i_C}{C} = v$$

La résolution sans second membre permet de déduire :

$$i_C = Ae^{-\frac{t}{RC}} + B$$

La réinjection de cette expression dans l'équation différentielle conduit à $B = Cv$. A est donné par $t = 0$ (où il n'y a pas de courant) ce qui conduit à $A = -Cv$. D'où :

$$i_C = Cv(1 - e^{-\frac{t}{RC}})$$

En combinant avec l'expression de ΔE en fonction de la vitesse, on a finalement :

$$i_C = Cv(1 - e^{-\frac{\Delta E - \Delta E_i}{v \cdot RC}})$$

En pratique, le terme en exponentiel est négligeable pour la gamme de vitesses usuelles en électrochimie ($v = 10$ à 500 mV.s^{-1} sachant que $R = 100 \Omega$ et $C = 1 \mu\text{F}$). Le courant capacitif est donc indépendant du potentiel appliqué est d'autant plus grand que la vitesse de balayage est élevée.

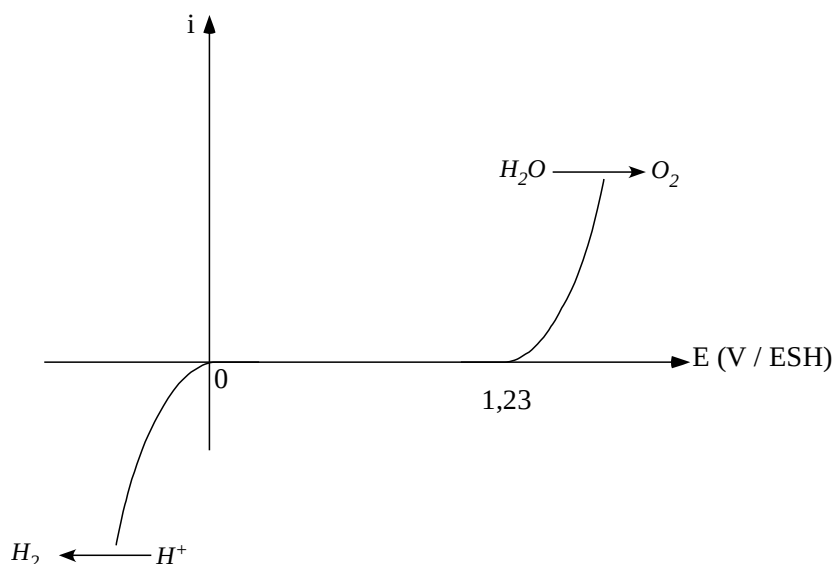
V- Notion de domaine d'électroactivité – nature de l'électrode de travail

L'acquisition d'une courbe intensité-potentiel s'effectue en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail et en mesurant le courant résultant (toute espèce dont on observe l'oxydation ou la réduction est dite électroactive). Cela peut sembler évident mais la mesure ne se fait jamais sur une espèce pure. On travaille en milieu dilué (avec un solvant) contenant un électrolyte support (voir plus haut). En pratique, la gamme de potentiels étudiés est limitée à ce que l'on nomme le **domaine d'électroactivité**. Ce dernier représente le domaine de potentiel où ni le solvant ni l'électrolyte ni l'électrode ne subissent de réduction ou d'oxydation. C'est dans ce domaine que l'on peut étudier l'oxydation ou la réduction d'une espèce choisie.

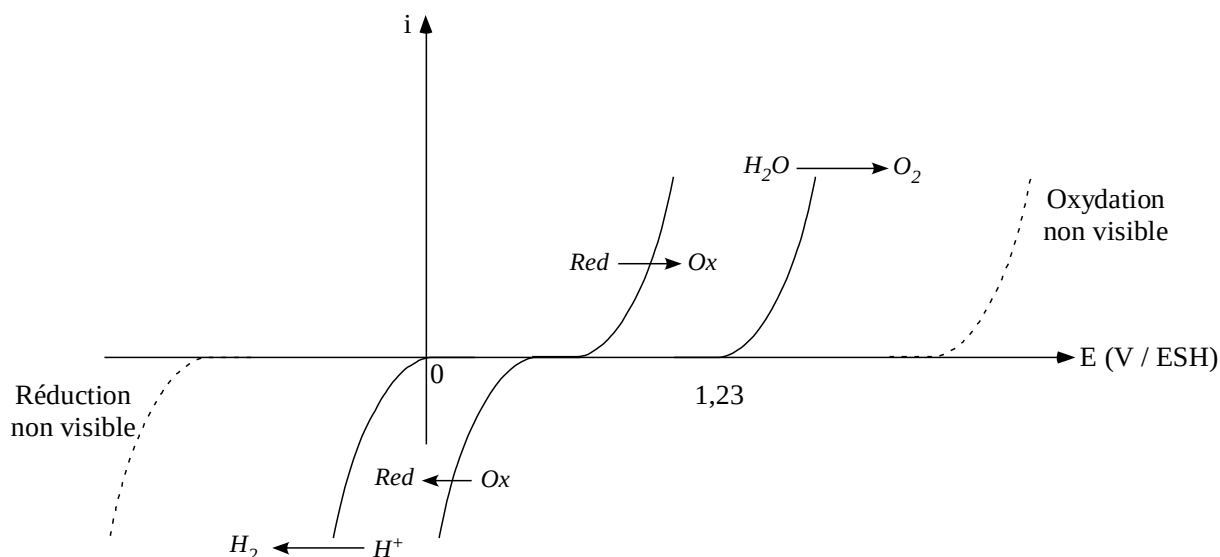
En effet, si on admet que le courant dépend de la vitesse de la réaction électrochimique (et donc de la concentration en espèce oxydée ou réduite), le solvant (en excès), l'électrolyte support (en forte concentration) ou le matériau d'électrode (réservoir illimité de matière) généreront si ils sont oxydés ou réduits des courants bien plus élevés que celui dû à l'espèce que l'on cherche à analyser et qui est sous forme de soluté à une concentration de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi, la présence d'une réaction électrochimique liée au solvant (ou à l'électrolyte ou l'électrode) induira l'obtention de courants si intenses qu'il sera impossible d'étudier quoi que ce soit dans la zone de potentiel (et au-delà) où cette réaction a lieu. On parle alors de « murs » en oxydation et en réduction. La zone entre ces deux murs est nommée la « fenêtre » de potentiel qui délimite le domaine d'électroactivité. C'est pourquoi quand on souhaite effectuer la mesure de la courbe $i = f(E)$ pour une espèce d'intérêt, on réalise avant la mesure dans le milieu (solvant + électrolyte) sans l'espèce en question. Dans le jargon de laboratoire, on fait un « blanc ». C'est cette expérience qui permet d'évaluer le domaine

d'électroactivité qui donne la gamme de potentiels où on peut faire la mesure sans qu'elle ne soit « brouillée » par les espèces en excès.

La figure ci-dessous représente à titre d'exemple la courbe $i = f(E)$ de l'eau contenant un acide fort en guise d'électrolyte (HCl à pH = 0) et obtenue sur électrode de travail en platine. Le domaine d'électroactivité est de 1,23V. Toute détection est impensable au-delà de 1,23 V (mur dû à l'oxydation de l'eau) et en dessous de 0 V (réduction de H^+).

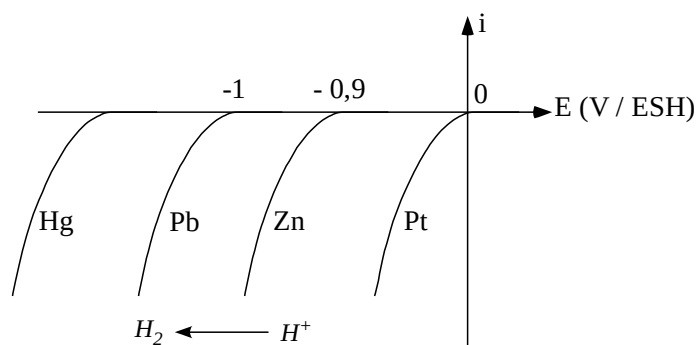


Tout système redox se transformant en dehors de cette zone ne sera pas visible (le courant généré par cette réaction sera alors mélangé et perdu dans le courant correspondant à l'oxydation de l'eau ou à la réduction du proton). Si le potentiel redox de l'espèce étudiée est compris dans le domaine d'électroactivité, il sera alors possible de mesurer sa courbe intensité-potential et d'étudier sa cinétique de transformation (**voir Chapitre 5**).



Le choix du solvant dépend de son domaine d'électroactivité mais aussi de la solubilité de l'espèce étudiée. Ainsi, beaucoup d'études électrochimiques se font dans des solvants organiques qui

conduisent à des domaines d'électroactivité plus importants que celui de l'eau. Comme suggéré plus haut, ce domaine dépend aussi de l'électrolyte support ou du matériau d'électrode. Par exemple, afin de repousser les limites imposées par les murs de solvant, il est possible de modifier la nature de l'électrode car celle-ci joue sur la cinétique de la réaction électrochimique. Dans l'exemple plus haut, modifier la nature de l'électrode de travail joue sur le potentiel de réduction du proton, comme le montre la figure ci-bas.



De quelle nature sont les électrodes de travail usuelles pour l'acquisition des courbes intensité-potential ? Le matériau est choisi en fonction de son caractère conducteur et du domaine d'électroactivité sondé.⁴¹ Ce dernier dépend de plusieurs propriétés : matériau facilement ou peu oxydable, susceptible ou pas de catalyser l'oxydation ou la réduction de l'eau... Les matériaux de choix sont les métaux nobles comme le **platine** ou l'**or**, même s'ils peuvent s'oxyder facilement (formation d'oxydes pour le Pt) ou catalyser l'oxydation ou la réduction d'espèces de l'eau. Les TE y sont en général rapides. Le **carbone** (graphite, vitreux, fibre...) est couramment utilisé même si sa conductivité électrique est plus faible et les TE souvent plus lents. Le **mercure** a été beaucoup utilisé dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle. S'il ne permet pas de travailler dans la gamme de potentiels positifs (en raison de son oxydation), il permet d'étudier beaucoup de réactions de réduction car la réduction de l'eau y est considérablement ralentie, ce qui étend le domaine d'électroactivité vers les potentiels négatifs. En raison de sa toxicité et de sa capacité à réagir (formation d'amalgames), ce matériau est de moins en moins utilisé.

Quoi qu'il en soit, le domaine d'électroactivité doit être le plus large possible pour sonder une large gamme de potentiels et ainsi observer le plus de transformations possibles. A défaut, il est nécessaire que l'espèce étudiée s'oxyde ou se réduise dans le domaine d'électroactivité.

Remarques : D'autres espèces peuvent réduire le domaine d'électroactivité. C'est notamment le cas de l'oxygène dissous qui se réduit aux alentours de -0,3 V vs ECS sur Pt (-0,8 V vs ECS sur C) dans l'eau. En pratique, on dégaze le milieu avec un gaz inerte (N_2 ou Ar) qui n'est pas électroactif. Même dans le domaine d'électroactivité, le courant n'est pas nul en absence de l'espèce d'intérêt. Il subsiste un courant capacitif (voir plus haut).

⁴¹ On cherche évidemment une électrode pour laquelle, en absence d'espèces électroactives en solution, aucun courant (ou alors d'intensité négligeable) ne traverse l'interface électrode-solution dans une large gamme de potentiel. On parle alors d'électrode idéalement polarisable.

Chapitre 4 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Pourquoi un montage à 3 électrodes
- Pourquoi un électrolyte support
- Les problèmes liés à la chute ohmique
- Vision globale de la double couche et problèmes liés au courant capacitif
- Les familles d'électrodes de référence
- Notion de domaine d'électroactivité

I- Généralités et contexte

Les courbes intensité-potentiel, cela a été mentionné, peuvent être utilisées pour prédire et comprendre l'évolution de systèmes mettant en jeu une réaction d'oxydo-réduction (réaction chimique, piles, électrolyseurs). Elles peuvent aussi servir à comprendre les demi-équations redox elles-mêmes en analysant l'écart entre le potentiel de Nernst et le potentiel auquel commence vraiment la réaction électrochimique ainsi que la montée du courant en fonction du potentiel appliqué. Nous allons donc chercher dans ce chapitre à modéliser le système et à établir une *première* (sic) équation de la « branche » de courant en fonction du potentiel appliqué.

Si on respecte l'Histoire et la chronologie, on peut partir d'un constat expérimental simple. Sont ainsi représentées ci-dessous deux courbes utilisées en corrosion : la réduction de H^+ et l'oxydation du Fe. Ces deux courbes sont présentées non pas sous la forme $i = f(E)$ mais en échelle logarithmique selon la représentation dite de Tafel, à savoir $\log(i) = f(E)$.⁴²

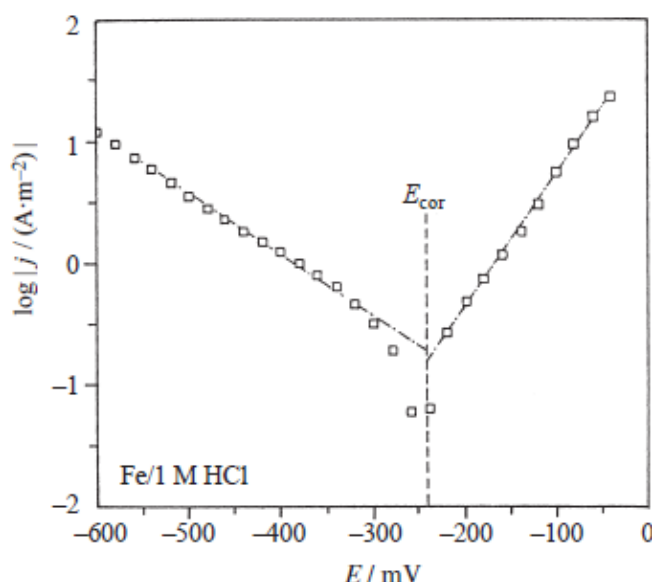


Fig. 7.9 Tafel curves for the corrosion of iron [D. Landolt, *Traité des Matériaux*, Vol.12, *Corrosion et Chimie de surface des métaux* PPUR, 3rd ed. 2003].

Il apparaît donc empiriquement une relation linéaire entre le courant et le potentiel sur une large gamme de potentiels en échelle logarithmique base 10. Cela signifie donc que le courant semble dépendre exponentiellement du potentiel.

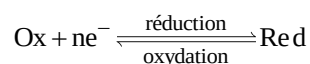
Nous allons chercher à mettre en évidence cette dépendance exponentielle de façon plus théorique. Dans tout le chapitre, sauf mention contraire, nous considérerons une solution contenant un mélange de deux espèces Red et Ox aux concentrations C_{Red}^* et C_{Ox}^* respectivement. Ces deux espèces sont liées par la demi-équation redox : $Ox + ne^- = Red$.

⁴² Julius Tafel (1862-1918), chimiste suisse.

II- Relation courant-vitesse

Ceci a été évoqué dans les chapitres précédents : **le courant** obtenu par application du potentiel **correspond à la vitesse de la réaction électrochimique** qui a lieu à la surface de l'électrode. Nous allons le démontrer.

Si le potentiel appliqué à l'électrode de travail le permet, une réaction électrochimique a lieu à la surface d'une électrode, l'échange d'électrons générant un courant électrique.



Considérons le cas où c'est la réduction qui a lieu. On exprime la vitesse de la réaction (conformément aux concepts de la cinétique chimique) en fonction de la quantité de matière de l'espèce oxydante (qui en tant que réactif subit la réduction). La variable « temps » est liée à la variation de potentiel au cours de l'expérience.

$$v(t) = -\frac{dn_{\text{Ox}}(t)}{dt}$$

En cinétique chimique, et plus particulièrement en chimie homogène, la vitesse est volumique c'est-à-dire que l'on ramène la consommation de réactifs au cours du temps au volume de la solution. Dans le cas présent, les électrons sont dans le métal et la se produit donc à l'interface métal/solution. On se doit alors de considérer non pas une vitesse volumique mais surfacique, c'est-à-dire une vitesse ramenée à la surface S de l'électrode, soit :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \frac{dn_{\text{Ox}}(t)}{dt}$$

Il faut noter que la vitesse surfacique de la réaction électrochimique est exprimée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Au cours de la réduction la quantité d'espèce oxydante (n_{Ox}) diminue. On a ainsi :

$$n_{\text{Ox}}(t) = (n_{\text{Ox}})_0 - N$$

$(n_{\text{Ox}})_0$ est la quantité initiale de Ox. N est la quantité consommée au temps « t ».

La demi-équation redox considérée montre que pour chaque mole de Ox transformée, n moles d'électrons seront consommées. Il est donc possible, grâce à la loi de Faraday, de faire le lien entre la quantité d'électrons échangés à l'interface métal/solution et la quantité d'espèce oxydante (N) transformée. La charge associée aux électrons mis en jeu (q) s'exprime comme suit :

$$q = N.n.F$$

Il advient alors :

$$(n_{\text{Ox}})_t = (n_{\text{Ox}})_0 - N = (n_{\text{Ox}})_0 - \frac{q}{nF}$$

On déduit donc la vitesse surfacique :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dt} \left((n_{Ox})_0 - \frac{q}{nF} \right) = -\frac{1}{S} \underbrace{\frac{d(n_{Ox})_0}{dt}}_0 + \frac{1}{S} \frac{d}{dt} \left(\frac{q}{nF} \right)$$

Ce qui nous mène à :

$$v(t) = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$$

Par définition, un courant électrique (circulation d'électrons au sein d'un conducteur) correspond à une variation de charge au cours du temps.

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (i \text{ s'exprime donc en } C.s^{-1}, \text{ équivalant à des ampères})$$

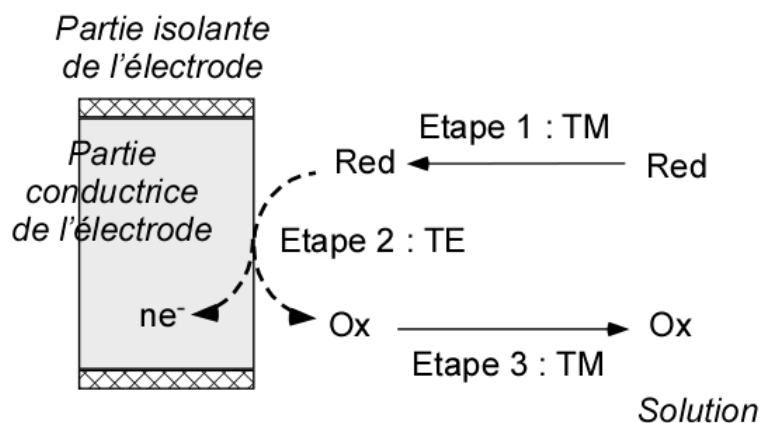
Par conséquent, la vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant au fil du temps les variations de courant électrique traversant l'électrode.

$$v(t) = \frac{i(t)}{nFS} \Leftrightarrow i(t) = n.F.S.v(t)$$

Remarque : le courant dépend aussi de la surface de l'électrode (qui augmente la quantité d'espèces transformées) et du nombre d'électrons échangés lors de la réaction. C'est pourquoi on utilise parfois, afin de mieux comparer les expériences la densité de courant « j » (= i/S) au lieu du courant.

III- Qu'est ce qu'une réaction électrochimique ? Qu'est-ce que sa vitesse ?

A ce stade, il est nécessaire d'être un peu plus précis sur ce que l'on entend par réaction électrochimique de type $Ox + ne^- = Red$. En effet, dès lors que le courant est relié à la vitesse du processus, considérer une approche cinétique nécessite d'avoir une idée du mécanisme mis en jeu. Ainsi, si on considère un couple Ox/Red en solution et à titre d'exemple le sens de l'oxydation, le mécanisme suivant en 3 étapes peut être proposé.



Dans un premier temps, l'espèce Red se déplace de la solution vers le voisinage de l'électrode. Puis s'opère la réaction d'oxydation proprement dite et ensuite le déplacement de l'espèce Ox électrogénéré vers la solution. Ces 3 étapes n'appartiennent pas à la même catégorie. La première et dernière constituent ce que l'on nomme le **transfert de masse (TM)**. La seconde, qui correspond à la transformation proprement dite, constitue le **transfert électronique (TE)**.

La vitesse globale de la réaction électrochimique correspond de fait à la vitesse de l'étape limitante. Dans le cadre d'une représentation sous la forme d'une « branche » de courant, on ne s'intéresse qu'au TE. Cela signifie que l'on envisage des conditions dans lesquelles le TM est soit très rapide soit inexistant. Ce sont ces conditions où le TE est limitant qui seront considérées dans ce chapitre. **En d'autres termes, la vitesse de la réaction électrochimique est la vitesse du transfert électronique.** On a donc :

$$i = nFS.v = nFS.v_{TE}$$

IV- A la recherche de l'exponentielle « perdue » - Expression du courant lors d'une limitation par le TE: modèle de Butler-Volmer

1) Vitesses anodique et cathodique : première expression du courant

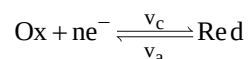
Considérons le montage expérimental décrit dans le chapitre précédent et notons E la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Si le système est laissé à l'abandon, aucun courant n'est évidemment détecté ($i = 0$). Le système est donc formellement à l'équilibre (les vitesses dans le sens anodique et cathodique sont alors égales) mais E n'est pas nul.⁴³ Sa valeur, notée E_{eq} , est régie par la relation de Nernst selon :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}$$

⁴³ On a un couple redox à l'électrode de travail et un autre à l'électrode de référence. A l'abandon, on a donc l'équivalent d'une pile et donc de fem non nulle et égale à $E(Ox/Red) - E_{Ref}$. Il est important que la notation « eq » (= équilibre) n'a de sens qu'à l'abandon dans un système contrôlé et maintenu par l'expérimentateur. Evidemment, si on connectait les électrodes sans contrôle, le système serait une pile classique et ne serait pas à l'équilibre. Il déborderait alors jusqu'à une fem nulle qui serait le « vrai » état d'équilibre.

L'imposition d'un potentiel plus positif que E_{eq} à l'interface métal/solution va donc générer une réaction d'oxydation et conduire par convention à un courant globalement positif. Inversement appliquer un potentiel plus négatif que E_{eq} va mener à une réduction et à un courant global négatif.

D'un point de vue microscopique la réaction globale est l'association de deux réactions opposées de vitesse v_a (pour sens anodique) pour l'oxydation et v_c (pour sens cathodique) pour la réduction selon :



Ces deux vitesses sont égales à l'équilibre. On définit la vitesse globale de la réaction selon :

$$v = v_a - v_c$$

Si on est globalement dans le sens de l'oxydation alors $v_a > v_c$. Si la réaction est dans le sens de la réduction, on aura $v_a < v_c$. Il apparaît que la réduction possède alors une vitesse négative. Ceci est un artifice qui permet de respecter les conventions de signe du courant. En effet, à partir de la relation courant-vitesse, on déduit :

$$i = nFS.v = nFS.(v_a - v_c)$$

Pour une réaction globale d'oxydation ($v_a > v_c$), le courant est donc positif.⁴⁴ Pour une réaction globale de réduction ($v_a < v_c$), le courant est de fait de signe négatif.

Remarque : il faut être vigilant et bien garder à l'esprit que l'on a d'une part deux réactions opposées de réduction et d'oxydation et d'autre part un bilan qui est la somme algébrique des deux. En d'autres termes, une réaction globale dans le sens de l'oxydation vient du fait que la vitesse de l'oxydation est supérieure à celle de la réduction. Si la vitesse de réduction n'est pas nulle, il subsiste donc de la réduction même si la réaction globale est déplacée dans le sens de l'oxydation. Pour éviter les confusions, on parlera de réactions anodique et cathodique pour caractériser les deux étapes opposées. Comme vu au **chapitre 3**, on définira ainsi les courants anodique (dû à l'oxydation seule) et cathodique (dû à la réduction seule) selon :

$$i = nFS.(v_a - v_c) = nFSv_a - nFSv_c = i_a + i_c$$

avec $i_a = nFSv_a > 0$ et $i_c = -nFSv_c < 0$

2) Expression du courant en fonction des concentrations à l'électrode

Si on suppose que les réactions anodique et cathodique sont des actes élémentaires, les concepts de la cinétique chimique permettent d'établir :

⁴⁴ Il s'agit d'une convention où on compte positivement le courant dû à un flux électronique circulant de l'électrode vers la solution soit donc le courant d'entrée et donc l'étape élémentaire d'oxydation.

$$v_a = k_a \cdot C_{\text{Red,el}}$$

$$v_c = k_c \cdot C_{\text{Ox,el}}$$

$C_{\text{Red,el}}$ et $C_{\text{Ox,el}}$ sont les concentrations en Red et Ox au voisinage de l'électrode. k_a et k_c sont les constantes de vitesse de transfert de charge anodique et cathodique respectivement. Leur unité découle de celle de la vitesse (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) à savoir des m.s^{-1} ou cm.s^{-1} .

On a donc au bilan la relation :

$$i = nFS.(k_a \cdot C_{\text{Red,el}} - k_c \cdot C_{\text{Ox,el}})$$

3) Expression des constantes de vitesse anodique et cathodique

La modification du potentiel entraîne dans le métal un changement d'énergie des électrons. Ce changement guide le sens de la réaction mais également sa vitesse. On s'attend donc à ce que les vitesses anodique et cathodique, et par voie de fait leurs constantes de vitesse, dépendent de E.

a) Rappels de cinétique chimique : la théorie de l'état de transition

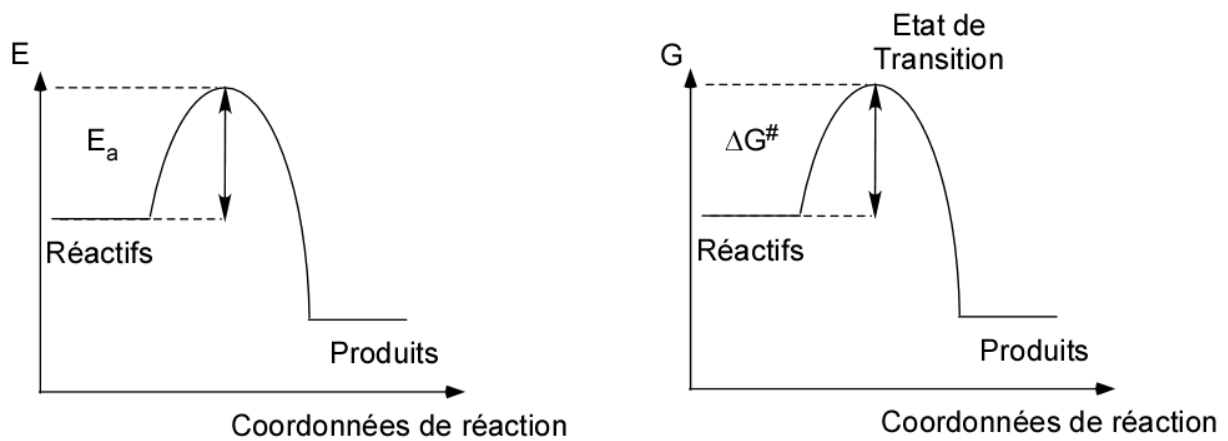
Au-delà des considérations thermodynamiques, il est nécessaire pour qu'une réaction ait lieu, de « payer » une énergie à partir de l'état initial (réactifs) quitte à ce qu'une partie soit rendue ensuite une fois l'état final (produits) atteint. Cette énergie représente une barrière et est nommée « énergie d'activation » (notée E_a) et a été identifiée par S. Arrhenius. Elle joue un rôle sur la vitesse de la réaction à travers la constante de vitesse (loi d'Arrhenius) :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Plus l'énergie d'activation est grande et plus la réaction est lente. Inversement une faible valeur de l'énergie d'activation conduira à une réaction rapide. Une interprétation de cette barrière d'activation a été proposée par H. Eyring. Cette énergie correspond à la nécessité de former une entité hypothétique (dont la structure ressemblerait à la fois aux réactifs et aux produits) nommée état de transition (ou complexe activé). Si on raisonne sur l'enthalpie libre du système (et en supposant un équilibre entre réactifs et complexe activé), l'expression de la constante de vitesse est :

$$k = Be^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

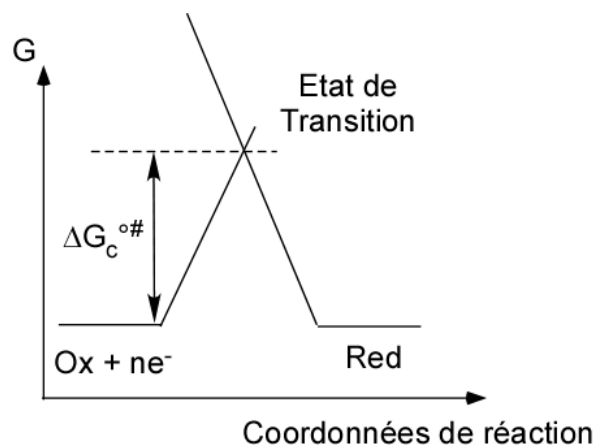
B est un terme dépendant de la température et principalement lié à la possibilité pour le complexe activé de revenir ou pas à l'état initial. $\Delta G^\#$ est l'enthalpie libre de formation du complexe activé.



b) Le modèle de Butler-Volmer

i) Première expression de k_c

Considérons le système électrochimique Ox/Red/électrode de travail à l'abandon. Nous sommes donc dans un état d'équilibre sans qu'aucun courant ne traverse l'électrode de travail ($i = 0 \Leftrightarrow v_a = v_c$). Par ailleurs, si on se place à l'état standard, on a $E = E^\circ$ et le profil réactionnel est le suivant :⁴⁵



La barrière d'activation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la formation de l'état de transition est notée $\Delta G_c^{\circ\#}$. Si nous quittons la situation d'équilibre en modifiant le potentiel de l'électrode pour passer de E° à une valeur E , quelle sera la variation de l'énergie relative des électrons ? Celle-ci varie de $-nF(E-E^\circ)$. En effet, on a vu (**chapitre 1**) que le potentiel électrochimique de l'électron est de la forme :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\phi_M$$

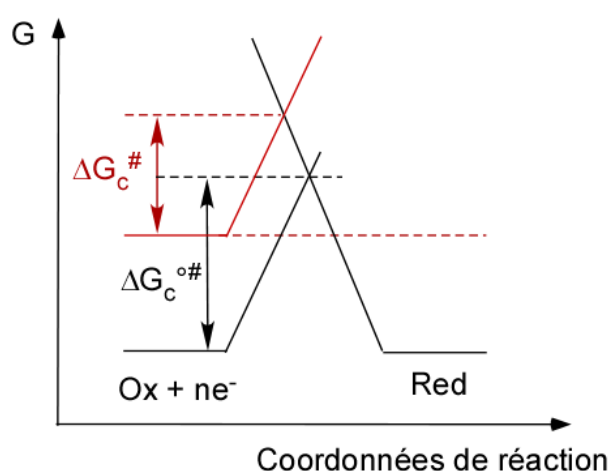
⁴⁵ Si $E = E^\circ$, nous sommes à l'état standard et dans une situation d'équilibre. On a donc $k_a C_{\text{Red}}^* = k_c C_{\text{Ox}}^*$ puis $k_a = k_c$ et donc une barrière d'activation symétrique.

Si on modifie le potentiel de l'électrode tel que $E < E^\circ$, ce dernier va alors augmenter de $-F(E-E^\circ)$.⁴⁶ Pour une demi-équation redox : $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$, la variation d'énergie quand on passe de E à E° (et notée ΔG_c°) est donc telle que :

$$\Delta G_c^\circ = -nF(E-E^\circ)$$

Ainsi, opérer une réaction de réduction ($E < E^\circ$) revient à augmenter l'énergie de l'électron dans le métal puisque l'on a alors $\Delta G_c^\circ > 0$.

Le modèle de Butler-Volmer fait par ailleurs plusieurs hypothèses. En premier lieu, il suppose que les variations d'enthalpie au cours de la transformation sont linéaires et que cette hausse d'énergie correspond donc à une simple translation du profil réactionnel pour le système ($\text{Ox} + ne^-$) comme montré sur la figure qui suit.



On observe alors que la barrière d'activation est diminuée dans le sens cathodique ($\Delta G_c^\# < \Delta G_c^{\circ\#}$) et augmentée dans le sens anodique ce qui est en accord avec une réaction globale de réduction ($v_c > v_a$).

Le modèle de Butler-Volmer postule que l'énergie injectée pour opérer la réduction, c'est-à-dire $-nF(E-E^\circ)$, se répartit de façon à diminuer la barrière d'activation dans le sens cathodique à l'augmenter dans le sens anodique, v. figure précédente). La fraction de cette énergie qui sert à diminuer la barrière cathodique est notée α et est nommée coefficient de transfert de charge (compris entre 0 et 1 ; sans dimensions). On a donc bien $\Delta G_c^\# < \Delta G_c^{\circ\#}$ et ces deux grandeurs sont reliées selon :

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_c^{\circ\#} - \alpha(-nF(E-E^\circ))$$

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_c^{\circ\#} + \alpha nF(E-E^\circ)$$

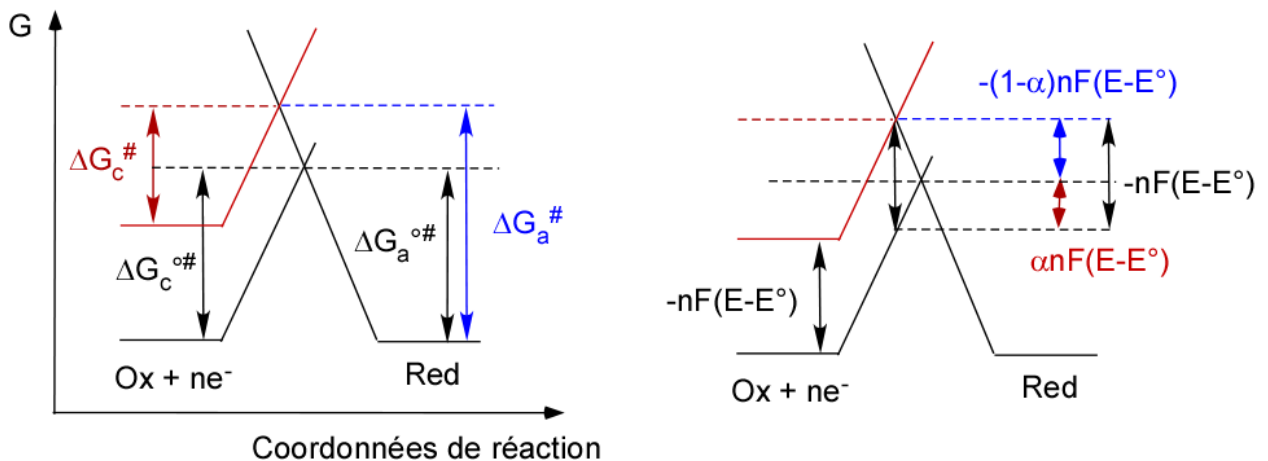
L'application de la théorie de Eyring au sens cathodique permet alors d'établir l'expression de k_c :⁴⁷

⁴⁶ Cela revient à « convertir » la variation de potentiel $E-E^\circ$ en augmentation d'énergie molaire. On multiplie alors « $E-E^\circ$ » (en $V = JC^{-1}$) par « F » ($C.mol^{-1}$) et « -1 » pour obtenir une grandeur positive (car $E < E^\circ$).

$$k_c = B_c e^{-\frac{\Delta G_c^\#}{RT}} = B_c e^{-\frac{\Delta G_c^{\circ\#}}{RT}} e^{-\frac{\alpha n F (E - E^\circ)}{RT}} = k'_c e^{-\frac{\alpha n F (E - E^\circ)}{RT}}$$

ii) Première expression de k_a

La constante de vitesse anodique peut également être exprimée à partir du cas exposé précédemment en considérant à leur tour les enthalpies libres anodiques $\Delta G_a^\#$ et $\Delta G_a^{\circ\#}$, barrières d'activation anodiques pour E° et $E < E^\circ$ respectivement. L'analyse « géométrique » du profil réactionnel permet d'établir la relation entre $\Delta G_a^\#$ et $\Delta G_a^{\circ\#}$.



Il advient :

$$\begin{aligned}\Delta G_a^\# - \Delta G_a^{\circ\#} &= -(1-\alpha)nF(E - E^\circ) \\ \Delta G_a^\# &= \Delta G_a^{\circ\#} - (1-\alpha)nF(E - E^\circ)\end{aligned}$$

L'application de la théorie de Eyring au sens anodique permet alors d'établir l'expression de k_a :

$$k_a = B_a e^{-\frac{\Delta G_a^\#}{RT}} = B_a e^{-\frac{\Delta G_a^{\circ\#}}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}} = k'_a e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}}$$

iii) Expressions finales de k_c et k_a

Si le système est à l'abandon, on a un courant nul comme mentionné plus haut. Ceci implique donc que les vitesses anodique et cathodique sont égales :

$$v_a = v_c \Rightarrow k_a \cdot C_{\text{Red,el}} = k_c \cdot C_{\text{Ox,el}}$$

Dans ce cas, les concentrations à l'électrode sont égales à celles en solution.

⁴⁷ Il apparaît ici une tendance qui semble très intuitive. La barrière d'activation dans le sens de la réduction est d'autant plus faible que la réduction est thermodynamiquement favorisée ($E < E^\circ$). La théorie de Marcus (v. annexe) montre que cela est loin d'être aussi évident.

$$k_a \cdot C_{\text{Red}}^* = k_c \cdot C_{\text{Ox}}^*$$

Si on se place à l'état standard, il advient $k_a = k_c$. Comme E est alors égal à E° , on en déduit :

$$k_c = k_a \Rightarrow k'_c e^{-\frac{\alpha n F (E^\circ - E^\circ)}{RT}} = k'_a e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E^\circ - E^\circ)}{RT}}$$

$$k'_c = k'_a = k^\circ$$

Les facteurs pré-exponentiels de k_a et k_c sont donc égaux. On nomme ce facteur « constante de vitesse standard » et est noté k° . E° est donc la valeur de potentiel où k_a et k_c ont la même valeur, c'est-à-dire k° . On notera que k° s'exprime dans la même unité que k_a ou k_c (m.s^{-1} ou cm.s^{-1}). On en déduit les expressions finales des constantes de vitesse anodique et cathodique.

$$\Rightarrow k_c = k^\circ e^{-\frac{\alpha n F (E - E^\circ)}{RT}}$$

$$\Rightarrow k_a = k^\circ e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E^\circ)}{RT}}$$

Remarque (hélas...) importante : le modèle présenté ici repose sur cette grandeur « α » qui est donc la fraction de l'énergie injectée servant à diminuer la barrière d'activation dans le sens cathodique (réduction). Il s'agit d'une attribution « historique » dans le sens où l'électrochimie s'est beaucoup développée sur des systèmes en réduction (cations métalliques, transfert d'électron dissociatif...). Dans ce contexte, α est parfois noté α_c et nommé « coefficient de transfert de charge cathodique ». $(1-\alpha)$ est alors noté α_a et nommé « coefficient de transfert de charge anodique ». Ce supplément est loin d'être inutile car certains électrochimistes attribuent la notation « α » au coefficient de transfert de charge anodique ! Dans ce cas, les expressions des constantes de vitesse deviennent :

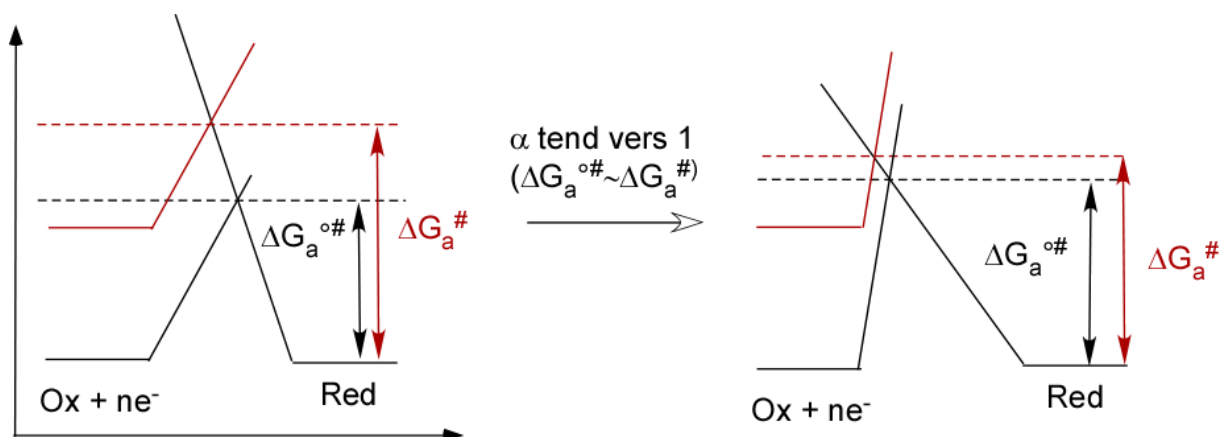
$$k_c = k^\circ e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E^\circ)}{RT}} ; k_a = k^\circ e^{-\frac{\alpha n F (E - E^\circ)}{RT}}$$

Ceci induit des confusions très regrettables et non statuées à ce jour et qui demandent (comme pour le signe des courants) au lecteur de s'adapter...

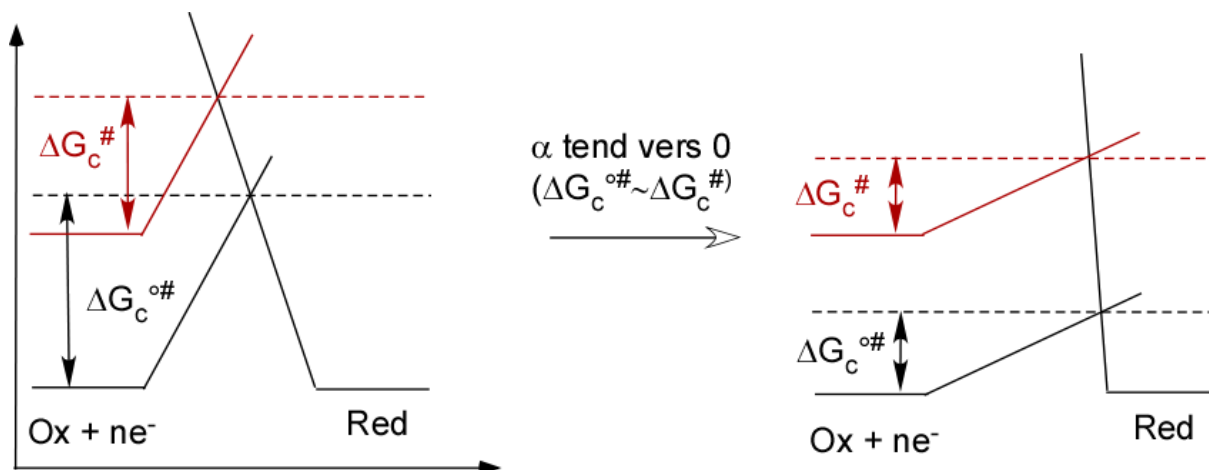
c) Considérations, remarques et dépendances...

Que signifie α ? Cette grandeur, aussi appelée coefficient (ou facteur) de symétrie, joue un rôle sur la symétrie de l'état de transition vis-à-vis du transfert électronique c'est-à-dire la symétrie du profil réactionnel.

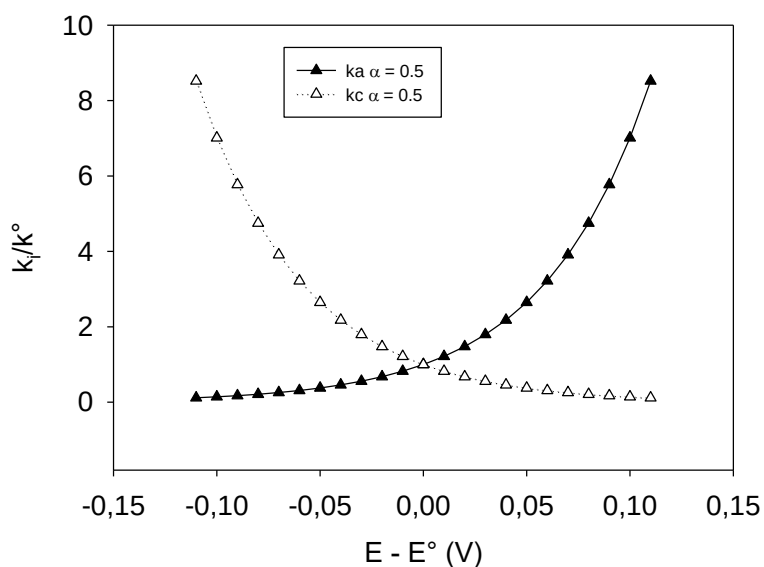
Si α tend vers 0, cela signifie à travers notre exemple que l'énergie apportée par la variation de potentiel n'a pas d'effet marqué sur la barrière d'activation dans le sens $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$ ($\Delta G_c^{\circ\#} = \Delta G_c^{\#}$) mais au contraire augmente fortement et uniquement la barrière dans le sens $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$. Ceci n'est possible que dans le cas ci-dessous.



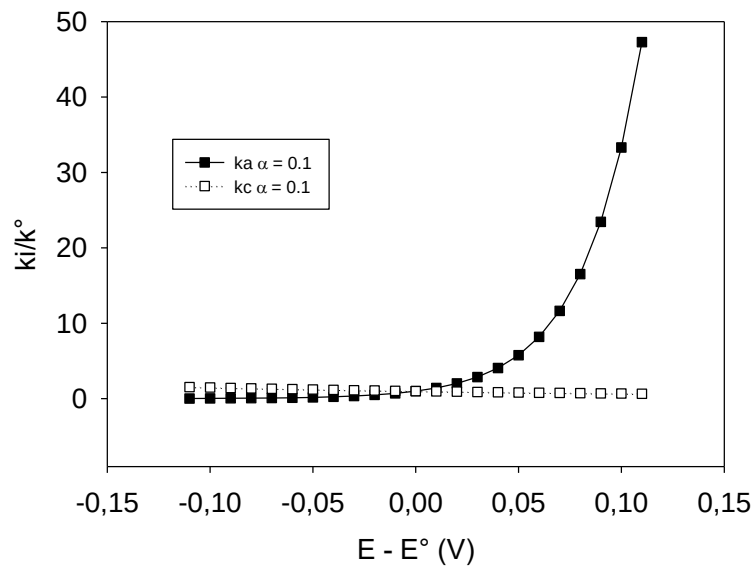
Si α tend vers 1, cela signifie à travers notre exemple que la totalité de l'énergie apportée par la variation de potentiel sert à abaisser la barrière d'activation dans le sens $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$ mais n'impacte pas la barrière dans le sens $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ ($\Delta G_a^{\circ\#} = \Delta G_a^{\#}$). Ceci n'est possible que dans le cas ci-bas.



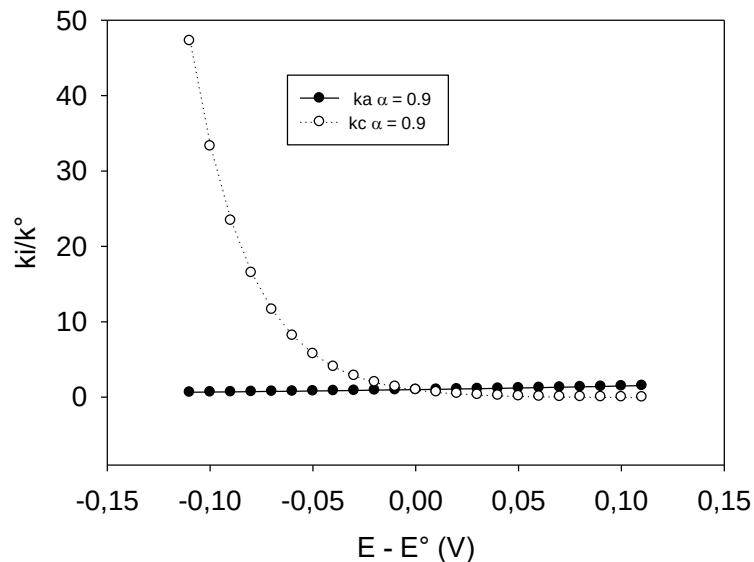
En général, le profil est symétrique et on estime que $\alpha \sim 0,5$. Le tracé de k/k° en fonction de $E-E^\circ$ (pour les deux constantes) donne un profil en « branche » qui modélise donc bien le profil empirique de courant obtenu pour une courbe $i = f(E)$. On voit clairement l'influence de α pour trois valeurs choisies (0,1 ; 0,5 et 0,9).



Pour $\alpha = 0,5$, le potentiel appliqué a un effet parfaitement symétrique sur la valeur des deux constantes de vitesse (qui se croisent à $E = E^\circ$ et ont bien une valeur unique égale à k°).



Pour $\alpha = 0,1$, l'effet du potentiel appliqué n'est pas symétrique. Comme l'essentiel de l'énergie appliquée impacte la barrière d'activation anodique, seule la constante de vitesse anodique varie dans la zone de potentiel considérée dans la figure. La constante de vitesse cathodique n'augmentera que pour des valeurs de E très négatives afin que suffisamment d'énergie provenant du potentiel soit consacrée à la réaction dans le sens cathodique.

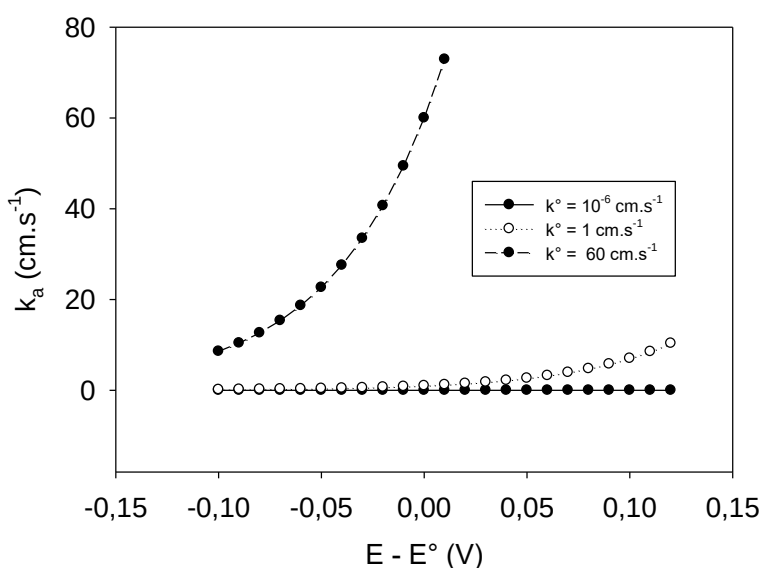


Pour $\alpha = 0,9$, l'effet du potentiel appliqué est de nouveau non symétrique. Comme l'essentiel de l'énergie appliquée impacte cette fois-ci la barrière d'activation cathodique, seule la constante de vitesse cathodique varie dans la zone de potentiel considérée dans la figure. La constante de vitesse anodique n'augmentera que pour des valeurs de E très positives afin que suffisamment d'énergie provenant du potentiel soit consacrée à la réaction dans le sens anodique.

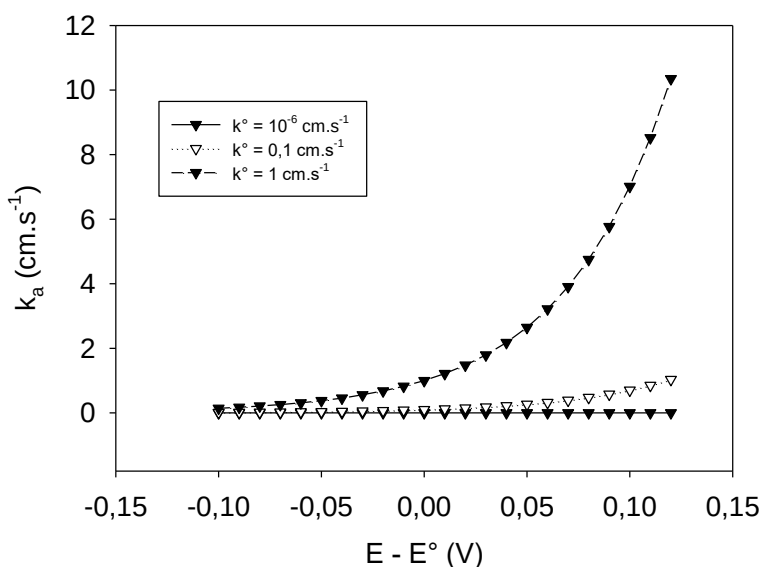
Au bilan, α peut être une première explication au « retard à l'allumage » lié à une barrière d'activation plus ou moins favorable dans un sens ou dans l'autre. Sa valeur est liée au changement

de structure lors du TE et au fait que l'état de transition ressemble plus au réactif ou au produit. Si oxydant et réducteur possèdent des structures voisines, le profil énergétique sera globalement « centré » sur l'état de transition et le coefficient de transfert de charge sera voisin de 0,5 (cas du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par exemple). Si oxydant et réducteur diffèrent fondamentalement, l'état de transition sera plus proche du réactif ou du produit en termes de coordonnées réactionnelles et α peut alors être différent de 0,5. C'est ainsi le cas de la réduction de $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$ qui génère le radical $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$. La valeur de α est alors de 0,3.

Nous nous consacrerons dans la grande majorité à des cas où $\alpha = 0,5$. En pratique, *le modèle de Butler-Volmer semble impliquer que c'est surtout la valeur numérique de k° qui va jouer un rôle sur l'écart entre le potentiel à appliquer et le potentiel standard pour obtenir un courant significatif.* Ceci est illustré (uniquement pour la réaction anodique) sur les graphiques suivants.



On remarque bien que pour des valeurs « élevées » de k° , la valeur de k_a augmente très rapidement dès que l'on s'approche puis dépasse la valeur de E° . Inversement, des valeurs « faibles » de k° vont nécessiter des valeurs très au dessus de E° pour que la réaction anodique ait une vitesse significative.



Que signifie valeur « élevée » ou « faible » pour k° ? Comme nous le verrons plus loin, ce n'est pas la valeur seule de k° qui détermine la rapidité ou la lenteur du transfert électronique mais sa comparaison avec le transfert de masse. Toutefois, à ce niveau du cours nous considérerons que :

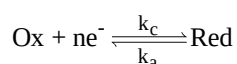
- Une valeur de k° est élevée si elle est comprise entre 0,1 et 10 cm.s^{-1} . On dira alors que le transfert électronique sera « rapide ». On parle aussi de système ou de couple électrochimiquement réversible.
- Une valeur de k° est faible si elle est comprise entre 10⁻¹⁵ et 10⁻⁶ cm.s^{-1} . Le transfert électronique sera dit « lent ». On parle aussi de système ou de couple électrochimiquement irréversible.

Les valeurs de k° entre 10⁻⁶ et 0,1 cm.s^{-1} sont intermédiaires et on parlera alors de systèmes quasi-réversibles.

Remarque 1 : la valeur de k° dépend des espèces impliquées, du milieu (solvant, électrolyte, viscosité...) et de la nature et de l'état de surface de l'électrode.⁴⁸

Remarque 2 : le modèle de Butler-Volmer (avec l'introduction de profils linéaires et d'un coefficient de symétrie indépendant de E) est une première approche du transfert électronique. Une approche plus rigoureuse mais plus complexe réside dans le modèle de Marcus (prix Nobel Chimie 1992) qui ne sera pas discuté dans ce chapitre (mais est brièvement décrite en **Annexe 5**). Elle permet de mieux appréhender notamment le sens de « k° ».

Remarque 3 : Les termes « réversible » et « irréversible » ne sont pas à prendre au sens thermodynamique (possibilité de revenir en arrière ou non). Ils renvoient en fait à la rapidité ou non de mise à l'équilibre de la réaction électrochimique.



Une valeur élevée de k° augmentera de fait les valeurs de k_c et k_a . On atteindra rapidement un nouvel état d'équilibre après variation du potentiel appliqué. La réaction de transfert de charge sera donc rapide. Inversement, si k° est faible, il en sera de même pour k_c et k_a . Le nouvel état d'équilibre obtenu suite à un changement de potentiel sera lentement atteint, ce qui signifie que la réaction de transfert de charge sera lente.

4) Expression globale du courant

Nous avons vu que le courant s'exprime selon :

⁴⁸ La dépendance vis-à-vis de l'électrode est complexe et dépend notamment du mécanisme du transfert électronique qui peut être par « sphère interne » (le transfert se fait via une adsorption de l'espèce ou par l'intermédiaire d'un ligand pontant) ou par « sphère externe » (transfert via la sphère de solvation). k° dépend fortement de la nature de l'électrode dans le cas d'un transfert interne puisque les interactions entre électrode et réactifs y sont essentielles.

$$i = nFS.(k_a.C_{Red,el} - k_c.C_{Ox,el})$$

Si nous remplaçons les constantes de vitesse par leurs expressions, il advient que : ⁴⁹

$$i = nFSk^0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Red,el} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Ox,el} \right]$$

Comme envisagé plus tôt dans le cours, le courant total peut être séparé en deux composantes : l'une provenant de la réaction d'oxydation (contribution anodique) et l'autre provenant de la réaction de réduction (contribution cathodique).

$$i = i_a + i_c = nFS.v_a - nFS.v_c$$

On en déduit donc :

$$\text{Composante anodique : } i_a = nFS.v_a = nFSk^0 \cdot e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Red,el}$$

$$\text{Composante cathodique : } i_c = nFS.v_c = -nFSk^0 \cdot e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Ox,el}$$

La dépendance des constantes de vitesse avec le potentiel montre que l'une d'entre elles augmente toujours significativement quand E s'éloigne fortement de E^0 . Cela signifie que la vitesse du TC augmente et que pour un potentiel donné, le TM deviendra à son tour limitant. Il advient donc que **considérer le TC comme limitant ne peut se concevoir que sur une plage de potentiels autour de E^0** . Dans cette gamme, le ravitaillement en espèces électroactives à la surface de l'électrode est plus rapide que le TE et on a $C_{i,el} = C_i^*$:

$$i = nFSk^0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Red}^* - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot (E-E^0) \right)} \cdot C_{Ox}^* \right]$$

Remarque : l'hypothèse qui consiste à négliger le transfert de masse est vérifiée pour de faibles valeurs de k_a et k_c , c'est-à-dire pour des courants faibles (on reste proche de la situation d'équilibre en travaillant avec des valeurs de E voisines de E_{eq}). **La plage de potentiels où les courants sont faibles est d'autant plus large que le système sera lent.**

5) Courant d'échange et relation de Nernst

L'expression du courant présentée plus haut recense l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel standard qui est inconnue a priori. C'est pourquoi on va désormais chercher à faire apparaître le potentiel à l'équilibre E_{eq} dans l'expression du courant. Par définition, le potentiel d'équilibre correspond au potentiel pour lequel le courant global est nul.

$$i = i_a + i_c = nFS.(v_a - v_c) = 0 \quad \Rightarrow i_a = -i_c$$

⁴⁹ Cette équation est parfois nommée **relation de Butler-Volmer** même si cette dénomination est plus souvent associée à une autre équation dérivant de cette dernière.

Au potentiel d'équilibre, les courants anodique et cathodique donc sont égaux en valeur absolue. La valeur commune à ces deux courants porte le nom de **courant d'échange** et se note i° .

$$i_a = |i_c| = i^\circ$$

Il advient :

$$i = nFSk^\circ \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Red}^* - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Ox}^* \right) = 0$$

On en déduit que :

$$\begin{aligned} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Red}^* &= e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Ox}^* \\ e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) + \frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} &= \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \\ e^{\left(\frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} &= \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \end{aligned}$$

On retrouve alors l'expression de la relation de Nernst qui s'applique au potentiel d'équilibre :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \right)$$

C'est à travers la relation de Nernst que l'on peut déduire l'expression du courant d'échange selon :

$$i^\circ = nFS.v_c = nFSk^\circ \cdot e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Ox}^*$$

L'expression du potentiel d'équilibre donnée par la relation de Nernst donne :

$$e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} = \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \right)^{-\alpha}$$

En reportant ce terme au sein de l'expression du courant d'échange, on a alors :

$$|i_c| = i^\circ = nFSk^\circ \cdot e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ) \right)} \cdot C_{Ox}^* = nFSk^\circ \cdot \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \right)^{-\alpha} \cdot C_{Ox}^*$$

Nous obtenons ainsi l'expression du courant d'échange en fonction des concentrations en solution

$$i^\circ = nFSk^\circ (C_{Ox}^*)^{1-\alpha} (C_{Red}^*)^\alpha$$

La valeur du courant d'échange est directement dépendante de la valeur de k_0 . Le courant d'échange est accessible expérimentalement (voir plus loin) et est donc un excellent critère pour juger de la réversibilité d'un système. Plus il sera élevé, plus le système sera réversible. Notons que le courant

d'échange dépend aussi des concentrations en solution (et du coefficient de symétrie). Un système sera d'autant plus réversible (le transfert de charge sera d'autant plus rapide) que les espèces seront concentrées.

6) Relation de Butler-Volmer

Nous allons désormais expliciter le courant en fonction de l'écart entre potentiel appliqué et potentiel d'équilibre (c'est-à-dire potentiel à courant nul). Cet écart est noté η et est appelé **surtension**.

$$E = \eta + E_{eq} \Leftrightarrow \eta = E - E_{eq}$$

La surtension est le terme qui traduit le « retard à l'allumage » et représente l'énergie supplémentaire qu'il faut injecter au système pour compenser la lenteur du TE. Faisons ainsi apparaître ce terme dans l'expression du courant établie précédemment.

$$\begin{aligned} i &= nFSk^o \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^o) \right)} C_{Red}^* - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^o) \right)} C_{Ox}^* \right] \\ i &= nFSk^o \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\eta + E_{eq} - E^o) \right)} C_{Red}^* - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (\eta + E_{eq} - E^o) \right)} C_{Ox}^* \right] \\ i &= nFSk^o \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_{eq} - E^o) \right)} C_{Red}^* - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right)} e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^o) \right)} C_{Ox}^* \right] \end{aligned}$$

Faisons désormais intervenir dans cette expression la concentration de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice par le biais de la relation de Nernst.

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \Leftrightarrow e^{\frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^o)} = \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}$$

On en déduit que :

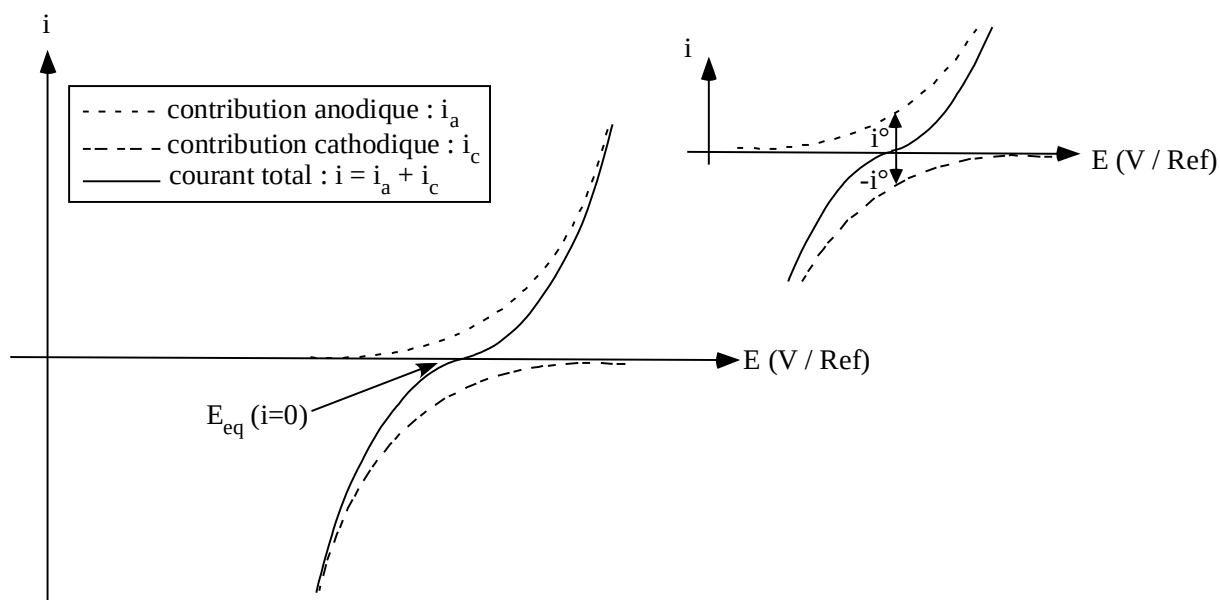
$$\begin{aligned} i &= nFSk^o \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)} \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \right)^{1-\alpha} C_{Red}^* - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right)} \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \right)^{-\alpha} C_{Ox}^* \right) \\ i &= nFSk^o \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)} (C_{Ox}^*)^{1-\alpha} (C_{Red}^*)^\alpha - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right)} (C_{Ox}^*)^{1-\alpha} (C_{Red}^*)^\alpha \right) \end{aligned}$$

Connaissant l'expression du courant d'échange, nous pouvons faire apparaître « i_0 » dans l'expression globale du courant :

$$i = i^o \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right)} \right)$$

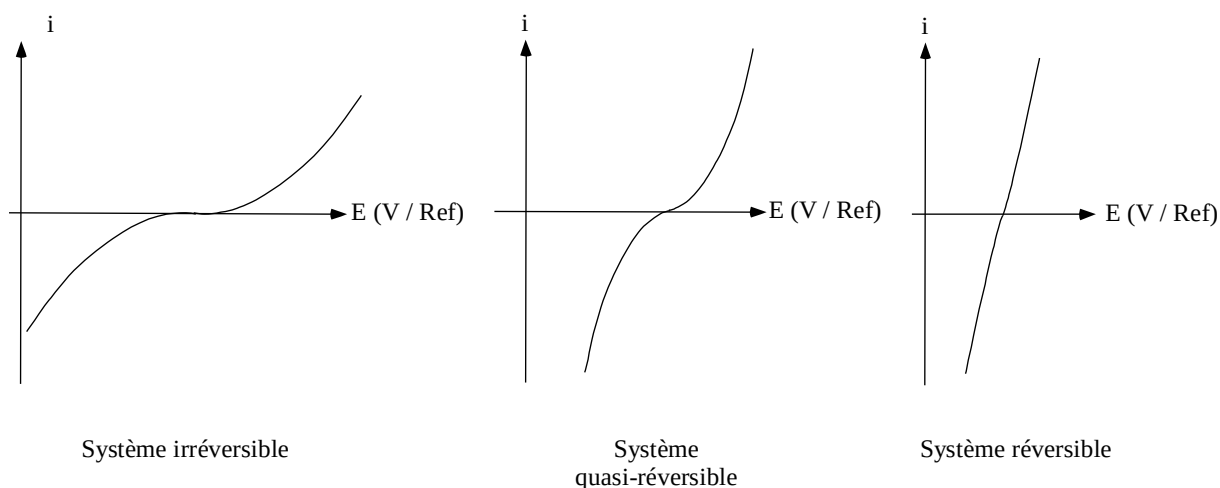
Cette expression est la relation de Butler Volmer et décrit l'allure de courant de la courbe $i = f(E)$ du couple Ox/Red si les deux espèces sont dans le mélange étudié. Elle **confirme la dépendance exponentielle du courant vis-à-vis du potentiel démontrée empiriquement**.

Le graphique suivant représente l'allure globale de la courbe intensité-potentiel d'un couple Ox/Red dans un mélange contenant les deux espèces.

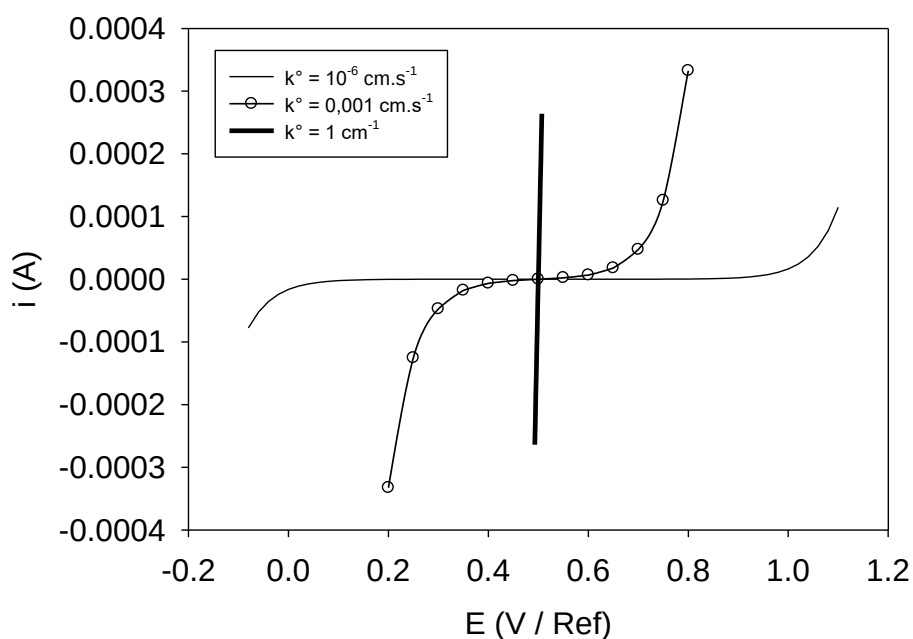


Cette allure correspond à celle prédite par la relation de Butler-Volmer. Les composantes anodique et cathodique sont également représentées à part. On notera alors que conformément à ce qui a été vu pour les profils de constante de vitesse, le courant anodique n'est pas forcément nul dans la zone où la réduction a globalement lieu (mais on a bien $i_c > i_a$ donc on a un courant global négatif caractéristique de la réduction). A contrario, le courant cathodique n'est pas forcément nul dans la zone où l'oxydation a globalement lieu (mais on a bien $i_c < i_a$ donc on a un courant global positif caractéristique d'une oxydation globale).

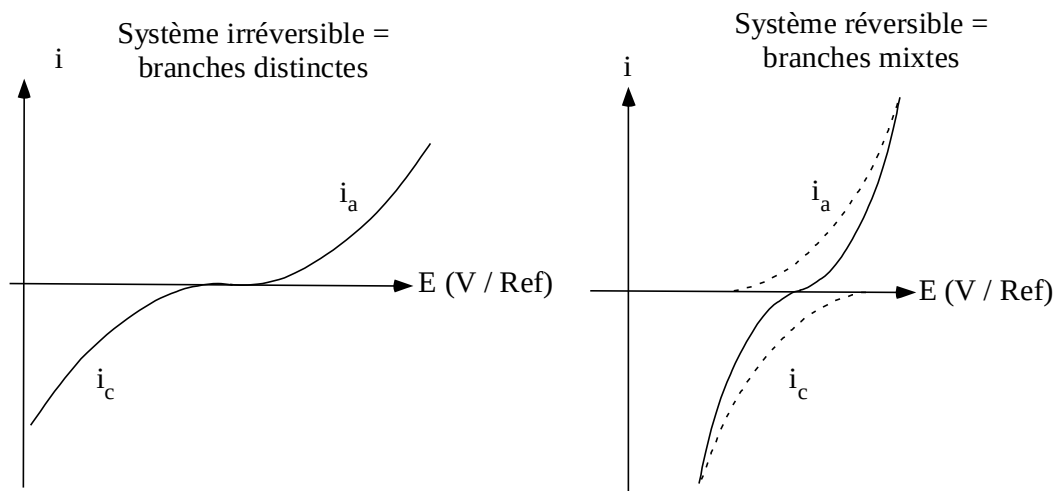
L'allure de la courbe dépend fortement de la cinétique du transfert de charge et les deux branches s'éloignent à mesure que le TE devient plus lent comme le montrent les schémas ci-dessous. Plus le système est lent, plus les branches sont séparées. Dans ce cas, chaque « morceau » de l'équation de Butler-Volmer modélise une des branches (cathodique ou anodique). Pour un système rapide, cette « dissociation » est impossible à formaliser.



A titre d'exemple plus concret, les graphiques ci-bas représentent les courbes $i=f(E)$ pour différentes valeurs de k° , c'est-à-dire pour un système lent ($k^\circ = 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$), quasi-réversible ($k^\circ = 0,001 \text{ cm.s}^{-1}$) et rapides ($k^\circ = 1 \text{ cm.s}^{-1}$) pour les conditions suivantes : $E^\circ = 0,5 \text{ V/ESH}$; $S = 0,01 \text{ cm}^2$; $\alpha = 0,5$; $C_{\text{Ox}}^* = C_{\text{Red}}^* = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $n = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

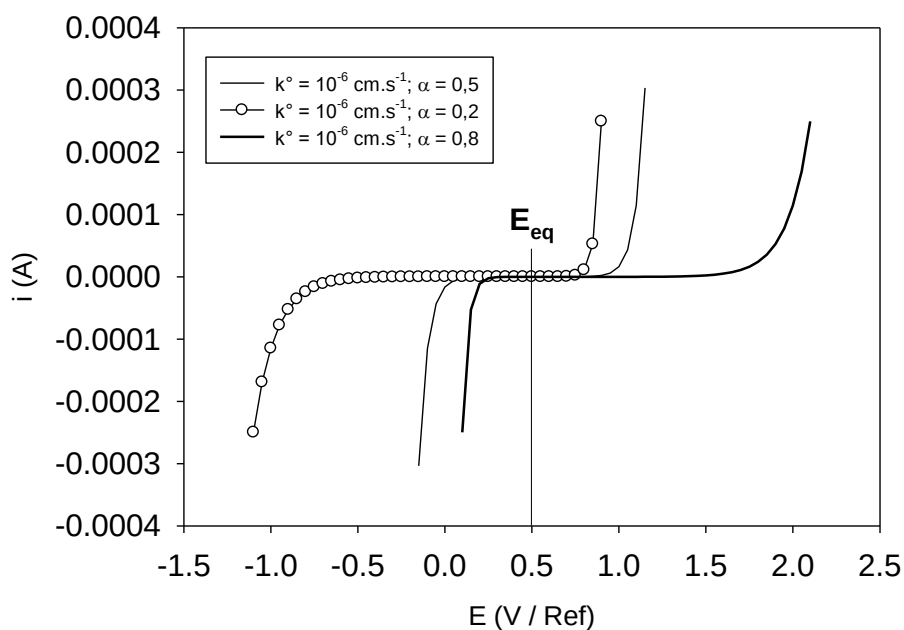


Il en ressort que le potentiel d'équilibre n'est pas bien défini pour un système lent puisque le courant nul n'est pas attribuable à une seule valeur de potentiel. Par ailleurs, pour un système lent, les branches anodique et cathodique ne se mélangent pas : courants anodique et cathodique sont distincts. Inversement, pour un système rapide, il existe des zones (au voisinage du potentiel d'équilibre) où le courant positif (ou négatif) n'est pas uniquement dû au courant anodique (ou cathodique) mais est un mélange de courants anodique et cathodique (voir graphique ci-dessous).



Remarque : le domaine de validité (en termes de potentiels) de l'approximation ($C_{i,el} = C_i^*$), fondement de la relation de Butler-Volmer, est d'autant plus grand que le TE est lent, c'est-à-dire que la zone de potentiel au sein de laquelle le courant est faible est grande. Ceci implique la relation de BV modélise correctement les systèmes lents dans une large gamme de potentiels (de l'ordre du V) autour de E_{eq} (alors que la modélisation pour les systèmes rapides n'est valide que dans une gamme d'une dizaine de mV autour de E_{eq}). De fait, l'analyse de Tafel aux fortes surtensions (et qui repose sur Butler-Volmer) est réservée aux systèmes lents (**v. suite du chapitre**).

Bien que sa valeur soit très souvent de 0,5, on peut également étudier l'effet de α sur les courbes $i = f(E)$ à travers le graphique suivant.



On constate que pour un système lent, une valeur du facteur de symétrie de 0,5 correspond à une courbe centrée sur E_{eq} , en accord avec un profil réactionnel symétrique entre Ox et Red. Par contre, des valeurs autres que 0,5 impliquent des courbes non centrées sur E_{eq} . Ainsi, quand $\alpha < 0,5$, l'activation est facilitée dans le sens anodique (v. paragraphes précédents) : la branche anodique est donc plus proche de E_{eq} (on a moins besoin d'énergie à apporter pour réaliser l'oxydation) quand la

branche cathodique est plus éloignée. L'effet contraire est observé quand $\alpha > 0,5$ puisque dans ce cas, l'activation dans le sens cathodique se voit facilitée.

Remarque : le profil des courbes i - E permet de mieux comprendre certaines remarques du chapitre précédent sur les électrodes de travail et de référence. Pour une électrode de référence, le système mis en jeu (couple redox associé à l'électrode) doit être rapide, c'est-à-dire avec de faibles surtensions. Ainsi, même si un fort courant traverse cette électrode, son potentiel restera très proche de la valeur du potentiel d'équilibre. On parle d'électrode *idéalement non polarisable*. Inversement, si le système mettant en jeu l'électrode (solvant, matériau d'électrode) est lent, on obtiendra une large plage de potentiel de courant où le courant est nul. On parle d'électrode *idéalement polarisable*. Ce qui serait catastrophique pour une référence (un courant même très faible modifierait radicalement le potentiel très loin de sa valeur d'équilibre) est un atout pour l'électrode de travail puisque libérant une large plage de potentiel pour étudier un autre couple redox en solution par exemple...

7) Analyse de la courbe intensité-potentiel : équations de Tafel

La compréhension et la modélisation des branches de courants anodique et cathodique permettent alors d'accéder aux caractéristiques du transfert électronique en considérant différentes zones de potentiels.

Ainsi, dans le **cas des faibles surtensions ($\eta \sim 0$)**, la zone de la courbe où le potentiel imposé est proche du potentiel d'équilibre. Il est dans ce cas possible d'effectuer un développement limité des exponentielles de la relation de Butler-Volmer. En effet, on a :

$$\begin{aligned} e^x &\rightarrow 1 + x \\ \text{si } x &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} i &= i^{\circ} \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right)} \right) \approx i^{\circ} \left(1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta - \left(1 - \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \right) \\ &\Leftrightarrow i = i^{\circ} \left(\frac{nF}{RT} \cdot \eta \right) \\ &\Leftrightarrow \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi^{\circ}} = R_{TC} \end{aligned}$$

Dans cette zone, la courbe $i = f(E)$ peut être assimilée à une droite dont la pente est égale à $(i^{\circ}nF/RT)$. L'inverse de ce terme est égal à E/i (ou η/i) et possède la dimension d'une résistance qui est nommée résistance de transfert de charge et notée R_{TC} . Cette résistance caractérise aussi la rapidité ou la lenteur du TE. Si le système est lent, ce dernier ne subit alors pas de TE dans une zone de faible surtension et se comporte comme un circuit constitué d'une résistance de valeur d'autant plus élevée que TE est lent. A titre d'exemple ($E^{\circ} = 0,5 \text{ V/ESH}$; $S = 0,01 \text{ cm}^2$; $\alpha = 0,5$; $C_{Ox}^* = C_{Red}^* = 10^{-3}$

mol.L^{-1} ; $n = 1$; $T = 298 \text{ K}$) R_{TC} est comprise entre $2,6.10^7 \Omega$ et $2,6.10^{16} \Omega$ (k° entre 10^{-15} et $10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$). Pour un système rapide, la zone de linéarité autour de E_{eq} est si faible que R_{TC} tend vers 0 ($2,6 \Omega$ pour $k^\circ = 10 \text{ cm.s}^{-1}$).⁵⁰

On peut également considérer le **cas des fortes surtensions** (« $\eta \rightarrow \infty$ »). Ainsi, pour des surtensions très positives ($\eta \gg 0$ ou $E \gg E_{eq}$), le courant considéré est essentiellement dû à la réaction d'oxydation. On estime alors que le courant ne provient que du terme anodique. C'est l'approximation dite de Tafel :⁵¹

$$i = i_a + i_c \approx i_a$$

$$i = i^\circ \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right)} \right) \approx i^\circ \cdot e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)}$$

En appliquant la fonction logarithme népérien à l'expression précédente, il advient :

$$\ln(i) = \ln(i^\circ) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta$$

Dans la même logique, pour des surtensions très négatives ($\eta \ll 0$, c'est-à-dire pour la portion de la courbe où $E \ll E_{eq}$), le courant considéré est essentiellement dû à la réaction de réduction.

$$i = i_a + i_c \approx i_c$$

$$i = i^\circ \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right)} \right) \approx -i^\circ \cdot e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right)}$$

En passant en échelle logarithmique, nous obtenons :

$$\ln(|i|) = \ln(i^\circ) - \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta$$

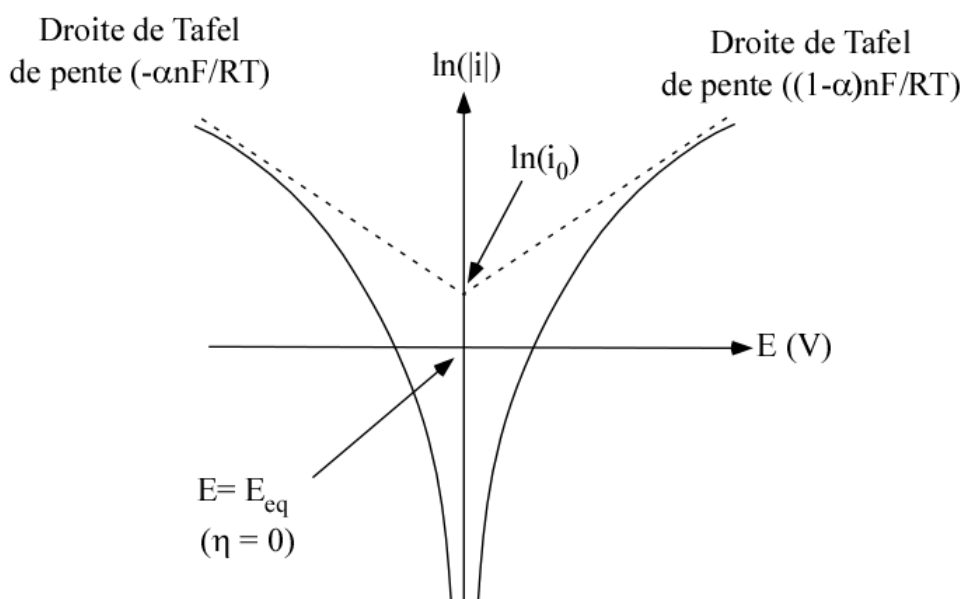
Dans les deux cas (surtensions très positives ou négatives), la représentation du logarithme du courant en fonction de la surtension est linéaire. Ainsi, si on trace l'évolution de $\ln(|i|)$ en fonction du potentiel imposé $E = \eta + E_{eq}$ (où de η), on obtient deux droites nommées « droites de Tafel ».⁵² L'intersection entre ces deux droites permet de déterminer graphiquement la valeur du courant d'échange tandis que la pente de ces droites offre la possibilité de déterminer le coefficient de transfert de charge ainsi que le nombre d'électrons échangés lors du processus électrochimique.

⁵⁰ On remarquera que l'inspection « visuelle » d'une courbe $i = f(E)$ pour établir si un système est lent ou rapide revient estimer grossièrement la pente de la courbe, à savoir $(1/R_{TC})$ au voisinage de E_{eq} .

⁵¹ On estime qu'un terme de la relation de Butler-Volmer est négligeable devant l'autre s'il est inférieur à 1% du courant global. En pratique, à 25 °C pour un transfert monoélectronique, cela correspond à des valeurs de surtension supérieures à 120 mV.

⁵² Rappelons que ces droites ont été observées historiquement de façon empirique. C'est le modèle de Butler-Volmer qui leur donne un sens.

Dans la pratique, c'est aussi un moyen de déterminer la valeur du potentiel d'équilibre du système puisque ce dernier est à l'intersection des deux droites.⁵³



On retrouve donc bien par la théorie (i.e. le modèle de Butler-Volmer) ce qui a été observé empiriquement, à savoir une dépendance linéaire du logarithme du courant en fonction du potentiel. Les équations de Tafel semblent donc valider l'approche de Butler-Volmer.

Remarque 1: l'analyse des courbes selon Tafel fonctionne bien pour des systèmes plutôt lents. Ceci est dû à deux raisons qui tiennent d'une part à l'approximation de Butler-Volmer (qui impose de considérer des courants faibles, ce qui est valable surtout pour des systèmes lents où la plage de potentiels avec un courant faible est large) et à l'approximation de Tafel (qui néglige une contribution de courant au détriment de l'autre, ce qui est applicable quand les deux branches sont bien distinctes comme dans le cas des systèmes lents).

Remarque 2: On détermine très souvent à partir de l'analyse des courbes expérimentales « les pentes de Tafel » (v. paragraphe V). Ces pentes doivent être faciles à interpréter. C'est pourquoi l'analyse logarithmique en base 10 est alors privilégiée. Ainsi, on a :

Branche anodique : $\log(i) = \log(i^\circ) + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} \cdot \eta$ et donc

$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} (\log(i) - \log(i^\circ)) = \frac{0,06}{(1-\alpha)n} (\log(i) - \log(i^\circ)) \Rightarrow \text{Pente de Tafel} = \frac{0,06}{(1-\alpha)n}$$

⁵³ Ce mode de représentation est couramment utilisé lors de l'étude des phénomènes de corrosion. Les deux « branches » anodique (pour un couple) et cathodique (pour l'autre couple mis en jeu lors de la réaction de corrosion) sont représentées sous la forme $\ln|i| = f(E)$. Pour une représentation de type $E = f(\log(i))$, on parle de diagramme d'Evans. Quoiqu'il en soit, l'intersection des deux droites correspond au potentiel mixte (potentiel de corrosion) et au courant de corrosion. Ceci permet de visualiser si la corrosion sera rapide ou pas.

Branche cathodique : $\log(|i|) = \log(i^o) - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \cdot \eta$ et donc

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha n F} (\log(|i|) - \log(i^o)) = -\frac{0,06}{\alpha n} (\log(|i|) - \log(i^o)) \Rightarrow \text{Pente de Tafel} = \frac{0,06}{\alpha n}$$

La représentation $\eta = f(\log(i))$ ou $E = f(\log(i))$ permet donc d'accéder à des droites dont les valeurs de pente (en V ou en mV) permettent rapidement de statuer sur les valeurs de α et de n . On notera que certains privilégient la représentation $\log(i) = f(\eta)$ ou $\log(i) = f(E)$. Dans ce cas, les pentes de Tafel sont l'inverse de celles correspondant à la représentation précédente et s'expriment en V^{-1} ou mV^{-1} .

Remarque 3 : on peut être parfois un peu « déconfit » quand on se rend compte du « champ d'application » du modèle de Butler-Volmer et des équations de Tafel. En effet, ne sont concernés que les systèmes où le TE est limitant sur toute la gamme de potentiels (ce qui est très rare car dans 90 % des cas, le TM intervient, v. chapitre suivant) ou *tout du moins plus lent que le TM dans une certaine plage de potentiels*, plage limitée à des valeurs de courant assez faibles. Il faut alors que le système soit suffisamment lent pour « séparer » les branches de l'équation de Butler-Volmer. La validité du modèle semble donc restreinte à peu de cas...sauf que le peu de cas en question se nomme la corrosion où tous les systèmes d'intérêt respectent justement les modalités d'application de Butler-Volmer/Tafel.⁵⁴

V- Retour sur les dépendances empiriques : la question du nombre d'électrons

En réalité, et particulièrement dans les études de corrosion, le formalisme issu du modèle de Butler-Volmer est mis en défaut. Par exemple, en fonction des conditions expérimentales, la pente de la courbe $\log(i) = f(E)$ peut être de 40 ; 60 ou 120 mV pour l'oxydation du fer. Cette pente, dans le formalisme de BV est égale à $60 \text{ mV}/(n(1-\alpha))$. En d'autres termes, avec $\alpha = 0,5$, le nombre d'électrons impliqué dans l'oxydation du fer semble être de 1, 2 ou 3....Même constat avec la réduction du proton qui peut donner des pentes de Tafel de 30 ou 120 mV et donc des valeurs de « n » de 1 ou 4 !!!

Le problème vient du fait que dans le modèle de BV, **le processus Ox + ne⁻ = Red est supposé être constitué de 2 actes élémentaires**. Ceci est souvent vrai pour les transferts monoélectroniques mais est loin d'être le cas pour les transferts où $n \neq 1$. Dans ce cas, il faut tenir compte du mécanisme réel du processus, lequel, en fonction de l'étape limitante, va conduire à des valeurs effectives de α et de n , qui ne seront pas forcément interprétables avec le formalisme de BV.

C'est pourquoi, par « prudence », le domaine de la corrosion privilégie l'approche empirique des courbes intensité-potentiel et, tout en respectant en partie le formalisme de BV, préfère ne pas faire d'hypothèse sur le terme exponentielle. Dans ce cadre, il est alors établi que :

$$i = i^o (e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta}{\beta_c}})$$

⁵⁴ Il n'y a en effet guère d'intérêt à étudier des corrosions rapides...

$$i = i^\circ e^{\frac{\eta}{\beta_a}} \Rightarrow \ln(i) = \ln(i^\circ) + \frac{\eta}{\beta_a} \text{ (en oxydation)}$$

$$i = -i^\circ e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \Rightarrow \ln(|i|) = \ln(i^\circ) - \frac{\eta}{\beta_c} \text{ (en réduction)}$$

β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement et s'expriment en V ou mV. On définit par ailleurs la **pente de Tafel** comme étant la pente de la droite issue du traitement logarithmique de la courbe $i = f(E)$ ou $i = f(\eta)$.

Remarque : la valeur de la pente de Tafel dépend du traitement opéré : $\ln i = f(E \text{ ou } \eta)$; $\log i = f(E \text{ ou } \eta)$; $E \text{ ou } \eta = f(\ln i)$; $E \text{ ou } \eta = f(\log i)$!!! En général, la pente de Tafel est issue d'un traitement faisant intervenir un logarithme décimal selon $E \text{ ou } \eta = f(\log i)$. On a donc pour la branche anodique :

$$i = i^\circ e^{\frac{\eta}{\beta_a}} \Rightarrow \ln(i) = \ln(i^\circ) + \frac{\eta}{\beta_a} \Rightarrow \log(i) = \log(i^\circ) + \frac{\eta}{2,3\beta_a}$$

$$\Rightarrow \eta = 2,3\beta_a \log(i) - 2,3\beta_a \log(i^\circ)$$

D'où des pentes de Tafel (en V ou mV) de $2,3\beta_a$ pour la branche anodique et $-2,3\beta_c$ pour la branche cathodique. Comme $\beta_a = RT/nF(1-\alpha)$, les pentes de Tafel sont généralement des multiples de 60 mV à 25°C dont on peut extraire facilement valeurs de « n » et de « α ». *Attention, certains utilisent pour les pentes de Tafel la représentation $\log i = f(E \text{ ou } \eta)$... Dans ce cas, les pentes de Tafel sont en mV^{-1} (elles sont souvent multiples de $(1/60) \text{ mV}^{-1}$).*

En pratique, les données pour un couple redox contiennent un courant d'échange et une « pente de Tafel » dont l'unité (mV ou mV^{-1}) indique la représentation choisie ($E = f(\logarithme(i))$ ou $\logarithme(i) = f(E)$) et la valeur (numérique ou multiple de 60 mV) précise la nature du logarithme (néperien ou décimal).

Le tableau ci-dessous est une illustration de la façon dont les caractéristiques cinétiques du transfert de charge d'un couple redox peuvent être données.

Tableau 10 – Paramètres cinétiques pour la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène ou de chlore en milieu aqueux à 25 °C (d'après [6] [7] [8])				
Réaction rédox	Électrolyte	Électrode	$\lg j_0$ (1)	b_a (en V)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Rh	- 4,05	0,106
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Ir	- 4,6	0,077
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Pt	- 4,8	0,122
$\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$	KOH 1 M	Rh	- 7,2	0,042
$\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$	KOH 1 M	Fe	- 5,68	0,066
$\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$	KOH 1 M	Ni	- 3,45	0,063
$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	NaCl 5 M, pH = 1 ; 50 °C	Graphite	+ 0,8	0,140
$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	Pt	+ 1	0,042
$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$	- 0,23	0,030

(1) Densité de courant j_0 exprimée en $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$

Ici, la constante « b_a » représente la constante de Tafel pour une analyse « $E = \log(j)$ » (avec la densité de courant « j » au lieu du courant « i »). On remarquera que le couple (j° , b_a) est une façon simplifiée de représenter la branche (anodique ici) puisque l'on a alors :

$$j = j^\circ e^{\frac{\eta}{\beta_a}} \Leftrightarrow \log |j| = \log j^\circ + \frac{E - E_{eq}}{2,3\beta_a} \Leftrightarrow \log |j| = \log j^\circ + \frac{E - E_{eq}}{b_a} \Leftrightarrow E = b_a \log |j| + \text{cste}$$

Pour la réduction de H^+ , il existe également des tables de données selon :

Tableau 5 – Paramètres cinétiques pour la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène en milieu acide à 25 °C (d'après [2])			
Électrode de travail	Électrolyte	$\lg j_0$ (1)	$ b_c $ (2) (en V)
Ag	HCl 5 M	- 1,3	0,120
Ag	H ₂ SO ₄ 1 M	- 3,75	0,120
Au	HCl 0,1 M	- 1,6	0,110
Cd	H ₂ SO ₄ 0,25 M	- 6,77	0,135
Cr	H ₂ SO ₄ 0,5 M	- 2,46	0,126
Cu	HCl 0,1 M	- 3,6	0,120
Fe	H ₂ SO ₄ 0,25 M	- 1,65	0,118
Hg	HCl 1,005 M	- 7,53	0,118
Hg	HCl 5 M	- 6,97	0,113
Hg	HClO ₄ 0,1 M	- 7,82	0,118
Ir	H ₂ SO ₄ 1 M	+ 1,21	0,122
Ni	HClO ₄ 1 M	- 1,3	0,125
Pb	H ₂ SO ₄ 0,25 M	- 7,33	0,125
Pd	H ₂ SO ₄ 1 M	+ 1,3	0,029
Pd palladié	HCl 1 M	+ 1,5	0,0295
Pt	HCl 1,2 M	+ 0,67	0,030
Pt platiné	HCl 0,1 M	+ 0,84	0,030
Rh	H ₂ SO ₄ 0,25 M	+ 0,78	0,028
Sn	H ₂ SO ₄ 1 M	- 3,7	0,115
Ti	H ₂ SO ₄ 1 M	- 2,74	0,135

(1) Densité de courant d'échange j_0 , exprimée en $A \cdot m^{-2}$
(2) Valeur absolue de la pente b_c de la droite de Tafel cathodique (b_c est toujours négative)

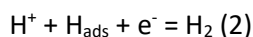
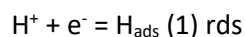
A nouveau, la constante « b_c » représente la constante de Tafel pour une analyse « $E = f(\log(j))$ ». Le couple (j° , b_c) représente quant à lui la branche cathodique. On a en effet :⁵⁵

$$j = -j^\circ e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \Leftrightarrow \log |j| = \log j^\circ - \frac{E - E_{eq}}{2,3\beta_c} \Leftrightarrow \log |j| = \log j^\circ + \frac{E - E_{eq}}{b_c} \Leftrightarrow E = b_c \log |j| + \text{cste}$$

⁵⁵ Avec ce calcul, le tableau présenté pour la réduction de H^+ conduit à une valeur de $b_c = -2,3\beta_c < 0$ (donnée sous forme de valeur absolue). D'autres tableaux (et auteurs) donneront quant à eux une valeur de b_c positive en définissant $b_c = +2,3\beta_c$ avec une équation de la forme $E = -b_c \log |j| + \text{cste}$. Ce sont deux façons équivalentes de décrire la branche cathodique mais l'utilisation « libre » des deux manières de procéder ajoute un peu plus de confusion à une situation qui, il faut bien le dire, n'en avait pas vraiment besoin...

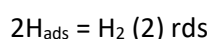
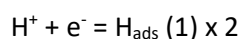
Quoi qu'il en soit, une illustration des questionnements posés plus haut est la réduction du proton qui est définie pour le bilan biélectronique selon : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. En réalité, le mécanisme est en deux étapes et dépend des conditions opératoires.

Mécanisme de Volmer – Heyrovsky



La prise en compte de ce mécanisme conduit un coefficient de Tafel cathodique tel que $\beta_c = RT/\alpha F$ (où α est le coefficient de TC de la 1^{ère} étape). On constate par ailleurs que « n » est alors égal à 1, en accord avec une rds monoélectronique. En pratique, la pente de Tafel est donc de 120 mV.

Mécanisme de Volmer – Tafel



La prise en compte de ce mécanisme conduit à un coefficient de Tafel cathodique tel que $\beta_c = RT/2F$. On constate que le coefficient de TC et le nombre d'électrons n'apparaissent plus, en accord avec une rds « chimique ». En pratique, la pente de Tafel est donc de 30 mV.

La variation de ces pentes en fonction des conditions expérimentales et l'inadéquation du formalisme de BV pour les transferts multiélectroniques a pour conséquence que **la cinétique du TE n'est en réalité pas seulement due à la valeur de k° mais aussi au terme exponentiel qui « contient » l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.**⁵⁶

VI- Conclusion : les « mal-aimés » de l'électrochimie...

Nous avons pu expliquer dans ce chapitre cette forme de « branche » de courant représentée habituellement dans les courbes intensité-potentiel. Cette hausse (ou baisse) du courant est attribuée à la vitesse de la réaction électrochimique et plus particulièrement à l'étape du transfert électronique. Elle s'explique par le biais du **modèle de Butler-Volmer** qui présente de nombreuses faiblesses en dépit de sa capacité à expliquer l'allure exponentielle des courbes i-E. On peut résumer ces dernières en deux catégories :

- a) Un formalisme « $i = f(E)$ » non généralisable seulement adapté au cas $n = 1$.

⁵⁶ C'est pourquoi certains électrochimistes ont une vision minimaliste du formalisme de BV. Partant du principe que les cas où $n \neq 1$ dans $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ ne sont pas des actes élémentaires, ils préconisent de ne formuler les équations de BV qu'avec $n = 1$. Ceci ne manque pas de pertinence mais il n'y a cependant pas de consensus et d'autres électrochimistes conservent la notation générale « n ».

- Si $n = 1$, on extrait les paramètres k° et α a posteriori et qui sont peu ou pas prédictibles d'après la structure du couple Ox/Red. On note que l'on peut toutefois (et dans certains cas) proposer des interprétations par le biais de la **théorie de Marcus**.

- Si $n \neq 1$, le formalisme est à établir au cas par cas ou à mettre sous la forme d'une relation de Butler-Volmer « généralisée » dont les descripteurs des courbes anodique ou cathodique (i° ; « pente ») restent empiriques, peu interprétables et pas toujours simples à identifier (cf pentes de Tafel et analyse logarithmique).

b) Un domaine d'application limité à des cas où le transfert de masse est absent ou infiniment rapide :

- oxydation/réduction du solvant
- oxydation du métal de l'électrode
- électroactivité d'espèces en solution avec un transfert de charge très lent (faibles valeurs de k°) et/ou zones de potentiel proches de E_{eq} .

Ce formalisme « bancal », sa marge d'interprétation réduite et ces limitations d'applications⁵⁷ font du modèle de Butler-Volmer un pan mal perçu de l'électrochimie par les communautés étudiante et électrochimique. *Et pourtant...* Ce modèle est d'une aide inestimable dans un domaine qui associe oxydation du métal et réduction du solvant, à savoir la **corrosion**. Phénomène particulièrement dispendieux à l'échelle mondiale,⁵⁸ l'étude (et la résolution des problèmes) de la corrosion est indispensable et s'appuie donc pour une large partie sur ce « vilain petit canard » de l'électrochimie.

Pour conclure, si la portée de ce modèle reste limitée au-delà des questions de corrosion, il n'en reste donc pas moins à connaître dans les bases de l'électrochimie. Citons enfin pour ouvrir vers le chapitre suivant, un dernier écueil de ce modèle. En effet, il induit une représentation des courbes i - E en « branche ». Cette représentation est souvent abusive car, correspondant au TE, **elle ne s'applique pas (ou peu) aux espèces ou/et aux conditions pour lesquelles le transfert de masse est limitant**. Il est donc indispensable de ne plus considérer les espèces qui sont en excès ou statiques (solvant, matériau d'électrode) mais celles, en solution, pour lesquelles le transfert de masse doit être pris en compte.

⁵⁷ On peut aussi mentionner dans certains cours ou ouvrages une emphase démesurée et/ou un placement pédagogique douteux dans la logique de transmission des connaissances.

⁵⁸ 1000 milliards d'€ par an (fourchette basse...)

Chapitre 5 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Relation courant-vitesse pour un processus aux électrodes
- Principes du modèle de Butler-Volmer (i_{edv} = transfert de charge...)
- Expressions des constantes de vitesses
- Equations de Butler-Volmer, Tafel, Tafel généralisé
- Applications à l'étude de la cinétique du transfert de charge (déterminations de k° , α , courant d'échange...) et de la corrosion
- Restrictions/limites du modèle de Butler-Volmer
- Notions sur la théorie de Marcus

Chapitre 6 – Profils des courbes intensité-potentiel – Limitation par le transfert de masse

I- Généralités et contexte

Comme cela a été mentionné précédemment, une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes. Certaines impliquent le déplacement d'espèces de la solution à l'électrode (ou le contraire) c'est-à-dire le transfert de masse, d'autres le transfert électronique entre espèces et électrode. La prise en compte du TE au détriment du TM permet d'expliquer et d'extraire des informations des courbes $i = f(E)$ mais en pratique l'absence de TM est rare. Nous allons donc nous intéresser à la forme des courbes $i = f(E)$ quand le TM intervient et est le processus limitant.

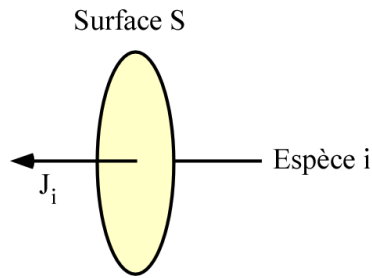
II- Qu'est-ce que le transfert de masse ?

Le transfert de masse représente le déplacement d'espèces de la solution à l'électrode (ou le contraire). Il est nécessaire de bien comprendre ce que l'on entend par transfert de masse car on cherche à comprendre comment il influe sur **le courant qui traverse l'électrode de travail**. Dans le cadre d'une réaction électrochimique, le TM se décompose potentiellement en trois phénomènes :

- La diffusion : la consommation des espèces électroactives au voisinage de l'électrode entraîne la perte d'homogénéité du système en termes de concentration. D'autres espèces électroactives vont donc diffuser pour compenser cette perte. Le même phénomène a lieu en sens inverse pour les espèces produites à l'électrode. *La diffusion affecte donc les espèces électroactives, qu'elles soient chargées ou non.*
- La migration : l'application d'une différence de potentiel entre travail et référence génère un champ électrique dans la solution. *Toute espèce chargée, qu'elle soit électroactive ou pas, est donc susceptible de se déplacer par migration soit en direction de l'électrode de travail soit en s'éloignant.*
- La convection : il s'agit du mouvement des espèces en solution soit naturel (agitation thermique) soit forcé (agitation mécanique). *La convection affecte toutes les espèces, chargées ou non, électroactives ou non.*

III- Expression du courant en fonction du transfert de masse : premières simplifications

La mise en place du problème peut se faire en considérant la notion de flux. Le flux d'une espèce (noté J_i) est une grandeur vectorielle caractérisant la vitesse de déplacement d'une espèce à travers une surface. Dans notre cas, il s'agit donc de quantité de matière par unité de surface et unité de temps. Il s'exprime donc en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et est algébrique pour caractériser le sens du déplacement par rapport au référentiel du système.

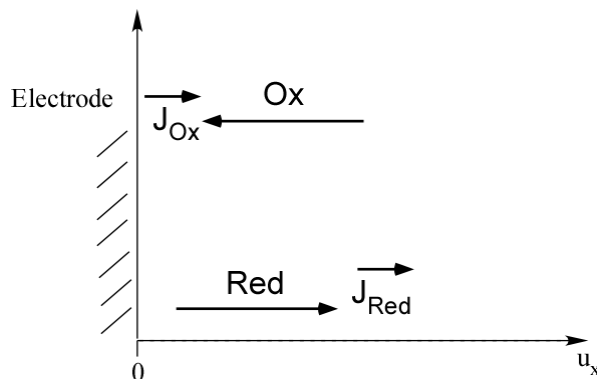


Si l'on estime que le TM est limitant, on a :

$$i = nFS.v = nFS.v_{TM}$$

Mais comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la vitesse considérée est surfacique, c'est-à-dire qu'elle s'exprime en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et possède **l'unité d'un flux**.

Nous allons considérer (et cela sera justifié plus tard) le déplacement d'une espèce sur une dimension et perpendiculairement à l'électrode. Dans ce cas, le référentiel est constitué d'un axe unique u_x et pour lequel la surface de l'électrode correspond à $x = 0$. Ceci permet donc de projeter le vecteur « flux » sur l'axe et de ne le considérer que sous sa forme algébrique. Le schéma ci-bas donne une vision du déplacement des espèces pour une réduction via leurs fluxs. On a alors $J < 0$ pour Ox et $J > 0$ pour Red.



Dans ce contexte, il faut donc établir les lois et le formalisme qui tiennent compte du flux de l'espèce électroactive qui arrive à l'électrode pour y être oxydée ou réduite. A titre indicatif, l'équation globale sera donnée plus tard mais il apparaît évident que la prise en compte de la diffusion, de la migration et de la convection rend le problème très (trop ?) complexe.

A ce stade nous allons nous consacrer à la question de la migration.

1) Le cas de la migration

a) Généralités

Le champ électrique généré par la différence de potentiel qui existe entre deux électrodes met en mouvement les espèces chargées, provoquant l'apparition d'un **courant de migration** via le déplacement des anions vers l'anode (positive) et des cations vers la cathode (négative). La vitesse

de déplacement des ions est directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique. Ce coefficient de proportionnalité est nommé la mobilité et noté « u_i » ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\vec{v}_i = u_i \cdot \vec{E}$$

Puisque le sens de déplacement des espèces diffère selon leur charge, la relation précédente est évidemment sous forme vectorielle. A une dimension, elle est généralement simplifiée selon :⁵⁹

$$v_i = u_i \cdot E$$

Nous avons recensé dans le tableau suivant quelques valeurs de mobilité pour différents cations et anions dans l'eau à 25 °C.⁶⁰

Cations	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Na ⁺	Li ⁺
$u \cdot 10^8$ ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	36,3	7,6	7,6	6,6	6,4	5,2	4,0

Anions	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	I ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
$u \cdot 10^8$ ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	20,6	8,3	8,1	8,0	7,9	7,4	4,2

Nous pouvons remarquer que les mobilités ioniques des espèces chargées mesurées dans l'eau sont relativement voisines les unes des autres. Seuls les ions H⁺ et OH⁻ possèdent une mobilité bien plus élevée. En ce qui concerne les autres espèces ioniques, l'ordre des mobilités ne semble pas lié à la masse ou à la taille des ions. Dans cette logique, le terme « mobilité » peut être trompeur puisque les ions les plus légers et petits sont les moins mobiles ($u(\text{Li}^+) < u(\text{Na}^+) < u(\text{K}^+)$). Il s'agit en fait d'une question de solvation. Ainsi, plus le rayon de l'ion sera grand, plus sa charge sera diffuse ce qui aura pour conséquence une faible solvation. Inversement, un petit ion retiendra plus fortement et en plus grand nombre les molécules de solvant. La mobilité d'un ion est donc inversement proportionnelle à la « taille » de l'ion solvaté et de fait à son rayon de solvation. Il est à noter que selon ce raisonnement, H⁺ et OH⁻ devraient être peu mobiles. En milieu aqueux, le déplacement de ces ions est particulier et opère selon le mécanisme de Grotthus.⁶¹

⁵⁹ Sous cette forme non vectorielle, la relation vitesse-champ électrique perd son sens algébrique.

⁶⁰ La mobilité d'une espèce chargée dépend bien évidemment de son environnement et des interactions avec les autres espèces chargées du milieu qui peuvent « freiner » son déplacement induit par le champ électrique. C'est pourquoi on établit par extrapolation des mobilités à dilution infinie (notée u_i°) et qui correspondent à la valeur de la mobilité dépourvue de la question des interactions entre solutés. Les grandeurs reportées dans le tableau sont ainsi des u_i° .

⁶¹ En fait, H⁺ et OH⁻ ne se déplacent pas au sens littéral du terme mais « sautent » d'une molécule d'eau à une autre selon $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}_2^-$. La vitesse est amplifiée car en raison des liaisons H, les molécules d'eau forment une sorte de réseau.

Considérons maintenant le flux d'une espèce i en fonction de sa vitesse de déplacement, ou de sa mobilité ionique. Si on travaille à une dimension, la relation entre flux et vitesse devient :

$$J_i = C_i v_i = C_i u_i E$$

Il est nécessaire de tenir compte de la charge de l'espèce qui migre en solution et de relier courant et flux. Ainsi, par analogie ($i = nFSv_{TM}$), le courant de migration pour une espèce « i » s'exprime donc selon : ⁶²

$$i_{M,i} = |z_i| F S J_i = |z_i| F S C_i u_i E$$

Le courant de migration total est la somme des courants de migration de chaque espèce selon :

$$i_M = \sum |z_i| F S C_i u_i E$$

Remarque : la loi suivante peut s'exprimer en densité de courant de migration selon $j_M = \sum |z_i| F C_i u_i E$.

Le coefficient de proportionnalité entre j_M et E porte un nom : la conductivité. Il s'agit de la loi d'Ohm dite microscopique.

$$j_M = \sigma E \text{ avec } \sigma = \sum |z_i| F C_i u_i = \sum \lambda_i C_i \text{ (}\lambda_i \text{ conductivité ionique molaire)}$$

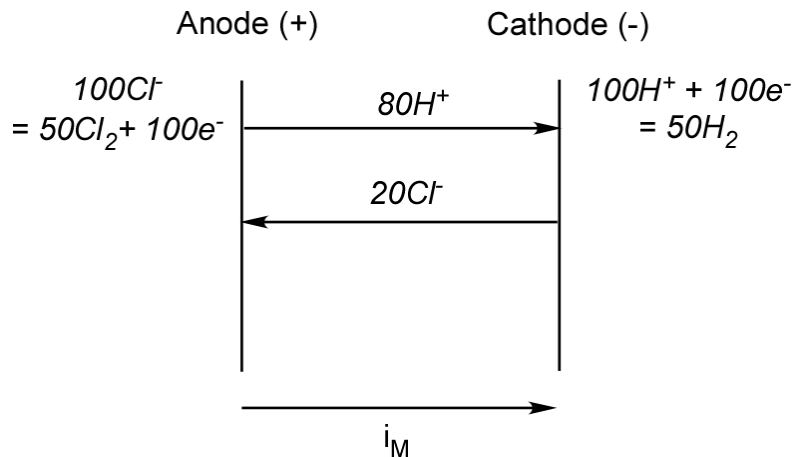
Afin d'avoir une idée de la portion de courant transportée (par déplacement de charge) par l'espèce i en solution dans le cadre de la migration, on définit le « nombre de transport » associé à une espèce. Le nombre de transport t_i de l'espèce i est la fraction de courant transporté par l'ion i dans une solution contenant plusieurs ions affectés par la migration.

$$t_i = \frac{i_{M,i}}{i_M} = \frac{|z_i| F C_i u_i E}{\sum_i |z_i| F C_i u_i E} = \frac{|z_i| C_i u_i}{\sum_i |z_i| C_i u_i}$$

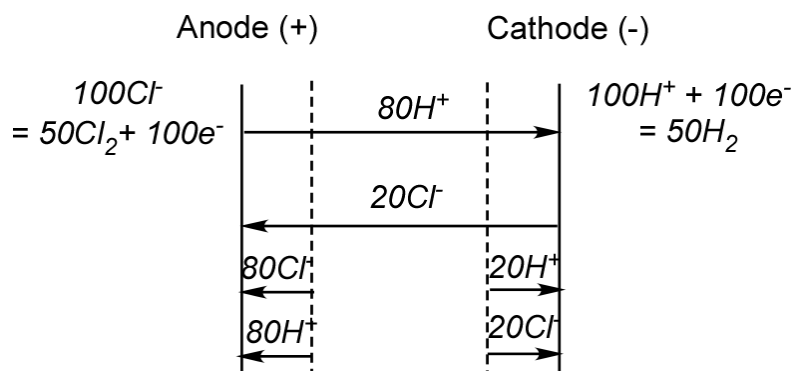
b) Le problème posé par la migration

La migration peut être prise en compte dans les calculs mais le principal écueil est son imbrication avec la diffusion. Pour bien comprendre ce problème, considérons une solution de $H^+ Cl^-$ à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On applique ensuite une différence de potentiel entre deux électrodes pour provoquer la réduction de H^+ à la cathode et l'oxydation de Cl^- à l'anode. On estimera que l'on passe $100 e^-$ dans le circuit. Que se passe-t-il du point de vue de la migration ?

⁶² On peut s'étonner de la présence de la valeur absolue de la charge. En effet, le signe de la charge joue un rôle sur le flux de l'espèce (>0 pour un cation qui va dans le sens de E ; <0 pour un anion qui va contre le sens de E). N'oublions pas que le courant est par convention défini comme allant du $+$ vers le $-$ mais correspond en fait à la combinaison de déplacements moyen de charges négatives vers le pôle $+$ et de charges positives vers le pôle $-$. Dans le cadre d'une migration « classique », anions vont vers l'anode et cations vers la cathode. Chacune de leurs contributions doit donc être comptée comme un courant positif.



Si on calcule les nombres de transport dans ces conditions, il advient $t_{\text{H}^+} = 0,8$ et $t_{\text{Cl}^-} = 0,2$. En d'autres termes, le courant de migration correspond au déplacement de 100 charges en solution : 80 cations migrent vers la cathode et 20 anions migrent vers l'anode. Mais ceci est insuffisant car 100 e^- sont mis en jeu aux électrodes. Il manque donc 20 cations et 80 anions à pourvoir. Ces derniers vont l'être au voisinage de l'électrode par **diffusion**. Cette zone au voisinage de l'électrode qui voit les espèces se déplacer pour compléter l'apport par migration est appelée la **couche de diffusion** (elle sera définie plus précisément ensuite).



Cependant, les 20 H^+ transférés par diffusion brisent l'homogénéité du courant (qui est de 100 charges déplacées au milieu de la solution) puisqu'on a alors $(80+20-20)$ 80 charges déplacées dans la couche de diffusion. 20 Cl^- sont donc nécessaires (toujours par diffusion) pour rétablir l'uniformité du courant. Un raisonnement identique peut être opéré à l'autre électrode.

Cette simple expérience montre plusieurs points d'intérêt :

- Migration et diffusion sont des phénomènes intrinsèquement liés.
- Le courant est homogène en valeur mais pas en termes de nature des espèces et de phénomène : H^+ et Cl^- contribuent tous deux au centre de la solution (que l'on nomme le sein) et uniquement par migration quand H^+ est le seul à contribuer dans la couche de diffusion de la cathode par migration et diffusion.

Le courant qui traverse l'électrode (anode ou cathode) par le biais de la réaction électrochimique est donc régi par un transfert de masse « mixte » associant migration et diffusion. C'est pourquoi on s'affranchit de la migration en utilisant un électrolyte support, c'est-à-dire en ajoutant un sel

indifférent à forte concentration. Cet électrolyte ne nous est pas inconnu car il est déjà nécessaire pour d'autres raisons (**voir le chapitre 4 et la chute ohmique**). Ainsi, si on ajoute à la solution de $H^+ Cl^-$ à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ un sel $K^+ NO_3^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les nombres de transport suivants : $t_{H^+} = 0,024$; $t_{Cl^-} = 0,005$; $t_{K^+} = 0,492$; $t_{NO_3^-} = 0,479$. Comme attendu, les ions en large excès de l'électrolyte support transportent l'essentiel du courant de migration. Cela signifie donc que pour $100 e^-$:

- Seulement 2,4 cations H^+ arrivent par migration à la cathode pour être réduits
- Seulement 0,5 anions Cl^- arrivent par migration à l'anode pour être réduits

Il faut donc que $100 - 2,4 = 97,6$ cations H^+ arrivent par diffusion à la cathode et 99,5 anions Cl^- à l'anode. L'ajout du sel de fond a donc fait passer le poids du transport par migration au voisinage de l'électrode de 80 % à 2,4% pour H^+ (de 20 % à 0,5 % pour Cl^-).

Ce simple exemple avec HCl suffit pour convaincre de la nécessité d'un complément par diffusion du transport par migration et de l'importance d'un électrolyte support pour dissocier les deux phénomènes. On peut toutefois le formaliser de façon plus générale selon la même logique en mettant en jeu des courants de migration et de diffusion.

Ainsi, si on réalise une réduction à « ne^- » à la cathode et si l'espèce « j » qui la subit possède une charge « z_j », la quantité de matière de « j » qui est impliquée est déduite de la loi de Faraday :

$$N_j = \frac{q_j}{|z_j|F} = \frac{t_j q}{|z_j|F}$$

Q est la quantité d'électricité qui est injectée dans le système à travers le courant électrique « i ». Donc si on raisonne sur une quantité de matière par seconde (N'_j) il advient :

$$N'_j = \frac{t_j i}{|z_j|F}$$

Le déplacement des espèces est dû à la migration sous le coup de la différence de potentiel et du champ électrique, le déplacement de « j » correspond à un courant de migration tel que :

$$i_{M,j} = t_j i \text{ et } i = \sum i_{M,j}$$

A l'électrode, la quantité de « j » nécessaire est définie par la loi de Faraday appliquée à la demi-équation redox soit donc :

$$N_j = \frac{q}{nF} \Rightarrow N'_j = \frac{i}{nF}$$

Si le transport est uniquement assuré par migration, on doit avoir :

$$N'_j = \frac{t_j i}{|z_j| F} = \frac{i}{nF} \Rightarrow \frac{t_j n}{|z_j|} = 1$$

Cette relation est impossible à vérifier. Par exemple, pour la réduction d'un cation en molécule neutre, on obtient $n = z_j$ et donc $t_j = 1$, ce qui est aberrant car un cation seul ne peut totalement transporter le courant. Comme $t_j < 1$, la quantité nécessaire à la réaction électrochimique n'est donc pas apportée en totalité par migration. Si on veut vérifier l'égalité, le courant mentionné dans la relation $N'_j = i/nF$ n'est donc pas le courant global mais le courant provenant de la migration que l'on notera i_m (au lieu de i) pour signifier qu'on est au voisinage de l'électrode. Il advient :

$$N'_j = \frac{t_j i}{|z_j| F} = \frac{i_m}{nF} \Rightarrow i_m = \frac{nt_j i}{|z_j|}$$

Le complément de courant dû à la diffusion est noté « i_d » et on a donc :

$$i = i_d + i_m$$

On en déduit au final que :

$$i = i_d + i_m = i_d + \frac{nt_j i}{|z_j|} \Rightarrow i_d = i \left(1 - \frac{nt_j}{|z_j|}\right)$$

Travailler avec un excès d'électrolyte support permet d'avoir $t_j \rightarrow 0$ et donc d'obtenir un courant purement diffusif dans la couche de diffusion.

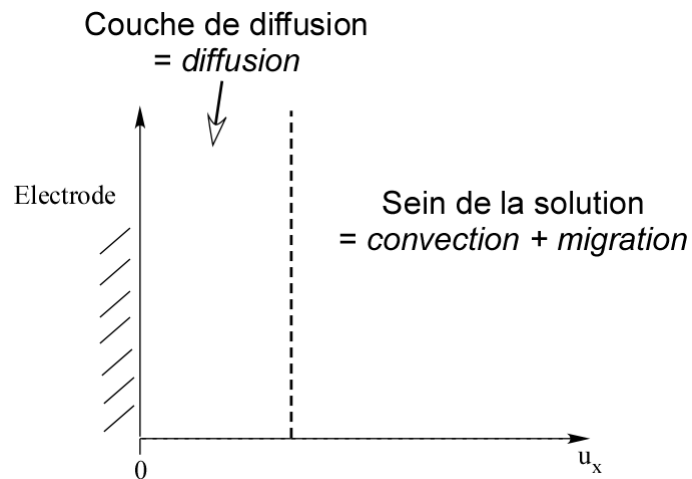
En conclusion, nous avons vu que si on considère le transfert de masse, la solution présente nécessairement deux types de zones : le sein de la solution et la couche de diffusion qui est au voisinage de l'électrode. C'est cette zone de l'espace qui importe évidemment dans le cadre du TM mais le transport y est régi par migration et diffusion. En présence d'un sel de fond, la migration est quasiment éliminée au sein de la couche de diffusion au sein de laquelle seul le transport des espèces électroactives par diffusion intervient.

Remarque importante : dans le cadre de la compréhension des courbes i - E , on se « débarrasse » de la migration pour simplifier le problème. Il faut toutefois garder à l'esprit que l'utilisation du phénomène de migration en électrochimie est très présente, notamment pour ce qui est de la conductimétrie (**Annexe 6**). Par ailleurs, l'utilisation des nombres de transport ainsi que le formalisme de la diffusion – migration permet d'établir les formules d'Henderson. Ces formules permettent de comprendre comment éliminer les potentiels de jonction (**Annexe 7**).

2) Diffusion et convection

A ce stade de la mise en place du problème, seuls la diffusion et la convection sont à prendre en compte dans le cadre du transport de masse au voisinage de l'électrode. Nous allons donc effectuer une approximation supplémentaire, à savoir que si la convection a bel et bien une influence au sein

de la solution, sa contribution au voisinage de l'électrode est minimale (elle n'agit qu'à 100-200 μm de l'électrode). Ceci permet donc de séparer l'espace du système en deux zones : la couche de diffusion où seule la diffusion intervient et le sein de la solution où seules migration et convection jouent un rôle.



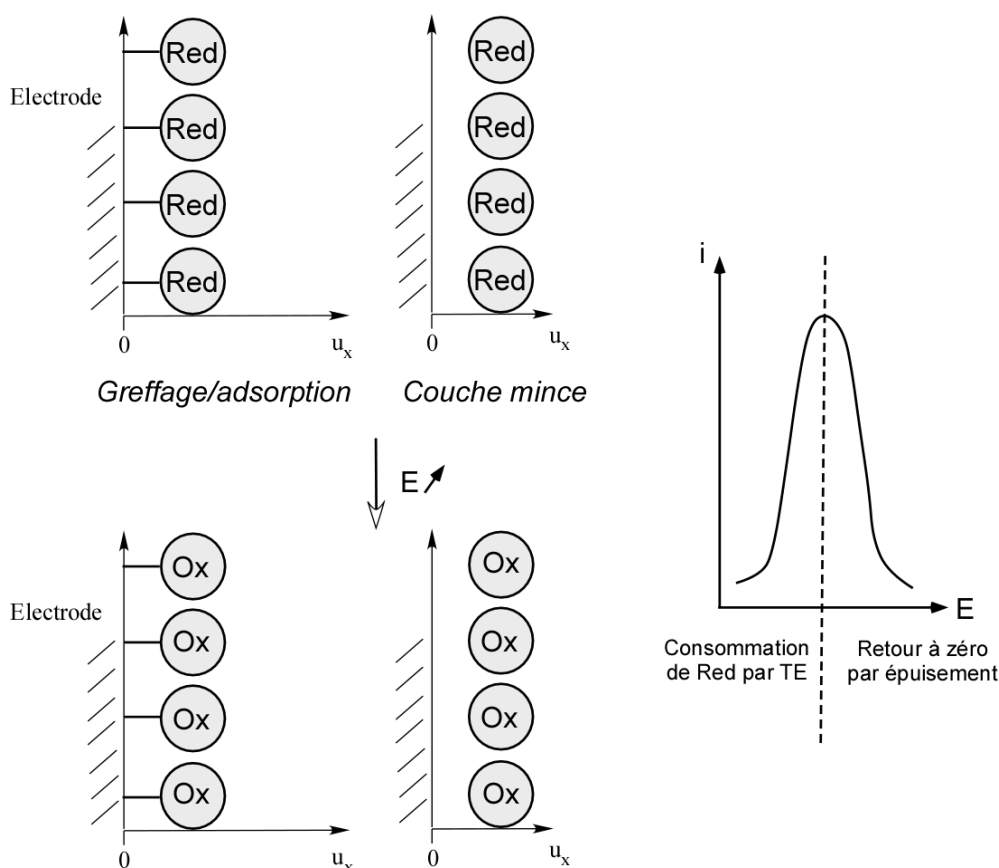
Il existe donc une zone de l'espace au sein de laquelle la limitation du courant n'est due qu'à un seul phénomène : la diffusion. C'est à cette zone, la couche de diffusion, que nous allons maintenant nous consacrer et chercher à expliciter.

IV- Limitation par la diffusion : descriptif(s)

1) A quoi peut-on s'attendre ?

Toute courbe intensité-potentiel commence par une hausse de courant si on considère une oxydation (et baisse si réduction) ne serait-ce que parce que, dans un état d'abandon, des molécules de Red sont déjà présentes au voisinage de l'électrode. Elles n'ont donc pas à se déplacer quand on applique la différence de potentiel : seul le TE intervient. C'est une fois que ces molécules « disponibles » ont été consommées que se pose la question de l'évolution du courant sous l'influence du TM.

Une façon très simple de comprendre à quel point le TM est important est de considérer le cas où les molécules de Red sont adsorbées à l'électrode ou celui pour lequel le volume de solution est très faible de sorte que toutes les molécules de Red sont au voisinage de l'électrode (couche mince).



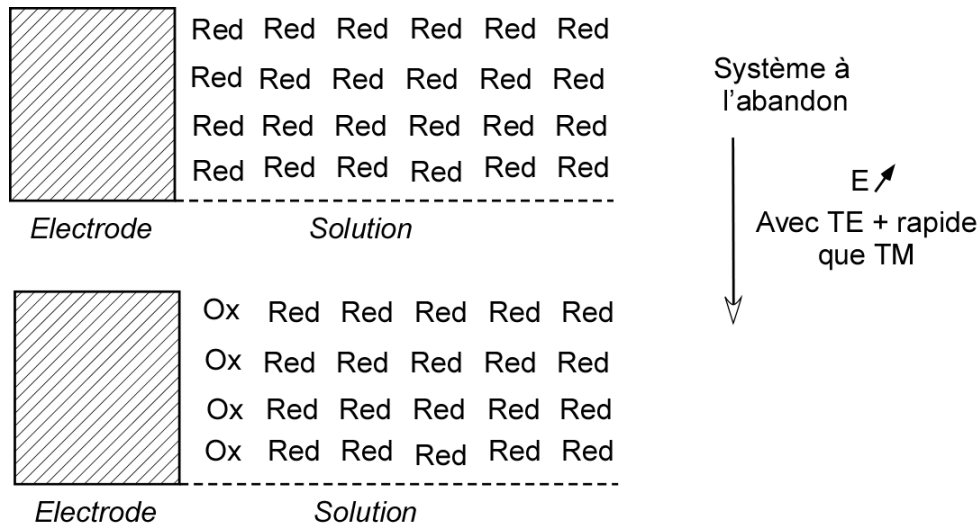
Dans les deux cas, il n'y aura pas de TM possible (toutes les espèces électroactives sont déjà à l'électrode) mais le courant ne pourra pas augmenter à l'infini car une fois toutes consommées, aucune nouvelle molécule de Red ne peut arriver à l'électrode. On attend donc dans ce cas un pic symétrique de courant avec retour à zéro quand toutes les espèces Red sont consommées. *Dans le cas où le TM intervient, il y aura donc un réservoir de Red disponible en solution qui empêchera le courant de chuter totalement en diffusant et ravitaillant le voisinage de la solution. Evidemment, si ce TM est limitant, il empêchera le courant d'augmenter à l'infini même aux fortes valeurs de E .*⁶³ **Le point clé est donc la vitesse du TM quand la diffusion opère.**

2) Description du phénomène de diffusion : que devient le courant ?

a) Généralités

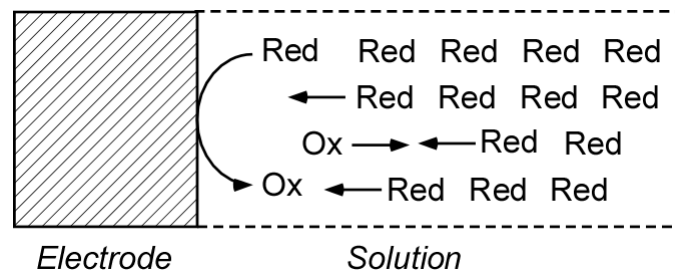
Considérons une solution contenant un réducteur (Red) dans laquelle plonge une électrode de travail. Si le potentiel imposé à l'électrode est suffisant pour provoquer l'oxydation *rapide* de Red, nous allons observer un appauvrissement de cette espèce au voisinage de l'électrode et inversement, une accumulation de l'espèce Red formée.

⁶³ C'est ce que prévoit le modèle de Butler-Volmer. Si le TM est infiniment rapide devant le TE, le courant augmente exponentiellement en fonction du potentiel.



Cette situation, qui brise l'homogénéité de la solution, va entraîner la diffusion du réducteur du sein de la solution vers l'électrode tandis que l'oxydant formé va diffuser du voisinage de l'électrode vers la solution.

Les molécules d'oxydant qui arrivent au voisinage de l'électrode seront à leur tour transformées si le potentiel de l'électrode est toujours suffisant pour que la réaction électrochimique se produise.



Cette description nous permet donc de distinguer deux zones différentes au sein de la cellule électrochimique :

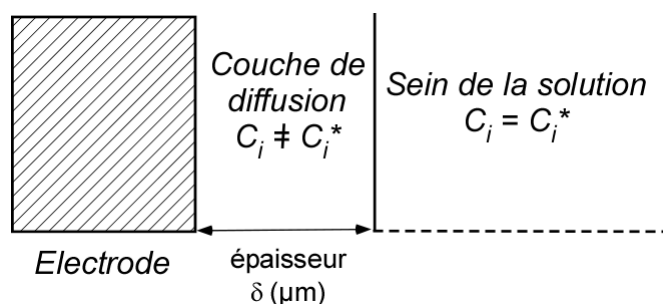
- **Le voisinage de l'électrode ou couche de diffusion**

Dans cette zone proche de l'électrode, la concentration en espèce électroactive n'est pas constante (existence d'un *gradient de concentration*) on a donc $C_{\text{Red}} \neq C_{\text{Red}}^*$ et $C_{\text{Ox}} \neq C_{\text{Ox}}^*$. Cette zone, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns, est la couche de diffusion (ou couche de Nernst) déjà mentionnée précédemment. Les phénomènes de convection et de migration n'opèrent pas dans cette zone (voir plus haut).

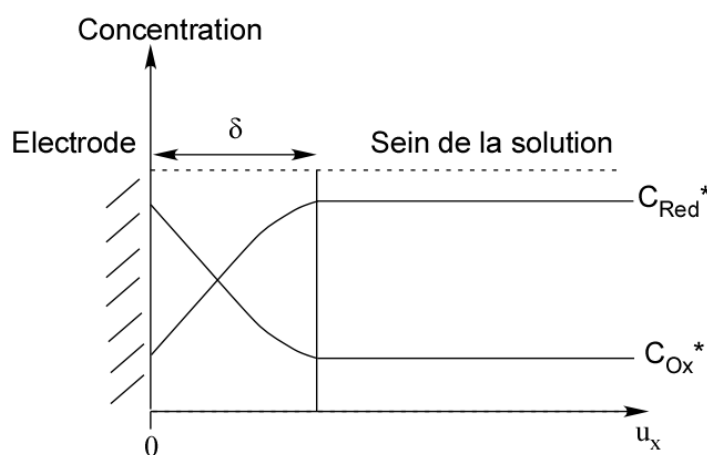
- **Le sein de la solution ou « bulk »**

Au-delà de la couche de diffusion, la concentration en espèces électroactives sera constante et correspond à celle introduite dans le mélange par l'expérimentateur. Il s'ensuit que le sein de la

solution n'est pas affecté par le phénomène de diffusion (seuls les phénomènes de convection et de migration sont à prendre en compte).



Cette façon de découper l'espace en deux zones (proche de l'électrode où joue la diffusion et loin de l'électrode où opère la diffusion) se nomme « modèle de la couche de diffusion » ou « modèle de Nernst ». Dans le cadre d'une oxydation, on peut représenter la variation des concentrations en fonction de la distance à l'électrode (profils de concentration) :



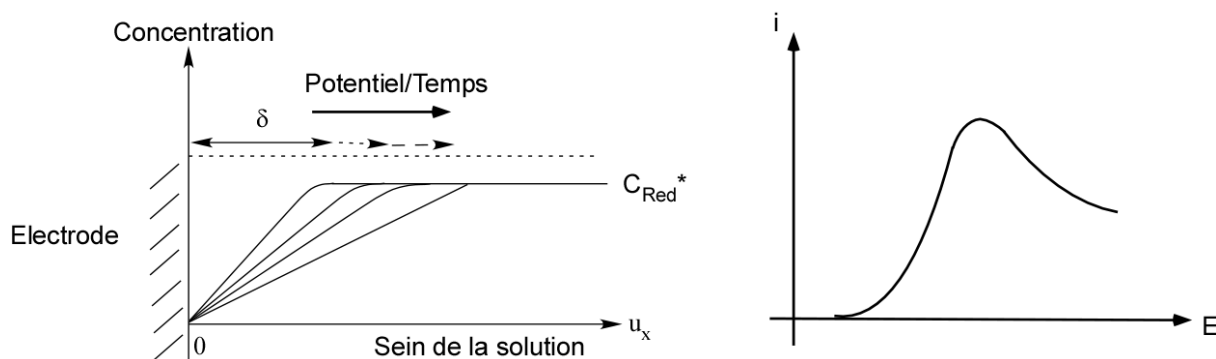
Au sein de la solution, les concentrations en Ox et Red (C_{Ox}^* et C_{Red}^*) sont constantes et égales aux concentrations initiales de ces espèces avant le début de la réaction électrochimique. Dans la couche de diffusion, la concentration en Red (que l'on notera $C_{Red}(x,t)$) diminue d'autant plus que l'on s'approche de la surface de l'électrode puisqu'elle y est consommée. Inversement, la concentration en Ox (que l'on notera $C_{Ox}(x,t)$) augmente d'autant plus que l'on se rapproche de l'électrode où elle est créée.

Remarque : la couche de diffusion ne peut exister que si la vitesse du TE est plus rapide que celle du TM, c'est-à-dire la diffusion des espèces à l'électrode. La valeur des concentrations à l'électrode dépend bien évidemment de l'écart entre vitesse du TE et vitesse du TM.

b) Evolution de la couche de diffusion

La question qui se pose alors est de savoir comment évolue la couche de diffusion au cours de l'expérience, c'est-à-dire à mesure que l'on augmente le potentiel dans le cas de l'oxydation par exemple. Ainsi, la consommation en réducteur va donc appauvrir la zone proche de l'électrode tandis

que le transport par diffusion va ré-enrichir cette zone en espèce réductrice. L'augmentation du potentiel va augmenter de plus en plus la vitesse du TE (**voir chapitre 5**). Le ravitaillement par diffusion sera donc de moins en moins efficace ce qui aura pour conséquence l'expansion de la couche de diffusion dont l'épaisseur va augmenter de plus en plus. Le « réservoir » étant situé de plus en plus loin du site de consommation, la vitesse du TM (c'est-à-dire le flux en réducteur) n'est donc pas constante (elle diminue de plus en plus) et le courant généré par le TE est donc voué à diminuer. On parle alors de **régime transitoire** car en raison d'une **vitesse de TM** et d'une épaisseur de couche de diffusion **qui varient**, le courant n'est pas constant en fonction de l'évolution du potentiel, c'est-à-dire de la durée de l'expérience.



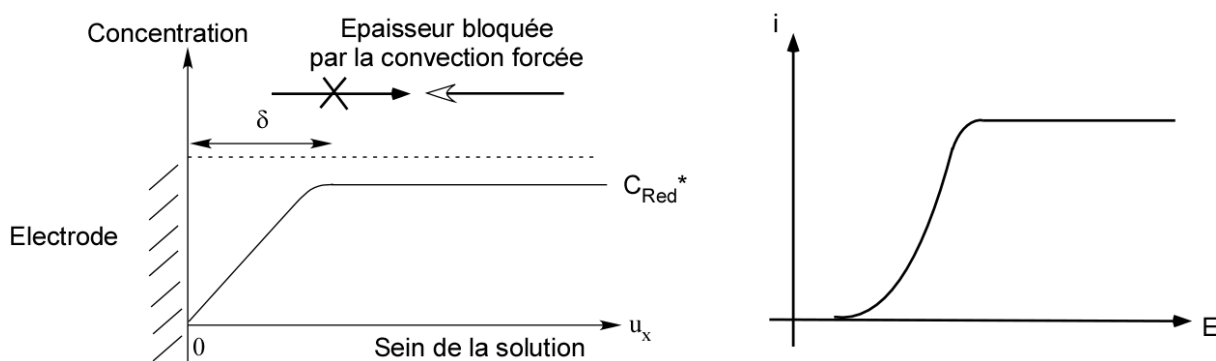
Remarque 1 : on parle aussi souvent d'évolution de la couche de diffusion « au cours du temps ». Cette terminologie s'explique par le fait que l'on fait varier le potentiel de manière linéaire ($E = E_i + vt$). En d'autres termes, à mesure que l'on augmente le potentiel, on augmente linéairement la durée de l'expérience. Les considérations développées plus haut sont d'ailleurs applicables pour une expérience où on maintient un potentiel élevé et constant à l'électrode de travail : le courant chute au court du temps en raison de l'expansion de la couche de diffusion.

Remarque 2 : l'épaisseur de la couche de diffusion peut être estimée selon la relation suivante : $\delta = \sqrt{\pi Dt}$, où D est le coefficient de diffusion (v. paragraphe V).

Sans agitation, la convection naturelle dans le sein de la solution ne peut empêcher la couche de diffusion de grandir dans la gamme de temps habituelle de l'expérience.⁶⁴ Par contre, si on réalise durant l'expérience l'agitation de la solution, la convection dite « forcée » permet de limiter l'expansion de la couche de diffusion. Cette dernière a alors une épaisseur constante qui rend de fait la vitesse du TM constante. On atteint alors un **régime stationnaire**, car en raison d'une **vitesse de TM** et d'une épaisseur de couche de diffusion **constantes**, le courant atteint une valeur stationnaire en fonction de l'évolution du potentiel, c'est-à-dire de la durée de l'expérience. En pratique, ce

⁶⁴ Les expériences d'électroanalyse correspondent à des temps courts (quelques secondes à une minute). Si on cherchait à travailler sur des durées plus conséquentes, la couche de diffusion s'étendrait jusqu'à interférer avec la zone où la convection n'est plus négligeable. L'expansion serait alors bloquée et l'épaisseur de la couche de diffusion serait alors constante.

régime d'agitation contrôlé par l'expérimentateur est obtenu en travaillant avec une électrode à disque tournant (EDT ou RDE pour Rotating Disk Electrode).



Dans la suite du chapitre, nous nous consacrerons au cas où le régime est stationnaire. Le cas du régime transitoire sera abordé à part dans le cadre de la voltamétrie cyclique.

V- Relation courant-potentiel dans le cas du régime stationnaire : le traitement « semi-empirique » du transfert de masse

La vitesse globale de la réaction électrochimique est celle du transfert de masse selon :

$$v = v_{\text{transfert de masse}} = \frac{i}{nFS}$$

On se rappelle que les vitesses mises en jeu sont surfaciques (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et correspondent donc à un flux d'espèces. L'expression des flux en question peut être obtenue à travers les lois de Fick.

1) Les lois de Fick

Les lois de Fick reflètent la dynamique du phénomène de diffusion. Quand on oppose deux solutions de même constitution mais de concentrations différentes, on observe la diffusion naturelle des espèces du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré afin d'uniformiser les concentrations dans tout le volume. Les deux lois de Fick se traduisent selon :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\text{grad}} C_i$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i$$

Elles illustrent le sens de diffusion dans l'espace (relation flux-gradient de concentration) et le temps (relation variation de concentration-temps à travers le Laplacien). D_i est le coefficient de diffusion de

l'espèce « i » et reflète à la facilité de « i » à diffuser (unité $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ou $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). A une dimension,⁶⁵ ces lois deviennent :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Remarque : les flux sont algébriques. Ainsi, dans le cadre d'une oxydation, dès lors que la référence spatiale est la surface de l'électrode ($x = 0$ à l'électrode et $x > 0$ au-delà), le flux de Red soit être compté négativement (car en direction de l'électrode) et celui de Ox positivement (en direction de la solution).

2) Applications des lois de Fick

Si on est en régime stationnaire, il advient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0$$

Si on suppose que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, on a alors, en combinant avec la première loi de Fick :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = 0 \Rightarrow J_i = \text{constante}$$

Le flux de l'espèce « i » est donc constant au cours du temps (ce qui est cohérent avec une vitesse de TM constante) et la concentration en « i » est de la forme :

$$C_i = Ax + B$$

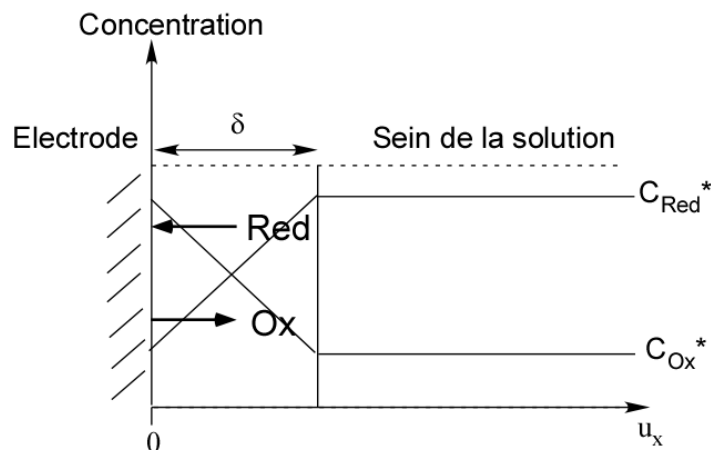
Sachant que les concentrations en « i » sont symbolisées $C_{i,\text{el}}$ à la surface de l'électrode et C_i^* en solution à partir de $x = \delta$, il advient :⁶⁶

$$C_i = \left(\frac{C_i^* - C_{i,\text{el}}}{\delta} \right) x + C_{i,\text{el}} \Rightarrow \begin{cases} C_{\text{Red}} = \left(\frac{C_{\text{Red}}^* - C_{\text{Red},\text{el}}}{\delta} \right) x + C_{\text{Red},\text{el}} \\ C_{\text{Ox}} = \left(\frac{C_{\text{Ox}}^* - C_{\text{Ox},\text{el}}}{\delta} \right) x + C_{\text{Ox},\text{el}} \end{cases}$$

⁶⁵ La simplification du problème à une dimension vient du fait que l'épaisseur de la couche de diffusion est micrométrique alors que la dimension de l'électrode est millimétrique. La diffusion sur les bords de l'électrode est négligeable et l'essentiel du flux est perpendiculaire à la surface de l'électrode.

⁶⁶ En toute rigueur, on a deux couches de diffusion : l'une provenant du gradient de Ox et l'autre du gradient de Red. Ces épaisseurs sont a priori différentes puisque l'expansion de la couche de diffusion doit dépendre de D_i . On suppose ici que les épaisseurs de ces deux couches (δ_{Ox} et δ_{Red}) sont voisines, générant de fait une couche de diffusion d'épaisseur unique δ .

Considérons une solution de Ox et Red (concentrations en solution C_{Ox}^* et C_{Red}^*) et où le potentiel appliqué génère une oxydation. Le courant mesuré à l'électrode dépend des flux d'espèces à l'électrode ($x = 0$). Les relations suivantes montrent qu'en régime stationnaire, les profils de concentrations sont linéaires dans la couche de diffusion, ce qui n'est pas le cas en régime transitoire.⁶⁷



On exprime donc les flux à l'électrode à partir des relations précédentes selon :

$$J_{i,el} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} \Rightarrow \begin{cases} J_{Red,el} = -\frac{D_{Red}}{\delta} (C_{Red}^* - C_{Red,el}) = -m_{Red} (C_{Red}^* - C_{Red,el}) \\ J_{Ox,el} = -\frac{D_{Ox}}{\delta} (C_{Ox}^* - C_{Ox,el}) = -m_{Ox} (C_{Ox}^* - C_{Ox,el}) \end{cases}$$

Remarque 1 : le rapport D_i/δ est noté m_i et représente le coefficient de transfert de masse (cm.s^{-1} ou m.s^{-1}). Son unité est la même que celle de la constante de vitesse standard k° .

Remarque 2 : « la » couche de diffusion est un abus de langage. Il existe en réalité deux couches de diffusion, une définie par le TM de Red et l'autre par le TM de Ox. En toute rigueur, on donc $m_i = D_i/\delta_i$. Dans la majeure partie des cas, Red et Ox ont des coefficients de diffusion voisins ce qui explique cette « unification » des couches de diffusion.

Remarque 3 : les expressions des flux sont cohérentes avec une grandeur algébrique. Dans le cas d'une oxydation, $C_{Red,el} < C_{Red}^*$ ce qui correspond à un flux négatif pour Red (sens solution-électrode). Inversement, $C_{Ox,el} > C_{Ox}^*$, ce qui correspond à un flux positif pour Ox (sens électrode-solution).

3) Relation courant-potentiel

Exprimons alors le courant mesuré à l'électrode en fonction des flux algébriques des espèces. Comme mentionné plus haut, ce sont les flux à l'électrode qui sont à considérer car la réaction électrochimique s'effectue à la surface de l'électrode. On a donc :

⁶⁷ En régime transitoire, pour faciliter certains calculs, on a tendance à supposer que les profils de concentration restent linéaires, ce qui reste vrai dans 90% de la couche de diffusion. On appelle cette hypothèse « approximation de Nernst ».

$$J_{\text{Ox,el}} = \frac{i}{nFS}$$

$$J_{\text{Red,el}} = -\frac{i}{nFS}$$

Le courant peut être défini soit à partir du flux « entrant » (Red) soit à partir du flux « sortant » (Ox) qui sont égaux en valeur absolue (TE rapide devant TM + conservation de la matière).⁶⁸ Il est nécessaire le cas échéant de rajouter un signe négatif pour tenir compte de la convention de courant.

De l'expression des flux, on déduit :

$$i = -nFSm_{\text{Ox}} (C_{\text{Ox}}^* - C_{\text{Ox,el}})$$

$$i = nFSm_{\text{Red}} (C_{\text{Red}}^* - C_{\text{Red,el}})$$

Il s'agit de deux expressions équivalentes du courant mesuré à l'électrode. De ces deux expressions, on peut extraire des valeurs « extrêmes » du courant.

Dans le cas d'une oxydation totale (c'est-à-dire pour une grande valeur de E), la concentration en Red à l'électrode sera nulle. La valeur la plus élevée possible du courant est nommée courant limite de diffusion anodique et notée $i_{l,a}$ selon :

$$i_{l,a} = nFSm_{\text{Red}} C_{\text{Red}}^*$$

Dans le cas d'une réduction totale (c'est-à-dire pour une valeur de E très négative), la concentration en Ox à l'électrode sera nulle. La valeur la plus négative possible du courant est nommée courant limite de diffusion cathodique et notée $i_{l,c}$ selon :

$$i_{l,c} = -nFSm_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^*$$

L'établissement d'une relation courant-potentiel dépend de la rapidité ou de la lenteur du TE. Il convient de préciser ici que, contrairement à ce qui pu être laissé entendre **dans le chapitre 5**, la lenteur ou rapidité du système n'est pas établie uniquement en fonction de la valeur de k° . C'est la comparaison entre k° et le coefficient de transfert de masse qui est à prendre en compte :

- $m_i \ll k^\circ$: systèmes rapides
- $m_i \gg k^\circ$: systèmes lents

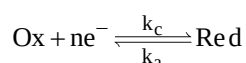
En pratique, les valeurs de coefficients de diffusion (10^{-9} - $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et d'épaisseur de couche de diffusion (10-100 μm) sont du même ordre de grandeur pour la majorité des couples redox étudiés. Les coefficients de transfert de masse sont donc tels que $m_i \sim 10^{-6}$ - $10^{-4} \text{ m}.\text{s}^{-1} = 10^{-4}$ - $10^{-2} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$. Des valeurs de k° de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-2} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ correspondent donc à des vitesses de TE voisines du TM, c'est-à-dire un système quasi-réversible. Quand $k^\circ \gg 10^{-2} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$, le TE est intrinsèquement plus rapide que le TM : on parle de TE rapide ou réversible. Si $k^\circ \ll 10^{-4} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$, le TE est plus lent que le TM : on parle de TE lent ou irréversible. Ceci explique pourquoi on présente souvent (et

⁶⁸ Cette égalité des flux est la conséquence du cas stationnaire. En cinétique homogène, les vitesses de chaque étape sont identiques à l'état stationnaire. Dans le cas d'une cinétique hétérogène, les étapes du TM ont la même vitesse surfacique, i.e. le même flux en valeur absolue.

abusivement) la propriété de rapidité du TE uniquement en fonction de k° . Il faut bien sûr garder à l'esprit que la comparaison k°/m_i est indicative car les vitesses du TE et du TM dépendent du potentiel appliqué et des concentrations mises en jeu.

a) Cas d'un système rapide - réversible

Le TE est infiniment rapide devant le TM et ce quel que soit la valeur de potentiel appliquée. Cela implique donc que k_a et k_c sont très élevées et que la situation d'équilibre est rapidement atteinte pour toute valeur de E .



En conséquence,⁶⁹ l'équation de Nernst (a priori seulement définie pour un système à l'abandon et sans courant) s'applique aussi aux concentrations à l'électrode :⁷⁰

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{Ox,el}}}{C_{\text{Red,el}}}$$

Or les expressions de courant vues précédemment permettent d'établir :

$$i = i_{l,c} + nFS.m_{\text{Ox}}C_{\text{Ox,el}}$$

$$i = i_{l,a} - nFS.m_{\text{Red}}C_{\text{Red,el}}$$

On en déduit ainsi les concentrations des espèces Ox et Red présentes à l'électrode, en fonction du courant mesuré et du courant limite de diffusion.

$$C_{\text{Ox,el}} = \frac{i - i_{l,c}}{nFS.m_{\text{Ox}}}$$

$$C_{\text{Red,el}} = \frac{i_{l,a} - i}{nFS.m_{\text{Red}}}$$

En combinant ces équations à la loi de Nernst, on en déduit finalement que :⁷¹

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{i - i_{l,c}}{nFS.m_{\text{Ox}}} \cdot \frac{nFS.m_{\text{Red}}}{i_{l,a} - i} \right)$$

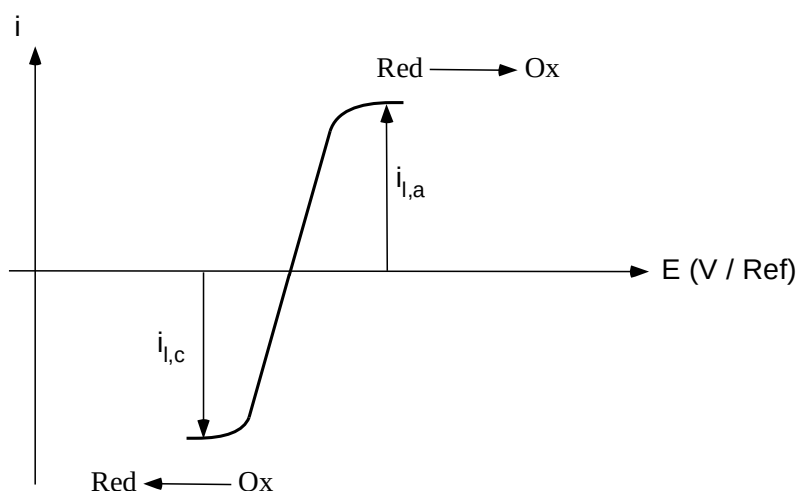
⁶⁹ Une autre façon de voir les choses est la suivante : les concentrations aux électrodes ne sont pas régies par le TM (les espèces sont déjà « en place »). Si les constantes de vitesse sont élevées, la rapport des concentrations à l'électrode est immédiatement fixé par le potentiel appliqué E . L'équation de Nernst est alors valable.

⁷⁰ Attention ! Il s'agit de la relation de Nernst sans les coefficients d'activité. Le potentiel standard est donc apparent et contient le potentiel standard vrai du couple et un terme contenant les coefficients d'activité. En toute rigueur, on devrait écrire E°' et non E° .

⁷¹ On admet ici que les épaisseurs des couches de diffusion de Red et Ox sont identiques et indépendants des coefficients de diffusion. Ce n'est pas toujours le cas expérimentalement et dépend fortement de la méthode « d'établissement » du régime stationnaire.

$$\Leftrightarrow E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i - i_{l,c}}{i_{l,a} - i}\right)$$

La relation entre le potentiel appliqué et le courant détecté pour un système réversible limité par la diffusion est donnée par l'expression mathématique ci-dessus et modélise la courbe $i = f(E)$ observée pour un mélange Ox/Red. On parle souvent de « plateaux » de courant ou de « vagues » d'oxydation et de réduction.



Dans le cas d'un système réversible, le TM est toujours plus lent que le TE. Cela signifie que d'une part, la montée en courant a lieu uniquement sur une faible plage de potentiels où on transforme les espèces déjà au voisinage de l'électrode, le TM devenant immédiatement limitant après leur consommation. D'autre part, le TE n'étant jamais limitant par rapport au TM, on ne peut extraire aucune information quantitative sur le TE de ce type de système (k° et α n'apparaissent pas dans la relation $i - E$).

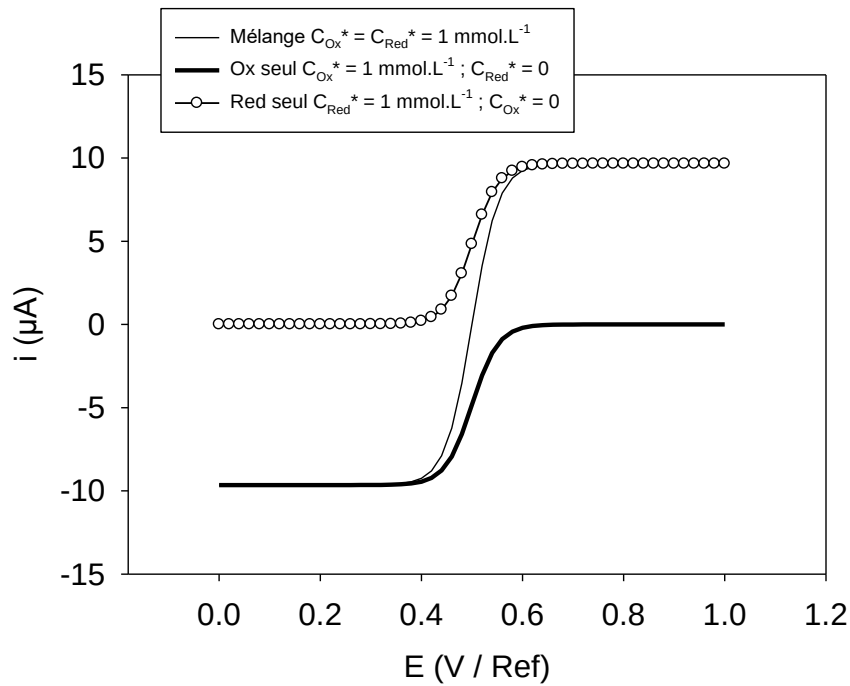
Dans le cas d'une solution ne contenant que l'espèce Ox, la même équation s'applique avec $C_{\text{Red}}^* = 0$. On a donc, avec $i_{l,a} = 0$:

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i - i_{l,c}}{-i}\right)$$

Dans le cas d'une solution ne contenant que l'espèce Red, la même équation s'applique avec $C_{\text{Ox}}^* = 0$. On a donc, avec $i_{l,c} = 0$:

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{l,a} - i}\right)$$

Les graphiques ci-dessous correspondent à trois cas possibles : mélange Ox/Red ($C_{\text{Ox}}^* = C_{\text{Red}}^* = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$), Ox seul ($C_{\text{Red}}^* = 0$; $C_{\text{Ox}}^* = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) et Red seul ($C_{\text{Ox}}^* = 0$; $C_{\text{Red}}^* = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) pour les conditions expérimentales habituelles ($E^\circ = 0,5 \text{ V/ESH}$; $S = 0,01 \text{ cm}^2$; $n = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$). Le coefficient de transfert de masse est fixé à $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ pour Ox et Red.



Remarque : comme attendu, on obtient bien rapidement des plateaux de courant dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en solution et au coefficient de transfert de masse. Au-delà de l'utilisation des courbes $i = f(E)$ pour la prédiction des réactions d'oxydoréduction ou l'étude du TE, on peut aussi les étudier pour extraire le coefficient de diffusion d'une espèce ou estimer la concentration de cette dernière.

On peut à partir de l'acquisition d'une courbe intensité-potential dans le cas où on a une limitation par le TM reconnaître rapidement si le système Ox/Red est rapide ou non en utilisant le potentiel de demi-vague noté $E_{1/2}$. Il s'agit de la valeur de potentiel correspondant à $i = (i_{l,a} + i_{l,c})/2$. Il peut être défini aussi dans les cas où Ox ($i = i_{l,c}/2$) et Red ($i = i_{l,a}/2$) sont seuls en solution. Dans les trois cas, on a alors :

- Mélange

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i - i_{l,c}}{i_{l,a} - i}\right)$$

$$i = \frac{i_{l,c} + i_{l,a}}{2} \Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{\frac{i_{l,c} + i_{l,a}}{2} - i_{l,c}}{i_{l,a} - \frac{i_{l,c} + i_{l,a}}{2}}\right)$$

$$\Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right)$$

- Ox seul

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i - i_{l,c}}{-i}\right)$$

$$i = \frac{i_{l,c}}{2} \Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{\frac{i_{l,c}}{2} - i_{l,c}}{-\frac{i_{l,c}}{2}}\right)$$

$$\Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right)$$

- Red seul

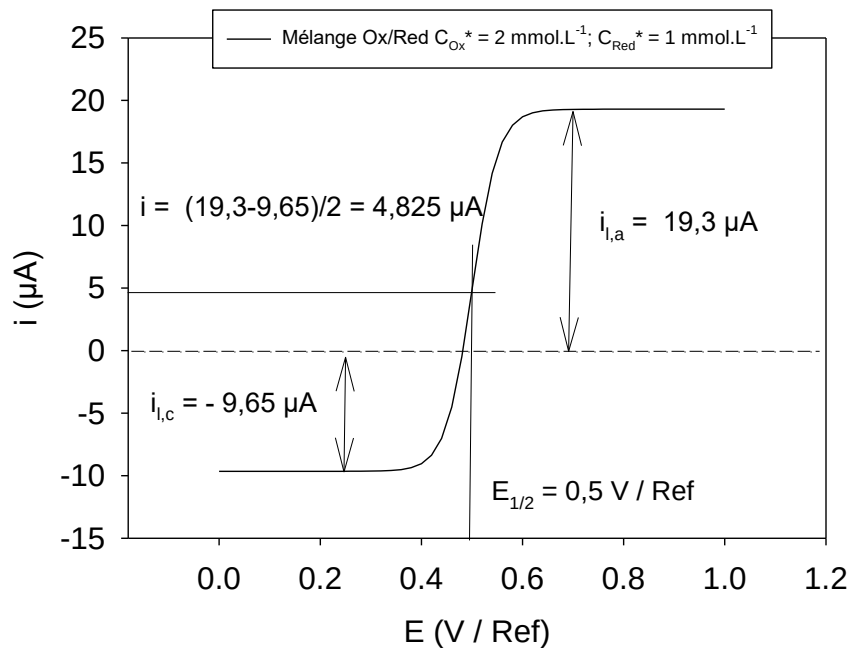
$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{l,a} - i}\right)$$

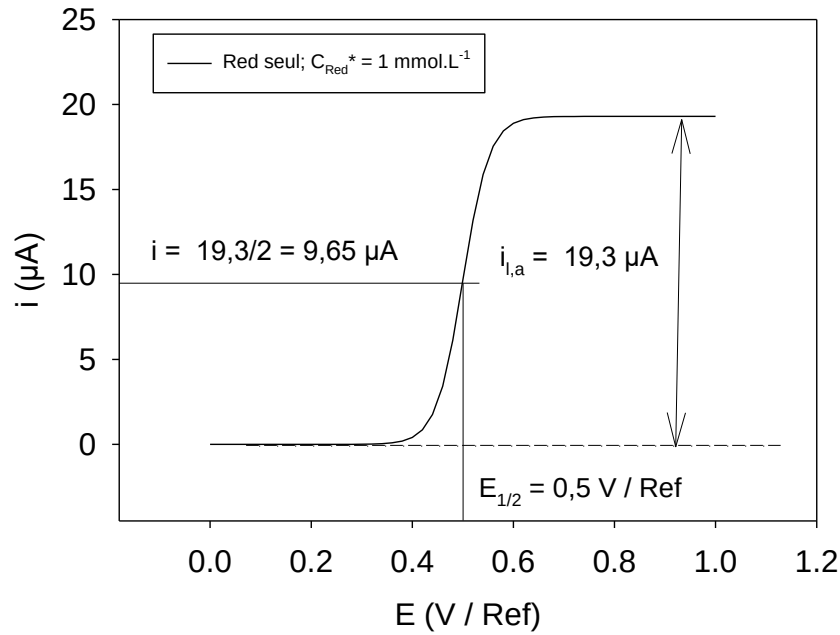
$$i = \frac{i_{l,a}}{2} \Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{\frac{i_{l,a}}{2}}{i_{l,a} - \frac{i_{l,a}}{2}}\right)$$

$$\Rightarrow E_{1/2} = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right)$$

Quelles que soient les proportions du mélange Ox/Red, le potentiel de demi-vague reste constant si le système est rapide. C'est ce que l'on nomme un **critère de réversibilité**. Si la constance de $E_{1/2}$ en fonction des proportions du mélange est établie expérimentalement, cela suffit à établir que le système est rapide. Par ailleurs, les coefficients de diffusion sont souvent du même ordre de grandeur. De fait, les coefficients de TM sont souvent voisins : $E_{1/2}$ donne donc une estimation de E° dans ce cas.

Les graphiques suivants montrent une application du calcul de $E_{1/2}$ pour deux mélanges dans le cas d'un système réversible.





Toutefois, le critère précédent nécessite l'acquisition de plusieurs courbes pour différents mélanges. On peut établir d'autres critères permettant de travailler sur une courbe unique. On peut mentionner deux autres critères :

- Tracer E en fonction de $\ln((i - i_{L,c})/(i_{L,a} - i))$. Si le système est réversible, une droite doit être obtenue de pente RT/nF . Dans le cas d'un système monoélectronique et si on trace en fonction du logarithme décimal, la pente attendue est de 60 mV.
- Utiliser les valeurs de $E_{1/4}$ et $E_{3/4}$ sur une vague dans le cas où Ox ou Red sont seuls en solution. Par analogie à $E_{1/2}$, $E_{1/4}$ et $E_{3/4}$ correspondent à des courants de $i = i_{L,a}/4$ et $i = 3i_{L,a}/4$ respectivement (cas de Red seul et une vague d'oxydation). On a alors :

$$E = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{L,a} - i}\right)$$

$$i = \frac{i_{L,a}}{4} \Rightarrow E_{1/4} = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{\frac{i_{L,a}}{4}}{i_{L,a} - \frac{i_{L,a}}{4}}\right)$$

$$\Rightarrow E_{1/4} = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right)$$

$$i = 3\frac{i_{L,a}}{4} \Rightarrow E_{3/4} = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{\frac{3i_{L,a}}{4}}{i_{L,a} - \frac{3i_{L,a}}{4}}\right)$$

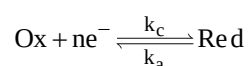
$$\Rightarrow E_{3/4} = E^\circ(\text{Ox / Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(3)$$

La différence entre $E_{1/4}$ et $E_{3/4}$ est donc une constante qui ne dépend que de « n ».

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln(3) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right) = \frac{RT}{nF} \cdot \ln(9) \approx \frac{56,3 \text{ mV}}{n}$$

b) Cas d'un système lent

Il s'agit d'un cas plus complexe car il est alors impossible d'utiliser la relation de Nernst. Cependant, dans une telle situation, il existe une plage de potentiels (autour de E_{eq}) pour laquelle le TE (via k_a et k_c qui sont alors voisines de k°) est plus lent que le TM. On peut donc appliquer les relations issues du modèle de Butler-Volmer :



$$k_a = k^\circ \cdot e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)}$$

$$k_c = k^\circ \cdot e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)}$$

Si on reprend alors les expressions établies dans le chapitre précédent afin d'explicitier les courants anodique et cathodique, on a ainsi :

$$i = i_a + i_c$$

$$i = nFSk^\circ \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)} \cdot C_{\text{Red,el}} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)} \cdot C_{\text{Ox,el}} \right)$$

Dans le cas d'un système lent contrôlé par le TE, les deux branches de la courbe $i=f(E)$ sont assez éloignées l'une de l'autre pour que l'on puisse attribuer l'équation donnant i_a à la vague anodique et l'équation donnant i_c à la vague cathodique (voir **chapitre 5**).

Pour ce qui est de la **vague anodique**, dans la gamme de potentiel où $E > E_{eq}$, seule la réaction d'oxydation intervient.

$$i \approx i_a = nFSk^\circ \cdot e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)} \cdot C_{\text{Red,el}}$$

Toutefois, on ne peut plus associer $C_{\text{Red,el}}$ à C_{Red}^* puisqu'on considère toute la gamme de potentiel et donc n'importe quelle valeur de courant. Pour tenir compte du transfert de masse, on injecte donc l'expression de $C_{\text{Red,el}}$ issue des calculs impliquant la diffusion (courant limite de diffusion anodique, coefficient de transfert de masse ; voir paragraphes précédents), nous pouvons déduire que :

$$i = nFSk^\circ \cdot e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)} \cdot \left(\frac{i_{l,a} - i}{nFS.m_{\text{Red}}} \right)$$

Et ainsi,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{i}{i_{l,a} - i} \right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{m_{\text{Red}}}{k^\circ} \right)$$

Le même raisonnement peut être mené pour la **vague cathodique**, où seule la réaction de réduction intervient ($E < E_{\text{eq}}$). On considère donc :

$$i \approx i_c = -nFSk^\circ e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^\circ) \right)} \cdot C_{\text{Ox},\text{el}}$$

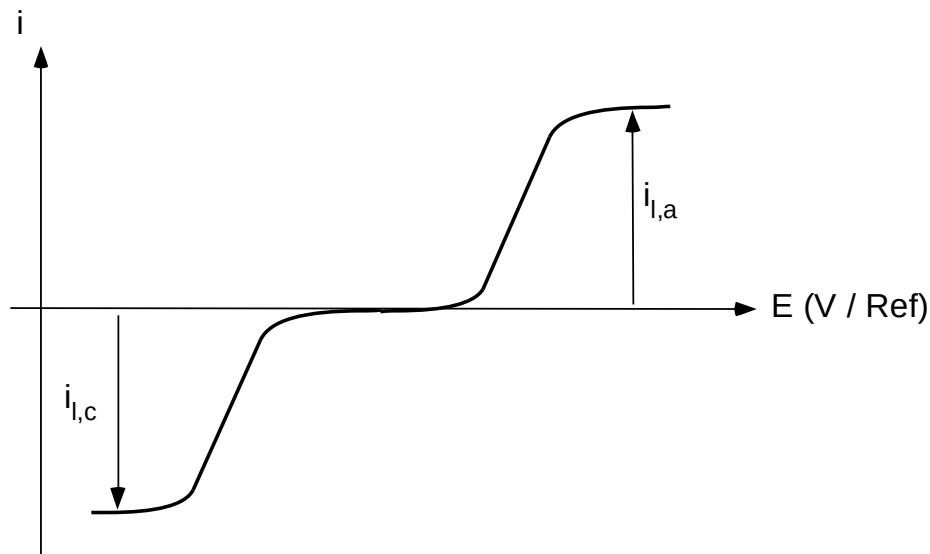
Il est possible de faire apparaître dans cette expression le courant limite de diffusion, traduisant le phénomène de transfert de masse.

$$i = -nFSk^\circ e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^\circ) \right)} \cdot \left(\frac{i - i_{l,c}}{nFS \cdot m_{\text{Ox}}} \right)$$

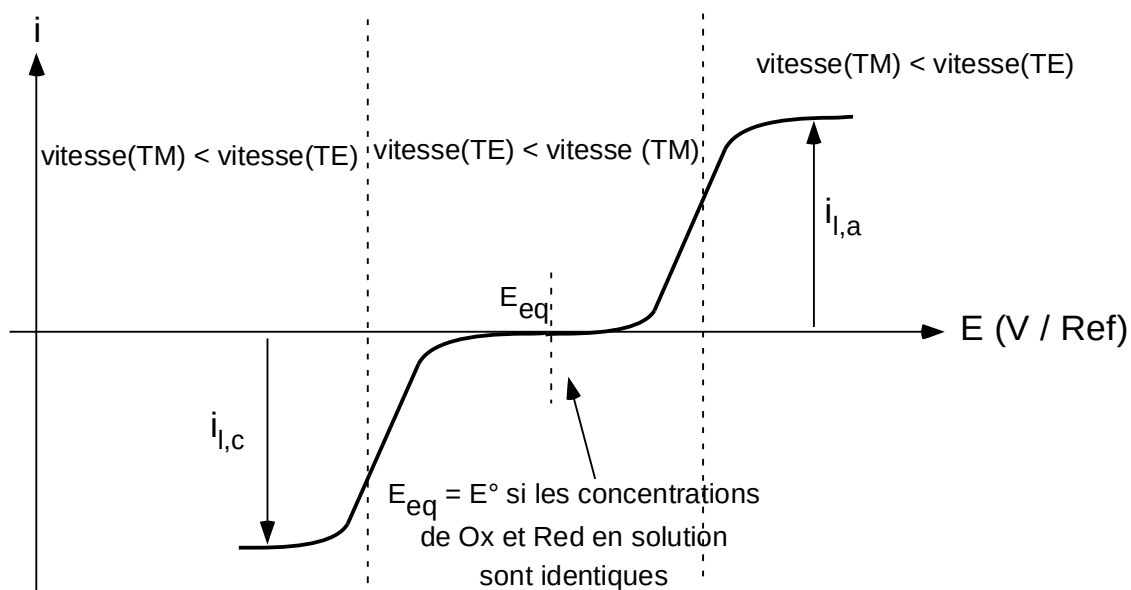
Et finalement,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{m_{\text{Ox}}}{k^\circ} \right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i}{i_{l,c} - i} \right)$$

La morphologie d'une courbe intensité/potentiel associée à un système irréversible limité par la diffusion (pour un mélange de Ox et Red en mêmes quantités) est donc la suivante, avec deux vagues anodique et cathodique séparées en potentiel.



Contrairement aux systèmes réversibles, la montée en courant correspond bel et bien à une limitation par le TE par comparaison avec le TM. Au bilan, il est donc possible de distinguer plusieurs zones au sein de cette courbe :



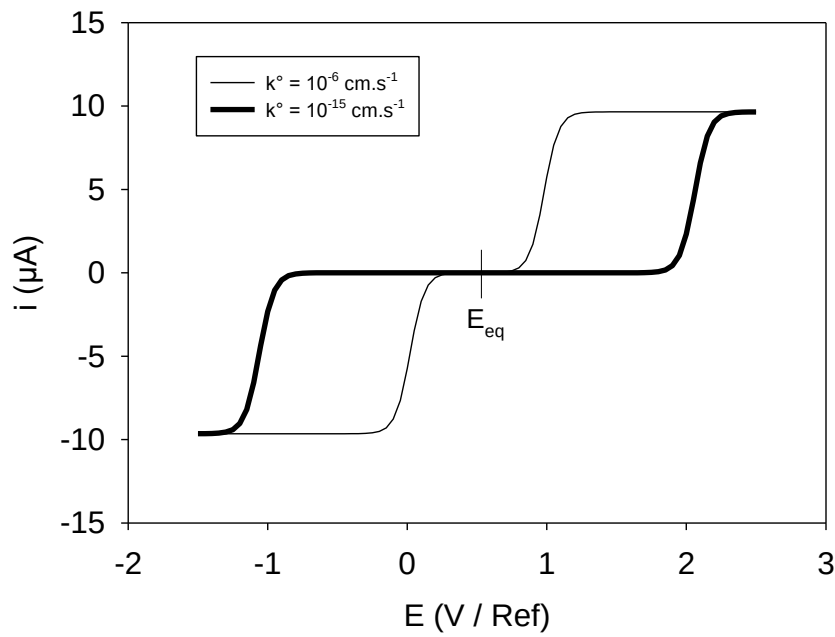
- Une zone où la vitesse du transfert de masse est plus élevée que la vitesse du transfert électronique. k_a ou k_c sont faibles car étant contrôlées par la valeur de k° (le terme en exponentielle est voisin de 1 car $E \sim E^{\circ}$) qui l'est aussi. La réaction électrochimique, c'est-à-dire le transfert de charge est alors le processus limitant. Ceci est réalisé lorsque le potentiel appliqué E est proche de E_{eq} .

- Deux zones où la vitesse du transfert de masse est inférieure à la vitesse du transfert électronique. k_a ou k_c sont élevées car le terme en exponentielle ($E \gg E^{\circ}$ ou $E \ll E^{\circ}$) devient prédominant et compense la faiblesse de k° . Le transfert de masse devient limitant. C'est le cas lorsque le potentiel appliqué E est très éloigné de E_{eq} .

Remarque : il faut bien garder à l'esprit que la rapidité ou lenteur du TE est liée à la valeur de k° vs m_i mais aussi (et surtout aux valeurs de k_a et k_c) qui dépendent du potentiel appliqué. On note que dans le cas de systèmes irréversibles, il existe des zones où le TE est limitant par rapport au TM et d'autres où le TM est le processus le plus lent. On parle alors de contrôle ou de **régime mixte**. Le cas où le TE serait lent pour toute valeur de E correspondrait à une courbe $i = f(E)$ sans plateau de courant, uniquement deux branches comme vu au chapitre 5.

A titre d'exemple, le graphique suivant recense deux courbes intensité-potentiel pour un TE lent avec deux valeurs de k° (10^{-6} et $10^{-15} \text{ cm.s}^{-1}$) pour des conditions expérimentales usuelles (mélange $C_{Ox}^* = C_{Red}^* = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$; $E^{\circ} = 0,5 \text{ V/ESH}$; $\alpha = 0,5$; $S = 0,01 \text{ cm}^2$; $n = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $m_{Ox} = m_{Red} = 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$).

Il apparaît sur ces courbes que l'écart entre les deux vagues est d'autant plus élevé que le système est lent, c'est-à-dire que k° est petit. On notera que de manière générale, cet écart entre les deux vagues s'apprécie en comparant deux courants reflétant chacun le TE et le TM : le courant d'échange et le courant limite. Le système devient de plus en plus réversible à mesure que i°/i_l augmente, c'est-à-dire que le TM devient plus limitant.



L'écart entre les deux vagues permet d'établir **un critère d'irréversibilité** à partir du potentiel de demi-vague des deux vagues anodique et cathodique (notés $E_{1/2,a}$ et $E_{1/2,c}$ respectivement). Pour un mélange contenant les deux espèces Ox et Red, les équations établies impliquent que :

Vague cathodique :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,c} - i}\right)$$

$$i = \frac{i_{l,c}}{2} \Rightarrow E_{1/2,c} = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{\frac{i_{l,c}}{2}}{i_{l,c} - \frac{i_{l,c}}{2}}\right) = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right)$$

Vague anodique :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,a} - i}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right)$$

$$i = \frac{i_{l,a}}{2} \Rightarrow E_{1/2,a} = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{\frac{i_{l,a}}{2}}{i_{l,a} - \frac{i_{l,a}}{2}}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right) = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right)$$

La différence des deux potentiels de demi-vague est donc :

$$E_{1/2,a} - E_{1/2,c} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right)$$

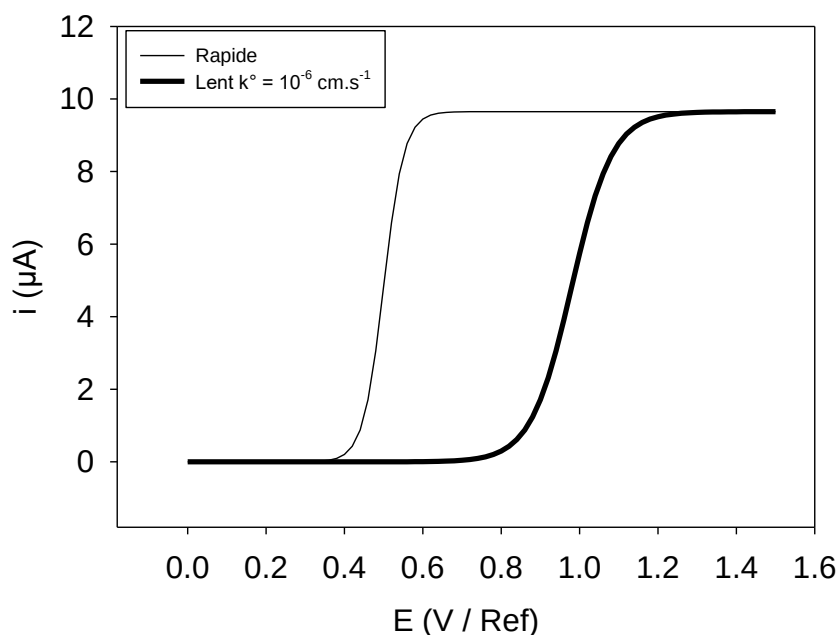
$$E_{1/2,a} - E_{1/2,c} \approx \left(\frac{1}{1-\alpha} + \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{m}{k^\circ}\right) = \frac{RT}{\alpha(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m}{k^\circ}\right)$$

Soit un écart d'environ 960 mV (!!!) pour un système monoélectronique (avec $m = 0.01 \text{ cm.s}^{-1}$; $k^\circ = 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$; $\alpha = 0,5$ et $T = 298 \text{ K}$). Cet écart, nous l'avons mentionné, est d'autant plus grand que k° est petit et peut aller jusqu'à plusieurs volts (v. courbes précédentes). On voit donc que les deux branches peuvent être situées dans des zones de potentiel radicalement différentes.

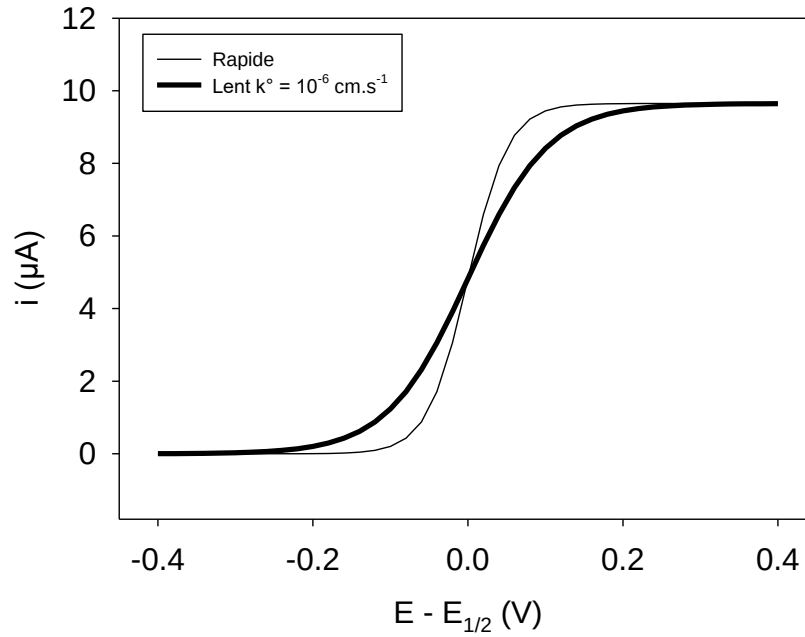
Un autre critère d'irréversibilité peut être obtenu sur une seule vague (oxydation ou réduction) en traçant :

- E en fonction de $\ln(i/(i_{l,a}-i))$ pour la vague anodique. Une droite doit être obtenue de pente $RT/nF(1-\alpha)$ soit donc en logarithme décimal de 120 mV pour un système monoélectronique (avec $\alpha = 0,5$).
- E en fonction de $\ln(i/(i_{l,c}-i))$ pour la vague cathodique. Une droite doit être obtenue de pente $-RT/nF\alpha$ soit donc en logarithme décimal de -120 mV pour un système monoélectronique (avec $\alpha = 0,5$).

On rappelle que pour un système réversible, une pente de 60 mV est attendue dans les mêmes conditions. Ces deux pentes différentes caractérisent bien la rapidité ou la lenteur du TE qui se manifeste par un « affaissement » de la montée en courant. Les graphiques suivants (pour une même solution de Red à 1 mmol.L^{-1}) dans les conditions habituelles pour un système rapide et lent en sont une illustration explicite.



Cet affaissement lié à une plus faible cinétique du TE est encore plus visible si on reporte en abscisses le potentiel auquel on a soustrait le potentiel de demi-vague pour chaque courbe.



On notera donc que contrairement au cas d'un système réversible limité par le TM, il est possible d'extraire des informations sur le TE dans le cadre d'un système irréversible puisque E dépend de k° et α .

VI- « Transfert de charge » vs « Transfert de masse » en régime stationnaire – Remarques, retours et passerelles entre équations

1) Analyses de Tafel

On peut évidemment réaliser des analyses de Tafel pour un système lent limité par la diffusion. Considérons ainsi les équations des vagues anodique et cathodique pour des courants où le TC est limitant soit donc $|i| \ll |i_l|$:

- Vague anodique

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,a} - i}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{k^\circ}\right) \Rightarrow E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,a}}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{k^\circ}\right)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{\text{Red}}}{k^\circ}\right) \Rightarrow E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{nFSk^\circ C_{\text{Red}}^*}\right)$$

$$\Rightarrow i = nFSk^\circ C_{\text{Red}}^* e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)}$$

- Vague cathodique

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{\text{Ox}}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,c} - i}\right) \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{\text{Ox}}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,c}}\right)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{-nFSm_{Ox}C_{Ox}^*}\right) \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{-nFSk^\circ C_{Ox}^*}\right)$$

$$\Rightarrow i = -nFSk^\circ C_{Ox}^* e^{\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^\circ)}$$

On retrouve bel et bien les deux équations de « branches » anodique et cathodique déduite du modèle de Butler-Volmer pour un TC limitant. En pratique, on linéarise par échelle logarithmique uniquement les portions de courant loin des plateaux et on applique ensuite l'analyse de Tafel comme déjà décrit précédemment. *Evidemment, cette analyse n'a aucun sens sur un système rapide où le TC n'est jamais limitant.*

2) « Passerelles » entre équations de Butler-Volmer et diffusion au sein d'un régime mixte stationnaire.

Il est intéressant de constater que les équations des courbes i-E au sein d'un régime mixte contiennent un certain nombre de passerelles entre le TC et le TM. On rappelle ainsi les équations de Butler-Volmer et celles issues des lois de Fick :

$$i = nFS(k_a C_{Red,el} - k_c C_{Ox,el})$$

$$C_{Red,el} = \frac{i_{l,a} - i}{nFSm_{Red}}; \quad C_{Ox,el} = \frac{i - i_{l,c}}{nFSm_{Ox}}$$

Dans la zone de potentiels où le TC est limitant, on a $|i| \ll |i_l|$ soit donc :

$$C_{Red,el} \sim \frac{i_{l,a}}{nFSm_{Red}} = C_{Red}^*; \quad C_{Ox,el} = \frac{-i_{l,c}}{nFSm_{Ox}} = C_{Ox}^*$$

Les concentrations à l'électrode sont donc celles en solution, ce qui caractérise donc bien un TC limitant et un TM infiniment rapide par rapport au TC.

Inversement, quand i tend vers i_l , on déduit facilement que $C_{Red,el} = C_{Ox,el} = 0$...c'est-à-dire un gradient de concentration maximal et constant au sein de la couche de diffusion.

Enfin, on peut déduire des « branches » anodique et cathodique la relation i-E plutôt que E-i selon :

Branche anodique

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,a} - i}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right) \Rightarrow i = i_{l,a} \frac{e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right))}}{1 + e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_{Red}}{k^\circ}\right))}}$$

Branche cathodique

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_{l,c} - i}\right) \Rightarrow i = i_{l,c} \frac{e^{\frac{\alpha nF}{RT}(-E+E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}))}}{1 + e^{\frac{\alpha nF}{RT}(-E+E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(\frac{m_{Ox}}{k^\circ}))}}$$

Dans les deux cas, les valeurs de potentiel très positives (branche anodique) ou très négatives (branche cathodique) conduisent à des valeurs de courant égales à celles des courants limites.

Ces cohérences étaient bien évidemment attendues et ont conduit certains ouvrages à proposer une mise en équation générale et unique de la courbe i-E en régime mixte stationnaire.

3) Mise en équation générale et unique des deux branches

Il s'agit de combiner les équations de Butler-Volmer et de diffusion sous la forme :

$$i = nFS(k_a C_{Red,el} - k_c C_{Ox,el}) \Rightarrow i = nFS(k_a \frac{i_{l,a} - i}{nFSm_{Red}} - k_c \frac{i - i_{l,c}}{nFSm_{Ox}})$$

$$\Rightarrow i = k_a \frac{i_{l,a} - i}{m_{Red}} - k_c \frac{i - i_{l,c}}{m_{Ox}}$$

En admettant que $m_{Red} \sim m_{Ox} = m$, il advient :

$$i \times m = k_a (i_{l,a} - i) - k_c (i - i_{l,c}) \Rightarrow i = \frac{k_a i_{l,a} + k_c i_{l,c}}{k_a + k_c + m}$$

- Pour un système lent dans la zone $E \sim E_{eq}$, on a $k^\circ \ll m$ et une gamme de potentiels E où $k_a ; k_c \ll m$ d'où :

$$i \sim \frac{k_a i_{l,a} + k_c i_{l,c}}{m} = nFS(k_a C_{Red}^* - k_c C_{Ox}^*)$$

On retrouve bien l'équation de Butler-Volmer avec les concentrations aux électrodes égales aux concentrations en solution.

- Pour un système rapide, on a $k^\circ \gg m$ avec $k_a ; k_c \gg m$ quel que soit le potentiel. On déduit alors :

$$i \sim \frac{k_a i_{l,a} + k_c i_{l,c}}{k_a + k_c}$$

Pour $E \gg E_{eq}$, on a $k_a \gg k_c$ et donc $i = i_{l,a}$. Pour $E \ll E_{eq}$, on a $k_a \ll k_c$ et donc $i = i_{l,c}$. On remarque toutefois que cette mise en équation générale ne permet pas d'accéder à l'équation de la courbe i-E déduite du traitement semi-empirique du transfert de masse pour un système rapide.

VII-Quelques compléments d'information - Retour sur le formalisme diffusion-migration-convection

La limitation par le TM est abordée dans le présent chapitre avec le moins de formalisme possible. Nous souhaitons détailler ici un peu plus ce dernier dans la présente partie et notamment mentionner la relation entre coefficient de diffusion et mobilité ionique, c'est-à-dire diffusion et migration.

Ainsi, à une dimension, l'équation générale du transport associant diffusion, migration et convection est la suivante :

$$J_k = -D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - z_k F \frac{D_k C_k}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + C_k v_f$$

Cette équation est une des formes de **l'équation de Nernst-Planck** et fait apparaître les trois contributions du transport :

- Diffusion par la loi de Fick
- Migration par la dépendance vis-à-vis du potentiel électrique Φ .
- Convection à travers la vitesse de déplacement du fluide v_f

Il n'est de notre propos de détailler la démonstration de cette équation. Il faut seulement garder à l'esprit que dans l'expression initiale du flux, diffusion et migration sont réunies dans un seul terme : le *potentiel électrochimique* vu dans le **chapitre 1** et qui regroupe à la fois la question de la concentration⁷² et du potentiel électrique. En fait, les déplacements par diffusion et migration pour une espèce chargée sont intrinsèquement liés selon (**Annexe 7**) :

$$u_k = \frac{|z_k| F}{RT} D_k$$

Cette association entre mobilité électrique et coefficient de diffusion vient du fait que ces deux grandeurs dépendent de la « force de freinage visqueuse » qui compense leur déplacement sous l'effet de la différence de concentration ou de potentiel électrique. A cet égard, on peut montrer que :

$$D_k = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{solv}}$$

Cette équation, dite relation de Stokes-Einstein, associe la diffusion avec la viscosité du milieu et le rayon de solvation de l'espèce. Ceci établit que les ions de petite taille, fortement solvatés, doivent diffuser moins vite que les ions peu solvatés. La mobilité électrique est donc d'autant plus petite que l'ion est petit, comme décrit précédemment, à *charges égales*.

⁷² On a tendance à toujours présenter la diffusion comme un phénomène lié à un gradient de concentration. Ceci est indirect et en réalité la diffusion est reliée à un gradient de potentiel chimique.

La charge joue indirectement aussi sur la valeur de D puisqu'une structure très chargée va voir sa solvation (et son rayon de solvation) augmentée. Toutefois, à structures égales, la charge joue bien évidemment un rôle sur le déplacement par migration et une espèce migre d'autant mieux que sa charge est élevée.

Ces propos peuvent être illustrées à partir de quelques données issues des anions Fe(CN)_6^{3-} et Fe(CN)_6^{4-} . L'acquisition de la courbe intensité-potentiel en régime stationnaire (sur EDT) d'un mélange de ces deux anions (dans de l'eau avec $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ comme électrolyte support) permet à partir des plateaux de courant et des équations de Levich (v. **chapitre 7**) d'extraire les coefficients de diffusion des deux espèces : $D(\text{Fe(CN)}_6^{3-}) = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D(\text{Fe(CN)}_6^{4-}) = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il apparaît donc qu'à structures égales, l'espèce la plus chargée diffuse moins vite en raison d'un rayon de solvation plus grand. En calculant les mobilités selon la relation décrite plus haut, il advient : $u(\text{Fe(CN)}_6^{3-}) = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $u(\text{Fe(CN)}_6^{4-}) = 9,8 \cdot 10^{-8} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On voit alors que l'espèce la plus chargée migre plus vite. On notera que ces mobilités sont obtenues dans un milieu à force ionique élevée. Les grandeurs à dilution infinie, qui excluent les interactions, donnent des valeurs plus élevées : $u^\circ(\text{Fe(CN)}_6^{3-}) = 10,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $u^\circ(\text{Fe(CN)}_6^{4-}) = 11,14 \cdot 10^{-8} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Au bilan, la mobilité dépend à la fois directement de la charge de l'espèce et de son rayon de solvation (qui lui-même est lié à la charge). Comme ces deux dépendances n'agissent pas dans le même sens, il est délicat de comparer deux ions de charge différentes et la comparaison s'applique bien pour deux espèces de même charge ou de même structure.

VIII- Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre l'allure que prennent les courbes intensité-potentiel dans le cas où le transfert de masse ne peut être négligé. La compréhension des paramètres qui régissent ces courbes et les informations que l'on peut en extraire ont également été abordées. Dans le chapitre suivant, nous allons donc présenter les techniques d'analyse que l'on peut élaborer à partir des courbes $i = f(E)$ et qui se classent notamment en méthodes stationnaires et transitoires.

Chapitre 6 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Définition et simplifications du transfert de masse
- Migration : principes et applications à la conductimétrie et au potentiel de jonction
- Lois de Fick – Couche de diffusion – Profil de concentration
- Equation d'une courbe i-E pour un système rapide limité par le transfert de masse en régime stationnaire
- Equation d'une courbe i-E pour un système « mixte » (transfert lent à faible E + limité par le transfert de masse à $E \gg E^\circ$) en régime stationnaire
- Critères de réversibilité en régime stationnaire
- Applications à l'étude d'un processus limité par le transfert de masse (déterminations de D, k° , $\alpha...$) et aux dosages

Chapitre 7 – Méthodes stationnaires et transitoires en électrochimie

I- Généralités et contexte

Nous avons au cours des chapitres précédents présenté les courbes intensité-potentiel. Leurs utilisations sont multiples et nous allons ici décrire certaines qui sont liées au contrôle du TM par l'expérimentateur. Ainsi, nous nous focaliserons sur un TM réduit à la diffusion et à un régime soit stationnaire soit transitoire.

II- Méthodes stationnaires

1) Que signifie « stationnaire » ?

Une méthode stationnaire désigne l'acquisition et l'utilisation de courbes $i = f(E)$ où le processus électrochimique est limité par un régime de diffusion stationnaire. En d'autres termes, la vitesse du TM est constante et limitante ce qui conduit à une épaisseur fixe de la couche de diffusion et sur la courbe à la présence d'un plateau de courant (courant limite de diffusion) suite à la montée (ou descente) en courant lors de la variation de potentiel.

2) Comment obtenir le régime stationnaire ?

a) L'électrode tournante

Il existe plusieurs « conditions expérimentales » qui permettent de travailler avec un régime de TM stationnaire, c'est-à-dire les conditions qui permettent de freiner l'expansion de la couche de diffusion. Comme cela a été brièvement abordé dans le chapitre précédent, une façon de procéder est l'utilisation d'une électrode en rotation sur elle-même.⁷³ Dans ce contexte, la convection forcée issue de la rotation maintient la couche de diffusion constante. On peut alors montrer que le flux à l'électrode est de la forme :

$$J_{el} = 0,62\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}(C_{el} - C^*)$$

ω est la vitesse angulaire de rotation de l'électrode en rad.s^{-1} ; ν est la viscosité cinématique du milieu en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (il s'agit du rapport entre la viscosité et la masse volumique du milieu). Dans le cadre de la limitation par le TM, le courant est donc exprimé selon :

$$\begin{aligned} i &= -nFSJ_{\text{Red,el}} = -0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Red}}^{2/3}(C_{\text{Red,el}} - C_{\text{Red}}^*) \\ i &= nFSJ_{\text{Ox,el}} = 0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Ox}}^{2/3}(C_{\text{Ox,el}} - C_{\text{Ox}}^*) \end{aligned}$$

On peut donc définir les courants limites anodique et cathodique selon :

⁷³ En pratique, il s'agit d'une « perceuse » qui permet de faire tourner une tige sur elle-même. Un système d'embouts permet de fixer au choix l'électrode (C, Cu, Ag, Au, Pt...) qui est un disque de quelques mm de diamètre isolé par du téflon.

$$i_{l,a} = 0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Red}}^{2/3}C_{\text{Red}}^*$$

$$i_{l,c} = -0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Ox}}^{2/3}C_{\text{Ox}}^*$$

Ces équations de courant sont nommées **équations de Levich** (Annexe 8 pour les démonstrations). On peut alors exprimer les concentrations à l'électrode selon :

$$C_{\text{Red},el} = \frac{i_{l,a} - i}{0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Red}}^{2/3}}$$

$$C_{\text{Ox},el} = \frac{i - i_{l,c}}{0,62nF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_{\text{Ox}}^{2/3}}$$

En injectant ces concentrations dans l'équation de Nernst aux électrodes (cas d'un système réversible), on en déduit :

$$E = E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i - i_{l,c}}{i_{l,a} - i}$$

Soit donc une équation similaire à celle présentée dans le traitement mathématique décrit dans le corps du chapitre.

$$i_{l,a} = nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*$$

$$i_{l,c} = -nFSm_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}^*$$

On identifie donc facilement (pour des coefficients de diffusion et δ identiques) :

$$m_i = 0,62\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D_i^{2/3}$$

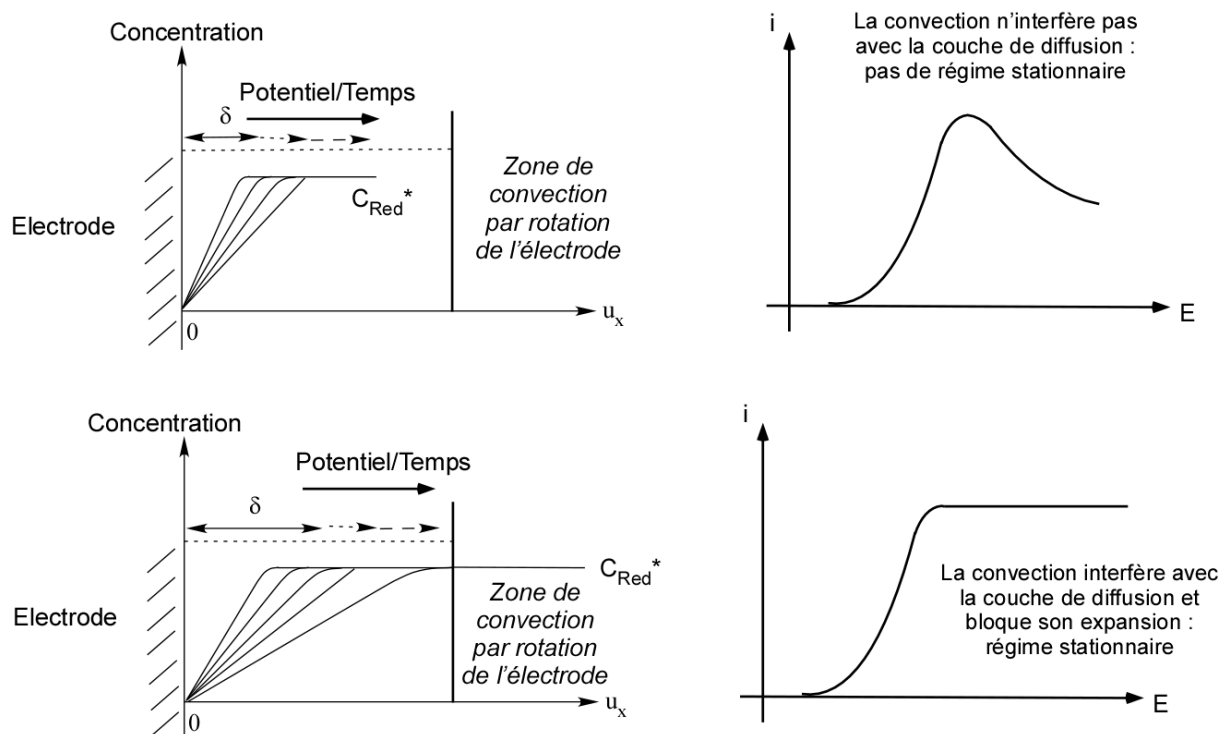
$$\delta = \frac{D_i}{m_i} = 1,61\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D_i^{1/3}$$

L'épaisseur de la couche de diffusion est donc contrôlée et fixée par la vitesse de rotation. Pour des conditions usuelles ($\omega = 500 \text{ tours.min}^{-1} = 52,33 \text{ rad.s}^{-1}$; $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; $D_i = 10^{-9}-10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), elle de l'ordre de 10-20 μm .

b) Régime stationnaire et vitesse de balayage

L'établissement du régime stationnaire est la plupart du temps attribué à la rotation de l'électrode qui génère une convection. En réalité, ceci ne suffit pas et il faut considérer un autre paramètre aussi (voire plus) important : la vitesse de balayage. Il faut en effet garder à l'esprit que la vitesse à laquelle balaye l'expérimentateur joue un rôle sur l'établissement de la couche de diffusion. Pour résumer, balayer vite diminue le temps de l'expérience ce qui va générer une couche de diffusion de faible épaisseur. Inversement, balayer lentement va laisser le temps à la couche de diffusion de s'établir puis de grandir et occasionnera une couche plus épaisse. En d'autres termes, balayer très vite peut générer une couche de diffusion trop fine pour interférer avec la zone de

convection (schéma ci-bas). Dans ce cas, la rotation de l'électrode n'aura aucun effet et on n'obtiendra pas de régime stationnaire.



Dans ce contexte, on établit qu'il est nécessaire de travailler à une vitesse de balayage modérée pour que le régime stationnaire puisse être atteint (ce qui est valable pour n'importe quel mode d'établissement du régime stationnaire). Il faut donc que le temps de l'expérience régi par la vitesse de balayage⁷⁴ soit plus long que celui nécessaire à l'établissement du régime stationnaire soit donc :

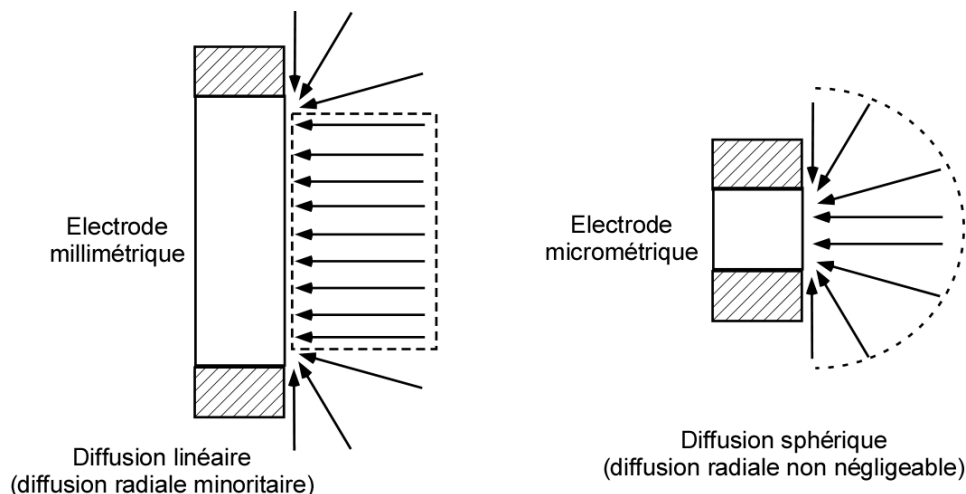
$$\frac{RT}{Fv} \gg \frac{\delta^2}{D} \Rightarrow v \ll \frac{RTD}{F\delta^2}$$

Dans le cadre de l'électrode tournante, la valeur de « v » doit donc être adaptée à la vitesse de rotation de l'électrode. Pour l'exemple pris dans le paragraphe précédent ($\omega = 500 \text{ tours.min}^{-1} = 52,33 \text{ rad.s}^{-1}$; $v = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; $D_i = 10^{-9}\text{-}10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ soit $\delta \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$), la vitesse de balayage devra être à 25 °C inférieure à des valeurs comprises entre 25 et 250 mV.s^{-1} . C'est pourquoi en pratique, la vitesse de balayage est de l'ordre de 20 mV.s^{-1} au plus.

⁷⁴ Lors de l'acquisition d'une courbe $i = f(E)$, la connaissance de la plage de potentiel et de la vitesse de balayage permet de déterminer la durée exacte de l'expérience. Toutefois, ce temps n'est pas général puisque lié à une expérience précise. C'est pourquoi on définit un temps dit caractéristique de l'expérience ne dépendant que de « v » et dont la cohérence dimensionnelle est assurée avec les constantes pertinentes en électrochimie. Ce temps est donc une estimation et donne un ordre de grandeur. Pour une courbe $i = f(E)$, ce temps est donc égal à RT/Fv . On remarquera que la même stratégie est utilisée en cinétique chimique où le temps caractéristique est construit à partir de la constante de vitesse et de la concentration initiale en fonction de l'ordre de la réaction.

c) Les ultramicroélectrodes

Si on opère avec une électrode de travail millimétrique, il est impossible d'obtenir un régime stationnaire sans conditions adaptées (faible vitesse de balayage, régime de convection forcée). Il existe toutefois un cas particulier dans lequel on peut atteindre un TM stationnaire avec une électrode « statique » : les ultramicroélectrodes. Ces dernières sont des électrodes de dimension micrométriques et sont en général en carbone ou en platine.⁷⁵ Dans ce cas, la diffusion sur les bords n'est plus négligeable car électrode et couche de diffusion sont alors du même ordre de grandeur. On aboutit donc à un régime de diffusion sphérique qui génère un état stationnaire.



Pour un disque de rayon « r_0 », les courants limites sont de la forme :⁷⁶

$$i_l = \pm 4nFr_0DC^*$$

Comme pour l'électrode tournante, il existe a priori une condition sur la vitesse de balayage. Il faut en effet laisser le temps à la couche de diffusion de grossir pour que son épaisseur atteigne une dimension similaire à celle de l'électrode. Pour $\delta \sim r_0$, il faut donc que :

$$\frac{RT}{Fv} \gg \frac{r_0^2}{D} \Rightarrow v \ll \frac{RTD}{Fr_0^2}$$

Soit donc des valeurs de vitesses de balayage inférieures à $2,6-26 \text{ V.s}^{-1}$ (pour $r_0 = 1 \text{ }\mu\text{m}$ et $D = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). En d'autres termes, les conditions pour atteindre un régime stationnaire avec une UME sont nettement moins contraignantes puisqu'on n'a pas besoin de convection forcée et pas de limitation marquée sur les vitesses de balayage (la borne est trop haute pour un potentiostat classique qui dépasse rarement 1 V.s^{-1}).

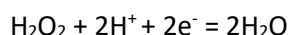
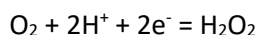
⁷⁵ Il s'agit de la définition la plus simple (il en existe une autre plus complexe et non abordée ici). Ces électrodes ne devraient pas s'appeler « microélectrodes » car ce terme est déjà utilisé pour distinguer l'échelle analytique impliquant de « petites » électrodes (électrodes millimétriques + grand volume de solution) de celle l'électrolyse préparative (électrode centimétrique réticulée dans tout le volume de la solution).

⁷⁶ En réalité, on peut atteindre un régime transitoire mais celui-ci a lieu à des temps très courts ($< (r_0)^2/D$) qui sont de l'ordre de la milliseconde.

d) L'électrode à goutte de mercure

L'utilisation d'une électrode de travail à goutte de mercure est désignée par le terme **polarographie**. Il s'agit d'une méthode particulière au sens où le régime stationnaire n'est pas obtenu par un freinage convectif de la couche de diffusion. Les détails seront traités à part dans ce chapitre et on gardera à l'esprit dans cette section que l'on obtient comme pour les UMEs ou l'EDT des courbes de courant avec un plateau.

Le principal intérêt du mercure est que la réduction de l'eau est très lente sur ce métal. Ceci a donc pour conséquence un domaine d'électroactivité adapté pour les études de réduction car il se prolonge de plus d'un volt par rapport au platine (jusqu'à -2V/ESH en milieu aqueux basique et $-1,5\text{V/ESH}$ en milieu aqueux acide). Par ailleurs, le mercure forme avec les métaux des amalgames ce qui modifie considérablement la valeur des potentiels standard (le couple Fe^{2+}/Fe passe $-0,44\text{ V/ESH}$ à $-1,1\text{ V/ESH}$ sur Hg à 25°C). Travailler sur mercure est donc une méthode de choix pour étudier la réduction des cations métalliques en milieu aqueux, la plupart se réduisant après le couple H^+/H_2 avec les électrodes habituelles. Au-delà de sa toxicité, travailler avec du Hg limite les études vers les potentiels positifs car ce dernier s'oxyde très facilement dans l'eau et en présence d'agents complexants (chlorures, sulfates...). Par ailleurs, même si le domaine des potentiels négatifs est vaste, il est nécessaire de se prémunir de la réduction du dioxygène ($5.10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à 25°C) qui opère en deux étapes vers $-0,2\text{V/ECS}$ et $-1,2\text{V/ECS}$ selon :



En pratique, on fait buller un gaz inerte (Ar , N_2) pendant quelques minutes dans la solution.

3) Applications des méthodes stationnaires

a) Informations diverses

L'acquisition sous forme de montées de courant suivies d'un plateau permet donc d'extraire facilement différentes informations : potentiel de demi-vague et courant limite. Le $E_{1/2}$ est un critère pertinent pour l'étude du TE et sa réversibilité. Il permet aussi d'estimer la valeur du potentiel standard. Le courant de plateau permet d'estimer, pourvu que la concentration et le nombre d'électrons soient connus, le coefficient de diffusion.

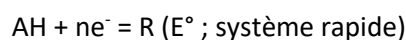
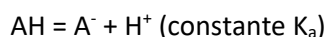
b) Dosages

La lecture « facile » du courant de plateau (et sa proportionnalité vis-à-vis de la concentration) fait des courbes intensité-potentiel stationnaire un outil de choix pour les dosages. C'est en particulier le cas de la polarographie qui permet de se consacrer au dosage de cations métalliques dans les eaux avec une excellente sensibilité (v. plus bas). En pratique, on peut effectuer un étalonnage par le biais d'une courbe de calibration courant limite = $f(C)$ ou utiliser la méthode des ajouts dosés qui consiste à additionner des quantités connues de l'espèce que l'on dose à la solution

de concentration inconnue (on en déduit la concentration de la solution avant ajout par extrapolation). On ajoutera que l'évolution des courbes i-E au cours d'un dosage mettant en jeu une réaction d'oxydoréduction est riche d'informations pour déduire les conditions d'un dosage potentiométrique ou ampérométrique (v. TD).

c) Mécanismes

Dans de nombreux cas, l'oxydation ou la réduction d'une espèce à l'électrode suit un mécanisme complexe qui n'est pas constitué d'une seule réaction électrochimique (notée E) mais à laquelle peut être associée une étape chimique (notée C) ou une autre réaction électrochimique. On parle alors de mécanismes EC, ECE, EEC... Ces mécanismes s'élucident avec la voltamétrie cyclique (v. plus bas) mais aussi avec les méthodes stationnaires. A titre d'exemple, considérons un mécanisme de type EC selon :



La solution ne contient que l'espèce AH de concentration C^* . La courbe intensité-potential doit donc être dépendante du pH du milieu. Ainsi, pour un $pH < pK_a$, l'espèce AH est prédominante, on a donc :

$$E = E^\circ(AH/R) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{AH,el}}{C_{R,el}} = \underbrace{E^\circ(AH/R) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{m_R}{m_{AH}}}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i - i_{l,c}}{-i}$$

Avec $i_{l,c} = -nFSm_{AH}C_{AH}^* = -nFSm_{AH}C^*$. Le potentiel de demi-vague est donc indépendant du pH.

Par contre, pour $pH > pK_a$, l'espèce A^- est prédominante et on a, si l'équilibre chimique est rapide :

$$E = E^\circ(AH/R) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{AH,el}}{C_{R,el}} = E^\circ(AH/R) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{A^-,el} \cdot \frac{C_{H^+}^*}{K_a}}{C_{R,el}}$$

$$E = E^\circ(AH/R) + 2,3 \frac{RT}{nF} \log K_a - 2,3 \frac{RT}{nF} pH + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{A^-,el}}{C_{R,el}}$$

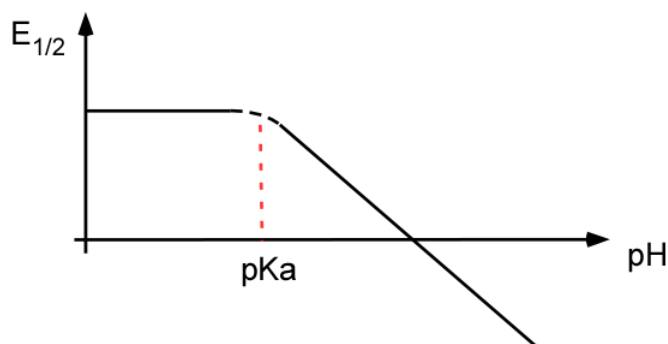
Dans le cas où A^- est l'espèce prédominante, AH peut être considérée comme une espèce transitoire. Le TM concerne a priori uniquement A- et R. On a alors :

$$i = FAm_R(C_R^* - C_{R,el}) = -FAm_{A^-}(C_{A^-}^* - C_{A^-,el}) \text{ avec } i_{l,c} = -FAm_{A^-}C_{A^-}^*$$

On en déduit :

$$E = \underbrace{E^\circ(AH/R) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{m_R}{m_{A^-}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log K_a - 2,3 \frac{RT}{nF} pH}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i - i_{l,c}}{-i}$$

Le potentiel de demi-vague dépend alors du pH. Et la vague doit donc se déplacer, à mesure que le pH augmente, vers les potentiels plus négatifs. Il est notable de constater que tracer $E_{1/2} = f(\text{pH})$ permet in fine de déterminer le pKa du couple AH/A^- .



On a $i_{l,c} = -nF S m_A C_{A^-}^*$. Hormis le cas où $C_{A^-}^* < C^*$ pour des pH légèrement supérieurs au pKa, on s'attend à ce que le courant limite de diffusion reste sensiblement constant ($C_{A^-}^* \sim C^*$) pour des pH supérieurs à $\text{pKa} + 1$. En d'autres termes, la vague va se déplacer pour des pHs $> \text{pKa}$ vers des valeurs de potentiel plus négatives à hauteur constante. En réalité, l'analyse de la hauteur de la vague est nettement plus complexe et ne sera pas traitée ici.⁷⁷

III- Méthodes transitoires

1) Que signifie « transitoire » ?

Une méthode transitoire désigne l'acquisition et l'utilisation de courbes $i = f(E)$ pour lesquelles aucun régime stationnaire en courant ou en flux ne peut s'établir. Par opposition aux méthodes stationnaires décrites précédemment, cela signifie qu'on est dans le cas où la limitation par le TM, si elle opère, ne se fait pas à vitesse constante et génère **une couche de diffusion qui varie au cours du temps**. En pratique, il s'agit donc d'expérience en *solution non agitée* et sur *électrode non renouvelée*, ce qui permet à la couche de diffusion de s'étendre.⁷⁸

2) La chronoampérométrie

a) Principe

⁷⁷ La rapidité ou la lenteur de l'équilibre chimique est très importante dans ce cas. Si la réaction est très rapide par rapport au TE, celui-ci est limitant et la hauteur de la vague est indépendante du pH. Si la réaction chimique est très lente par rapport au TE, sa cinétique joue un rôle sur la quantité de AH et la hauteur de la vague doit diminuer. Le cas le plus délicat est celui où la réaction chimique est un peu plus lente que le TE. Dans ce cas, la perte de AH à l'électrode peut être compensée (Le Châtelier). Ainsi, si $\text{pH} \gg \text{pKa}$, la concentration en solution en AH doit tendre vers 0 et la vague devrait disparaître puisqu'il n'existe quasiment plus de AH à réduire. En réalité, il subsiste une vague de courant significatif. Ce courant qui n'a pas pour raison le phénomène de reconstitution par diffusion est nommé *courant cinétique*.

⁷⁸ Les méthodes transitoires en électrochimie (mais cela est valable dans d'autres domaines) sont caractéristiques d'expériences dont la durée est courte. De manière générale, un état stationnaire met toujours un certain temps à s'établir. Plus l'expérience est courte, plus les chances (ou les risques !!) de travailler en conditions transitoires sont grandes...

La chronoampérométrie consiste à appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail et à mesurer le courant au cours du temps. Le choix du potentiel n'est en pratique pas hasardeux et on fixe ce dernier à une valeur telle qu'on réalise à l'électrode un processus redox (oxydation ou réduction) limité par le TM. Par exemple, si on considère une solution contenant une espèce oxydable « Red » de concentration C_{Red}^* , on appliquera un potentiel E tel que $E \gg E^\circ(\text{Ox/Red})$.⁷⁹

Dans des conditions où l'électrode et son environnement ne sont pas renouvelés par agitation, la couche de diffusion va s'étendre puisque le TM par diffusion ne pourra pas renouveler assez vite la déplétion en espèces électroactives. Dans ce cadre, le ravitaillement en Red dans le cas de l'oxydation va s'opérer à partir d'une solution intacte localisée *de plus en plus loin* de la surface de l'électrode. Le courant est donc amené à décroître au cours du temps. La valeur initiale est évidemment très élevée puisqu'elle comprend le courant capacitif et un courant faradique dû aux espèces déjà présentes à la surface de l'électrode. La question se pose donc de connaître le comportement de cette diminution attendue en courant.

Pour ce faire, nous allons considérer à nouveau les lois de Fick dans le cas d'une oxydation de la molécule « Red » de concentration C_{Red}^* . Nous supposons que le TE est plus rapide que le TM.

Ainsi, les lois de Fick appliquées à Red donnent :

$$J_{\text{Red}} = -D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}$$

Il faut remarquer que nous ne sommes plus dans le cadre d'un régime stationnaire. On ne peut donc pas considérer la dérivée de la concentration par rapport au temps comme constante. De fait, le flux de Red n'est pas constant lui aussi.

La définition du courant en fonction du flux donne : $J_{\text{Red,el}} = -\frac{i}{nFS} = -D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)_{x=0}$

Soit donc : $i = nFSD_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)_{x=0}$

Il est donc nécessaire de connaître l'expression de la concentration en Red en fonction de x et de t , ce qui peut se faire par le biais de la résolution de la seconde loi de Fick. Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette résolution qui s'effectue par le biais de la *transformée de Laplace* (v. **Annexe 9**). Au final, on peut établir **la loi de Cottrell** :

$$i = \frac{nFSD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*}{\sqrt{\pi D_{\text{Red}} t}}$$

⁷⁹ L'écart entre E et E° dépend bien évidemment de la cinétique du TE. Pour un TE rapide un écart de 100 mV peut suffire. Pour un TE lent, la différence à appliquer peut être beaucoup plus grande. En général, on mesure au préalable le voltammogramme (stationnaire ou transitoire) et on applique en chronoampérométrie un potentiel correspondant au plateau de courant (200 mV après la montée) en régime stationnaire ou supérieur de 200 mV en valeur absolue au pic en régime transitoire.

Remarque 1 : pour une expérience de réduction d'une espèce Ox, on a bien évidemment

$$i = -\frac{nFSD_{Ox}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}$$

Remarque 2 : Une estimation de l'évolution de la couche de diffusion est possible à partir de l'approximation de Nernst : on estime que les profils de concentration restent linéaires dans la couche de diffusion. Ceci est faux en toute rigueur car cette linéarité n'est valable qu'en régime stationnaire (v. **chapitre 6**). Cette approximation est toutefois valide dans 90 % de la couche de diffusion à partir de la surface de l'électrode. Ainsi, on peut établir que :

$$J_{Red,el} = -D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} \approx -\frac{D_{Red}}{\delta} (C_{Red}^* - C_{Red,el})$$

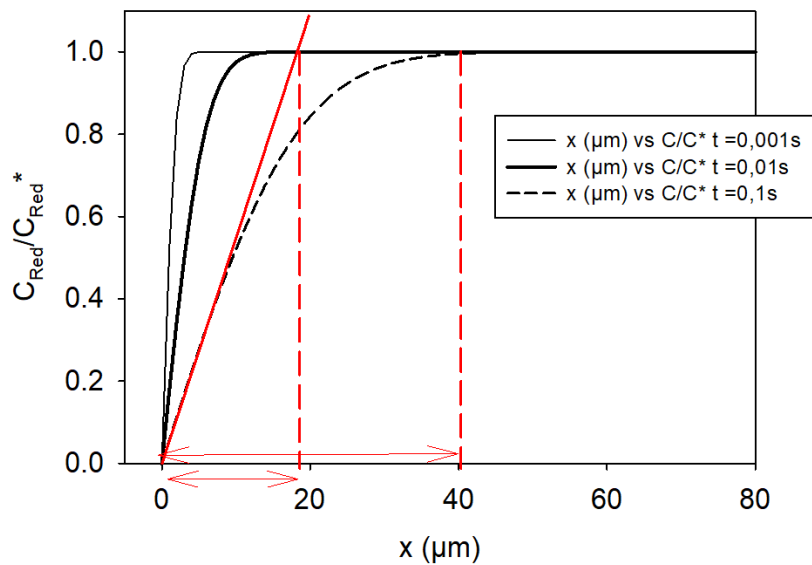
Si $E \gg E^\circ(Ox/Red)$, le TE est infiniment plus rapide que le TM et la concentration en Red à l'électrode est voisine de 0. On en déduit que :

$$J_{Red,el} = -\frac{i}{nFS} \approx -\frac{D_{Red}}{\delta} C_{Red}^* \Rightarrow i = \frac{nFSD_{Red}C_{Red}^*}{\delta}$$

Par identification avec la loi de Cottrell, on déduit l'expression approximée de l'épaisseur de la couche de diffusion :

$$\delta = \sqrt{\pi D_{Red}t}$$

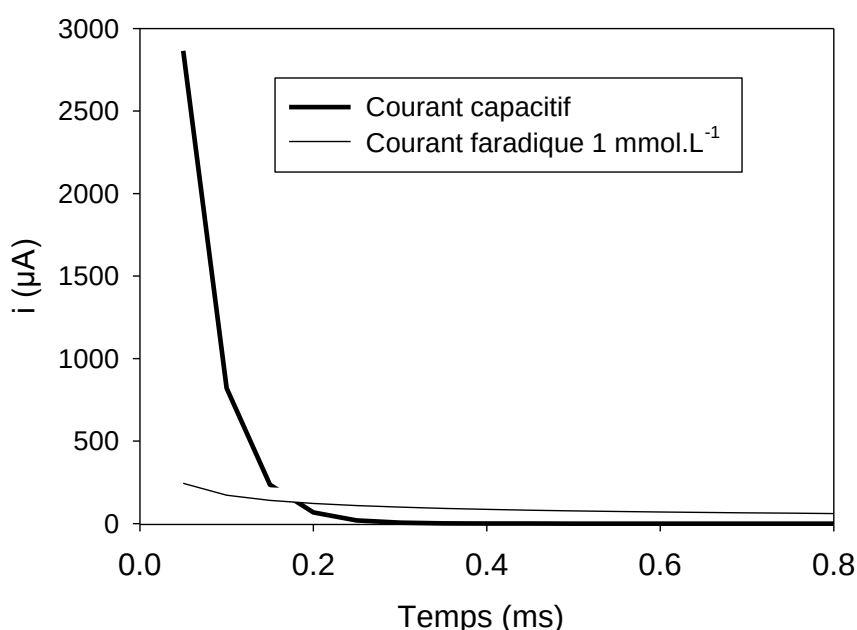
Cette expression est sous-estimée par rapport à la couche de diffusion réelle mais sa simplicité la rend très utile pour extraire des ordres de grandeur comme nous le verrons ensuite. La figure ci-dessous illustre l'évolution de la concentration en Red (ramenée à C_{Red}^*) en fonction du temps et de la distance à l'électrode.⁸⁰



⁸⁰ L'expression de $C_{Red}(x,t)$ se déduit également de la résolution des lois de Fick et ne sera pas présentée ici. Elle est donnée à titre indicatif en annexe.

Comme attendu, la concentration est constante au sein de la solution mais la déplétion en Red se manifeste d'autant plus qu'on se rapproche de l'électrode. L'épaisseur de la couche de diffusion augmente bel et bien au cours du temps.⁸¹

Quoi qu'il en soit, la décroissance du courant faradique est ainsi en $t^{-1/2}$. En théorie, le courant est donc infini à $t = 0$. Ceci n'est pas le cas en pratique en raison du temps d'établissement du transfert de masse (on consomme d'abord les espèces au voisinage de l'électrode et qui ne diffusent donc pas) et du courant capacitif lié à la double couche. Par ailleurs, un courant même très élevé serait bridé à cause des limites de l'appareillage. Ainsi, dès lors que $t > 0$, on a un courant de valeur finie mais qui est « pollué » par le courant capacitif. Ce dernier ne constituera pas un problème en soi car se dissipant en théorie plus vite (car en exponentielle décroissante) que le courant faradique. La figure suivante représente les courants faradique et capacitif pour une expérience de chronoampérométrie ($R = 100 \Omega$; $RC = 40 \mu s$; $E = 1 V$; $n = 1$; $D_{Red} = 10^{-5} cm^2.s^{-1}$; $S = 0,01 cm^2$) à des concentrations C_{Red}^* de 10^{-5} et $10^{-3} mol.L^{-1}$.



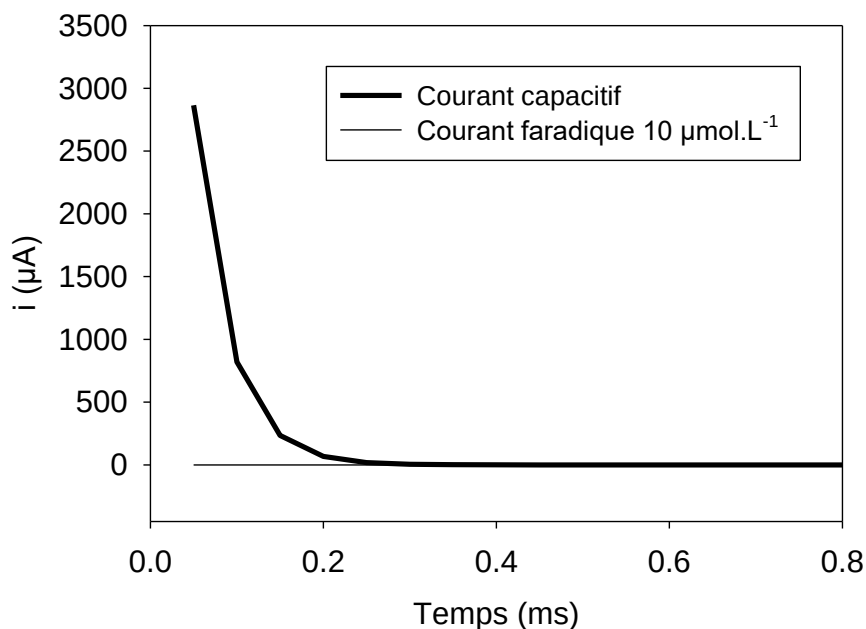
Pour des concentrations habituelles en espèces électroactives ($1 mmol.L^{-1}$), le courant capacitif devient négligeable au-delà de $300 \mu s$ (soit presque 10 fois la constante de temps « RC »). Avant, la loi de Cottrell n'est pas applicable à cause de la perturbation par le courant capacitif et la saturation du courant par le potentiostat (courants trop élevés). La durée de l'expérience ne peut toutefois excéder une dizaine de secondes. En effet, l'expression approximée de la couche de diffusion donne pour $D = 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ et $t = 10 s$ une épaisseur de $180 \mu m$.⁸² Or dans un système sans agitation, la convection naturelle ne peut être négligée au-delà de $200 \mu m$ de la surface de l'électrode. En d'autres termes, si la durée de la chronoampérométrie excède une dizaine de secondes, le courant obtenu ne sera plus uniquement limité par la diffusion, rendant caduc la loi de Cottrell et son éventuelle application.

⁸¹ Sur la figure sont représentées deux couches de diffusion (doubles flèches rouges). La plus petite est celle issue de l'approximation de Nernst et des profils de concentration linéaires. La seconde, plus grande, est la couche de diffusion réelle, environ deux fois plus grande.

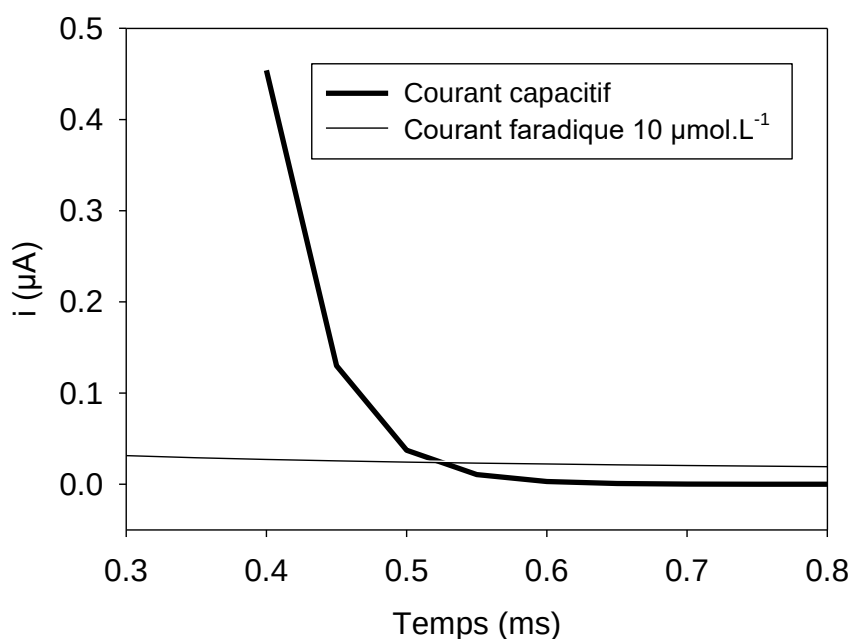
⁸² La même valeur de $180 \mu m$ est atteinte en $180 s$ pour une espèce de coefficient de diffusion plus faible à $D = 10^{-6} cm^2.s^{-1}$. Plus l'espèce diffuse lentement, plus le domaine de temps de la loi de Cottrell est étendu.

Remarque 1 : la loi de Cottrell met en jeu la concentration en espèces électroactives qui joue donc indirectement sur la gamme de temps à partir de laquelle le courant faradique devient prédominant vis-à-vis du courant capacitif.

Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, une concentration plus faible en espèces électroactives augmente le temps nécessaire pour éliminer la composante capacitive du courant, à savoir aux alentours de 600 μs pour une concentration de $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$.



Il s'avère donc que la gamme de temps de l'expérience reste accessible pour une exploitation du courant à travers la loi de Cottrell ($600 \mu\text{s}$ -10 s). Les temps « courts » ($< 600 \mu\text{s}$) sont a priori inexploitable mais ceci ne représente pas une limitation ici dès lors qu'on ne s'intéresse pas à la cinétique du TE.



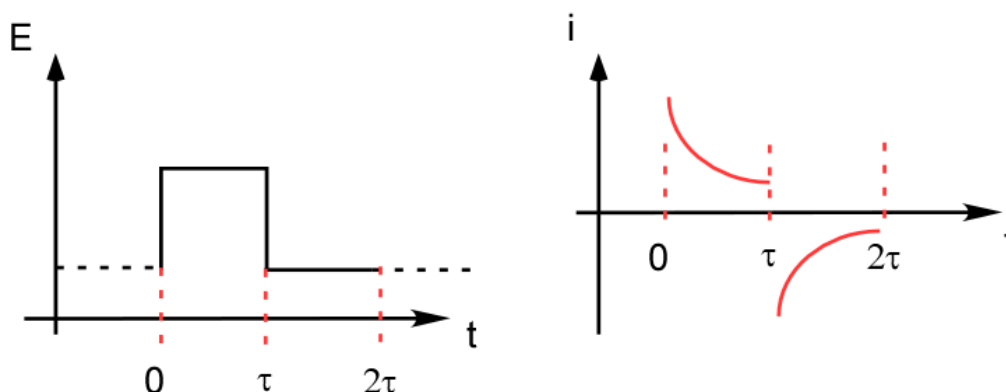
Remarque 2 (importante) : la gamme de temps ($= 10RC$) pour laquelle le courant capacitif n'est pas négligeable dépend fortement de la résistance de la solution et de la dimension de l'électrode. Les UMEs sont dans ce contexte d'une grande utilité puisque RC est alors réduit de trois ordres de grandeurs.⁸³

b) Applications

La chronoampérométrie présente l'avantage d'être une méthode simple d'accès. Même si cela limite sa portée, elle ne dépend pas du TE puisque son principe est d'opérer dans des conditions où le TM est limitant. De fait, la connaissance de la loi de Cottrell suggère de tracer i en fonction de $t^{-1/2}$ (ou $\ln(i)$ en fonction de $\ln(t)$) et donc :

- De vérifier si le processus est bien limité par la diffusion, ce qui n'est pas toujours le cas (l'espèce peut aussi s'adsorber à la surface de l'électrode ce qui modifie de fait la loi d'évolution du courant).
- D'extraire la concentration en espèce ou le coefficient de diffusion.

Au-delà de la simple exploitation de la loi de Cottrell, il existe une utilisation particulièrement ingénieuse de la chronoampérométrie à potentiel constant : la méthode dite « à double saut ». Il s'agit d'appliquer deux sauts de potentiel. Le premier s'effectue à une valeur de E permettant de réaliser la réaction électrochimique limitée par le TM pendant une durée τ . Le second consiste à revenir au potentiel initial pendant la même durée. L'expérience dure donc un temps de 2τ .



Si on considère une solution contenant uniquement Red à une concentration C_{Red}^* et que $E \gg E^\circ$, on opère la conversion de Red en Ox au voisinage de l'électrode. La loi de Cottrell s'applique donc pour $0 < t < \tau$:

$$i_1 = \frac{nFSD_{Red}C_{Red}^*}{\sqrt{\pi D_{Red}t}}$$

⁸³ En effet, la capacité de la double couche est proportionnelle à la surface de l'électrode (r_0^2 pour un disque) mais du fait de l'écart de taille entre WE et CE, la résistance est inversement proportionnelle à r_0 . Au bilan, RC est proportionnel à r_0 .

Lors du deuxième saut, on réalise la réaction électrochimique inverse, c'est-à-dire que l'on convertit les espèces Ox générées lors du saut précédent en Red. On obtient alors un courant négatif (v. schéma) dont le profil suit aussi une évolution en $t^{-1/2}$ liée à la loi de Cottrell. Dans ce cas, pour $\tau < t < 2\tau$, la loi de Cottrell s'applique « à l'envers » à partir du saut précédent selon :⁸⁴

$$i_2 = -\frac{nFSD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}}{\sqrt{\pi D_{\text{Red}}}} \left(\frac{1}{\sqrt{t-\tau}} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right)$$

Les mesures du courant à $t = \tau$ et $t = 2\tau$ donnent donc :

$$i_1(\tau) = \frac{nFSD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}}{\sqrt{\pi D_{\text{Red}}\tau}}$$

$$i_2(2\tau) = -\frac{nFSD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}}{\sqrt{\pi D_{\text{Red}}}} \left(\frac{1}{\sqrt{2\tau-\tau}} - \frac{1}{\sqrt{2\tau}} \right)$$

Le rapport des courants correspond alors à :

$$\frac{i_1(\tau)}{i_2(2\tau)} = \frac{\frac{1}{\sqrt{\tau}} - \frac{1}{\sqrt{2\tau}}}{\frac{1}{\sqrt{\tau}}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,293$$

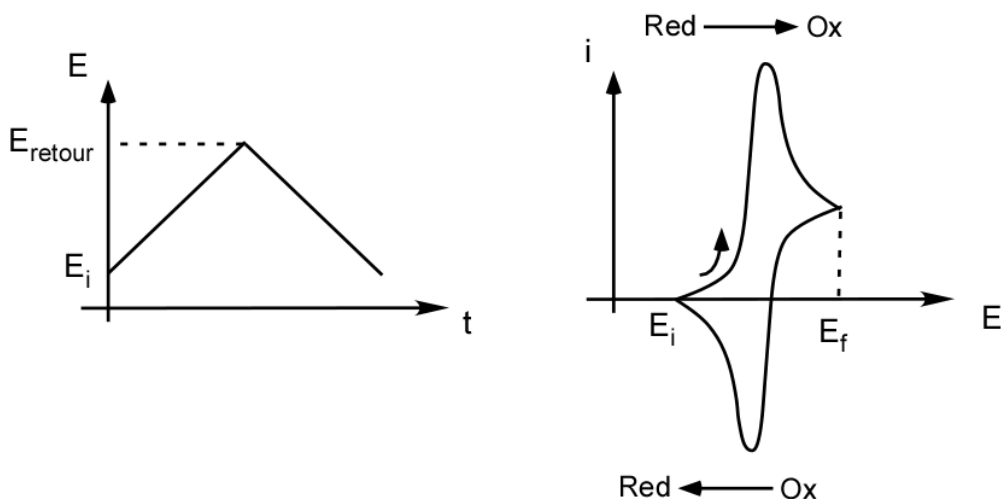
Le rapport des courants à τ et 2τ est indépendant de la surface de l'électrode, de la concentration en solution et de τ lui-même. Il doit donner une valeur de 0,293. Toute valeur qui diffère de 0,293 met alors en évidence l'instabilité de l'espèce électrogénérée à l'électrode et la présence de réactions chimiques dans le mécanisme du processus électronique. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, cette analyse peut être réalisée en voltamétrie cyclique qui est un outil bien plus puissant. Cependant, cette méthode a le mérite de ne dépendre ni de la surface de l'électrode ni du TE, ce qui en fait au moins un complément idéal de la voltamétrie cyclique.

3) La voltamétrie cyclique

a) Principe

La voltamétrie cyclique (CV pour cyclic voltammetry) consiste à réaliser tout d'abord l'acquisition classique d'une courbe $i = f(E)$, c'est-à-dire la variation du potentiel de l'électrode de travail d'un potentiel ($E_1 \rightarrow E_2$) à un autre puis à revenir en arrière jusqu'au potentiel de départ (voir schéma). On parle de « balayage aller » et de « balayage retour ». Même si la variation en potentiel peut être effectuée de différentes manières, nous ne considérerons ici que la méthode la plus courante : le balayage linéaire de tension, c'est-à-dire que la vitesse de balayage « v » est une constante telle que : $E = E_i \pm vt$. On est alors dans la cadre de la voltamétrie cyclique à balayage linéaire de tension (LSCV pour Linear Sweep Cyclic Voltammetry).

⁸⁴ La démonstration rigoureuse de cette relation ne sera pas détaillée ici mais se base (à nouveau) sur la résolution des lois de Fick et l'évolution des concentrations à la surface des électrodes lors des deux sauts.



Bien évidemment, le choix des bornes de potentiel n'est pas fait au hasard. Il s'agit de réaliser dans cette gamme une réaction électrochimique à l'électrode dans le sens « aller » et sa réaction opposée dans le sens « retour ». On obtient alors ce que le jargon des électrochimistes désigne comme « un canard ». Nous reviendrons plus en détails sur les applications mais on comprend aisément que la CV permet par exemple d'évaluer la stabilité de l'espèce électrogénérée à l'électrode. Si on considère une espèce Red en solution, Ox est formée à l'électrode au balayage aller. Si Ox est stable, on récupère au balayage retour le même courant qu'à l'aller. Si Ox est instable, le courant au retour sera plus petit puisqu'une partie de Ox aura été décomposée.

Remarque : l'intérêt de la CV est d'être en conditions transitoires (solution non agitée, électrode figée non renouvelable). On observe alors lors de la transformation une montée en courant caractéristique soit de la limitation par le TE soit de la transformation immédiate des molécules au voisinage de l'électrode. Ensuite, le courant ne stagne pas mais décroît en raison de l'expansion de la couche de diffusion. Cette forme de pic permet donc lors du balayage retour de mieux « lire » le courant au balayage retour puisque le courant n'aura pas les mêmes valeurs qu'à l'aller. Mais surtout **les conditions transitoires ne sont pas restreintes en termes de vitesse de balayage** contrairement aux conditions stationnaires. L'expérimentateur contrôle alors un paramètre supplémentaire qui lui permettra d'extraire encore plus d'informations et d'aller plus loin dans l'analyse.

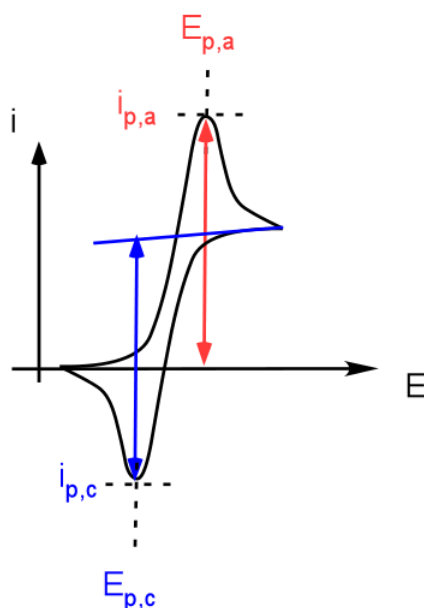
b) Applications

- Analyse de la morphologie d'un voltammogramme cyclique dans le cas de la réaction $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ pour une solution contenant Red à la concentration C_{Red}^* . Ox et Red sont stables (mécanisme de type E).

La forme que prend le voltammogramme dépend fortement de la vitesse du TE. Nous allons commenter cette forme, les informations qu'elle contient, et **l'influence du paramètre expérimental clé en CV : la vitesse de balayage**.

α) Considérons tout d'abord un système *réversible*.

La montée en courant due à l'oxydation de Red sera donc très rapide au voisinage du potentiel thermodynamique du couple (E°). Si le TE est rapide, la limitation par le TM opère alors dans des zones de E légèrement supérieure à E° . Puisque les conditions expérimentales correspondent à un régime transitoire pour la diffusion, la couche de diffusion augmente pour $E \gg E^\circ$ et le courant diminue, d'où un *pic de courant* (dit « d'oxydation ») et non plus une vague comme dans le régime stationnaire. Cette décroissance en courant est liée à l'augmentation de la couche de diffusion et correspond en fait à la situation décrite précédemment en chronoampérométrie (la valeur de potentiel appliquée n'a d'effet que sur la vitesse du TE). La loi de Cottrell s'applique et le courant décroît en $t^{-1/2}$. Comme le balayage en tension est linéaire, on a $E \propto t$ et donc **le courant décroît en $E^{-1/2}$** .



On s'attend alors à ce que le courant chute à zéro pour des potentiels très positifs. Ce n'est jamais le cas à cause de la convection naturelle qui agit à quelques centaines de μm de l'électrode et « bloque » la couche de diffusion. Le courant décroissant se stabilise donc à une valeur non nulle. Au balayage retour, on réduit l'espèce Ox générée au balayage aller. Les constats énumérés à l'aller s'appliquent au retour et on obtient alors un **pic de réduction d'intensité identique au pic aller**. La forme en « canard » vient du fait que le courant obtenu au retour n'est pas nul. Il existe donc un décalage entre le potentiel du pic anodique $E_{p,a}$ et le potentiel du pic cathodique $E_{p,c}$. Puisque le TE est très rapide, le temps de l'expérience (RT/Fv) n'a a priori aucun effet sur la montée en courant : **la différence des potentiels de pics est donc a priori constante et indépendante de la vitesse de balayage**.

L'intensité des pics représente l'instant de l'expérience où le TM régit la cinétique des processus électrochimiques. Plus le temps de l'expérience est court, plus la couche de diffusion est petite. En d'autres termes, plus la vitesse de balayage est élevée plus l'intensité du pic est grande. Ceci se conçoit à nouveau avec la loi de Cottrell qui donne $i \propto C_{\text{Red}} * t^{-1/2}$. Avec $E \propto v$, on en déduit que **l'intensité du pic i_p est proportionnelle à $v^{1/2}$ et à la concentration en solution**.

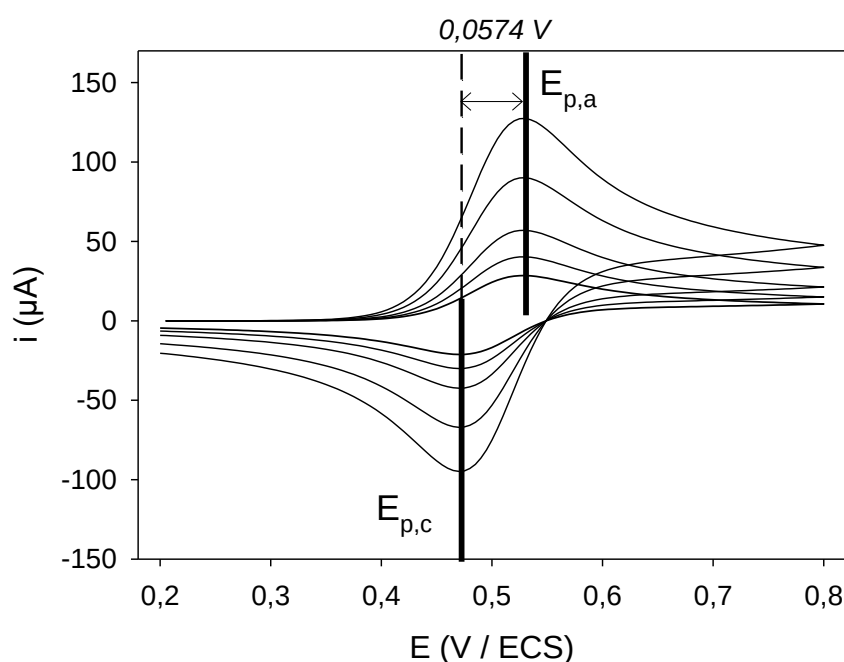
Ces considérations sont qualitatives et la résolution numérique des lois de Fick associée à la relation de Nernst permettent d'établir les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} E_{p,a} &= E^\circ + 1,109 \frac{RT}{nF} = E^\circ + \frac{28,5}{n} \text{ mV} \\ E_{p,c} &= E^\circ - 1,109 \frac{RT}{nF} = E^\circ - \frac{28,5}{n} \text{ mV} \end{aligned} \right\} \Delta E_p = \frac{57}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

$$i_{p,a} = 0,446nFSC_{\text{Red}}^* \sqrt{D_{\text{Red}}} \sqrt{\frac{nFv}{RT}} = 2,7 \cdot 10^5 n^{3/2} SC_{\text{Red}}^* (D_{\text{Red}}v)^{1/2} \text{ à } 25^\circ\text{C}^{85}$$

$$i_{p,a} = |i_{p,c}| \text{ si } D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox}} \text{ (avec } S \text{ en cm}^2 ; D \text{ en cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} ; C^* \text{ en mol} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ et } v \text{ en V} \cdot \text{s}^{-1})$$

On peut donc facilement identifier si le TE est rapide (dans ce cas ΔE_p ne dépend pas de v et est égal à 57 mV/n) et le cas échéant extraire les valeurs de E° (égal à la demi-somme des potentiels de pic) et de D_{Red} , c'est-à-dire une information thermodynamique et une information sur le TM. Dès lors que le TE est rapide, aucune information quantitative ne peut être déduite de ce dernier puisqu'il n'est jamais limitant. Par ailleurs, la dépendance directe du courant de pic vis-à-vis de C^* offre la possibilité d'utiliser le VC pour des dosages.⁸⁶ Enfin, l'analyse courant de pic-racine de la vitesse de balayage permet de vérifier que le processus est bien limité par la diffusion.⁸⁷



⁸⁵ Cette équation est nommée relation de Randles-Sevcik.

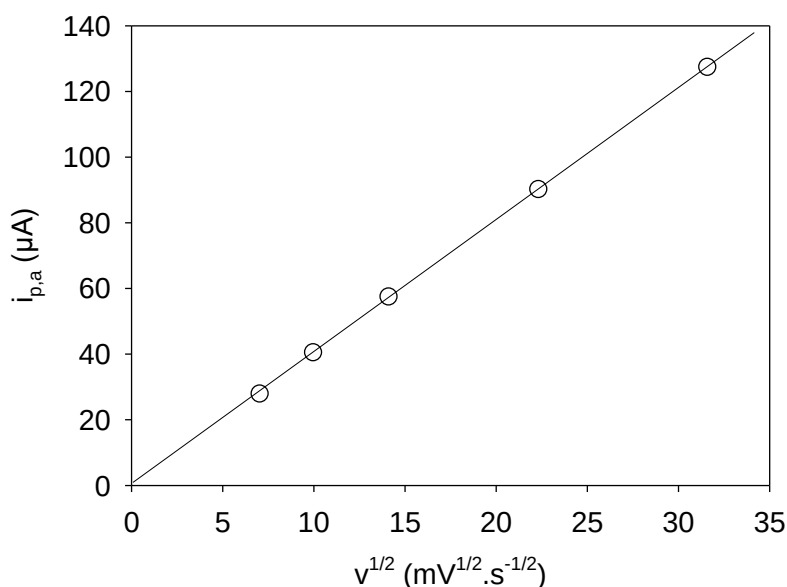
⁸⁶ En pratique, cette application est possible même si elle est moins aisée que l'analyse des courbes stationnaires. En effet, la lecture de l'intensité d'un plateau est plus précise et le fait que les voltammogrammes stationnaires soient mesurés à faible vitesse de balayage diminue le courant capacitif et font de la mesure « brute » une mesure quasi-directe.

⁸⁷ D'autres limitations du TM peuvent exister comme les phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode (v. plus loin).

Un exemple est donné dans la figure précédente ($E^\circ = 0,5 \text{ V / ECS}$; $C_{\text{Red}}^* = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $k^\circ = 10 \text{ cm.s}^{-1}$; $D_{\text{Red}} = 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $S = 0,03 \text{ cm}^2$) pour plusieurs vitesses de balayage (50 ; 100 ; 200 ; 500 et 1000 mV.s^{-1}). Ces CVs sont représentés selon la convention de l'IUPAC.

Les valeurs des potentiels de pic sont constantes : $E_{p,a} = 0,5287 \text{ V}$ et $E_{p,c} = 0,4713 \text{ V}$. On a bien $\Delta E_p = 0,0574 \text{ V} = 57,4 \text{ mV} = \text{constante}$ et la demi-somme des potentiels de pics donne : $0,5.(0,5287+0,4713) = 0,5 \text{ V}$ qui est bien la valeur attendue.

L'analyse de l'intensité du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est présentée sur la figure suivante et correspond bel et bien à une relation linéaire entre i_p et $v^{1/2}$.



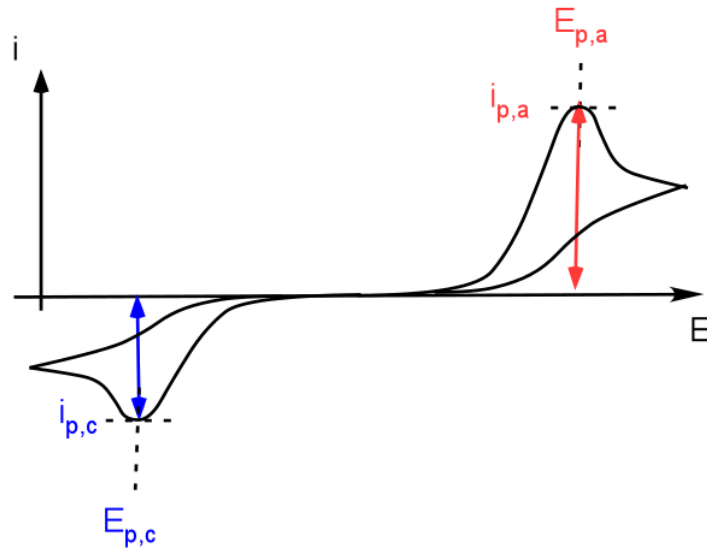
Remarque 1 : Ces règles sont valables pour une mesure « parfaite ». Il arrive qu'en pratique des systèmes identifiés comme rapides présentent une ΔE_p dépendante de la vitesse de balayage ! Il faut être vigilant car le courant global peut être parasité par le courant capacitif (qui dépend de v , voire **chapitre 4**). En général, dans la gamme de vitesses utilisées, le courant capacitif ne pose pas de problèmes majeurs (soit il est faible soit on le soustrait). Par contre, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 4, *la chute ohmique n'est jamais totalement compensée*. Pour un système rapide, on a donc $\Delta E_p = (57 \text{ mV/n}) + R_i$ avec $i \propto v^{1/2}$. On peut donc tout de même vérifier que le système est réversible en traçant $\Delta E_p = f(\text{racine}(v))$. Le cas échéant on obtient une droite de pente (57 mV/n).

Remarque 2 : Dans certains cas, la réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique (v. « Mécanisme EC »). La comparaison « pic aller » - « pic retour » n'est donc pas forcément possible. On peut toutefois estimer la rapidité du couple Ox/Red par rapport à la montée en courant. *Pour un système rapide, la résolution des équations de diffusion montre que l'écart entre le potentiel de pic (E_p) et de demi-pic (noté $E_{p/2}$; défini pour $i = 0,5i_p$) est de (56,5 mV/n) à 25°C.*

β) Considérons maintenant un système *irréversible*.

La montée en courant due à l'oxydation de Red sera donc très lente à mesure que l'on s'éloigne du potentiel thermodynamique du couple (E°). Contrairement au système réversible, il existe une

gamme de potentiels pour laquelle le TE est limitant. Quand la vitesse du TE devient plus rapide que celle du TM pour $E \gg E^\circ$, on obtient alors la diminution de courant attendue et le pic de courant en oxydation.



Par comparaison avec un TE rapide, on retrouve bien ce « retard à l'allumage » et donc un pic « étalé » vers les potentiels positifs. Les mêmes considérations sont valables pour le balayage retour et on obtiendra un pic cathodique « étalé » vers les potentiels négatifs. Il est à noter que l'intensité du pic retour est plus faible que celle du pic aller. En effet, lors du balayage retour, le TE et la diffusion de l'espèce électrogénérée Ox sont en compétition directe. Plus le TE est lent, plus la perte de Ox par diffusion est significative et diminue de fait l'intensité du pic cathodique retour.

Si la dépendance du courant de pic vis-à-vis de la vitesse de balayage n'a pas de raison d'être qualitativement modifiée par rapport au cas du système réversible, on prévoit que pour un système irréversible, la différence des potentiels de pics dépend de la vitesse de balayage. En effet, la durée de l'expérience va alors laisser plus ou moins le temps au TE de s'établir (et donc de nécessiter des valeurs de E bien plus élevées que dans un TE rapide pour obtenir le même courant). *En d'autres termes, à faible vitesse de balayage, on laisse le temps au TE de se produire à une valeur de potentiel proche du potentiel thermodynamique.* On s'attend donc à ce que ΔE_p augmente avec « v ». Il est également prévisible que les caractéristiques du TE (k° , α) jouent un rôle sur les paramètres des pics.

Ces considérations qualitatives se vérifient via la résolution des lois de Fick associée à la relation de Butler-Volmer et permettent d'établir :

$$E_{p,c} = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(k^\circ \sqrt{\frac{RT}{\alpha F v D_{Ox}}} \right) - 0,78 \frac{RT}{\alpha nF}$$

$$E_{p,a} = E^\circ - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(k^\circ \sqrt{\frac{RT}{(1-\alpha)F v D_{Red}}} \right) + 0,78 \frac{RT}{\alpha nF}$$

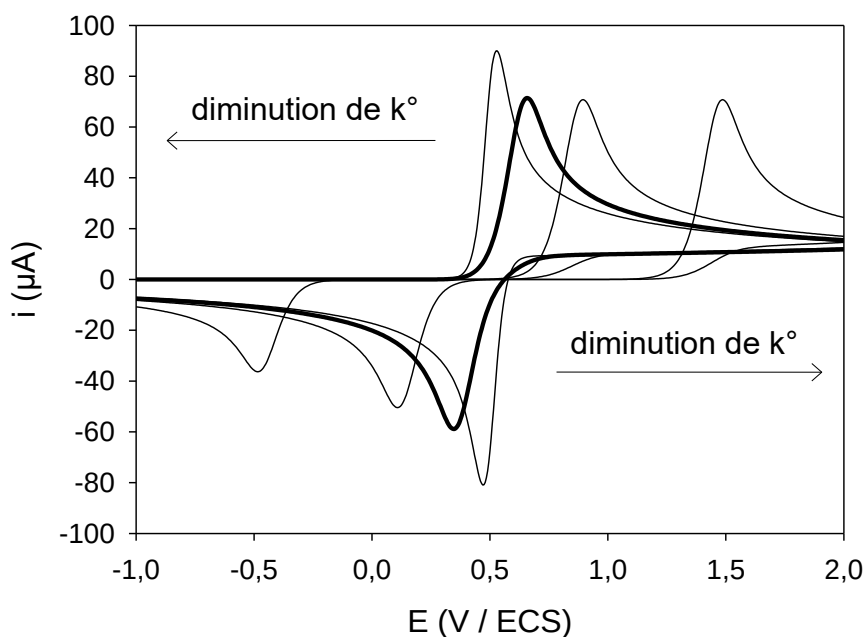
$$i_{p,a} = 0,496 F S C_{Red} * \sqrt{D_{Red}} \sqrt{\frac{(1-\alpha)Fv}{RT}} = 2,99.10^5 \text{ nS } C_{Red} * ((1-\alpha)D_{Red}v)^{1/2} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$i_{p,a} > |i_{p,c}|$$

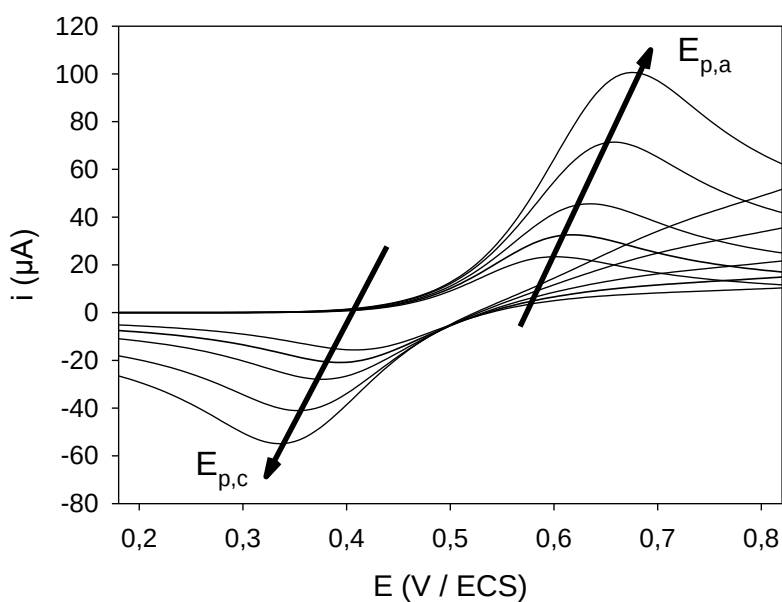
(avec k° en cm.s^{-1} ; S en cm^2 ; D en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; C^* en mol.cm^{-3} et v en V.s^{-1})

La largeur du pic permet de déterminer α , le courant de pic donne D_{Red} , la demi-somme des potentiels de pic anodiques et cathodiques conduisent à E° , les potentiels de pic donnant in fine la valeur de k° .

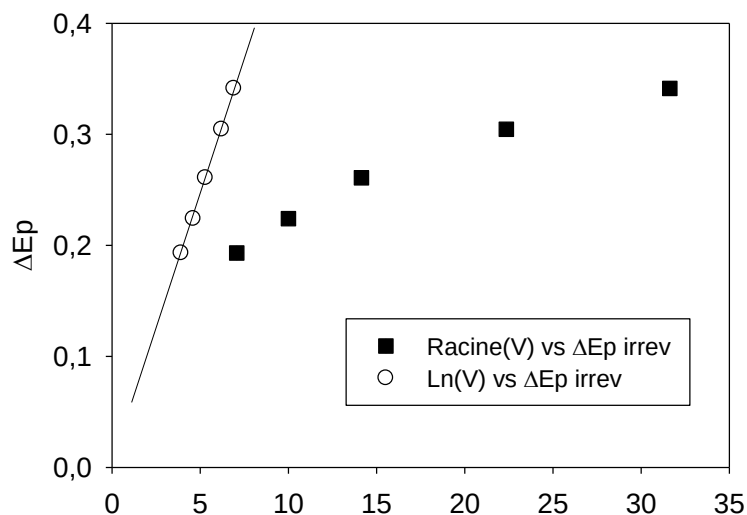
Notons qu'un système quasi-réversible (i.e. avec une cinétique de TE intermédiaire entre systèmes réversibles et irréversibles) donne assez logiquement un CV de forme intermédiaire entre CV réversibles et irréversibles comme le montre la figure suivante qui présente pour les mêmes conditions expérimentales ($E^\circ = 0,5 \text{ V / ECS}$; $C_{\text{Red}}^* = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $\alpha = 0,5$; $D_{\text{Red}} = 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $v = 500 \text{ mV.s}^{-1}$; $S = 0,03 \text{ cm}^2$) pour quatre constantes de vitesse standard ($k^\circ = 10$; 10^{-3} ; 10^{-5} et $10^{-10} \text{ cm.s}^{-1}$). Ces CVs sont représentés selon la convention de l'IUPAC.



Un exemple d'effet de la vitesse de balayage sur ΔE_p est donné dans la figure suivante pour un système quasi-irréversible ($E^\circ = 0,5 \text{ V}$; $C_{\text{Red}}^* = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $k^\circ = 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$; $\alpha = 0,5$; $D_{\text{Red}} = 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $S = 0,03 \text{ cm}^2$; $v = 50$; 100 ; 200 ; 500 et 1000 mV.s^{-1}).



Il apparaît clairement que ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage. En accord avec les formules extraites du traitement théorique, cette dépendance est en $\ln(v)$. On notera qu'aucune dépendance de ΔE_p avec $v^{1/2}$ n'est mise en évidence, ce qui exclut de fait une expérience où on pourrait confondre un système irréversible avec un système réversible légèrement déformé par la chute ohmique.



Remarque 1 : un système lent peut être caractérisé par sa montée lente en courant (le fameux « retard à l'allumage »). Pour un système lent, la résolution des équations de diffusion montre que l'écart entre le potentiel de pic (E_p) et de demi-pic (noté $E_{p/2}$; défini pour $i = 0,5i_p$) est de $(47,7 \text{ mV}/\alpha n)$ à 25°C soit donc environ $(95,4 \text{ mV}/n)$ pour $\alpha = 0,5$.

Remarque 2 : comme cela a été mentionné dans les chapitres précédents, réversibilité et irréversibilité sont des notions relatives et basées sur le rapport k°/m c'est-à-dire la comparaison entre k° et D/δ . En régime stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion est une constante. Pour peu que les coefficients de diffusion soient relativement constants quelle que soit l'espèce, k° devient alors un critère « absolu » pour identifier la cinétique du TE et le caractère réversible ou irréversible du système. En régime transitoire, la situation est un peu différente car l'épaisseur de la couche de diffusion varie au cours de l'expérience. Si on estime que cette dernière est telle que $\delta \sim (Dt)^{1/2}$, on en déduit que la vitesse de balayage contrôle la couche de diffusion qui sera d'autant plus épaisse que « v » sera petit. Avec un temps caractéristique de RT/Fv pour la CV, réversibilité et irréversibilité sont donc liées à la comparaison entre k° et $D/\delta = (DFv/RT)^{1/2}$, soit donc au rapport $\Phi = k^\circ(RT/DFv)^{1/2}$. **La vitesse de balayage est donc aussi un levier pour contrôler la réversibilité du système.** Si on balaye très lentement, on a $\Phi \gg 1$: le TE apparaîtra donc comme plus rapide que le TM et on tend vers un système réversible. Inversement on tendra vers un système irréversible à haute vitesse de balayage.⁸⁸ Il faut donc être vigilant car la dépendance des courants et potentiels de pic vis-à-vis de « v » n'est pas la même selon la réversibilité du système. On se doit donc d'éviter de balayer en vitesse sur des gammes trop larges. En pratique, le recouvrement des deux

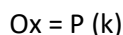
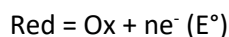
⁸⁸ Ceci s'appréhende aussi sans équations. La vitesse de balayage impacte directement la vitesse du TM à travers le contrôle de la couche de diffusion. Une faible valeur de « v » correspond donc à une diminution de la vitesse du TM par rapport au TE. Par ailleurs, une faible vitesse de balayage correspond aussi à un temps d'application significatif par valeurs de potentiel. Pour chaque potentiel appliqué, on « laisse le temps » à l'équilibre de s'installer, ce qui permet d'appliquer la relation de Nernst et d'être dans le cas d'un système réversible.

caractéristiques reste assez rare dans les conditions expérimentales usuelles (v allant de quelques mV.s^{-1} à environ 1 ou 2 V.s^{-1}). En effet, pour $D = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, on peut montrer que k° et v suivent la relation suivante pour $\Phi = 1$ (avec k° en cm.s^{-1}): $v = (k^\circ/0,02)^2$. Si k° est élevé (10 cm.s^{-1}), la bascule entre réversibilité et irréversibilité est à une vitesse de 250000 V.s^{-1} , bien supérieure à la gamme conventionnelle de vitesse : le système apparaîtra toujours réversible. Si k° est très faible ($10^{-10} \text{ cm.s}^{-1}$), la bascule est à $2,5.10^{-14} \text{ mV.s}^{-1}$, bien inférieure à la gamme conventionnelle de vitesse : le système apparaîtra toujours irréversible. Si k° est intermédiaire ($10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$), la bascule est à $2,5 \text{ mV.s}^{-1}$, inférieure à la gamme conventionnelle de vitesse : le système apparaîtra toujours irréversible. En fait, la seule valeur de k° « problématique » est celle de $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ puisque la bascule est à 250 mV.s^{-1} .

Au bilan, l'analyse détaillée d'un CV pour un mécanisme « simple » de type E est déjà riche d'informations. Si le processus est plus complexe avec une succession d'étapes électrochimiques et/ou chimiques (EE, EC, ECE, EEC...), la morphologie du CV deviendra encore plus complexe mais offrira la possibilité d'extraire encore plus finement de nombreuses informations. Tout ceci nécessite alors en amont un solide travail théorique à partir des lois de Fick modifiées par des cinétiques de réactions chimiques et l'utilisation des conditions aux limites adaptées. Des critères caractéristiques de dépendance (potentiel de pic en fonction de v ou de la concentration...) permettent alors de déterminer le mécanisme mais aussi d'extraire les informations cinétiques et thermodynamiques de chaque étape. Nous ne rentrerons pas dans de tels détails ici mais allons quand même illustrer l'utilisation d'un CV à un mécanisme de type EC.

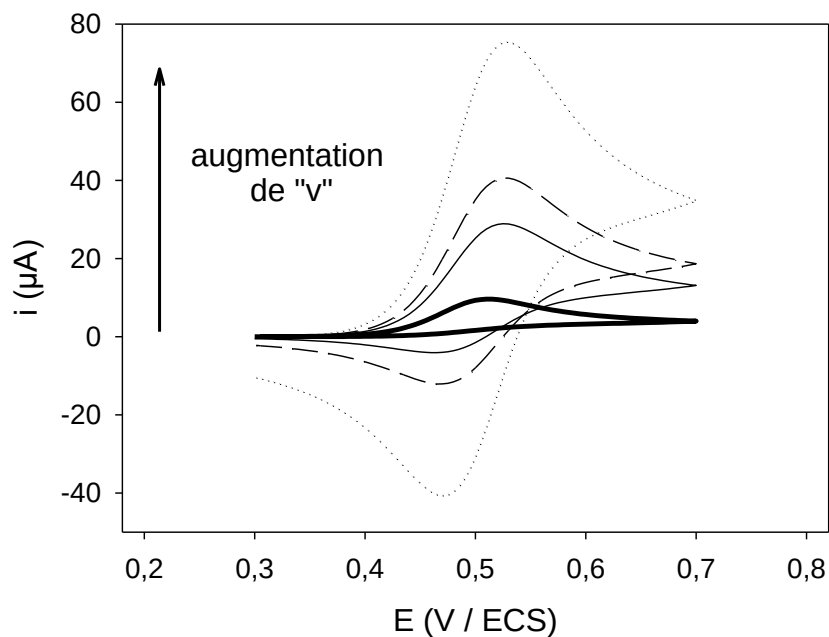
γ) Cas du mécanisme EC

Considérons l'analyse de la morphologie d'un voltammogramme cyclique dans le cas de la réaction $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ pour une solution contenant Red à la concentration C_{Red}^* . Ox est stable mais Red est instable (mécanisme de type E_rC_i c'est-à-dire avec une réaction électrochimique réversible et une réaction chimique irréversible).

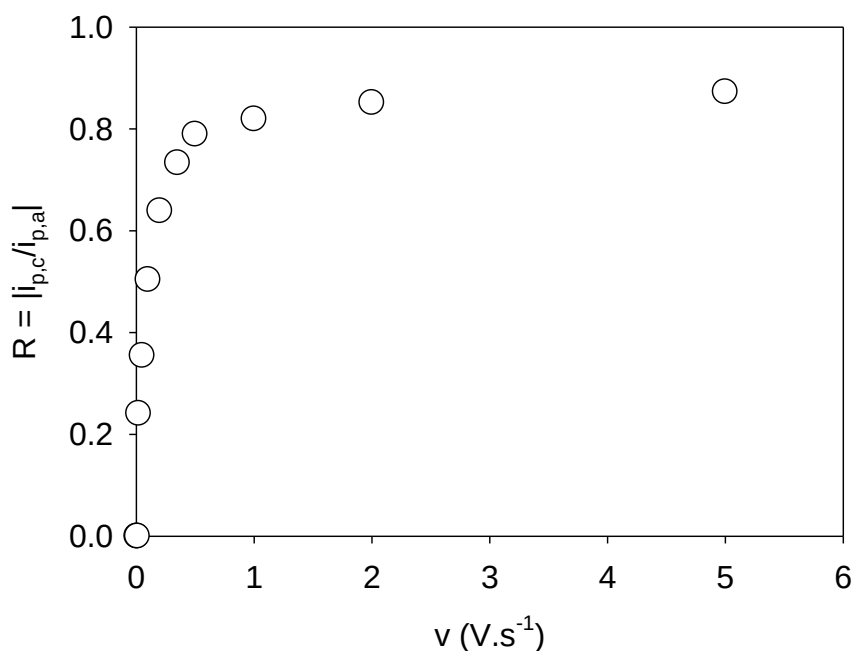


La forme que prend le voltammogramme dépend fortement de la vitesse de balayage. Si cette dernière est lente, on laisse le temps à l'espèce Ox générée à l'électrode de se décomposer : le courant cathodique retour sera alors nul. Si la vitesse de balayage est très élevée, on ne laisse pas le temps à l'espèce Ox générée à l'électrode de se décomposer : l'intensité du pic retour est identique à celle du pic aller. Pour les vitesses intermédiaires, l'intensité du pic retour n'est pas nulle mais inférieure à celle du pic aller.

La figure suivante présente quelques voltammogrammes obtenus pour ce type de mécanisme dans les conditions expérimentales suivantes ($E^\circ = 0,5 \text{ V} / \text{ECS}$; $C_{\text{Red}}^* = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $\alpha = 0,5$; $D_{\text{Red}} = 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $k^\circ = 10 \text{ cm.s}^{-1}$; $S = 0,03 \text{ cm}^2$) pour différentes vitesses de balayage ($v = 5$; 50 ; 100 ; 350 mV.s^{-1}). Ces CVs sont représentés selon la convention de l'IUPAC.

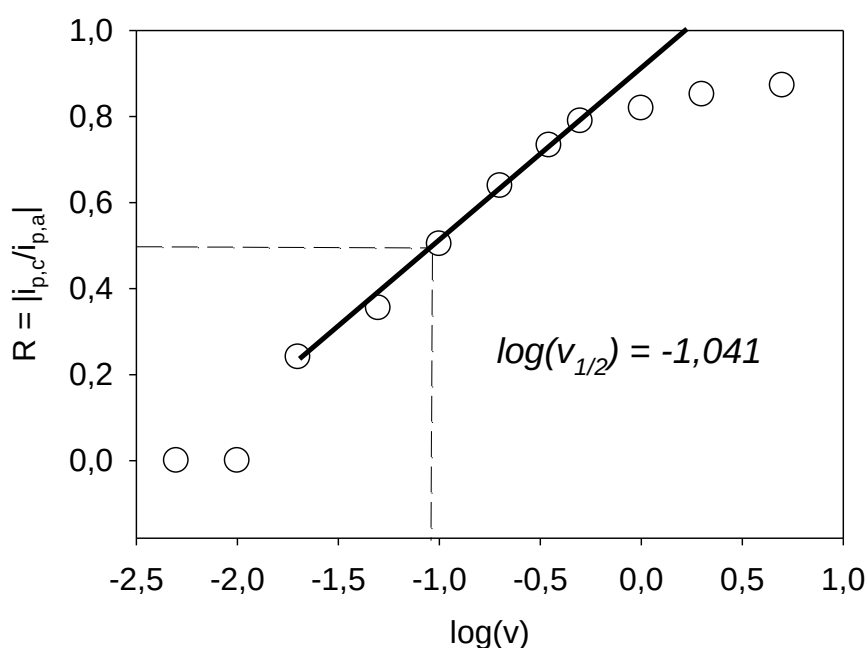
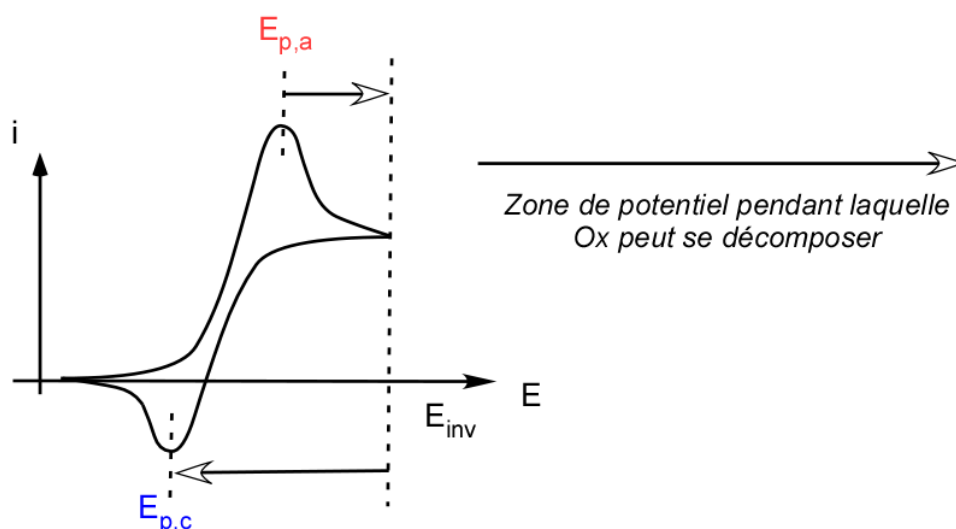


On observe, comme attendu, que l'intensité du pic retour est d'autant plus faible que la vitesse de balayage est petite. Dans le principe, on peut extraire la constante de vitesse « k » en calculant pour une série de vitesses de balayage le *rapport de réversibilité* $R = |i_{\text{Retour}}/i_{\text{Aller}}|$ ($= |i_{p,c}|/i_{p,a}$ dans le cas présent).⁸⁹ Il va de soi que les vitesses de balayage sont choisies de manière à ce que le pic retour puisse apparaître partiellement ou totalement. Dans le cas plus haut, l'analyse en vitesse de balayage a été réalisée sur la gamme (0,1-5 V.s⁻¹) et conduit à la figure suivante.



⁸⁹ Dans le jargon des électrochimistes, un système où le pic retour disparaît par rapport au pic aller par le biais d'un mécanisme EC est aussi nommé *irréversible*. Ceci explique pourquoi la comparaison des intensités des deux pics correspond à un rapport de réversibilité : le système est réversible avec un rapport de 1 et irréversible avec un rapport qui tend vers 0.

En pratique, l'extraction rigoureuse de « k » est assez complexe.⁹⁰ La résolution des équations de diffusion-réaction permet d'établir par des calculs numériques un abaque entre le rapport de réversibilité et un paramètre adimensionnel qui dépend de « k » et d'autres grandeurs liées à la vitesse de balayage. La modélisation de la courbe $R = f(\log v)$ par le biais de cette abaque permet d'extraire « k ». Il existe des méthodes d'extraction de « k » plus approximatives mais plus simples. La plus connue consiste à tracer $R = f(\log v)$ et d'en extraire la valeur de la vitesse correspondant à $R = 0,5$. Cette vitesse, notée $v_{1/2}$ est reliée au temps de demi-vie $t_{1/2}$ de Ox. On obtient alors $t_{1/2} = \Delta E / v_{1/2}$ (avec ΔE correspondant à la plage de potentiel pendant laquelle Ox a eu le temps de se décomposer soit donc $|E_{p,a} - E_{inv}| + |E_{p,c} - E_{inv}|$; E_{inv} est le potentiel d'inversion, v. schéma).



Dans l'exemple, $v_{1/2}$ est égal à $0,091 \text{ V.s}^{-1}$. On peut alors estimer le temps de demi-vie $t_{1/2}$ en partant du principe que l'espèce électrogénérée a le temps de se décomposer sur une plage de potentiel qui

⁹⁰ L'analyse des déplacements de potentiels de pic en fonction de « v » est aussi assez prisee...

va de la fin du pic d'oxydation jusqu'au début du pic de réduction soit environ $(0,7 - 0,5287) + (0,7 - 0,4713) = 0,4$ V. On en déduit $t_{1/2} = 0,4/0,091 = 4,395$ s. Pour une décomposition du premier ordre, on obtient $k = \ln 2/t_{1/2} = 0,158$ s⁻¹.

Remarque 1 : Plus l'espèce est instable (k élevé) plus les vitesses de balayage à considérer pour obtenir le pic retour seront élevées. Cela posera alors des problèmes en termes de courant capacitif. Ce dernier est proportionnel à « v » (v , **Chapitre 4**) et qui va non seulement augmenter plus vite que le signal faradique mais accroître de fait la chute ohmique.

Remarque 2 : Le terme « irréversible » est couramment utilisé dans le cas d'un mécanisme EC mais contrairement au cas simple de type E, il ne désigne pas la cinétique du TE mais le caractère *chimiquement* irréversible de la réaction chimique.⁹¹ Il est toutefois curieux de constater que comprendre cet « irréversible » de façon cinétique n'est pas aberrant non plus si *on compare cette fois la cinétique du TE et la cinétique de décomposition*. Un TE rapide va empêcher la décomposition de se produire et on récupérera une vague retour et donc un système potentiellement réversible. Un TE lent laisse quant à lui le temps à la décomposition de se faire ce qui occasionne l'absence de pic retour dans la zone de potentiel du pic aller à l'instar d'un système E irréversible. Cette analogie n'a évidemment de pertinence que pour un mécanisme E_rC_i...

c) Effet de la vitesse sur le courant de pic : le cas de la couche mince

La dépendance de l'intensité de pic vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage reflète une limitation du processus par la diffusion. On parle alors d'un *critère de diffusion*. Cette dépendance n'est toutefois pas systématique et ne s'applique plus pour les systèmes où le TM n'intervient pas. C'est le cas où le système électrode-solution se résume à une couche très fine au voisinage de l'électrode. Le volume de solution électroactive « disponible » est alors très faible et aucun ravitaillement par TM n'est alors possible. On parle généralement de conditions de « **couche mince** ». Ces conditions sont rencontrées principalement si :

- L'électrode est appuyée sur le fond de la cellule électrochimique. Le volume entre l'électrode et le fond de la cellule est alors très petit devant le volume total et le ravitaillement par TM est bloqué.
- La surface de l'électrode est modifiée par une couche d'un composé électroactif (cas des thiols sur électrode d'or ou de polymères). Par exemple une chaîne carbonée insaturée avec un ferrocène terminal est greffée sur l'électrode. Le TE a alors lieu par « hopping » (saut de sites électroactifs).
- Les espèces électroactives sont « libres » en solution mais s'adsorbent au préalable sur la surface de l'électrode.
- La surface est modifiée par une couche d'espèces non électroactives, les espèces électroactives « libres » en solution devant traverser la couche avant d'atteindre la surface de l'électrode.

⁹¹ En fait il retrouve son sens habituel !

Dans ce cas, le pic d'oxydation (ou de réduction) est totalement symétrique : sans ravitaillement par TM, la déplétion en Red (ou Ox) n'est pas compensée et le courant s'annule. Quelle est alors la dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage « v » ? Le courant est toujours régi par la quantité d'électricité traversant l'électrode. Mais cette dernière, en absence de TM, est déduite de la loi de Faraday puisque l'on réalise formellement une électrolyse au sein de la couche mince. Pour une oxydation, on a (avec C_{Red}^* en solution):

$$i = \frac{dq}{dt} = nF \frac{dN}{dt} = nF \frac{d(N_{\text{Red},0} - N_{\text{Red}})}{dt} = -nFV \frac{dC_{\text{Red}}}{dt}$$

La concentration dans la couche mince dépend désormais du temps. La conservation de la matière conduit à :

$$C_{\text{Red}}^* = C_{\text{Red}} + C_{\text{Ox}}$$

L'épaisseur de la couche mince est suffisamment faible pour que la transformation affecte rapidement la totalité du volume de la couche. On peut donc appliquer la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \Rightarrow \theta = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} = e^{\frac{nF}{RT}(E-E^\circ)}$$

Il advient :

$$C_{\text{Red}}^* = C_{\text{Red}} + C_{\text{Ox}} \Rightarrow C_{\text{Red}} = \frac{C_{\text{Red}}^*}{1+\theta}$$

L'expression du courant peut s'exprimer selon :

$$i = -nFV \frac{dC_{\text{Red}}}{d\theta} \frac{d\theta}{dE} \frac{dE}{dt}$$

Les dérivées de C_{Red} , t et E sont faciles à déterminer (dans le cas d'une voltamétrie à balayage linéaire, on a $E = E_i \pm vt$). D'où :

$$i = -nFV \left(-\frac{C_{\text{Red}}^*}{(1+\theta)^2} \right) \left(\frac{nF}{RT} \frac{e^{\frac{nF}{RT}(E-E^\circ)}}{\theta} \right) v$$

$$i = \frac{(nF)^2 V C_{\text{Red}}^*}{RT} \frac{\theta}{(1+\theta)^2} v$$

Le courant est alors directement proportionnel à la vitesse de balayage. La relation courant de pic – (racine carrée de la) vitesse est donc un critère simple pour l'étude du mécanisme et d'identifier si des phénomènes d'adsorption ou à défaut non limités par la diffusion, ont lieu.⁹²

⁹² Bien évidemment, tout n'est pas toujours aussi clair et on a souvent affaire à un comportement « mixte » où suivant la gamme de vitesses de balayage, la dépendance du courant est en v ou $v^{1/2}$. Par exemple, dans le cas du « hopping », le comportement linéaire du courant avec la vitesse de balayage est observé pour les faibles valeurs de « v » (on laisse le temps aux TE entre sites de s'établir et de tous les consommer au sein de la couche). Si on augmente beaucoup les valeurs de « v », la durée de l'expérience est alors plus courte que la

d) Conclusion sur la voltamétrie cyclique

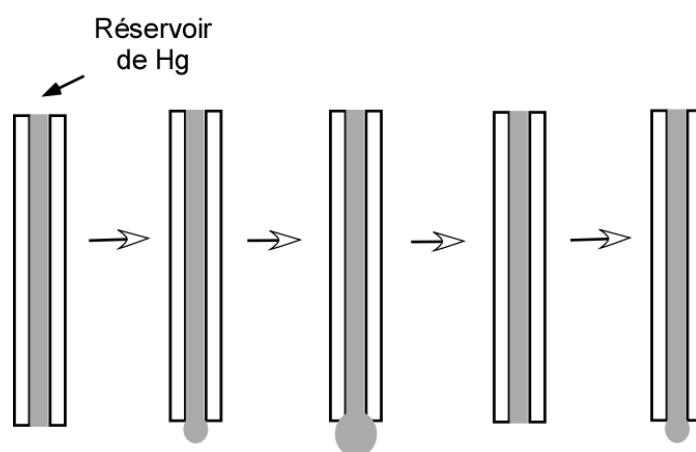
Au-delà d'une utilisation possible pour les dosages, le CV est une signature de l'espèce étudiée. La voltamétrie est donc un outil potentiel de caractérisation. Comme toute courbe $i = f(E)$, des informations peuvent être extraites concernant le TM et éventuellement le TE. Enfin (et surtout...), l'analyse détaillée d'un CV permet d'extraire de nombreuses informations sur le mécanisme de la réaction électrochimique ou/et sur la stabilité des espèces électrogénérées.

IV- Retour sur la polarographie

1) Principe

Habituellement, dans le cas des méthodes stationnaires, le plateau de courant est obtenu en contrôlant l'épaisseur de la couche de diffusion et en la maintenant constante au cours du temps de l'expérience soit par l'application d'une convection forcée (EDT) soit par présence d'un régime de diffusion sphérique (UME). Dans les deux cas, l'électrode de travail et sa couche de diffusion sont uniques et le régime stationnaire est réel. La polarographie utilise une autre façon de voir : l'électrode de Hg est **tombante** (Drop Mercury Electrode ; DME). Le principe est ainsi de travailler avec une électrode fixe dont la couche de diffusion va croître et de la faire tomber puis d'en utiliser une nouvelle. Cette chute-reconstitution périodique permet alors d'obtenir un régime stationnaire « apparent » : la couche de diffusion est constante dans le temps soit en moyenne soit si l'expérimentateur regarde celle-ci périodiquement et toujours au même instant (il ne « voit » pas la goutte tomber). *En fait, cela revient à « bloquer » la couche de diffusion en changeant périodiquement l'électrode.*⁹³

Nous allons illustrer ce principe avec quelques figures.

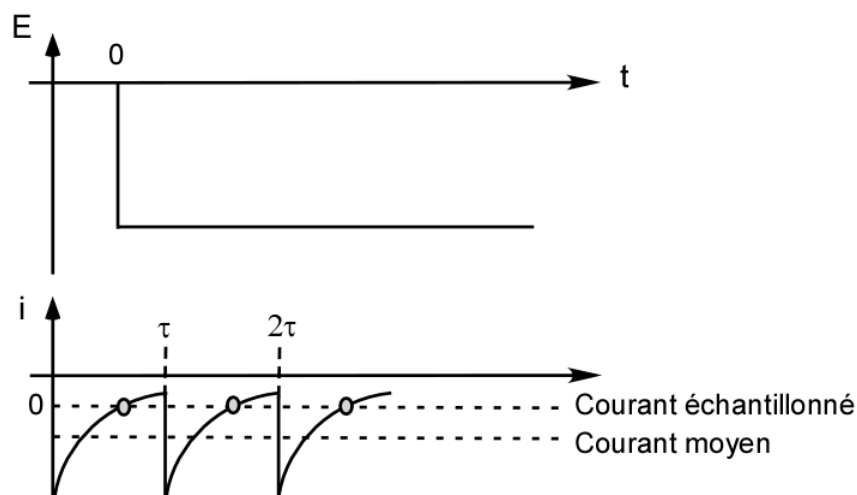


vitesse du TE entre sites au sein de la couche : ces derniers ne subissent plus en totalité le TE et on bascule dans un régime de pseudo-diffusion où la limitation est due à la vitesse de transfert entre sites, c'est-à-dire à la « diffusion » de la charge dans la couche. Des considérations similaires sont applicables aux autres cas de couche mince mentionnés dans ce paragraphe.

⁹³ Le phénomène est en réalité plus complexe. La chute de la goutte induit également une convection-agitation dans la zone de solution traversée et entraîne une réhomogénéisation de la couche de diffusion pour la goutte suivante. A chaque goutte, on recrée les conditions initiales.

Le montage expérimental est un capillaire très fin (une dizaine de μm de diamètre) relié à un réservoir de mercure. Par gravité, la goutte grossit au cours du temps avec un certain débit puis tombe pour laisser la place à la formation d'une nouvelle goutte et ainsi de suite.

Ainsi, si le potentiel de l'électrode est fixé de manière à opérer une réduction⁹⁴ d'une molécule Ox limitée par la diffusion ($E \ll E^\circ$), pour une électrode de Hg donnée, le courant va dépendre du temps puisque l'on est dans des conditions de régime transitoire (voir paragraphe III du chapitre).⁹⁵

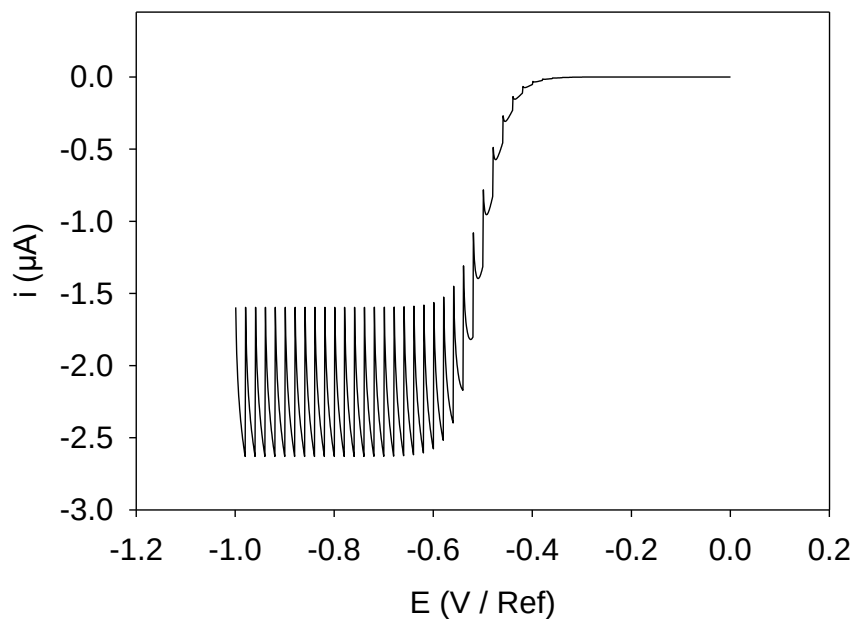


A chaque chute (période τ), le courant revient à sa valeur initiale puis varie à nouveau. Il en résulte donc que si on moyenne ou échantillonne le courant (à un temps fixe) après chaque chute, la couche de diffusion aura toujours la même épaisseur et le courant apparaîtra comme constant au cours du temps ce qui est synonyme de régime stationnaire. C'est ce qu'illustre la courbe précédente en prenant en compte une réduction et une variation de courant suivant la loi de Cottrell. Nous verrons dans la mise en équation que si le principe ne change pas, la dépendance du courant vis-à-vis du temps est plus complexe.

Le principe de la polarographie a été présenté pour une expérience de chronoampérométrie à potentiel constant : le courant est variable mais correspond en moyenne à un régime stationnaire et à un courant constant. La même morphologie avec des sauts de courant dus à reconstitution de la goutte est obtenue pour les courbes $i = f(E)$ (nommées polarogrammes) comme pour la figure ci-dessous (système rapide ; $D_{\text{Ox}} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; débit de formation de la goutte = $9 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$; $E^\circ = -0,5 \text{ V}$; $\tau = 4 \text{ s}$; $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $C_{\text{Ox}}^* = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

⁹⁴ Les exemples et calculs en polarographie sont la plupart du temps présentés pour une réduction (et non une oxydation comme habituellement). En raison d'un domaine d'électroactivité peu étalé en oxydation (le mercure s'oxyde facilement, v. partie II.d) du présent chapitre), les principales applications de la DME concernent la réduction de cations métalliques ou de molécules organiques.

⁹⁵ Le schéma ci-bas correspond à une variation du courant selon la loi de Cottrell. Nous verrons qu'en réalité le profil de courant est sensiblement différent avec la goutte de mercure (équation d'Ilkovic). Ceci ne change rien au principe du raisonnement.



On retrouve bien à travers les sauts de courant l'enveloppe typique d'une courbe intensité-potentiel avec son plateau de courant. Il faut bien garder à l'esprit que bien que la polarographie soit cataloguée comme méthode stationnaire, elle ne peut donc s'interpréter qu'à travers la compréhension des méthodes transitoires.

2) Mise en équation

Reprenons l'expérience de chronoampérométrie décrite plus haut (réduction de Ox limitée par la diffusion et potentiel constant). Pour un temps inférieur à τ , le courant suit la loi Cottrell :

$$i = -\frac{nFSD_{Ox}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}$$

Toutefois, si la goutte est fixée elle n'est pas figée et grossit au cours du temps. Son volume est alors lié au débit de Hg dans le capillaire (noté θ) et à la masse volumique du mercure selon :

$$V = \frac{\theta t}{\rho}$$

La combinaison du volume et de la surface d'une sphère permet alors de ne plus tenir compte du rayon variable de la goutte et d'en déduire l'évolution de la surface au cours du temps :

$$V = \frac{4}{3}\pi(r_0)^3$$

$$\text{or } S = 4\pi(r_0)^2 \Rightarrow S = 4\pi\left(\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}\right)^2$$

$$S = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3} = 4\pi \left(\frac{3\theta t}{4\pi\rho} \right)^{2/3}$$

$$S = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3} = 4\pi \left(\frac{3\theta}{4\pi\rho} \right)^{2/3} t^{2/3}$$

Notons que cette relation équivaut à $S = 8,49 \cdot 10^{-5} (\theta t)^{2/3}$ si on exprime S en m^2 ($\rho = 13,6 \text{ g.cm}^{-3}$). En injectant la surface de l'électrode dans la loi de Cottrell on obtient :

$$i = - \frac{nFD_{Ox}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} 4\pi \left(\frac{3\theta}{4\pi\rho} \right)^{2/3} t^{2/3}$$

$$i = - \frac{nF\sqrt{D_{Ox}}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi}} 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \theta^{2/3} t^{1/6}$$

Cette relation est juste dans ses tendances mais pas exacte car la loi de Cottrell a été établie pour une électrode plane. Il est donc nécessaire de considérer un facteur correctif qui tient compte de l'expansion sphérique de la goutte. Il a été montré que ce facteur est de $(7/3)^{1/2}$. On obtient alors l'expression du courant selon : ⁹⁶

$$i = - \sqrt{\frac{7}{3}} \frac{nF}{\sqrt{\pi}} 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \theta^{2/3} \sqrt{D_{Ox}} C_{Ox}^* t^{1/6}$$

Cette relation est nommée **équation d'Ilkovic** et se simplifie sous la forme suivante si on exprime le temps en secondes, le débit en $g.s^{-1}$, D en $cm^2.s^{-1}$ et C en $mol.cm^{-3}$.

$$i = -7,08 \cdot 10^4 n \theta^{2/3} \sqrt{D_{Ox}} C_{Ox}^* t^{1/6}$$

Il est remarquable de constater que contrairement à une chronoampérométrie « classique » (Cottrell avec $i \propto t^{-1/2}$), la valeur absolue du courant sur la goutte de mercure ne décroît pas mais augmente. L'appauvrissement en espèces électroactives au voisinage de la goutte est compensé par le grossissement de cette dernière qui « va à la rencontre » des espèces électroactives. Alors qu'en chronoampérométrie le courant est d'autant plus grand que le temps est court, c'est le contraire ici. Le courant sera d'autant plus grand que τ sera élevée.

Remarque 1 : ceci peut être retrouvé en étudiant la dépendance de l'épaisseur de la couche de diffusion avec le temps à partir de l'expression du courant.

$$i \propto \frac{1}{\delta} \Rightarrow \delta \propto t^{-1/6}$$

La couche de diffusion semble devenir de plus en plus petite au cours du temps, ce qui est cohérent avec le fait que la goutte grossit plus rapidement que la couche de diffusion ne s'étend. En d'autres termes, la goutte « rattrape » la couche de diffusion.

⁹⁶ Cette démonstration de l'équation d'Ilkovic n'est pas la plus rigoureuse puisque l'on part d'un régime de diffusion linéaire (d'où le correctif). On peut aboutir à cette équation de manière plus rigoureuse en résolvant les lois de Fick pour un système sphérique, i.e. avec l'expression adaptée de la seconde loi de Fick en coordonnées sphériques.

Remarque 2 : en toute rigueur, la couche de diffusion varie au cours du temps pour une goutte (v. remarque précédente). En moyenne, elle reste toutefois constante. Dans le cas où on échantillonne le courant avant la chute de la goutte (i.e. avec une surface de goutte maximale et constante), la couche de diffusion peut être exprimée selon (en partant de l'expression de Cottrell « sphéricisée » par le facteur correctif) : $\delta = \sqrt{\frac{3\pi D\tau}{7}}$ avec τ la durée de vie de la goutte.

Quoi qu'il en soit, l'équation d'Ilkovic donne l'expression du courant limite « stationnaire » c'est-à-dire des valeurs que ce dernier peut prendre pendant la durée de vie de la goutte quand le système est limité par la diffusion. Tout ce qui a été présenté dans les chapitres précédents est donc applicable. En particulier pour un système rapide où seul Ox est en solution, on aura : ⁹⁷

$$E = \underbrace{E^\circ(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}\right)^{1/2}}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{i - i_{l,c}}{-i}\right)$$

3) Conditions de vitesse de balayage et de « durée de vie » de la goutte

La condition sur la vitesse de balayage en polarographie n'est pas aussi simple à établir que pour les méthodes stationnaires précédentes. Elle est liée d'une part à la « durée de vie » de la goutte, c'est-à-dire le temps « τ » entre sa formation et sa chute. N'oublions pas que l'on fait varier E au cours de l'expérience. Il est donc nécessaire que la durée de l'expérience soit bien plus grande que le temps de vie de la goutte pour que le potentiel appliqué soit approximativement constant lors de la durée τ . En d'autres termes, le courant pour une goutte donnée est transitoire. Qu'on en extraie une moyenne ou qu'on en mesure une valeur à un temps choisi ou qu'on le suive en continu, il faut renouveler le plus de gouttes possibles pendant l'expérience pour que le régime stationnaire « apparent » puisse avoir lieu. Ceci n'est donc possible qu'avec une vitesse de balayage très faible. Par ailleurs, τ doit en effet être suffisamment long pour obtenir un courant significatif (et donc mesurable)⁹⁸ à un temps d'échantillonnage défini par l'appareillage. En pratique, la durée de vie de la goutte est de l'ordre de 2-4 secondes (un système de marteau permet au besoin de faire contrôler le temps de chute la goutte), ce qui correspond à des vitesses de balayage très faibles de l'ordre de 1 à 5 mV.s⁻¹. Il existe également des systèmes où la variation de potentiel est en « marches d'escalier » (*staircase*). Dans ce cas, chaque incrément en potentiel est faible (quelques mV) et la durée de la marche est synchronisée sur la durée de vie de la goutte.⁹⁹

⁹⁷ L'expression du potentiel de demi-vague diffère de celle vue avec l'EDT. Ceci vient bien évidemment de l'expression du courant limite dans la relation d'Ilkovic qui est proportionnel à $D^{1/2}$ et non plus $D^{2/3}$ (ce qui engendre une épaisseur de couche de diffusion proportionnelle à $D^{1/2}$).

⁹⁸ Car le courant « augmente » avec l'équation d'Ilkovic (au lieu de diminuer avec l'équation de Cottrell).

⁹⁹ De manière un peu caricaturale, on peut comprendre cette nécessité de balayer lentement en raisonnant par l'absurde : à très haute vitesse balayage, la durée de l'expérience peut devenir de l'ordre ou inférieur au temps de chute de la goutte. On risque de faire l'expérience sur une seule goutte et de revenir au cas de l'électrochimie « transitoire ».

4) Le courant capacitif

Nous avons vu que le courant faradique n'est malheureusement pas le seul type de courant observé et qu'un courant parasite, dit capacitif, peut être détecté (**Chapitre 4**) et qu'il convient de minimiser. Reprenons le circuit RC caractéristique de la double couche, la définition du courant ($i = dq/dt$) conduit à l'équation différentielle suivante et à l'expression de la charge au cours du temps.

$$\Delta E = R \cdot i + \frac{q}{C} = R \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} \Rightarrow \frac{dq}{dt} + \frac{q}{RC} = \frac{\Delta E}{R} \Rightarrow q(t) = \Delta E \times C \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{RC}\right)} \right)$$

L'expression du courant capacitif doit donc s'obtenir en dérivant q par rapport au temps. Mais contrairement au cas général, *la capacité de la double couche n'est plus considérée comme constante*. En effet, C dépend directement de la surface dont on a compris qu'elle grandissait au cours de l'expérience pour une goutte donnée.

Comment estimer l'influence du courant capacitif en polarographie ? Même si C n'est pas constant, on a vu que RC est de l'ordre de quelques dizaines de μs pour une électrode millimétrique figée. Comme le rayon maximum de la goutte est de cet ordre et que la durée de vie de la goutte est de plusieurs secondes, on a :

$$q(t) = \Delta E \times C \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{RC}\right)} \right) \approx \Delta E \times C$$

La capacité de la double couche est proportionnelle à la surface de l'électrode selon (avec C_S la capacité surfacique) :

$$C = S \cdot C_S$$

Il advient :

$$q = S \cdot \Delta E \cdot C_S$$

Si la vitesse de balayage est très faible, la différence de potentiel appliquée peut être approximée comme constante lors de la durée de vie de la goutte. On en déduit le courant capacitif :

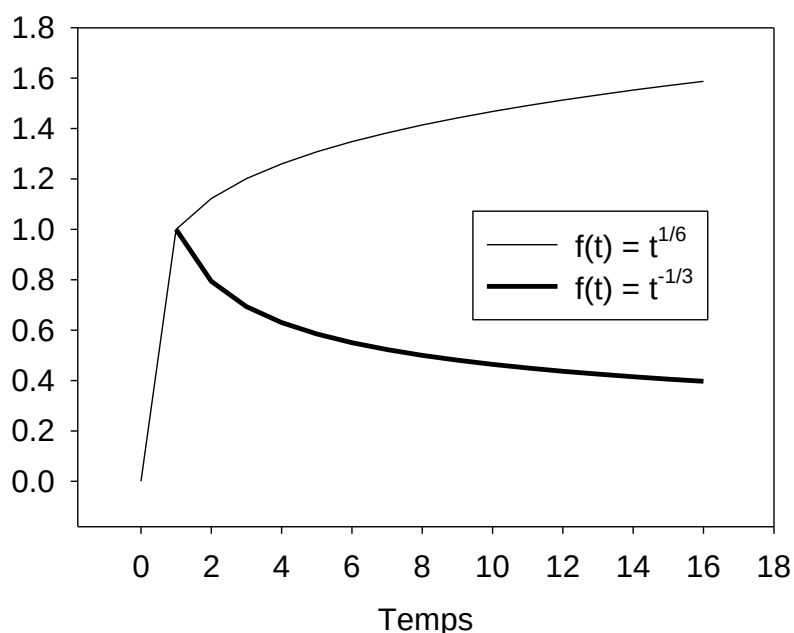
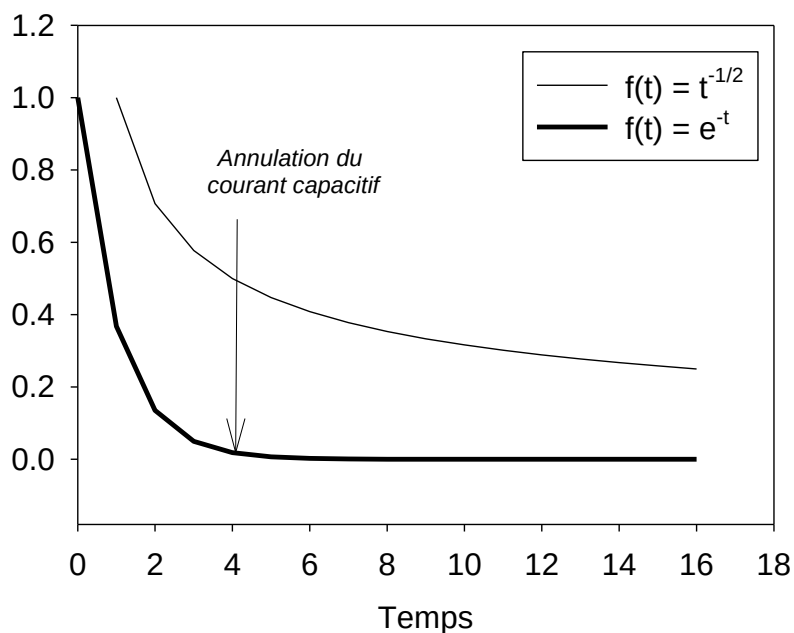
$$i_C = \Delta E \cdot C_S \frac{dS}{dt} \propto \frac{dS}{dt}$$

Or il a été établi plus haut que la surface est proportionnelle à $t^{2/3}$. Par conséquent, la dérivée de la surface par rapport au temps établit la dépendance du courant capacitif selon :

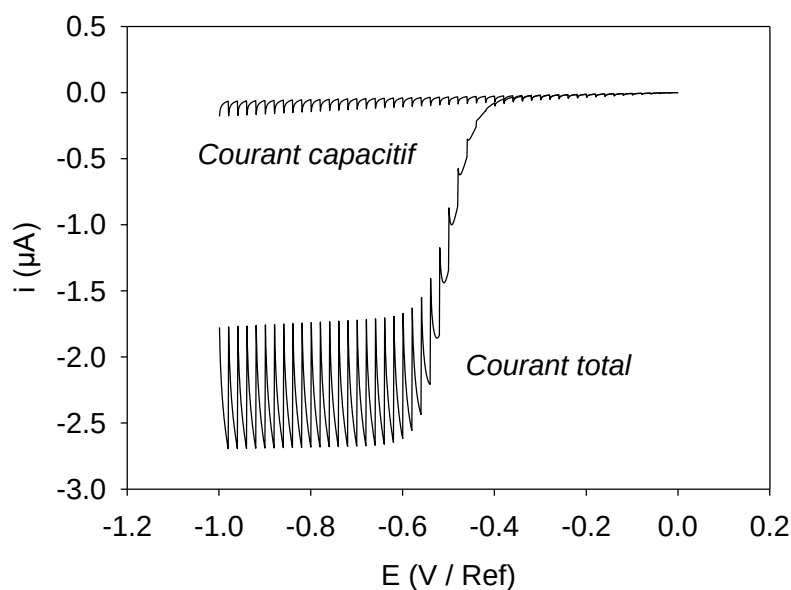
$$i_C = \Delta E \cdot C_S \frac{d}{dt} \left(4\pi \left(\frac{3\theta}{4\pi\rho} \right)^{2/3} t^{2/3} \right) = 4\Delta E \cdot C_S \pi \left(\frac{3\theta}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \frac{2}{3} t^{-1/3}$$

$$i_C \propto t^{-1/3}$$

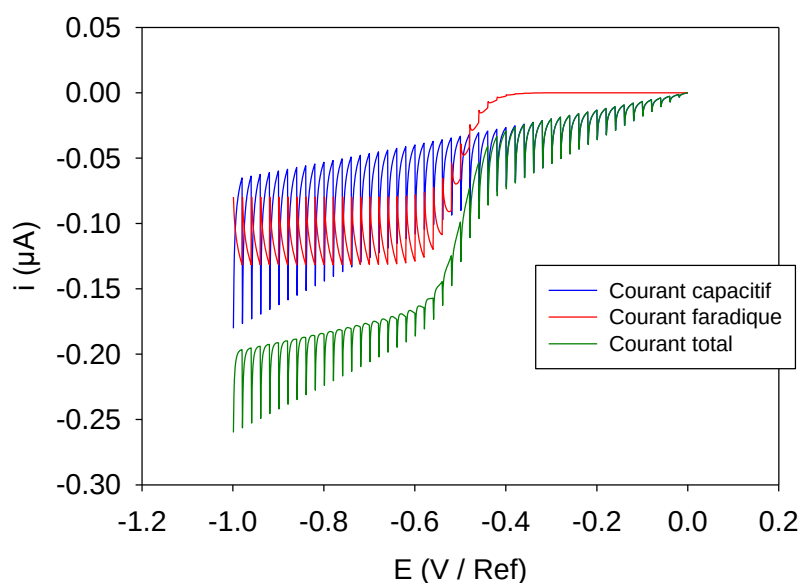
En polarographie, le courant capacitif diminue en fonction de $t^{-1/3}$. **Le courant capacitif en polarographie décroît moins vite que dans les techniques usuelles** (exponentielle décroissante). Il n'est donc pas négligeable comme le montrent les courbes ci-dessous où pour la même expérience de chronoampérométrie on compare le courant faradique (Cottrell ou Ilkovic) au courant capacitif. Il apparaît clairement que *même avec un courant faradique croissant* (Ilkovic), une décroissance en $t^{-1/3}$ est défavorable par comparaison avec un courant faradique décroissant (Cottrell) et un courant capacitif en e^{-t} .



A titre informatif, la figure ci-bas représente le courant global obtenu pour une expérience classique (système rapide ; $D_{Ox} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; débit de formation de la goutte = $9.10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$; $E^\circ = -0,5 \text{ V}$; $t = 4 \text{ s}$; $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $C_{Ox}^* = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le courant capacitif seul.



L'écart est conséquent pour une concentration en espèce détectée de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ mais on conçoit aisément que pour des concentrations inférieures et a fortiori pour des espèces à l'état de traces ($<10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), le courant capacitif pose un problème majeur en terme de sensibilité. La figure ci-bas correspond à une concentration de $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et qui correspond à la limite de détection habituelle en polarographie (courants capacitif et faradique sont alors du même ordre de grandeur).

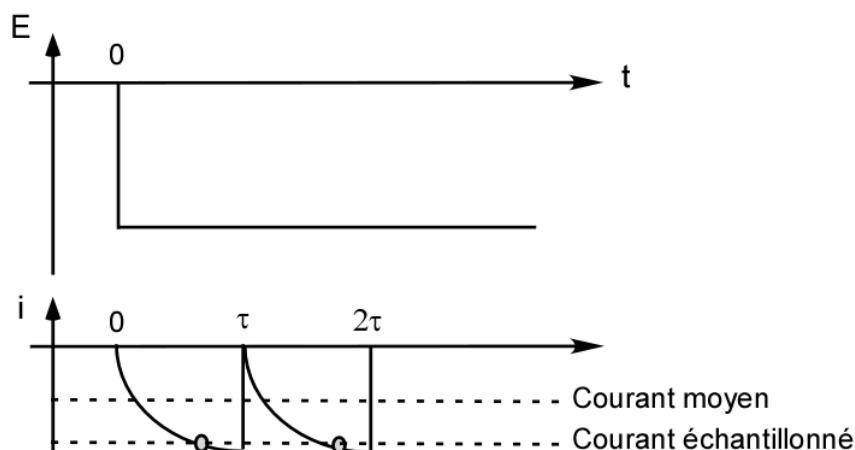


C'est pourquoi, contrairement aux méthodes stationnaires basées sur l'EDT ou les UMEs, il est nécessaire soit de mesurer le courant capacitif au préalable pour le soustraire soit de chercher à s'en affranchir (voir plus bas).

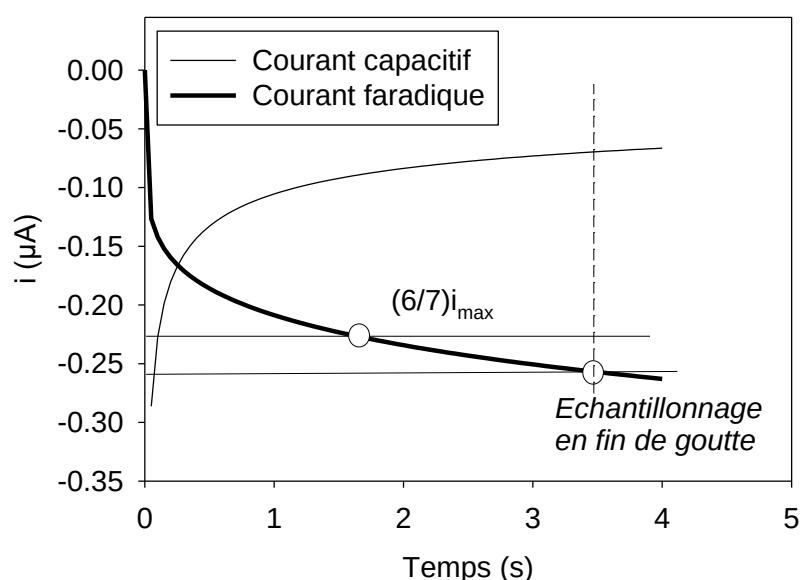
5) Les polarographies

Il existe plusieurs polarographies. La façon la plus simple de procéder est la *polarographie à courant direct (DCP) sur goutte tombante*. Le courant mesuré est instantané et les courbes obtenues sont celles présentées plus haut avec des oscillations en courant dues à la chute de la goutte et au

comportement transitoire du courant pour chaque goutte. Une façon de gagner en sensibilité et de minimiser le courant capacitif ou d'éliminer les sauts de courant est de moyenner ou d'échantillonner le courant. Reprenons l'expérience de chronoampérométrie décrite plus haut (réduction de Ox limitée par la diffusion). La façon la plus simple de s'affranchir des oscillations est de ne prendre qu'une valeur de courant par goutte soit en moyennant le courant pour chaque goutte soit en ne prenant qu'une seule valeur à un temps défini (échantillonnage).¹⁰⁰



La moyenne du courant faradique est égale à 6/7 du courant maximal atteint en fin de goutte. On s'attend à ce qu'il n'y ait pas de préférence à moyenner le courant ou à choisir de l'échantillonner en fin de goutte puisque dans les deux cas, on obtiendra un courant faradique élevé. Toutefois, en pratique, c'est l'échantillonnage qui est tout de même privilégié car on obtient le courant faradique le plus élevé avec le courant capacitif le plus faible possible comme le montre la figure ci-dessous (système rapide ; $D_{Ox} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; débit de formation de la goutte = $9 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{appliqué}} = -1 \text{ V}$; $\tau = 4 \text{ s}$; $C_{Ox}^* = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

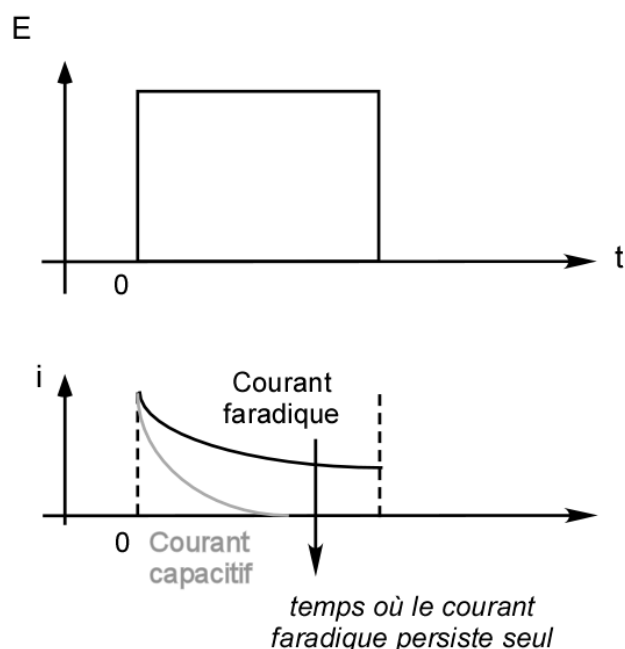


¹⁰⁰ Le courant représenté ici n'est plus schématisé avec la loi de Cottrell mais avec l'équation adaptée à savoir, celle d'Ilkovic.

On enregistre ainsi le courant en fin de vie de la goutte (1 à 100 ms avant la chute). La chute est contrôlée par un système de marteau qui la déclenche à un temps déterminé et sur lequel on peut synchroniser la lecture en courant. C'est ce que l'on nomme la polarographie échantillonnée (tast polarography ou DC_TP). L'allure de la courbe $i = f(E)$ n'est plus une suite d'oscillations et on gagne un facteur 2 à 5 de sensibilité par rapport à la polarographie continue. C'est la DC_TP qui donne la sensibilité habituelle et recensée de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la polarographie.¹⁰¹ Toutefois, comme illustré sur la figure ci-dessus, le courant capacitif reste encore significatif même à la fin de la goutte. Une façon d'améliorer la sensibilité est de travailler avec une goutte dont la formation est très rapide et qui perdure pendant la période τ .¹⁰² Dans ce cas, pendant une grande partie de la durée de vie de la goutte, la surface est constante et on retrouve une dépendance du courant capacitif en exponentielle décroissante. C'est ce que l'on appelle l'électrode à goutte de mercure *statique tombante* (Drop Mercury Electrode ; DME). Ce principe qui consiste à retrouver un courant capacitif décrit par une exponentielle décroissante permet de gagner encore à sensibilité via d'autres polarographies basées sur les méthodes dites *impulsionnelles*.

V- Les méthodes impulsionnelles

Il s'agit d'une façon ingénieuse d'éliminer le courant capacitif et d'amplifier le signal faradique. En polarographie, elles permettent de diminuer la sensibilité à une concentration de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Les méthodes impulsionnelles s'appliquent à la polarographie ou à la voltamétrie sur d'autres matériaux statiques que le mercure (on parle alors de voltamétrie impulsionnelle). Nous ne présenterons ici que les grandes lignes de ces méthodes sachant que leur adaptation à la polarographie nécessite de se positionner ou se synchroniser avec la durée de vie de la goutte.



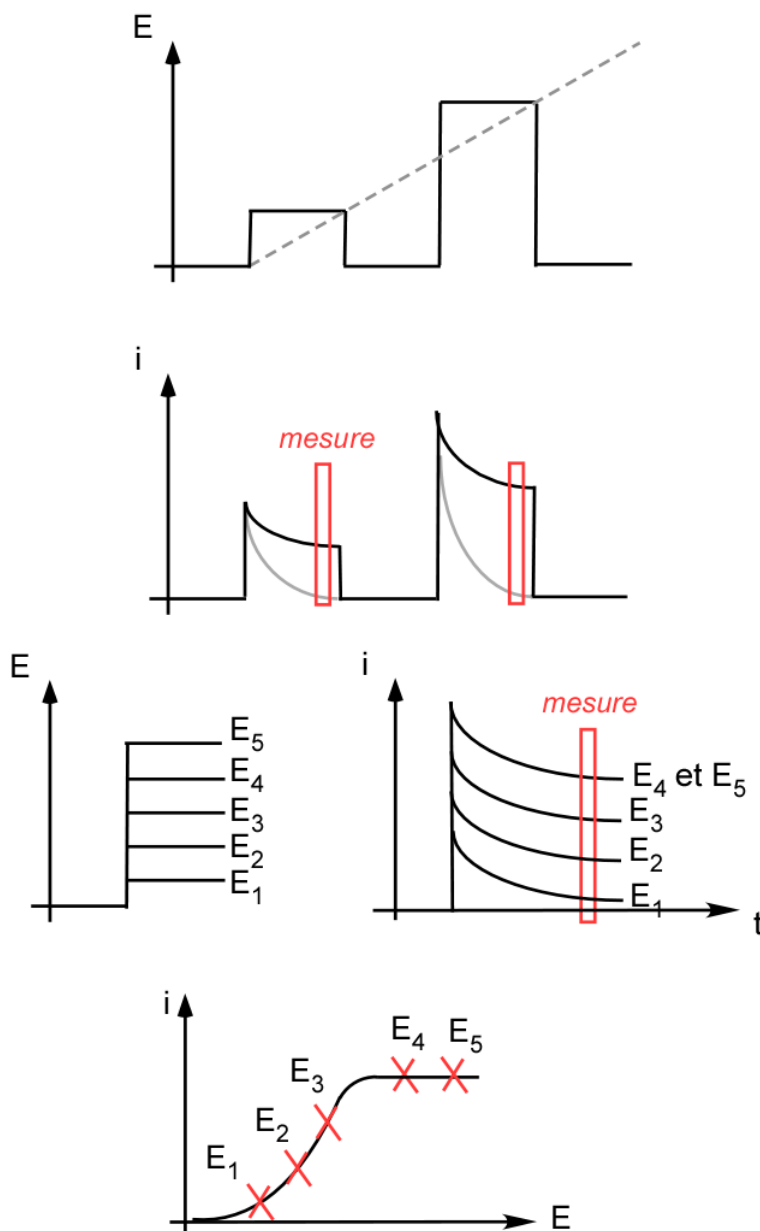
Quoi qu'il en soit, le principe des méthodes impulsionnelles en électrochimie consiste à tirer partie du fait qu'en régime transitoire, le courant faradique (décrit par la loi de Cottrell, en $t^{-1/2}$)

¹⁰¹ DCP et DCTP représentent la polarographie dite *classique*.

¹⁰² On obtient cette formation rapide et le maintien de la goutte avec un système de valves.

décroît moins vite que le courant capacitif (en e^{-t}) et qu'il existe donc un temps pour lequel la contribution faradique est majoritaire voire totale dans le courant (v. figure plus haut).

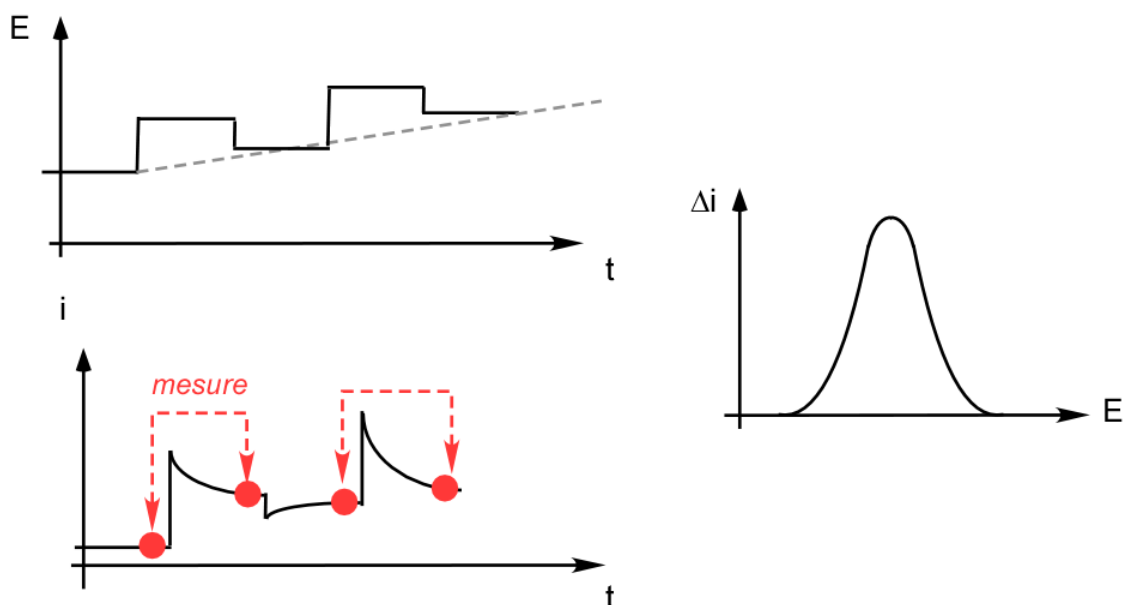
La méthode la plus simple est donc la *méthode à impulsions croissantes* dite *voltamétrie impulsionnelle normale*. On applique des créneaux de potentiels de plus en plus grands (sur quelques dizaines de ms) qui « suivent » la variation que l'on aurait appliquée en balayage linéaire. On mesure le courant pour sur une gamme de temps fixée (dès lors que le courant capacitif ait disparu) lors de chaque créneau. Le temps entre chaque créneau est assez long, environ 10-20 fois la durée de l'impulsion.



On remarquera que dans ce cas, dès lors que le processus est limité par le TM, on obtiendra une courbe $i = f(E)$ stationnaire. Si cette méthode améliore la sensibilité puisqu'on élimine le courant capacitif, les mesures à haut potentiel posent des problèmes car dans ce cas, l'impulsion est tellement forte en valeur de potentiel que le courant capacitif ne s'annulera plus dans la gamme de

temps de mesure. Et comme c'est la mesure du plateau qui permet de déduire la concentration, cela limite la portée de l'amélioration.

Une seconde méthode impulsionnelle plus élaborée est la *voltamétrie différentielle impulsionnelle*. Il en existe plusieurs et nous ne citerons ici que la méthode dite « différentielle à impulsions constantes superposées ». Les créneaux de potentiel appliqués sont d'amplitude constante (quelques mV) et on choisit de ne pas revenir à zéro entre chaque impulsion. Le courant est alors échantillonné à deux moments : avant le créneau et à la fin du créneau. C'est la différence des courants mesurés à ces deux temps qui est ensuite reportée en fonction du potentiel imposé lors du créneau. A nouveau, la durée entre deux impulsions est plus élevée que la durée de l'impulsion elle-même. L'intérêt de cette stratégie est que les **créneaux de potentiels sont toujours de faible amplitude** ce qui diminue encore plus le courant capacitif qui est proportionnel à la différence de potentiel imposée. Toutefois, le fait que l'on ne revienne pas à zéro lors de chaque créneau de potentiel conduit à ne pas repartir d'un système à l'abandon comme en méthode impulsionnelle normale :¹⁰³ c'est pourquoi on opère une différence de courant avant et pendant le créneau.



Dans cette méthode, le fait de travailler en différence de courant et non en courant « absolu » a pour conséquence l'acquisition non pas de la courbe $i = f(E)$ mais de sa dérivée. La morphologie est donc celle d'un pic et non plus d'une montée de courant suivie d'un plateau. L'intensité du pic est proportionnelle à la concentration et le problème recensé en méthode impulsionnelle normale ne se pose plus, les amplitudes de créneau étant faibles et constantes.

¹⁰³ Le fait que l'on impose après le créneau une valeur constante de potentiel plus faible que celui imposé génère une réorganisation du voisinage de l'électrode via la double couche et les concentrations d'espèces aux électrodes. On observe alors une évolution de courant « à l'envers » qui correspond à la « charge » capacitive de la double couche (et qui s'estompe rapidement) et à au signal faradique correspondant au potentiel appliqué. La principale conséquence est que lors de l'application de la nouvelle impulsion on ne repart pas d'un courant nul comme dans la méthode normale.

VI- Conclusion

Les méthodes stationnaires et transitoires en électrochimie correspondent à deux régimes de TM différents et représentent des méthodes riches et versatiles qui peuvent être utilisées pour de « simples » dosages mais aussi et surtout pour accéder à des informations cinétiques sur le TM, le TE ou la décomposition d'espèces instables. Elles ont chacune leurs caractéristiques, avantages et inconvénients, domaines d'utilisation et sont généralement mises en œuvre séparément même s'il existe des exemples où leur association est ingénieuse.¹⁰⁴

¹⁰⁴ C'est le cas de la détermination du nombre d'électrons. Ce dernier est réalisé généralement par électrolyse, technique dont l'échelle de temps est bien plus longue que celle de la voltamétrie. Dans ce cas, on peut calculer « n » à partir de l'acquisition de la courbe $i = f(E)$ par le biais d'une méthode transitoire (le double saut) et stationnaire (EDT ou UME) sans la nécessité de connaître le coefficient de diffusion.

Chapitre 7 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Obtention du régime stationnaire : équation de Levich, UME
- Méthodes transitoires
 - Chronoampérométrie : principe + applications loi de Cottrell
 - Voltamétrie cyclique : principe + applications critère de réversibilité/mécanismes + effet de la vitesse de balayage + systèmes en solution vs systèmes adsorbés
- Polarographie
 - Principe + équation Ilkovic
 - Notions de mesures impulsionnelles

Chapitre 8 – Application des courbes intensité-potentiel à l'électrolyse

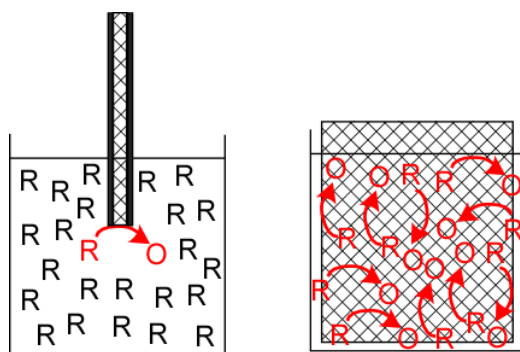
I- Généralités

Les méthodes exposées dans les chapitres précédents correspondent à des applications directes des courbes $i = f(E)$. En d'autres termes, l'acquisition des courbes i - E donne des indications sur la solution dont elles sont issues. Il va de soi que l'électrochimie ne se cantonne pas à la voltamétrie ou aux courbes stationnaires et nous allons donc revenir dans le présent chapitre à un domaine de l'électrochimie qui exploite indirectement les courbes intensité-potentiel : l'électrolyse.

II- L'électrolyse : premières notions

1) Caractéristiques fondamentales d'une électrolyse

Beaucoup d'outils de l'électrochimie, et plus particulièrement les courbes intensité-potentiel sont à l'échelle (électro)*analytique*. En d'autres termes, la solution n'est pas (ou très peu) altérée par la mesure. Dans la grande majorité des cas, l'électrolyse est quant elle à vocation *préparative*. Ses conditions expérimentales (électrode de grande surface et réticulée et qui occupe tout le volume de la solution) impliquent que la solution subit en totalité la transformation électrochimique imposée à l'électrode de travail.



Configurations expérimentales en électrochimie. A gauche : l'électrode polarisée a une faible surface de contact avec la solution = électroanalyse. A droite : toute la solution est affectée par la transformation à l'électrode polarisée = électrolyse préparative

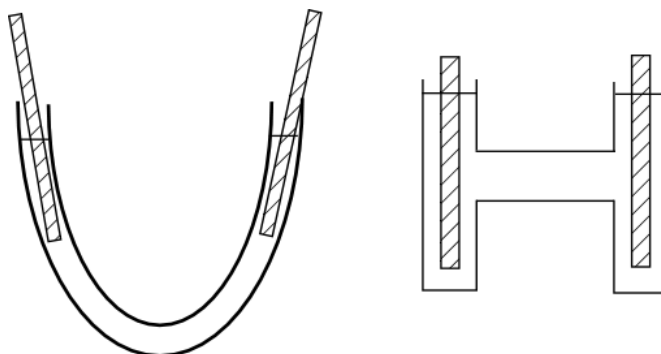
2) Est-ce que les « préceptes » de l'électroanalyse s'appliquent toujours ?

La question est loin d'être innocente. En électroanalyse, un montage à 3 électrodes est indispensable et ce qui se déroule à la CE (qui est immergée directement dans la solution) importe peu. On peut également travailler sous agitation (RDE). Doit-on conserver un montage similaire en électrolyse ? La réponse n'est pas simple...

Il faut en effet garder à l'esprit que dès lors qu'une transformation a lieu à l'électrode de travail (oxydation ou réduction), la réaction opposée a lieu à l'autre électrode. Si les deux électrodes

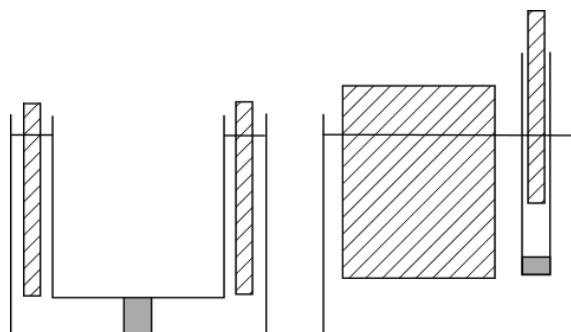
concernées sont dans le même milieu et sous agitation, les produits de l'électrolyse se rencontrent...et réagissent !¹⁰⁵ Par ailleurs, toujours sous agitation, on risque de transporter le produit de la réduction vers le compartiment anodique où il se réoxydera ! Dans les deux cas, ceci conduit à une électrolyse « perpétuelle » ou « sans fin » absurde puisque consommatrice d'énergie électrique en vain. Il s'agit donc ici d'adapter le « design » de la cellule d'électrolyse.

- La cellule à *compartiment unique* (en U ou en H)



Elle permet d'éloigner les compartiments anodique et cathodique et, **en absence obligatoire d'agitation**, permet d'éviter le contact entre produits d'électrolyse. Cette cellule est intéressante puisque simple (montage à 2 électrodes) et permettant de s'intéresser aux produits des deux compartiments. Par contre, elle pose le problème du contrôle des potentiels aux électrodes (v. chapitre 4).

- La cellule à *compartiments séparés*



Elle peut être à membrane séparatrice (figure de gauche) sous la forme d'une allonge à verre fritté contenant une des électrodes dans un milieu conducteur et trempant dans la solution. Ceci permet alors de travailler à 3 électrodes. La CE est ainsi placée dans l'allonge et est isolée du milieu d'électrolyse. La réaction qui a lieu à la CE ne peut donc ni polluer le milieu par une réaction non contrôlée, ni voir ses produits rencontrer ceux de l'électrode de travail. On évite aussi d'oxyder ce que l'on a réduit à l'électrode de travail. En pratique, la CE (souvent en Pt) est insérée dans une allonge à verre fritté immergée dans le milieu de travail.

¹⁰⁵ Il ne faut pas oublier qu'une électrolyse correspond à une réaction d'oxydoréduction forcée. La mise en commun des produits de l'oxydation et de la réduction conduit à la réaction d'oxydoréduction opposée qui est, elle, thermodynamiquement favorisée.

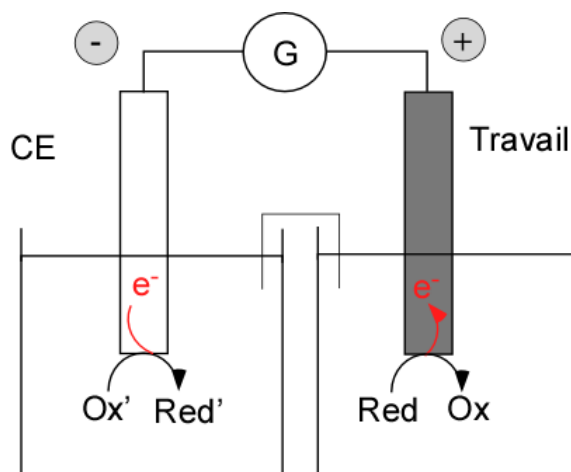
Nous considérerons dans toute cette partie une solution de Red (concentration C^*_{Red}) et une réaction d'oxydation à l'électrode de travail ($\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$). En pratique, l'expérimentateur peut imposer soit le potentiel de l'électrode de travail soit le courant qui traverse la solution.

III- Les deux grandes méthodes d'électrolyse

1) Electrolyse à potentiel contrôlé

a) Généralités - Principes

Cette méthode consiste à imposer la différence de potentiel et à mesurer le courant ou la quantité d'électricité mise en jeu. Le schéma global est celui donné dans la figure suivante (le couple Ox'/Red' correspond à une réaction d'oxydation ayant lieu à la seconde électrode (i.e. la CE pour un montage à 3 électrodes)):



On peut toutefois se poser la question si, à l'instar de l'électroanalyse, un montage à 2 électrodes suffit. En réalité, la question est loin d'être simple. Dans le contexte de l'électrolyse, on applique donc la différence de potentiel suivante :

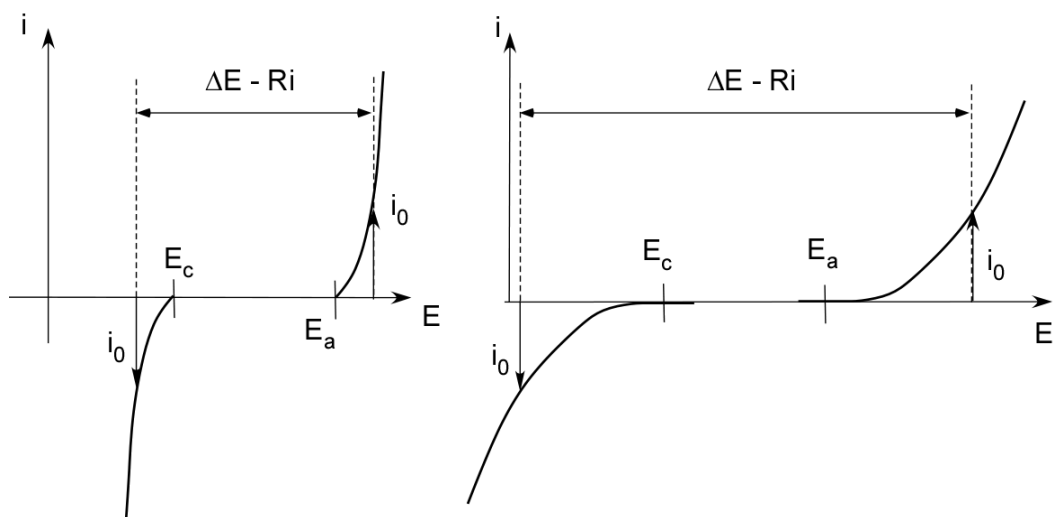
$$\Delta E = \phi_{\text{anode}} - \phi_{\text{cathode}} \text{ (2 électrodes) ou } \Delta E = \phi_{\text{Travail}} - \phi_{\text{Ref}} \text{ (3 électrodes)}$$

Avec :

$$\Delta E = E(\text{Ox} / \text{Red}) - E(\text{Ox}' / \text{Red}') - E_j + Ri$$

Par ailleurs, on choisit en général un système pour lequel les potentiels de jonction sont négligeables (v. **Annexe 7**). On a donc, en désignant les potentiels de Nernst anodique E_a et cathodique E_c :

$$\Delta E = E_a - E_c + Ri$$



Nous avons vu, à travers les chapitres précédents, que la cinétique a un rôle essentiel sur les réactions aux électrodes et que dans le cas de l'électrolyse, appliquer $(E_a - E_c)$ est donc potentiellement insuffisant si les systèmes sont lents (figure de droite).

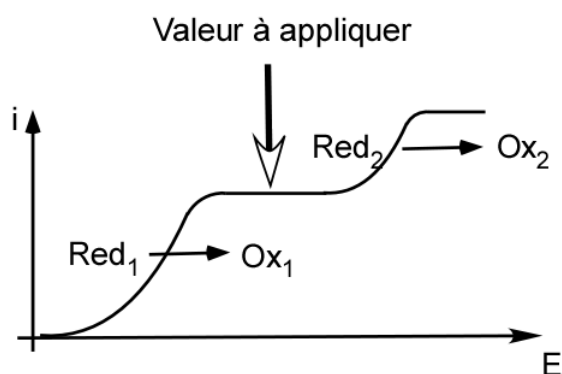
Il faut donc tenir compte des surtensions anodiques et cathodiques selon :

$$\Delta E = E_a + \eta_a - E_c - \eta_c + Ri$$

En pratique, la réaction à l'électrode de référence correspond à un système rapide (Ag/AgCl par exemple). On en déduit ($\eta_c \sim 0$) :

$$\Delta E = E_a + \eta_a - E_c + Ri$$

Considérons désormais un mélange avec deux espèces oxydables (Red_1 et Red_2) pour lequel on souhaite uniquement transformer Red_1 . L'acquisition de la courbe $i = f(E)$ permet de déduire la différence de potentiel à appliquer.



Comme dans le cas de l'électroanalyse, travailler avec un montage simple à deux électrodes peut être problématique. En effet, la différence de potentiel appliquée ne tient pas compte de la chute ohmique Ri . On fixe donc ΔE tel que :

$$\Delta E = E_a + \eta_a - E_c$$

Dès lors que l'électrolyse commence, un courant d'électrolyse apparaît et qui génère alors un terme de chute ohmique. Le terme en potentiel qui représente la force motrice de l'oxydation à l'électrode de travail est donc :

$$E_a + \eta_a = \Delta E - Ri + E_c$$

La chute ohmique provoque donc la diminution de $E_a + \eta_a$. En d'autres termes, on applique moins d'énergie qu'escompté au système et le potentiel réellement subi par l'électrode de travail est plus faible que celui nécessaire pour réaliser la transformation. L'électrolyse sera donc moins efficace qu'attendu car il restera une quantité significative de Red_1 non transformé en fin d'électrolyse.

Remarque : dans le cas d'un mélange à deux espèces où on opérerait la *réduction* d'une seule espèce Ox_1 , la chute ohmique rendra la valeur du potentiel subi par l'électrode de travail plus négative. Dans ce cas, c'est un problème de sélectivité qui va se poser car c'est la totalité du mélange (Ox_1 et Ox_2) qui sera transformée et non uniquement Ox_1 comme envisagé.

Il semble donc nécessaire, comme dans le cas électroanalytique, de travailler de façon à minimiser la chute ohmique (montage à 3 électrodes, présence d'un électrolyte support). Ceci pose toutefois un autre problème car dans cette configuration, on ne contrôle pas la réaction qui a lieu à la contre-électrode. Le choix du montage à 2 ou 3 électrodes représente donc un compromis en fonction de l'objectif de l'électrolyse :

- Si l'objectif de l'électrolyse est de réaliser une réaction d'oxydoréduction forcée et donc de maîtriser les processus d'oxydation et de réduction à l'anode et à la cathode, le montage à deux électrodes est préférable. Ainsi, *les réactions électrochimiques anodique et cathodique pourront être identifiées, contrôlées et ajustées.*¹⁰⁶ Par contre, la chute ohmique n'est alors minimisée au mieux que par l'ajout de l'électrolyte support¹⁰⁷ ou par la simple conductivité du solvant. On résout alors les problèmes potentiels de sélectivité/efficacité en estimant la chute ohmique (résistance, distance inter-électrode, densité de courant attendue.) pour en tenir compte dans la différence de potentiel à appliquer. Il va de soi qu'en cas de réactions compétitives à la même électrode, la question est moins critique si les surtensions de ces dernières sont très différentes l'une de l'autre.
- Si seul le contrôle d'une réaction électrochimique unique importe (on ne s'intéresse qu'aux produits de l'oxydation ou de la réduction), la mise en place d'un montage à 3 électrodes est indispensable car limitant au maximum les problèmes de chute ohmique.

Remarque : Dans le but de diminuer le temps d'électrolyse (et ainsi d'éviter des réactions compétitives au cours de l'électrolyse comme la dégradation des produits ou des réactions entre

¹⁰⁶ Dans ce cas, la mise en place d'une électrode de référence est inutile. Ceci n'a de sens que si on veut contrôler précisément le potentiel de l'autre électrode. Dans ce cas, mieux vaut travailler à 3 électrodes (v. la suite).

¹⁰⁷ Qui lui-même pose un problème car il faudra ensuite s'en débarrasser pour extraire les produits d'électrolyse...

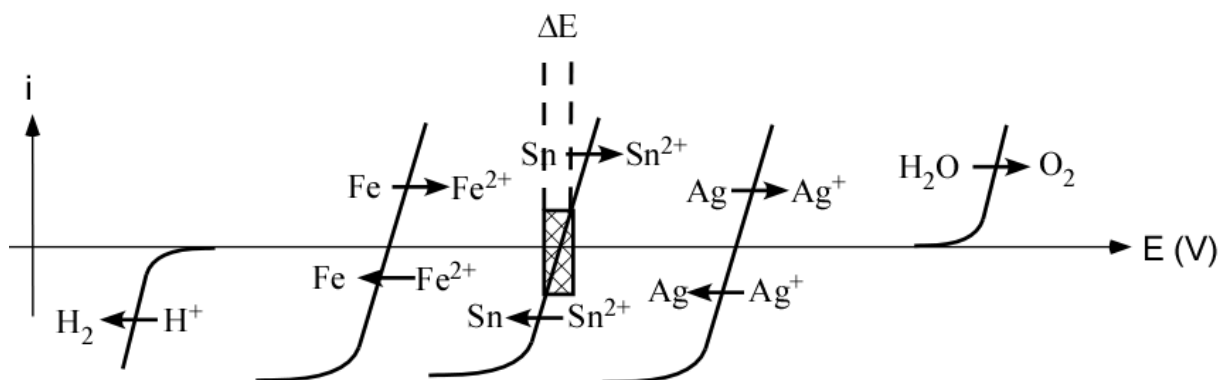
produits et réactifs dites « père-fils »), l'expérience est parfois réalisée sous convection forcée avec une forte agitation qui permet de faciliter le transfert rapide de l'espèce à transformer de la solution à l'électrode. Il existe bien sûr des cas où cette agitation est impensable soit si l'électrolyse se doit d'être « douce » (électrodépôt de métal à la surface de l'électrode par exemple) soit si on travaille à deux électrodes et que l'on veut éviter le contact entre les compartiments anodique et cathodique.

Au bilan, l'électrolyse à potentiel contrôlé présente l'avantage d'être **sélective, rapide et quantitative**. Elle est donc souvent impliquée dans les électrolyses dites « exhaustives » (= complètes, totales). C'est aussi une méthode **lisible** au sens où les courbes i-E permettent facilement en fonction des matériaux d'électrode de privilégier l'une ou l'autre des réactions. Son principal inconvénient est lié au fait que la **vitesse d'électrolyse n'est pas constante** et diminue au cours du temps. Ceci peut donc jouer sur la qualité et l'uniformité d'un électrodépôt ou la présence de réactions non voulues lors de l'électrolyse.

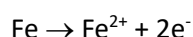
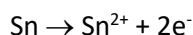
b) Applications - Exemples

L'utilisation de l'électrolyse à potentiel imposé est courante : électrolyse de l'eau, synthèse du dichlore, cémentation... Un exemple particulièrement élégant est le **raffinage électrolytique**.

Le principe consiste à purifier de l'étain qui contient du fer et de l'argent en tant qu'impuretés. En pratique, l'anode est le barreau d'étain à purifier et la cathode est un barreau d'étain pur. Les deux trempent dans un compartiment unique, à savoir une solution aqueuse acide d'ions Sn^{2+} . La connaissance des courbes i-E des différents protagonistes permet de comprendre qu'il est nécessaire d'appliquer une faible différence de potentiel « autour » du couple Sn^{2+}/Sn .

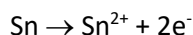


En effet, dans ce cas, la valeur du potentiel appliqué à l'anode favorise les deux réactions suivantes :



L'étain et le fer passent donc en solution et non l'argent qui reste sous forme solide (le potentiel appliqué n'est pas assez positif pour l'oxyder) et va alors « tomber » au fond de la cuve.

La valeur du potentiel appliqué à la cathode favorise ensuite la réaction suivante :

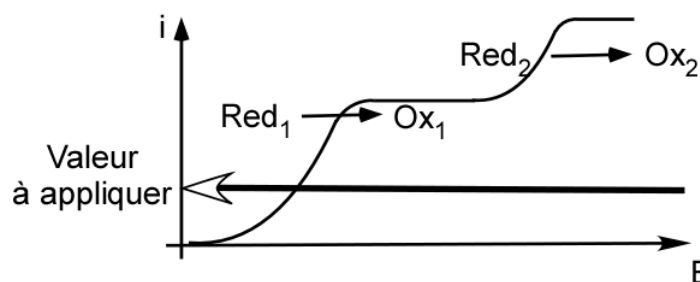


Les ions Fe^{2+} restent en solution car le potentiel appliqué n'est pas assez négatif pour les réduire.

Le barreau d'étain pur va alors voir sa masse augmenter par électrodépôt de Sn. Le contrôle de la différence de potentiel est crucial pour l'efficacité du raffinage. Par exemple, une ddp trop élevée pourrait provoquer le passage de l'argent en solution et le dépôt de fer et d'argent sur le barreau d'étain pur, ruinant alors le processus de purification.

2) Electrolyse à courant imposé

Une autre façon de procéder est d'imposer le courant et non un (ou une différence de) potentiel. Contrairement à la méthode précédente, on contrôle le courant et non le potentiel. Ceci permet en conséquence d'éviter les questions de chute ohmique (en termes de contrôle de l'énergie subie par l'électrode de travail) et de pouvoir travailler à 2 électrodes,¹⁰⁸ même si le montage à 3 électrodes peut rester nécessaire pour la mesure du potentiel.¹⁰⁹ Au-delà de ces aspects, cette façon de travailler est historiquement économique dans le sens où l'appareillage (« ampérostatis ») de ce type d'expérience est moins onéreux qu'un potentiostat.¹¹⁰ Dans ce cas, si on considère encore un mélange d'espèces oxydables, il suffit d'imposer une valeur de courant en dessous du courant limite de l'espèce Red_1 .

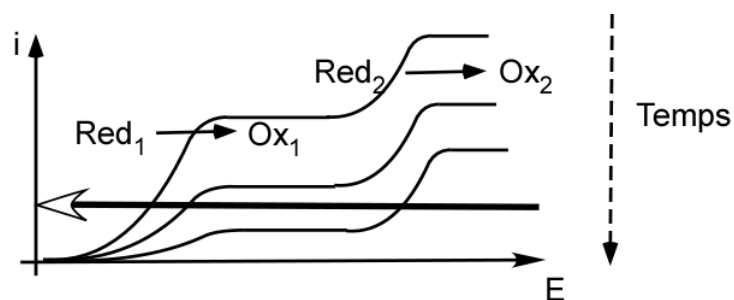


Toutefois, d'autres problèmes peuvent se poser. En effet, au fur et à mesure que Red_1 est consommé, son courant limite (proportionnel à sa concentration en solution) diminue de fait. Risque donc de se produire à un moment de l'électrolyse une situation où le courant limite de Red_1 devient inférieur à la valeur du courant imposé. Dès lors, Red_1 n'est plus seul consommé et c'est au tour de Red_2 d'être oxydé : l'électrolyse n'est plus sélective.

¹⁰⁸ La question ne se pose pas mais la chute ohmique existe quand même ! En fait, elle va biaiser les ddp interfaciales aux électrodes mais comme le potentiel de ces dernières n'est de toute façon pas contrôlé... Sur la question de la chute ohmique, le montage à 3 électrodes n'a aucun sens puisqu'il vise d'abord à empêcher le courant de circuler dans la référence et de contrôler le potentiel de l'électrode de travail...

¹⁰⁹ Si seul le phénomène à l'électrode de travail est important, il peut être utile de suivre le procédé d'électrolyse à travers la valeur du potentiel de l'électrode de travail. Dans ce cas, le montage à 3 électrodes présente l'utilité de pouvoir effectuer cette mesure par l'introduction d'une électrode de référence.

¹¹⁰ Il suffit en effet de combiner la valeur de courant imposé à un chronomètre pour connaître la quantité d'électricité... Cependant, à ce jour, même si leur coût reste élevé, les potentiostats sont tout de même meilleur marché qu'au siècle dernier et cette dissociation « économique » perd de son sens. L'essentiel des « électrolyses du XXI^e siècle » est donc à potentiel imposé. Toutefois, les électrolyses à courant imposé restent très prisées dans le cas des électrodépôts (métal, polymère...) car le contrôle du courant permet à l'expérimentateur de jouer facilement sur la vitesse de l'électrolyse et la quantité d'électricité fournie (égale au produit du courant par la durée d'électrolyse).



En pratique, on travaille avec un courant imposé le plus faible possible pour éviter ce problème. L'inconvénient majeur est alors la durée de l'électrolyse. Si l'objectif de l'électrolyse est de mettre en place une réaction d'oxydoréduction « forcée » et où les réactions électrochimiques anodique et cathodique se doivent d'être considérées, l'intensité du courant appliqué dépend des réactions possibles à chaque électrode et de leurs surtensions. On cherche alors un compromis entre rapidité d'expérience (courant élevé) et sélectivité (courant faible).

Au bilan, l'électrolyse à courant imposé présente un moyen peu coûteux **de contrôler la vitesse d'électrolyse** et de favoriser des conditions « douces » tout en associant un montage très simple à 2 électrodes. C'est donc une méthode de choix pour les électrodépôts métalliques. En absence de questionnements sur la sélectivité, c'est une méthode adaptée également aux électrodes exhaustives, même si se pose alors la question de l'identification de la « fin » de l'électrolyse (v. plus bas).

IV- La coulométrie

L'électrolyse est une expérience à vocation préparative. Dans ce contexte, la « fin » de l'expérience n'est pas aussi bien définie qu'en électroanalyse. Si les courbes $i = f(E)$ permettent de cerner les conditions opératoires (potentiel ou courant à appliquer), d'autres expériences complémentaires sont nécessaires, en particulier la coulométrie.

La coulométrie consiste en fait à mesurer la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours de l'électrolyse. Trois applications en sont issues :

- Connaissant la loi de Faraday ($N = Q/nF$) et le nombre « n » d' e^- échangés, on peut estimer le rendement faradique de l'électrolyse (v. Section V. du présent chapitre) et/ou donc la quantité d'espèce transformée par l'électrolyse (ce qui est déterminant pour les électrodépôts métalliques par exemple).
- Connaissant la loi de Faraday ($N = Q/nF$) et la quantité d'espèce introduite et transformée par l'électrolyse, on peut déduire le nombre « n » d' e^- échangés si on est assuré que le rendement faradique est de 100 %.
- Mettre en place un titrage coulométrique : on génère par électrolyse une espèce qui va réagir chimiquement avec l'espèce à doser. Ce titrage est analogue des titrages volumétriques à la différence près que la quantité de réactif titrant n'est pas contrôlée par son volume ajouté mais par la quantité d'électricité injectée dans l'expérience.

En pratique, il est fondamental de s'assurer qu'une seule réaction électrochimique soit mise en jeu pour une électrode donnée (contrôle du potentiel ou du courant, v. ci-dessus) et de pouvoir identifier formellement la fin de l'électrolyse.

1) Cas du potentiel imposé

Dans le cadre de cette méthode, on fixe donc la valeur de potentiel à appliquer par rapport au palier de diffusion de la courbe $i = f(E)$ correspondante. La situation est évidemment d'autant plus favorable que le palier de courant s'étale sur une large gamme de potentiel. En pratique, la valeur choisie doit excéder de 200 mV le potentiel de début du plateau.

La fin de l'électrolyse est en général suivie à travers le courant traversant le circuit. Une annulation du courant signifie qu'il n'y a plus d'espèce à transformer et que l'électrolyse est complète. Ceci soulève la question de l'évolution du courant au cours de l'électrolyse. Dans ce contexte, la conservation de la matière impose (avec N la quantité transformée par électrolyse):

$$N_{\text{Red}}(t) = N_{\text{Red}}(t=0) - N$$

On en déduit :

$$\frac{dN_{\text{Red}}}{dt} = -\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt}$$

Puisque la transformation par électrolyse affecte la totalité de la solution, la quantité de Red est reliée à sa concentration en solution $C_{\text{Red}}^*(t)$ qui dépend donc du temps. Il advient :

$$i = -nFV \frac{dC_{\text{Red}}^*(t)}{dt}$$

Par ailleurs, on considère le cas où on est sous régime de **convection forcée**. Le potentiel appliqué correspond donc au palier de diffusion sur la courbe $i = f(E)$ et le courant d'électrolyse est décrit par la relation du courant limite de diffusion selon :

$$i = nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*(t) \quad \text{avec} \quad i(t=0) = nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*(t=0)$$

En conséquence,

$$\begin{aligned} i &= nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*(t) = -nFV \frac{dC_{\text{Red}}^*(t)}{dt} \\ \Rightarrow \frac{dC_{\text{Red}}^*(t)}{C_{\text{Red}}^*} &= -\frac{Sm_{\text{Red}}}{V} dt \\ \Rightarrow C_{\text{Red}}^*(t) &= C_{\text{Red}}^*(t=0) e^{-\frac{Sm_{\text{Red}}}{V}t} \end{aligned}$$

Le courant est donc de la forme :

$$i = \underbrace{nFSm_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^*(t=0)}_{i(t=0)} e^{-\frac{Sm_{\text{Red}}}{V}t}$$

Le courant décroît donc de façon exponentielle selon :

$$i = i(t=0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

τ est la constante de temps de l'électrolyse qui est définie selon : $\tau = (V/S m_{\text{Red}}) = (V\delta/SD_{\text{red}})$. Plus τ est faible plus la durée de l'électrolyse est courte. On voit que cette constante de temps dépend de l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui justifie l'intérêt de travailler sous régime de convection forcée (on diminue de fait δ et τ). Le rapport S/V est également déterminant et doit être le plus grand possible, ce qui justifie les conditions expérimentales de l'électrolyse ($S \gg V$) à l'opposé de celles de l'électroanalyse ($S \ll V$).¹¹¹

La quantité d'électricité au cours de l'électrolyse est quant à elle de la forme :

$$Q = nFC_{\text{Red}} * (t=0) V(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) = i(t=0)\tau(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Que l'on considère courant ou charge, l'électrolyse se termine théoriquement pour un temps infini. En pratique, on arrête l'électrolyse pour une valeur faible du courant, habituellement entre 0,1 et 1% du courant initial. On remarquera que la connaissance de l'expression du courant permet de déduire les informations de l'électrolyse sans nécessairement la mener à son terme. Le tracé de $\ln(i)$ en fonction de t donne accès au courant initial et à la constante de temps. La quantité maximale d'électricité étant égale à $i(t=0)\tau$, celle-ci est donc aisément déductible et l'expérimentateur pourra alors l'utiliser pour connaître « n » ou la concentration en espèce Red à $t=0$ par exemple.

Remarque : l'électrode de travail étant de grande surface, elle génère de fait un courant capacitif très élevé qui pollue l'analyse en courant. Quand ceci est possible, on réalise « une pré-électrolyse » du milieu sans l'espèce Red afin d'éliminer le plus possible la composante capacitive du courant. On ajoute ensuite dans le milieu l'espèce d'intérêt et on réalise l'électrolyse. Le courant augmente brutalement jusqu'à une valeur maximale (« $i(t=0)$ ») puis décroît. Quand sa valeur revient à la valeur avant ajout de Red, l'électrolyse est considérée comme achevée.

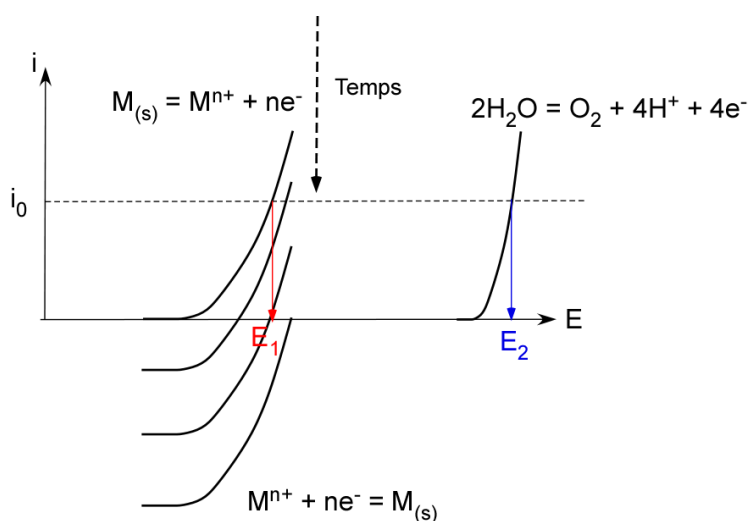
2) Cas du courant imposé

La coulométrie à intensité constante est une méthode moins coûteuse et plus pratique que celle à potentiel constant. En effet, la quantité d'électricité passée au cours de l'expérience est égale à « $i \times t$ ». En d'autres termes, un chronomètre suffit au lieu d'un intégrateur. Elle est également plus sensible. Pour la coulométrie à potentiel constant, la limite basse est aux environs de 1 μC . Pour la méthode à courant constant, cela correspond à 1 μA pendant 1 seconde. Les temps plus courts peuvent être facilement atteints et conduire à des limites de détection plus basses.

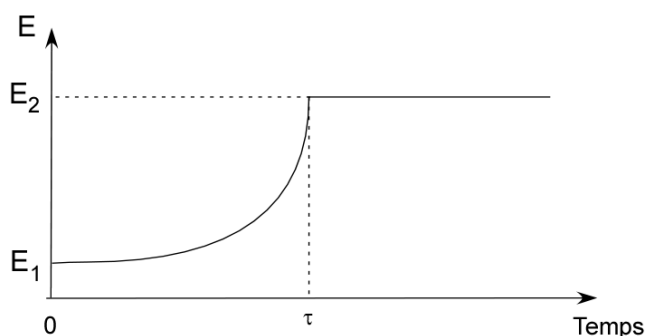
¹¹¹ On remarquera que pourvu que l'électrode soit volumineuse dans la solution qu'elle occupe et que l'agitation soit suffisante, **la réaction électrochimique revient, cinétiquement parlant, à une réaction chimique du 1^{er} ordre** (avec la constante de vitesse égale à $S m_{\text{Red}}/V$).

En raison des inconvénients exposés dans les paragraphes précédents (problème de sélectivité si i est trop élevé), la méthode à courant constant, bien que pouvant s'appliquer aux transformations quantitatives, est plutôt une méthode de choix pour des électrolyses partielles et contrôlées. On peut mentionner le cas des expériences d'électrodépôt (dépôt d'un métal ou de son oxyde sur une électrode) ou d'électrodissolution (oxydation contrôlée de l'électrode ou d'un dépôt) qui nécessite une grande précision (contrôle de l'épaisseur de la couche déposée).

Remarque : la fin de l'électrolyse s'identifie en mesurant le potentiel de l'électrode de travail qui varie au cours du temps. Ainsi, en considérant l'oxydation d'un métal M déposé sur une électrode, l'évolution des courbes $i = f(E)$ au cours du temps correspond au schéma suivant (on notera qu'aucun palier de diffusion n'existe pour l'oxydation de M , ce dernier étant un solide).



Le potentiel de l'électrode va ainsi augmenter légèrement à partir d'une valeur E_1 . Quand le dépôt est totalement consommé, l'électrolyse va alors concerner l'oxydation de l'eau si on travaille en milieu aqueux. Cette dernière est en large excès et le potentiel ne varie alors plus (valeur E_2). Il apparaît donc que la fin de l'électrolyse s'accompagne d'un saut brusque de potentiel dont le temps permet de remonter à la charge passée et de fait à la quantité de dépôt dissous.



Une autre application des électrolyses à courant constant est le titrage coulométrique où l'on génère le réactif titrant par électrolyse. Ce type de titrage peut tout à fait se faire à potentiel imposé mais si on s'assure de la sélectivité de l'électrolyse, la méthode à intensité constante reste la plus simple en termes de matériel et de coût.

V- Comparer les performances des électrolyses...

1) Généralités : le rendement faradique

a) Définition

Il s'agit d'une question moins simple que l'on pourrait le croire...Il apparaît assez évident que la performance d'une électrolyse est une question de conversion d'énergie et qu'il revient donc de comparer l'énergie qui a servi à faire la transformation forcée à celle injectée dans le système. En pratique, on utilise souvent le rendement dit « faradique » (déjà mentionné dans le paragraphe précédent)¹¹² défini selon :

$$R_f = 100 \times \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{injectée}}}$$

Il représente la proportion « utile » de la quantité d'électricité injectée à la transformation visée dans le système lors de l'électrolyse. En fait, il s'agit de la définition du rendement chimique transposée à l'électrolyse. En appliquant la loi de Faraday au rendement chimique ($= (\xi_{\text{exp}} \xi_{\text{max}}) = \text{avancement expérimental/avancement maximum}$), on obtient le rapport de la quantité d'électricité qui a servi à la réaction d'électrolyse souhaitée et de la quantité d'électricité attendue pour une transformation quantitative, c'est-à-dire celle injectée dans le système. Tout rendement faradique inférieur à 100 % indique la présence de réactions parasites lors de l'électrolyse. Un exemple simple est le dépôt de Cu à partir d'une solution de Cu^{2+} . Le potentiel de réduction de Cu^{2+} dans l'eau sur Pt est voisin de celui de la réduction de O_2 . Sans précaution particulière, le rendement faradique de l'opération est d'environ 95 %, 5% de l'énergie injectée servant à réduire O_2 . Des réactions parasites plus complexes existent dans les procédés industriels (chlore-soude...).

b) Remarques et façons de calculer le rendement faradique

On voit apparaître plusieurs formules de calcul du rendement faradique qui proposent pour la plupart des rapports de quantités d'électricité mais indexées différemment, par exemple :

$$R_f = 100 \times \frac{Q_{\text{exp}}}{Q_{\text{th}}} \text{ ou } R_f = 100 \times \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{total}}}$$

¹¹² Il est également nommé « Rendement de Faraday » ou « Overall current efficiency » pour nos amis anglophones.

On a tendance alors à se perdre : la quantité d'électricité injectée et mesurée expérimentalement est-elle au dénominateur ou au numérateur ? Comment fait-on en pratique ? Cela dépend en fait du système concerné et de la catégorie de l'électrolyse...

Exemple 1 : les électrolyses non exhaustives

→ l'électrolyse de l'eau en O_2 et H_2 : on travaille par exemple avec 80 mL d'eau et on injecte un courant constant de 100 mA pendant 5 minutes entre deux électrodes de Pt. On mesure un volume produit de H_2 de 1,5 mL quand on arrête l'électrolyse. Le rendement de l'opération revient à calculer « $V(H_2)_{réel}/V(H_2)_{théorique}$ ». Il serait absurde de calculer le volume de H_2 attendu à partir de la quantité d'eau initiale disponible dans le milieu. Ce volume attendu doit donc être considéré à partir de la quantité d'électricité injectée pendant l'électrolyse soit $Q = i \times t = 30 \text{ C}$ donc $n(H_2)_{théorique} = Q/2F = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et donc $V(H_2)_{théorique} = 3,4 \text{ mL}$. Soit donc $R_f = 1,5/3,4 = 44 \%$.

→ électrodépôt de cuivre métallique : on travaille à potentiel imposé d'une électrode de Pt dans une solution aqueuse de Cu^{2+} . L'électrolyse est stoppée manuellement avant son terme et on mesure à l'intégrateur une valeur de $Q = 1,3 \text{ C}$. La mesure de l'épaisseur déposée permet de remonter à la quantité de matière de Cu^{2+} qui a été transformée. Par le biais de la loi de Faraday, on transcrit cette quantité de matière en quantité d'électricité soit 1,2 C. D'où $R_f = 1,2/1,3 = 92\%$.

→ On constate que dans ce type d'expériences, on calcule le rendement faradique soit par rapport de quantité d'électricité soit par rapport de volumes gazeux, cette dernière façon de faire étant presque systématique dans le cas de la production de gaz par électrolyse. Dans les deux cas, cela revient à déduire ξ_{exp} de l'expérience par une mesure non coulométrique (volume, épaisseur dépôt) et de reconstituer une quantité d'électricité utile. La valeur expérimentale de Q est utilisée au numérateur pour figurer ξ_{max} . On a donc souvent des formules du type :

$$R_f = 100 \times \frac{Q_{réel}}{Q_{total}}$$

Exemple 2 : les électrolyses exhaustives

→ On réalise la réaction de réduction d'un complexe organométallique $Pd_3(L)_3(CO)^{2+}$ en $Pd_3(L)_3(CO)$ à potentiel imposé. Le courant s'annule pour une valeur de $Q = 2C$, signifiant la fin de l'électrolyse. Or la quantité initiale de complexe est de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ soit donc une quantité d'électricité attendue de 2,2C par la loi de Faraday. D'où $R_f = 2/2,2 = 91\%$.

→ Cette fois, on s'est servi de la quantité initiale de réactif pour déduire la quantité d'électricité théoriquement nécessaire que l'on a confrontée à la quantité d'électricité mesurée expérimentalement. Cela revient à calculer ξ_{exp} par la mesure de Q et ξ_{max} par la théorie d'où une formule du type :

$$R_f = 100 \times \frac{Q_{exp}}{Q_{th}}$$

Cette fois-ci, la quantité d'électricité mesurée est au numérateur...

Remarque : ATTENTION, en raison de la spécificité de certaines réactions parasites, le rendement faradique peut dépendre de la nature de l'espèce analysée pour le déterminer. Il est donc nécessaire dans les procédés complexes de bien préciser non seulement duquel on parle mais surtout de veiller à tous les déterminer.

Quoi qu'il en soit, **le rendement faradique est une donnée indispensable** de l'électrolyse pour quantifier sa performance en termes de dépenses électriques et de processus parasites. Il nécessite toutefois d'être complété par d'autres informations non contenues dans la valeur de R_f .

2) Autres données de l'électrolyse

a) « Cinétique vs thermodynamique » et autres...

Une critique pertinente de l'insuffisance du rendement faradique tient au fait que celui-ci est calculé pour des conditions expérimentales fixées (surtension, membrane, chute ohmique...).¹¹³ Par exemple, le potentiel appliqué pour une électrolyse à potentiel contrôlé tient compte de la surtension nécessaire. En d'autres termes, la cinétique peut imposer un écart de potentiel et donc une perte d'énergie par rapport à ce que la thermodynamique prévoit. Le même raisonnement est valable pour les potentiels de jonction et la chute ohmique qui altèrent la valeur de potentiel à appliquer. Une façon d'en tenir compte est donc de déterminer un rendement énergétique global qui tient compte du rendement faradique et de la perte due au potentiel à appliquer selon :¹¹⁴

$$R = R_f \times \frac{E_{\text{thermo}}}{E_{\text{appliqué}}}$$

« R » permet donc de refléter les différentes pertes énergétiques, que ce soit dû aux réactions parasites ou à tout autre processus qui empêche l'électrolyse de se réaliser dans des conditions expérimentales autres que $E_{\text{appliqué}} = E_{\text{thermo}}$ et $i = 0$.

Remarque 1 : cette donnée globale souffre de sa globalité (sic) et il est courant de rapporter les performances de l'électrolyse sous forme de tableau comme dans l'exemple ci-bas (il s'agit d'un exemple d'informations pour les performances d'une méthode de production d'aluminium par électrolyse (cité par F. Miomandre et al. v. bibliographie). Le rendement global du processus peut être alors calculé et vaut 25 % alors que le rendement faradique est lui très satisfaisant (90%). En pratique, ce n'est pas une valeur d'un rendement qui importe mais l'ensemble des données qui permet alors de mieux cibler les points faibles/forts du procédé et de mieux cerner les optimisations possibles.

¹¹³ Pour dire les choses autrement, la définition du rendement faradique part du principe que l'énergie électrique injectée est forcément convertie en réaction(s) d'électrolyse. Il peut y avoir un problème de sélectivité (d'où $R_f < 100\%$) mais par de pertes par rapport à la conversion énergie chimique-énergie électrique qui est considérée comme quantitative (ce qui n'est évidemment pas toujours le cas).

¹¹⁴ L'électrolyse « parfaite » a un coût énergétique minimal qui correspond à l'absence de réactions parasites et à des conditions où surtension et courant électrique sont nuls.

Tension thermodynamique	1,19 V
Surtension anodique	0,48 V
Surtension cathodique	0,05 V
Chute ohmique	2,59 V
ddp totale	4,31 V
Rendement faradique	0,9

Remarque 2 : en réalité, le rendement faradique doit être corrigé aussi par d'autres informations liées à la chimie (stabilité des produits souhaités) ou à leur isolement du milieu réactionnel.

$$R = R_f \times \frac{E_{\text{thermo}}}{E_{\text{appliqué}}} \times R_{\text{isolement}} \times R_{\text{stabilité}}$$

b) Informations liées à la production

Plusieurs informations complémentaires des précédentes sont liées à la production/consommation du procédé :

- La production horaire (en kg/h) de produit : elle s'obtient selon la formule $\frac{I.M}{nF}$ (avec I le courant qui traverse le montage, M la masse molaire du produit, « n » le nombre d'électrons échangés au sein du bilan et F la constante de Faraday).
- La consommation spécifique d'énergie (en kWh/kg) : elle s'obtient en estimant l'énergie d'électrolyse « W » (en Wh) et la production « m » de l'espèce souhaitée (en kg). On obtient ainsi

$$\frac{W}{m} = \frac{E_{\text{appl}} \cdot I \cdot t}{R_f \cdot I \cdot t \cdot M / (nF)} = \frac{E_{\text{appl}} \cdot nF}{R_f \cdot M}$$

A nouveau, ces grandeurs dépendent de chacun des produits de l'électrolyse.

VI- Quelques applications « particulières » : la redissolution anodique et l'électrogravimétrie

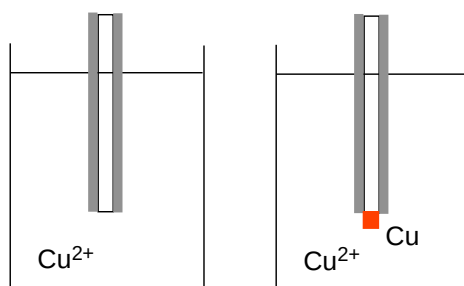
1) L'électrogravimétrie

Il s'agit d'une méthode permettant de doser un mélange d'ions métalliques. On mesure la courbe intensité-potentiel du mélange puis on réalise alors l'électrolyse sélective du cation métallique le plus facile à réduire. La pesée du dépôt permet de déduire la quantité de l'ion métallique qui lui a donné naissance (la loi de Faraday donne une information complémentaire sur l'efficacité de l'électrolyse). On électrolyse ensuite le deuxième ion métallique et on déduit la

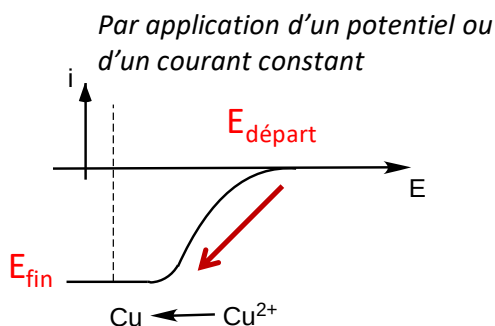
quantité initiale de l'ion métallique dans le mélange par le même calcul. La sélectivité des électrolyses étant le point crucial, on privilégie la méthode à potentiel imposé.

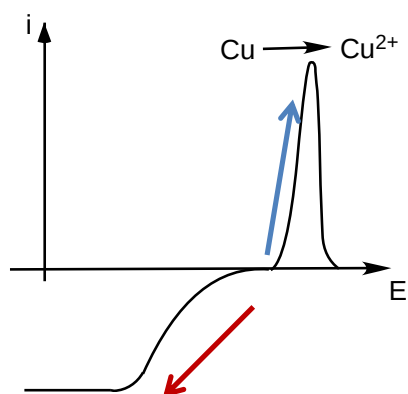
2) La redissolution anodique

Il existe des électrolyses particulières nommées **microélectrolyses**. Une microélectrolyse concerne un système électrochimique qui reçoit de l'énergie électrique et pour lequel une transformation « préparative » a lieu dans des conditions de faible facteur de forme. En d'autres termes, on réalise une électrolyse dans des conditions expérimentales d'électroanalyse (« petite électrode-grand volume de solution »). Ceci implique que seul le voisinage de la solution sera affecté par la transformation. Les exemples les plus fréquents (et les plus pertinents) concernent la **modification de la surface de l'électrode**. Le principe est de déposer un métal ou un solide à l'électrode sans que la solution soit affectée. C'est par exemple le cas de la chloruration d'une électrode d'argent ($\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e^-$) ou de l'électrodépôt de cuivre sur un métal ($\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$).



Dans le cas de la redissolution anodique, il s'agit à nouveau de doser une solution contenant un cation métallique. Le principe de cette méthode est d'augmenter la sensibilité en se souvenant qu'à potentiel imposé, le courant obtenu est proportionnel à la concentration. Une excellente sensibilité correspond à une valeur de courant très élevée pour une concentration en solution très faible. L'idée est donc de concentrer le plus possible le cation métallique au voisinage de l'électrode pour décupler/amplifier le courant. En pratique, pour une solution de cations M^+ , on réalise une électrolyse à potentiel fixé de durée connue (dite étape de pré-électrolyse) qui induit la réduction d'une partie de M^+ en M qui se dépose alors à l'électrode. On mesure ensuite un voltammogramme en partant d'un potentiel à courant nul vers les potentiels positifs pour réoxyder le dépôt de M en M^+ . On obtient alors un pic d'oxydation très intense car lié à la quantité de M électrodéposée mais qui reste toujours proportionnel à la concentration de M^+ en solution avant électrodépôt.





On peut le démontrer facilement pour le cas de la goutte de mercure. Ainsi, pour une durée « t_{el} » de la pré-électrolyse, la charge passée est selon (voir plus haut) :

$$Q = nFC_{M^+} * V(1 - e^{-\frac{t_{el}}{\tau}}) = nFC_{M^+} * V(1 - e^{-\frac{t_{el}Sm_{M^+}}{V}})$$

Si on travaille pour des temps de pré-électrolyse courts, on a ($e^x = 1 + x$ pour $x \rightarrow 0$) :

$$Q \approx nFC_{M^+} * V \frac{t_{el}Sm_{M^+}}{V} = nFC_{M^+} * t_{el}Sm_{M^+}$$

La concentration dans la goutte de mercure (de rayon r_0) est donc :

$$C = \frac{n_M}{\frac{4}{3}\pi(r_0)^3} = \frac{3Q}{4\pi(r_0)^3 nF} = \frac{3C_{M^+} * t_{el}Sm_{M^+}}{4\pi(r_0)^3} = \frac{3C_{M^+} * t_{el}m_{M^+}}{r_0}$$

Pour $r_0 = 0,4$ mm, un temps d'électrolyse de 100 secondes et $m = 0,01$ cm.s⁻¹, le facteur d'amplification (C/C_{M^+}) est d'environ 75 et sera d'autant plus grand que le temps de dépôt est grand.

Après calibration avec des solutions de concentration connue, on peut donc relier l'intensité du pic d'oxydation et la concentration initiale en ions métalliques et détecter des concentrations d'environ deux ordres de grandeur plus faibles qu'avec les méthodes électrochimiques classiques.

VII-Conclusion

De manière générale, l'électrolyse diffère fondamentalement de la question des courbes i-E en raison de son échelle préparative. A cet égard, deux méthodes (potentiel ou courant imposé) s'opposent et se complètent. Ce chapitre n'a fait qu'effleurer le « monde » de l'électrolyse qui est un domaine à part entière et qui, n'étant pas à un paradoxe près, possèdent également une échelle électroanalytique comme le montre la méthode de la redissolution anodique.

Chapitre 8 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Principes des deux grandes méthodes d'électrolyse
- Applications de la coulométrie
- Notion de rendement faradique
- Caractérisation des performances d'une électrolyse
- Principe de la redissolution anodique

Chapitre 9 – Les capteurs électrochimiques

I- Généralités et contexte

Le principe du capteur est relativement simple d'approche. L'idée générale est de d'utiliser un dispositif capable de suivre un message en l'occurrence une grandeur caractéristique (le mesurande) et de le transformer en un signal récupérable. Cette étape de transformation du mesurande en signal est appelée « transduction ».

En chimie, le mesurande d'intérêt est la concentration ou de l'activité d'une espèce. On voit immédiatement, et sans mauvais jeu de mots, tout le potentiel de l'électrochimie dans ce contexte. Les chapitres précédents montrent en effet que l'électrochimie est « sensible » à la concentration des espèces impliquées dans un couple redox (Nernst, courant limite de diffusion...). On est donc à même, au moyen d'une électrode de travail, de recueillir un signal électrique (courant ou potentiel) qui transcrit une information chimique, la concentration. On parlera ainsi de capteur électrochimique en général et plus particulièrement de capteur ampérométrique (si le signal est un courant) ou potentiométrique (si le potentiel est mesuré). Les capteurs ont vocation à être réutilisables. Ils se doivent donc d'être robustes mais aussi de ne pas souiller la solution lors de la mesure. On travaille donc à l'échelle analytique, c'est-à-dire dans l'idée que la mesure ne consommera qu'une faible quantité d'espèces.

Avant de décrire les différents capteurs électrochimiques, il est nécessaire de rappeler qu'un « bon » capteur ne se limite malheureusement pas à sa capacité de transduction. D'autres aspects doivent être en considérés :

- **La sélectivité** : seule l'espèce cible (ou analyte) doit générer un signal. Il faut donc éviter dans la mesure du possible que d'autres espèces (nommées interférents) puisse également participer et se superposer au signal et donc fausser la mesure. Cette sélectivité peut être atteinte en favorisant la reconnaissance du dispositif vis-à-vis de la cible soit en limitant l'accès des interférents au dispositif (membrane sélective) ou en mettant en jeu une transformation n'affectant que la cible.
- **La sensibilité** : au-delà d'un signal faussé par la présence d'interférents, les conditions expérimentales de mesure peuvent également générer une pollution du signal indépendante de la présence d'autres espèces que la cible. On parle alors de « bruit ». Le signal doit donc se détacher le plus possible du bruit. Si un capteur veut présenter un intérêt, il faut donc qu'il soit sensible, c'est-à-dire qu'une faible concentration génère un signal élevé. Ceci se traduit par les limites de détection (plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée mais non quantifiée) et de quantification (plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable).
- **Le domaine dynamique** : de manière générale, la relation entre signal et mesurande doit être facile à traiter, c'est-à-dire être linéaire pour élaborer des droites de calibration. Si cela n'est pas le cas, on cherche à formuler le signal (échelle logarithmique...) de manière raisonnée pour obtenir cette linéarité. Pour un capteur chimique, le domaine dynamique représente la plage de concentrations préservant une dépendance linéaire vis-à-vis du signal.

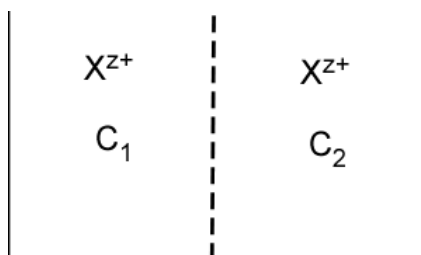
- **Le temps de réponse** : l'établissement d'un signal stable n'est pas forcément instantané. Le temps de réponse représente le temps nécessaire pour atteindre 95 % de la mesure stationnaire.

II- Les capteurs potentiométriques

1) Principe(s)

Le capteur potentiométrique le plus évident est celui basé sur la mesure de la force électromotrice d'une pile dont l'un des compartiments contient une électrode de référence et l'autre le milieu de mesure avec l'électrode de travail en contact avec le couple redox contenant l'espèce cible. C'est le principe du dosage potentiométrique (v. TD). En pratique, cette méthode ne convient pas à l'utilisation d'un capteur proprement dit car elle n'est pas directe (elle demande plusieurs mesures et nécessite l'ajout d'un réactif titrant) et pas forcément sélective (exemple du dosage d'halogénures sur électrode d'argent) : on est donc loin du concept d'une mesure qui donne un accès simple à la concentration.

En fait contrairement à ce que l'on pourrait penser, le capteur potentiométrique de choix n'est pas basé sur la présence d'une réaction électrochimique à l'électrode de travail. Son principe repose en effet sur l'expérience suivante.



On considère ainsi deux compartiments contenant un cation X^{z+} à des concentrations différentes (C_1 et C_2) dans des milieux potentiellement différents (solvant, autres solutés...). Ces deux compartiments sont séparés par une membrane perméable uniquement à X^{z+} . Dans ce contexte, la condition d'équilibre impose l'égalité des potentiels électrochimiques du cation dans les deux compartiments selon :

$$\tilde{\mu}_{X^{z+},1} = \tilde{\mu}_{X^{z+},2} \Rightarrow \mu_{X^{z+},1}^\circ + RT \ln a_{X^{z+},1} + zF\phi_1 = \mu_{X^{z+},2}^\circ + RT \ln a_{X^{z+},2} + zF\phi_2$$

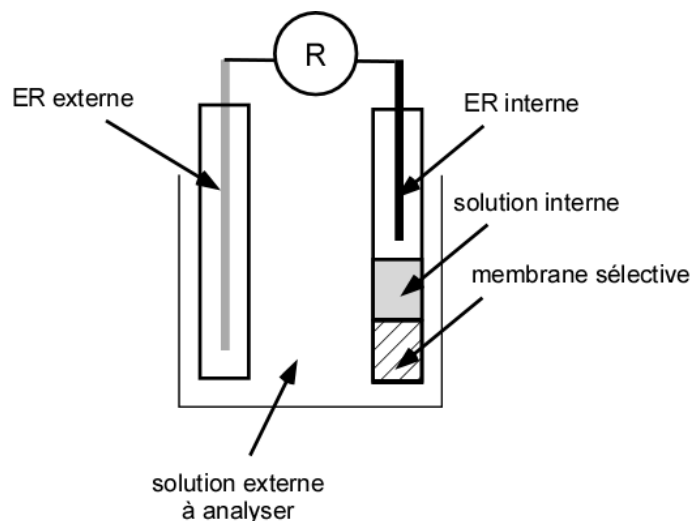
Ceci implique la diffusion du cation du compartiment le plus concentré vers le moins concentré et la génération d'une différence de potentiel entre les deux compartiments nommée « potentiel de membrane » et noté E_m .

$$E_m = \phi_2 - \phi_1 = (\mu_{X^{z+},1}^\circ - \mu_{X^{z+},2}^\circ) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z+},1}}{a_{X^{z+},2}} \approx (\mu_{X^{z+},1}^\circ - \mu_{X^{z+},2}^\circ) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Si l'un des compartiments possède une concentration connue, la mesure de E_m permet de déterminer la concentration dans l'autre compartiment. Les principaux capteurs potentiométriques

reposent ainsi sur ce principe : deux électrodes de référence sont plongées dans chaque compartiment de la membrane, l'un des compartiments est la solution à analyser, l'autre contient une solution de la même espèce mais de concentration connue.

On parle alors pour l'ensemble de la structure (figure ci-bas) d'électrodes à membrane ou d'électrodes sélectives aux ions (ISE pour Ion Selective Electrode). C'est la membrane qui va assurer la sélectivité de la détection vis-à-vis d'un ion donné.



La chaîne électrochimique mise en jeu est :



La différence de potentiel DE de cette cellule peut être décomposée en plusieurs ddp interfaciales dont une seule, $\phi_{\text{int}} - \phi_{\text{ext}}$, dépend de la concentration à analyser C_i . D'où :

$$\Delta E = \text{cste} + (\phi_{\text{int}} - \phi_{\text{ext}}) = \text{cste}' + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z+}, \text{ext}}}{a_{X^{z+}, \text{int}}} = \text{cste}'' + \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z+}, \text{ext}}$$

$$\Delta E = A + \frac{RT}{zF} \ln C_i$$

Où A est une constante qui dépend des ddps interfaciales (potentiel de Nernst des couples dans les électrodes de référence, potentiel de jonction)...et du coefficient d'activité de l'ion X^{z+} dans la solution à analyser !¹¹⁵

ΔE affiche donc une dépendance linéaire avec le logarithme de la concentration en analyte, ce qui est un des buts recherchés pour un capteur (v. paragraphe précédent).¹¹⁶ La non-connaissance de la

¹¹⁵ Ceci peut donc poser un problème car la constante ne sera pas la même suivant le milieu d'analyse à concentration en ion cible égale. En pratique, on peut ajouter dans la solution d'analyse un sel non interférant en concentration élevée ce qui augmente considérablement la force ionique et fixe la valeur de γ .

¹¹⁶ On peut tenir compte des ions interférents avec un d'un correctif dans l'équation du potentiel de membrane : on ajoute à l'activité de l'ion cible l'activité de l'interfèrent avec un coefficient multiplicatif (équation dite de Nikolskii). Ce coefficient définit la sélectivité d'une membrane vis-à-vis d'un ion cible par rapport à un interfèrent et est nommé coefficient de sélectivité potentiométrique de la membrane (noté K_p). K_p doit être le plus faible possible (10^{-12} - 10^{-13}).

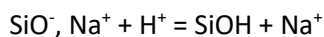
valeur de la constante A impose un étalonnage de l'électrode, à savoir la mesure de ΔE pour des solutions externes de X^{z+} de concentrations connues.

Remarque : des problèmes de détection (écart à la linéarité, insensibilité de l'électrode) sont régulièrement observés dans des conditions « extrêmes » (forte dilution ou faible concentration de l'espèce analysée). Les dysfonctionnements en solution diluée viennent d'une compétition entre l'espèce-cible diluée et d'autres ions interférents plus concentrés.¹¹⁷ En solution concentrée se pose le problème de la saturation de la membrane. Dans les deux cas, ceci restreint de fait le domaine de linéarité.

2) Quelques exemples

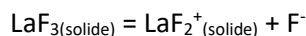
Les capteurs potentiométriques les plus courants sont classés en quatre catégories, liées à la nature de la membrane.

- L'électrode à *membrane de verre* est la plus connue et permet de mesurer le pH d'une solution en raison de sa sélectivité aux ions H^+ . L'électrode de mesure est constituée en interne d'un fil d'argent chloruré (référence interne, v. plus haut) encapsulée au sein d'un compartiment séparé de la solution à analyser par une membrane en verre. La référence externe (ECS ou autre) peut être intégrée ou non à l'électrode de mesure (dans le cas positif, on parle d'électrode combinée). La composition du verre doit être judicieusement choisie et l'échange concerne les silicates de sodium du verre selon :



Les cations monovalents sont donc des interférents potentiels...

- L'électrode à *membrane solide* (ou cristalline) implique une membrane constituée d'un cristal ou d'un solide pressé sous forme de pastille. La plus connue est l'électrode à fluorure dont la membrane est du LaF_3 dopé en ions Eu^{2+} . Les cristaux ioniques sont en effet généralement isolants et le dopage permet d'augmenter la conductivité au sein de la membrane en créant des lacunes, dans le cas présent en F^- . L'équilibre membrane – fluorure se traduit sous la forme :



Des membranes en poudre pressé de sel d'argent (de l'anion à détecter) permettent de détecter les anions Cl^- , Br^- , I^- , CN^- ou S^{2-} . Le même principe permet de détecter les cations Cd^{2+} , Cu^{2+} ou Pb^{2+} en utilisant un sel mettant en jeu S^{2-} et le cation d'intérêt.

¹¹⁷ C'est le cas de l'erreur « alcaline » avec l'électrode à pH où les ions Li^+ ou Na^+ prennent la « place » de H^+ . La concentration très élevée des interférents compense alors la faible valeur du coefficient de sélectivité potentiométrique.

- L'électrode à *membrane liquide* met en jeu une membrane imbibée d'un liquide hydrophobe et susceptible de former des liaisons avec l'ion cible. La membrane doit contenir une substance active, soit un échangeur cationique ou anionique soit un agent complexant de l'ion cible. L'exemple le plus connu est la membrane en PVC imprégnée par un liquide contenant un agent complexant comme l'ester phosphorique ou un macrocycle comme la valinomycine. Ces deux agents complexants permettent de détecter sélectivement les ions Ca^{2+} ou K^+ en milieu physiologique. Il est nécessaire de remarquer que ce type de détection par agent complexant est plus difficile à mettre en œuvre pour les anions (BF_4^- , NO_3^- ...). Dans ce cas, on utilise plutôt des résines échangeuses d'anions.
- Le *détecteur de gaz* est une électrode particulière dans le sens où la détection concerne une espèce neutre et non un ion. Dans ce cas, une électrode de verre et une électrode de référence (fil d'argent chloruré) sont immergées dans un compartiment contenant une solution aqueuse de composition contrôlée et séparée de l'extérieur par une membrane seulement perméable au gaz d'intérêt. Un exemple concerne le CO_2 où la membrane est du fluorocarbure et la solution aqueuse supplémentée avec $\text{Na}^+ \text{HCO}_3^-$. Ainsi, l'entrée de CO_2 dans la solution aqueuse perturbe l'équilibre $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et donc le pH interne qui dépendra alors de $\ln \text{PCO}_2$. Selon le même principe, les gaz NH_3 ou SO_2 peuvent être détectés.

3) Conclusion

Au bilan, les capteurs potentiométriques présentent de nombreux intérêts. En premier lieu, ils permettent de sonder (en raison de la dépendance logarithmique) une large plage de concentrations avec une instrumentation relativement simple.¹¹⁸ La contrepartie est une relativement faible sensibilité de la méthode. Un deuxième avantage est que la détection ne se limite pas aux espèces électroactives puisqu'aucune réaction électrochimique ne se produit à la surface de l'électrode. Toutefois, cela implique une mise à l'équilibre du système relativement lente (~30 s) et qui limite la résolution temporelle en cas de suivis cinétiques.

III- Les capteurs ampérométriques

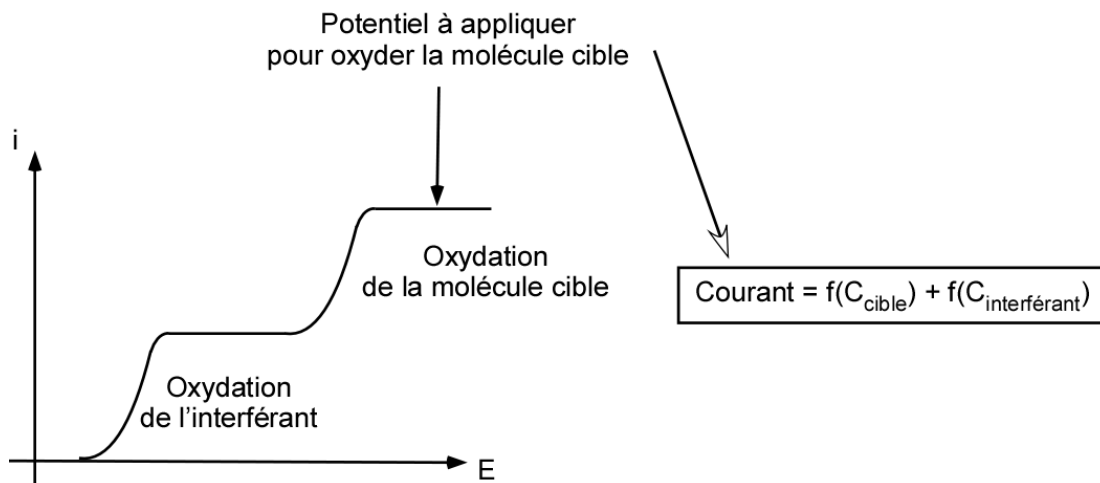
1) Principe(s)

Contrairement aux capteurs potentiométriques, les capteurs ampérométriques sont dits « faradiques ». En d'autres termes, ils reposent sur une réaction de transfert de charge ayant lieu à l'électrode par imposition d'un potentiel adéquat (par rapport à une électrode de référence). On peut distinguer deux mesures de courant.

- On applique un potentiel constant suffisant pour oxyder ou réduire l'espèce cible à la surface de l'électrode. On parle alors d'ampérométrie et on va recueillir un courant qui dépend

¹¹⁸ Ne serait-ce que pour la mesure de pH, si on exclut les solutions très acides ou très basiques, on peut mesurer la concentration en H^+ sur au moins 8 ordres de grandeur !

directement de la concentration de l'espèce cible (v. **chapitre 7**). Cette méthode simple présente toutefois deux problèmes : celui de la sélectivité et de la stabilité du signal. En effet, si on considère l'oxydation d'une molécule cible, toute espèce capable de s'oxyder à un potentiel inférieur à celui de la molécule d'intérêt polluera le signal en courant et constituera un interférent.



Par ailleurs, indépendamment du problème des interférents, le courant suivra la loi de Cottrell et diminuera au court du temps : aucun signal stable dans le temps ne sera obtenu même si le sein de la solution est stable dans le temps (aucune décomposition chimique de la cible). Ceci suppose donc de mettre au point une méthode d'échantillonnage fastidieuse et dépendante de l'expérimentateur et de l'appareillage.

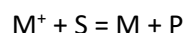
- On applique un potentiel variable tel que l'on puisse à un moment oxyder ou réduire l'espèce cible à la surface de l'électrode, c'est-à-dire que l'on réalise une expérience de voltamétrie. On obtient alors un pic de courant dont l'intensité dépend de la concentration de la molécule d'intérêt. Cette technique génère un signal stable contrairement à l'ampérométrie (qui peut être amplifiée au moyen de techniques impulsionnelles). La question de la sélectivité semble également moins prégnante car il suffit d'identifier parmi tous les pics (interférants + cible) celui qui est pertinent. Toutefois, pour des milieux très complexes, la superposition des pics rend l'analyse délicate. On notera enfin que la résolution temporelle est moins bonne que l'ampérométrie si on veut suivre la décomposition de l'échantillon au cours du temps.

Les écueils mentionnés plus haut peuvent être évités par plusieurs stratégies complémentaires ou non. En pratique, les électrodes sont rarement « nues ». Ainsi, l'utilisation d'une membrane sélective à la surface de l'électrode permet de limiter l'accès des interférents voire de pré-concentrer la molécule cible.¹¹⁹ On parle d'**électrodes modifiées**. C'est par exemple le cas du nafion, polymère à terminaisons sulfonates qui limite le passage des anions et favorisent celui des cations voire des molécules neutres. L'utilisation d'une UME permet d'obtenir un courant stationnaire en

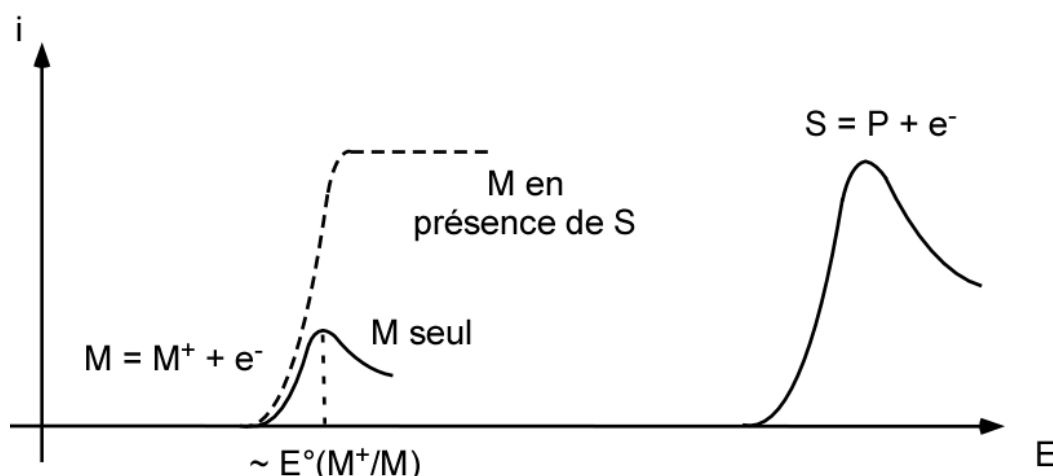
¹¹⁹ Et d'amplifier le courant comme dans le cas de la redissolution anodique.

ampérométrie (et un plateau en voltamétrie), ce qui évite la question de l'échantillonnage (et permet la miniaturisation du capteur).¹²⁰

La stratégie « reine » est cependant l'utilisation de l'électrocatalyse. On parle aussi *de transfert d'électrons médié*. Il s'agit d'utiliser une espèce (nommée médiateur) jouant un rôle de relais entre l'électrode et le substrat selon (pour une oxydation de la cible S :



Le couple associé au médiateur doit présenter un transfert de charge rapide pour avoir lieu à un potentiel plus faible que celui de l'oxydation de S. On parle de diminution de la surtension d'oxydation de S, ce qui offre la possibilité de détecter des espèces qui s'oxydent à des potentiels élevés voire qui ne sont pas électroactives dans les domaines de potentiels usuels.



Le médiateur peut être introduit en solution ou greffé à la surface de l'électrode, la dernière option étant la plus répandue (car elle intègre le médiateur au dispositif de mesure). Quoi qu'il en soit, cette stratégie permet de diminuer le potentiel de détection et donc de résoudre les problèmes de sélectivité. Et *last but not least*, le mécanisme électrocatalytique peut contribuer dans certaines conditions à l'obtention d'un état stationnaire ne dépendant que de la concentration du substrat en solution, favorisant donc les suivis par ampérométrie.

Remarque fondamentale (pour éviter certaines erreurs de compréhension...) : dans le cas de l'électrocatalyse d'une oxydation, le potentiel de Nernst (éventuellement E°) du couple M^+/M doit

¹²⁰ Dans le même esprit, on pourrait envisager une électrode millimétrique classique à disque tournant pour obtenir un courant stationnaire. Ceci est possible pour des solutions peu complexes où le problème de sélectivité se pose peu. En effet, dans le cas contraire, la nécessité de modifier la surface de l'électrode pour assurer une sélectivité conduit à des électrodes qui se dégraderont facilement sous le coup de la rotation de l'électrode.

être plus grand que celui du couple P/S. Ceci est important pour que la réaction « $M^+ + P = M + S$ » soit thermodynamiquement favorisée.¹²¹ Mais ceci est surtout cohérent avec le fait que l'électrocatalyse a uniquement pour vocation d'accélérer une réaction à l'électrode de travail ($S = P + e^-$) thermodynamiquement favorisée mais lente (qui se déroule à des potentiels bien plus élevés que son potentiel thermodynamique). En d'autres termes, l'électrocatalyse ne fonctionnera pas pour un système S/P rapide avec un E° très élevé.¹²²

2) Quelques exemple(s)

Les exemples de capteurs ampérométriques sont trop nombreux pour en donner un aperçu exhaustif. Les plus célèbres concernent la détection d'espèces « clés » comme le dioxygène ou le glucose.

Ainsi l'*électrode de Clark* est dévolue à la quantification de O_2 par ampérométrie. Une électrode de Pt est encapsulée dans un compartiment séparé de l'extérieur par une membrane en PTFE (polytétrafluoroéthylène) perméable à O_2 mais ni à l'eau ni aux ions. L'électrode est polarisée à -700-800 mV par rapport à une référence Ag/AgCl, provoquant la réduction de O_2 à la cathode de Pt. Le courant obtenu est limité par l'étape de TM à travers la membrane qui conduit à un état stationnaire, et donc un courant dépendant strictement de la pression ou de la concentration en O_2 dans le milieu extérieur. D'autres gaz (CO, NO...) peuvent être dosés selon le même principe.

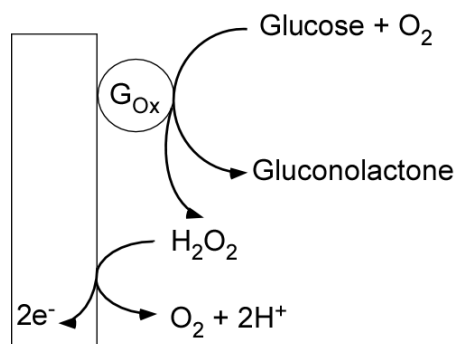
Citons également les électrodes à *pâte de carbone*. L'électrode contient une cavité remplie d'un mélange de poudre de carbone et de substance électroactive. Dans ce cas, on ne peut travailler qu'en voltamétrie (pas de régime stationnaire possible si le potentiel de travail est constant). L'intérêt de cette méthode est de pouvoir travailler avec des substances électroactives peu solubles dans les solvants usuels et/ou de pré-concentrer l'analyte au sein de l'électrode. De nombreux problèmes se posent cependant pour faciliter le TE entre la « surface » de l'électrode (la pâte) et l'espèce à doser. A titre d'exemple, si la pâte est supplémentée en agents complexants de la famille des phénantrolines, l'électrode à pâte de carbone permet le dosage de cations métalliques.

Comme mentionné plus haut, la modification directe de la surface de l'électrode avec une membrane est une façon de jouer sur la sélectivité du capteur. Le nafion facilite la détection de O_2 ou de catécholamines. Citons une application récente où un polymère électrodéposé (le PEDOT) sur Au permet de doser avec une excellente sélectivité la dopamine et l'acide ascorbique. Ces deux espèces s'oxydent habituellement à des potentiels voisins sur Au. Le polymère, qui interagit différemment avec ces deux entités, « lève la dégénérescence » et on obtient en voltammétrie deux pics de courant parfaitement distincts. Cette électrode modifiée peut être utilisée pour des dosages en serum.

L'application phare du TE médié est certainement la détection du glucose. Dans ce cas, le médiateur est très souvent une enzyme. On parle dès lors de **biocapteurs**. Dans le cas du glucose, plusieurs générations de capteurs existent.

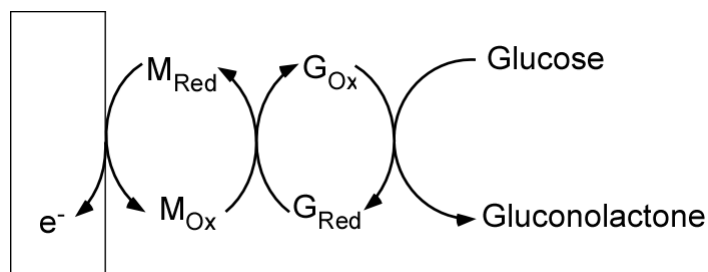
¹²¹ Cette réaction doit être par ailleurs rapide.

¹²² Une catalyse ne peut qu'augmenter la vitesse d'une réaction permise par la thermodynamique. Elle ne peut pas rendre possible une réaction non spontanée au sens thermodynamique.



Les premières générations de biocapteur à glucose mettant en jeu la glucose oxydase. Le glucose, qui ne peut être oxydé directement à l'électrode dans la gamme usuelle de potentiels est en premier lieu converti par l'enzyme en gluconolactone et en eau oxygénée H_2O_2 . Cette dernière est ensuite oxydée directement à la surface de l'électrode. Il ne s'agit donc pas formellement ici d'un TE médié proprement dit puisqu'il n'y a pas de cycle électrocatalytique.

La seconde génération de biocapteur à glucose met toujours en jeu la glucose oxydase mais cette fois-ci utilise bel et bien un médiateur redox chimique ($Fe(CN)_6^{3-}$ par exemple). Le glucose, est toujours converti en gluconolactone mais dans un second temps la forme « réduite » de l'enzyme est oxydée par le médiateur, dont la forme réduite est alors oxydée à la surface de l'électrode.



Remarquons que les approches peuvent être couplées. Des capteurs à NO possèdent une membrane en nafion pour « filtrer » le NO et ensuite une modification de la surface de carbone de l'électrode avec des porphyrines ou des phtalocyanines métallées qui permettent une oxydation médiée du NO. Très récemment, des électrodes de carbone ont été modifiées par un polymère de porphyrines métallées avec du cobalt pour le dosage des sulfites dans le vin. Le polymère assure à la fois une barrière pour les interférants et permet un TE médié de l'oxydation des sulfites.

3) Conclusion

Les capteurs ampérométriques mériteraient dans l'absolu plusieurs chapitres en soi pour être présentés correctement. Retenons dans le cadre de ce chapitre qu'il en existe une grande variété et que deux modes de détection sont présents : ampérométrie et voltamétrie. Le premier, simple et

rapide en acquisition, nécessite un courant stable et donc un état stationnaire du processus électrochimique. Le second, moins bien résolu temporellement, assure une détection fiable (et amplifiable) en absence d'état stationnaire. La question de la sélectivité (et de la sensibilité) est assurée par la modification de la surface de l'électrode. On remarquera que les capteurs ampérométriques diffèrent fondamentalement des capteurs potentiométriques dans l'esprit. Un capteur ampérométrique ne sera pas forcément fiable (et linéaire) sur une large gamme de concentration. Cette gamme sera certes limitée mais dans des zones de concentration très faibles, c'est-à-dire avec une sensibilité (limite de détection, limite de quantification de l'ordre de nmol.L^{-1} ou moins) souvent bien meilleure que pour les capteurs potentiométriques.

Chapitre 9 (+ Annexes et TDs associés): ce qu'il faut retenir....

- Le « vocabulaire » des capteurs : les paramètres importants pour évaluer les performances des capteurs
- Les deux grandes catégories de capteurs avec leurs avantages et inconvénients

ANNEXES

Annexe 1 – Thermodynamique et activité d'un constituant dans un mélange. Quel état standard ? Quelle variable de composition ?

1) Contexte

La thermodynamique chimique, par le biais de diverses grandeurs (Q_r , K° , potentiel chimique), impose d'utiliser une autre grandeur particulière : **l'activité**. Le rôle de l'activité est de tenir compte des interactions (électrostatiques, liaisons H, Van der Waals...) que subit chaque constituant au sein d'un mélange considéré.

Remarque : cette prise en compte des interactions est *relative* et n'a de sens que pour un mélange. Si un constituant noté A est pur, chaque molécule A de ce constituant peut posséder des interactions avec une autre molécule A. Si on mélange le corps pur A à un autre corps pur B, de nouvelles interactions entre A et B peuvent se produire : ce sont ces *interactions nouvelles par rapport à celles ayant déjà lieu au sein des corps purs* qui sont prises en compte dans l'activité.

Remarque 2 : pour qu'un mélange entre A et B puisse avoir lieu, il faut nécessairement que A et B interagissent. Si ces interactions (entre A et B) sont les mêmes que celles ayant déjà lieu au sein des corps purs respectifs, le mélange est dit idéal. Le mélange n'a donc occasionné aucune nouvelle interaction par rapport à celles se produisant dans les corps purs (une molécule A est incapable de « faire la différence » entre une molécule B ou une autre molécule A). On définit donc une solution idéale « *comme une solution au sein de laquelle les molécules des divers constituants sont si similaires qu'une molécule d'un constituant peut être remplacée par une molécule d'un autre constituant sans altérer ni la structure spatiale de la solution (par exemple son volume) ni l'énergie moyenne des interactions intermoléculaires* ». (H. Girault)

2) Définition et formulation mathématique de l'activité

La formulation de l'activité « a_i » d'un constituant résulte de l'édifice logique de la thermodynamique chimique (U , H , S , G , μ_i ...). Ainsi, les interactions sont manifestées à travers une grandeur corrective de la variable de composition : le coefficient d'activité « γ_i ».

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^\circ}$$

« X_i » est la variable de composition de « i » dans le mélange considéré.

« X° » est la variable de composition de « i » dans l'état dit « standard ».

« γ_i » est le coefficient d'activité de « i » (sans dimensions) dans le mélange. Il reflète les interactions subies par « i » (écart à l'idéalité). Il est égal à 1 dans l'état standard.

On constate que l'activité « a_i » d'un constituant représente, pour un constituant dans un mélange donné, la correction de la variable de composition du constituant par rapport à celle qu'il aurait dans un état dit « de référence ».

L'état de référence est une situation qualifiée d'idéale par rapport à la situation du mélange. Il est *a priori* seulement défini par une variable de composition (X°). On peut donc définir autant d'états de référence (ER) que l'on veut. En pratique, l'ER est en relation avec la variable de composition adaptée au mélange étudié.

On rappelle que la variable de composition X_i correspond à la quantité du constituant « i » rapportée au système. Elle peut être :

- La fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_t}$, avec $\sum x_i = 1$. On remarquera que la fraction molaire est notée « x » pour un mélange en phase liquide et « y » pour un mélange en phase gazeuse.
- La concentration (mol/L) : $C_i = [i] = \frac{n_i}{V}$
- La molalité (mol/kg) : $m_i = w_i = \frac{n_i}{\text{masse}_{\text{solvant}}}$
- Pression partielle (pour un gaz) : $P_i = y_i P_t$

Enfin, on cherche à ce que l'état de référence soit le moins éloigné possible de la situation considérée. Ainsi, la correction sera la plus faible possible et dans certains cas telle qu'on pourra négliger le coefficient d'activité.

3) *Activité et état de référence*

- Cas d'un mélange en phase condensée (liquide ou solide)

➔ Référence I : corps pur

Il s'agit de la référence la plus évidente et qui correspond au contexte décrit plus haut (v. partie 1). On compare le constituant et les interactions qu'il subit seul et dans le mélange considéré. L'ER est donc le constituant quand ce dernier est seul, c'est-à-dire pur. On a donc $\gamma_i = 1$ quand $x_i = 1$. La variable de composition adaptée est donc la fraction molaire et l'activité de « i » dans le mélange est telle que :

$$a_i = \gamma_i \times x_i$$

On utilise cet ER pour un mélange contenant des constituants dans des proportions voisines (pas de solvant) ou pour un constituant en très grande quantité par rapport aux autres.

➔ Référence II : solution infiniment diluée

Dans le cas de solutions contenant une espèce ultramajoritaire (le solvant) et des espèces minoritaires (le soluté), la référence I n'est pas adaptée pour les solutés (la correction sera significative avec un γ_i très éloigné de 1). L'ER de la solution infiniment diluée correspond

à une solution où le soluté serait en si faible quantité qu'il n'interagit qu'avec le solvant. Cet ER est donc adapté pour des solutés en solution diluée (la correction entre la situation réelle et l'ER sera assez faible) et est construit mathématiquement à partir de la référence I par le jeu des potentiels chimiques. Dans ce cas, on a toujours $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$ pour le solvant mais $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$ pour le(s) soluté(s).¹²³ La variable de composition adaptée est donc toujours la fraction molaire¹²⁴ et l'activité de « i » dans le mélange reste telle que (bien que la valeur de γ_i change par rapport à la référence I):

$$a_i = \gamma_i \times x_i$$

On utilise notamment cet ER pour un mélange en milieu aqueux (eau = solvant).

➔ Références III et IV, dite de la solution molaire/molale.

La fraction molaire n'est pas toujours la variable de composition à utiliser pour un mélange en solution. On peut lui préférer la concentration ou la molalité et donc envisager d'autres ER pour lesquels on exprime les variables de composition dans l'échelle des concentrations ou des molalités. Ces ER s'appliquent toujours aux mélanges de type solvant/soluté(s) car ils sont mathématiquement construits à partir de la référence II. On a alors toujours $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$ pour le solvant. Par contre, pour le soluté, on a deux possibilités.

Dans le cas de la solution molaire (référence III), l'ER est une solution de concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.¹²⁵ La variable de composition adaptée est donc la concentration et l'activité de « i » dans le mélange est telle que :

$$a_i = \gamma_i \times \frac{C_i}{C^\circ}$$

Dans le cas de la solution molale (référence IV), l'ER est une solution de molalité $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$. La variable de composition adaptée est donc la molalité et l'activité de « i » dans le mélange est telle que :

$$a_i = \gamma_i \times \frac{m_i}{m^\circ}$$

- Cas d'un gaz ou d'un mélange gazeux

L'ER est le gaz parfait correspondant à $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$. Un gaz parfait est un gaz sans interaction. Si on considère un gaz réel seul, il existe donc des interactions nouvelles entre ce dernier et son état de référence. Cette correction s'établit à travers le coefficient de fugacité :

¹²³ Le caractère réaliste de cet état de référence est discutable. Pris littéralement, il correspond à un mélange entre un soluté « i » et un solvant et dans lequel « i » n'existe pas ! On verra dans la suite que cela revient en fait à considérer une solution dont l'état de dilution est tel que le soluté « i » ne voit que le solvant.

¹²⁴ On constate que les deux ER (I et II), définis différemment, correspondent toutefois à la même variable de composition.

¹²⁵ Comme cet ER est construit à partir de la référence II, il s'agit donc d'une solution où la concentration en soluté est de 1 mol.L^{-1} mais qui possède les propriétés d'une solution infiniment diluée ($\gamma_i \rightarrow 1$ pour $C_i \rightarrow 0$!). Il va de soi que cet ER n'est pas réaliste.

$$\text{Gaz réel pur : } a_i = \gamma_f \frac{P_i}{p^\circ}$$

Si on considère un gaz réel dans un mélange de gaz réels, de nouvelles interactions liées au mélange apparaissent dont on tient compte par le biais du coefficient d'activité.

$$\text{Gaz réel au sein d'un mélange de gaz réels}^{126} : a_i = \gamma_i \gamma_f \frac{P_i}{p^\circ}$$

4) Remarques

- En milieu aqueux et pour peu que la solution soit diluée (concentrations inférieures à 0,01 mol.L⁻¹), on peut montrer que :

$$C_i (\text{mol.L}^{-1}) \equiv m_i (\text{mol.kg}^{-1}) \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_i^{C_i}}{\gamma_i^\infty} = x_{\text{solvant}} \approx 1$$

Les références II, III et IV sont donc parfaitement équivalentes de ce point de vue en termes de valeurs de γ_i .¹²⁷ En conséquence, le choix de la variable de composition est simplifié :

- ➔ Solution de type soluté(s)/solvant(=eau) : fraction molaire ou concentration ou molalité (au choix !).
- ➔ Solution sans solvant : fraction molaire.
- Cas particuliers
 - ➔ Corps pur (= seul dans sa phase).
Liquide ou solide : $a_i = \gamma_i \cdot x_i = 1$
Gaz : considérer un gaz réel rend les calculs extrêmement complexes. On supposera donc que tous les gaz sont parfaits. Dans ce contexte, le coefficient de fugacité devient égal à 1. Par ailleurs, un mélange de gaz parfaits est par essence idéal donc les coefficients d'activité sont eux-mêmes égaux à 1. Au final, on aura donc $a_i = P_i/p^\circ$
 - ➔ Solvant : ultramajoritaire donc « presque pur » et $a_i \approx 1$.

¹²⁶ On constate donc que pour un gaz, une double correction est nécessaire et vient du fait que l'état de référence d'un gaz est à la fois un corps pur et dans lequel aucune interaction n'existe. Dans les autres cas, une seule correction (liée au mélange) est nécessaire car soit l'ER est un mélange sans interactions (II, III et IV) soit un corps pur qui possède déjà des interactions (I).

¹²⁷ Les tables thermodynamiques correspondent à une référence en solution molale. Cette équivalence explique pourquoi on exprime les activités sous forme de concentrations dans les constantes d'acidité par exemple...

Annexe 2 – Thermodynamique et activité d'un constituant dans un mélange. Comment en est-on arrivé là ?

L'existence de la notion d'activité et de coefficient d'activité résulte de l'édifice logique de la thermodynamique et est issu d'une construction. En effet, la fonction enthalpie libre G , essentielle pour comprendre l'évolution d'un système physicochimique, s'écrit à partir des potentiels chimiques des constituants selon :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \text{ avec } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

La prise en compte des interactions ne peut donc se faire qu'au sein du potentiel chimique.

A- Le point de départ : le corps pur et le gaz parfait

L'application des deux principes de la thermodynamique à quelques calculs différentiels permettent d'établir que pour un corps pur (noté $*$):¹²⁸

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right) = V_i^* \text{ avec } V_i^* \text{ le volume molaire du corps pur}$$

Considérons alors un gaz parfait pur. Ce dernier suit donc la loi de Boyle-Mariotte ($PV = nRT$ ou $PV = RT$ pour une mole de gaz, V correspond alors au volume molaire). Si on considère une pression de référence notée p° et égale à 1 bar, il advient :

$$\mu_i^*(P, T) - \mu_i^*(p^\circ, T) = \int_{p^\circ}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P}{p^\circ}$$

En notant $\mu^\circ(T)$ le potentiel chimique du gaz parfait à la pression p° , on déduit :

$$\mu_i^*(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{p^\circ}$$

NB : considérer un gaz réel revient donc à tenir compte des interactions au sein du gaz pur. Cette correction se traduit par l'ajout d'un coefficient correctif dit « coefficient de fugacité » et noté γ_f .

$$\mu_i^*(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_f \frac{P}{p^\circ} \text{ avec la fugacité « } f_i \text{ » telle que : } f_i = \gamma_f P_i$$

¹²⁸ Il suffit de définir le potentiel chimique pour un corps pur selon : $\mu^* = \partial G / \partial n = G/n$. Puis de calculer $\partial \mu^* / \partial P$ en appliquant le théorème de Schwarz et $\partial G / \partial P = V$.

B- Cas du liquide : la référence du corps pur

1) Pour un liquide pur...

L'établissement du potentiel chimique d'un liquide se réalise en considérant un équilibre liquide-vapeur pour un constituant donné selon :

$$i(l) = i(g)$$

Le potentiel chimique est uniforme. En conséquence, $\mu_{i,g}^* = \mu_{i,l}^*$. On a donc, si le gaz est parfait :

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i^*}{p^{\circ}}$$

NB : la pression du constituant « i » est affublée d'un astérisque pour montrer qu'il s'agit de la pression du corps pur. C'est ce que l'on nomme par ailleurs la pression de vapeur saturante.

2) Pour un mélange de liquides...

Si on a maintenant un mélange de liquides en équilibre avec un mélange de gaz parfaits, l'uniformité du potentiel chimique est conservée : $\mu_{i,g} = \mu_{i,l}$ (l'astérisque est enlevée puisqu'il s'agit d'un mélange et non plus de corps purs).

De plus, on a par extension pour un gaz donné : $\mu_{i,g} = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{p^{\circ}}$, soit donc :

$$\mu_{i,g} = \mu_{i,l} = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{p^{\circ}}$$

En soustrayant le potentiel chimique du liquide dans le mélange et sous forme de corps pur, il advient :

$$\mu_{i,l} - \mu_{i,l}^* = RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \text{ et ainsi } \mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

La loi de Raoult ($P_i = x_i P_i^*$) est vérifiée pour les solutions idéales. C'est également le cas pour le solvant au sein d'un mélange. En effet, cette loi implique que les interactions entre « i » et les autres constituants sont les mêmes que celles au sein de « i » pur, ce qui se vérifie si « i » est en très large excès. On a alors :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln(x_i)$$

En réalité, la loi de Raoult n'est vérifiée que pour des conditions expérimentales limitées à une fraction molaire en solvant très voisine de 1. On corrige alors la loi de Raoult par un coefficient nommé coefficient d'activité selon : $P_i = \gamma_i^* x_i P_i^*$. Ce coefficient rend donc compte des interactions

subies par « i » dans le mélange par rapport à celles subies dans son état de corps pur. On obtient alors la relation bien connue :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_i^* x_i) \text{ où on définit l'activité comme étant } a_i = \gamma_i^* x_i$$

L'activité et le coefficient d'activité n'ont pas de dimension.

Remarque 1 : la cohérence de la formulation du potentiel chimique impose donc que :

- La référence soit le **corps pur** ($x_i = 1$)
- Le coefficient d'activité soit de 1 quand « i » est dans son état de référence (i.e. quand sa fraction molaire est de 1)
- L'activité vaut 1 quand « i » est dans son état de référence (« seul dans sa phase »)

Remarque 2 : Toutes les considérations exprimées pour le liquide sont valable pour un solide. En particulier, pour un solide seul dans sa phase (non miscible avec d'autres solides ou en suspension dans un liquide) ou pour un liquide seul dans sa phase (non miscible avec un autre liquide), l'activité vaut 1.

Remarque 3 : Que signifie le coefficient d'activité dans la référence « corps pur » ? Il s'agit du coût/gain énergétique, à payer ou à reprendre, pour tenir compte des interactions réelles entre « i » et les autres constituants « j » par rapport à ce que cela aurait coûté dans le mélange idéal, c'est-à-dire si les interactions « i-j » étaient identiques aux interactions « i-i » au sein du corps pur.

Rappelons que par définition, le potentiel chimique de « i » représente le travail à apporter (en J) pour amener 1 mol de « i » du vide à l'infini au sein du mélange à T,P. Le terme « μ_i^* » correspond donc au corps pur à T, P c'est-à-dire en tenant compte des interactions « i – i ». Le terme « $RT \ln x_i$ » correspond au mélange « i – j » sans modification de l'énergie des interactions intermoléculaires. En d'autres termes, les « nouvelles » interactions « i – j » sont les mêmes que les interactions « i – i ». De fait, le terme « $RT \ln \gamma_i^*$ » représente la prise en compte des interactions réelles « i – j » par rapport à l'hypothèse « interactions « i – i » = interactions « i – j ». *γ_i^* est donc > 1 si les interactions « i – j » sont moins attractives que les interactions « i – i » au sein du corps pur.*

C- Mélange de liquides : les autres références

La référence du corps pur est adaptée pour un constituant « i » au sein d'un mélange où tous les constituants sont dans proportions voisines ou si « i » est le solvant. La correction est alors relativement faible au point de pouvoir être négligée en première approximation. Ce n'est hélas pas le cas si « i » est un soluté, c'est-à-dire le constituant minoritaire d'une solution diluée. Son coefficient d'activité est alors très éloigné de 1 dans la référence « corps pur » et ne peut être négligé voire même difficile à calculer...

On doit donc mettre en place une nouvelle référence plus adaptée et plus proche de la situation expérimentale...

1) La solution infiniment diluée

On constate expérimentalement que le coefficient d'activité d'un soluté tend vers une valeur constante (notée $\gamma_{i,\infty}^*$) pour une solution très diluée. On a donc :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_{i,\infty}^* x_i)$$

Ceci permet de fait de considérer une nouvelle référence qui est l'opposée de la référence « corps pur », à savoir **la référence de la solution infiniment diluée** (notée ∞). Cette dernière correspond à une solution dans laquelle il n'existe aucune interaction entre molécules de soluté et où le soluté « i » ne peut interagir qu'avec le solvant.

Pour cette solution infiniment diluée, on a donc

$$\begin{aligned}\mu_{i,l} &= \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_{i,\infty}^* x_i) = \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_{i,\infty}^*) + RT \ln x_i \\ \mu_{i,l} &= \mu_{i,l}^\infty + RT \ln x_i \quad \text{avec} \quad \mu_{i,l}^\infty = \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_{i,\infty}^*)\end{aligned}$$

On peut donc définir le potentiel chimique de manière générale avec cette nouvelle référence en corrigeant la fraction molaire avec un nouveau coefficient d'activité noté γ_i^∞ selon :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(\gamma_i^\infty x_i)$$

L'uniformité du potentiel chimique impose que :

$$\begin{aligned}\mu_{i,l} &= \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_i^* x_i) = \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(\gamma_i^\infty x_i) \\ \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_i^* x_i) &= \mu_{i,l}^* + RT \ln(\gamma_{i,\infty}^*) + RT \ln(\gamma_i^\infty x_i) \\ \gamma_{i,\infty}^* \gamma_i^\infty &= \gamma_i^*\end{aligned}$$

On a donc : $\gamma_i^* = \gamma_{i,\infty}^* \gamma_i^\infty$ avec $\gamma_i^* = \gamma_{i,\infty}^*$ pour une solution infiniment diluée. On en déduit donc que $\gamma_i^\infty \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$. De fait, pour une solution diluée, le coefficient d'activité du soluté pris dans la référence infiniment diluée est relativement proche de 1 et est souvent négligé en première approximation.

Remarque 1 : l'activité s'exprime alors selon : $a_i = \gamma_i^\infty x_i$

Remarque 2 : que signifie le coefficient d'activité dans la référence « infiniment diluée » ?

Tout d'abord que signifie μ_i^∞ ? Ce terme contient la référence « corps pur » (μ_i^*) à partir de laquelle on tient compte des interactions réelles « i – solvant » ($RT \ln \gamma_{i,\infty}^*$) à dilution infinie ($x_i \rightarrow 0$). Cette prise en compte est l'écart entre interactions « i – solvant » réelles et l'hypothèse « interactions « i –

i » = interactions « i – solvant » ». ¹²⁹ Comme dans le cadre de la référence « corps pur », le terme « $RT \ln x_i$ » correspond ainsi au mélange « i – solvant » sans modification de l'énergie des interactions intermoléculaires. A ce stade, les interactions « i – i » sont les mêmes que les interactions « i – solvant ». De ce fait, le terme « $RT \ln \gamma_i^\infty$ » représente la prise en compte des interactions réelles « i – i » par rapport à l'hypothèse « interactions « i – i » = interactions « i – solvant » ». Ce terme est stabilisant ($\gamma_i^\infty < 1$) si les interactions « i – solvant » sont moins attractives que les interactions « i – i » au sein du corps pur. ¹³⁰

En d'autres termes, $RT \ln \gamma_i^\infty$ représente le travail d'interaction des molécules de soluté entre elles.

2) La solution molaire

L'échelle des fractions molaires n'est pas la plus usitée pour les solutés. On lui préfère souvent la concentration C_i . Dans le cadre d'une solution diluée, on peut approximer que :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \approx \frac{n_i}{V_{\text{solvant}}} = \frac{x_i n_t}{V_{\text{solvant}}} \approx \frac{x_i n_{\text{solvant}}}{V_{\text{solvant}}} = \frac{x_i}{V_{m,\text{solvant}}}$$

De fait, la définition du potentiel chimique en référence infiniment diluée s'exprime selon :

$$\begin{aligned}\mu_{i,l} &= \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(\gamma_i^\infty C_i V_{m,\text{solvant}}) = \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(C^\circ V_{m,\text{solvant}}) + RT \ln\left(\gamma_i^\infty \frac{C_i}{C^\circ}\right) \\ \mu_{i,l} &= \mu_{i,l}^C + RT \ln\left(\gamma_i^\infty \frac{C_i}{C^\circ}\right)\end{aligned}$$

On exprime alors l'activité selon : $a_i = \gamma_i^\infty \frac{C_i}{C^\circ}$

C° est une concentration de référence utilisée pour conserver le caractère adimensionnel de l'activité. Sa valeur est fixée arbitrairement à 1 mol.L^{-1} . Ainsi, si on exprime les variables de composition en concentration, la référence est une solution de 1 mol.L^{-1} de soluté qui possède les propriétés d'une solution infiniment diluée. C'est un état de référence totalement fictif mais comme

¹²⁹ Il est plus difficile de donner le sens physique de μ_i^∞ que celui de μ_i^* (qui représente le corps pur). Mathématiquement, μ_i^∞ est l'extrapolation de μ_i pour $\gamma_i^\infty = 1$ et $x_i = 1$ alors que $\gamma_i^\infty \rightarrow 1$ pour $x_i \rightarrow 0$!! Dans le cas d'un mélange binaire A/B où les molécules ne sont pas identiques mais où un des constituants est en excès par rapport à l'autre (A est le solvant et B le soluté), une telle solution est idéalement ou infiniment diluée dans la mesure où le remplacement de A par B (ou B par A) n'a que peu d'effets sur les propriétés de la solution, étant donné la haute dilution de B dans A. Au niveau moléculaire, on peut dire que dans ce type de solution, les molécules de soluté n'interagissent pas entre elles mais n'interagissent qu'avec les molécules de solvant qui les entourent. « In other words, the standard state is a pure solution of B that would behave like an ideally dilute solution, i.e. a pure solution in which the molecules do not interact. » (H. Girault)

¹³⁰ On constate donc que pour la même situation réelle, le coefficient d'activité sera > 0 ou < 0 en fonction de la référence. Question de point de vue. ;-)

il dérive de la référence infiniment diluée, on aura toujours $\gamma_i^\infty \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$ c'est-à-dire $C_i \rightarrow 0$

NB : quelques remarques fondamentales...

- Dans le cas d'une solution diluée, le coefficient d'activité prend la même valeur que la référence soit la solution molaire ou la solution infiniment diluée. Cela n'est évidemment pas vérifié si la solution n'est plus assez diluée.
- C° est une grandeur fictive dont le rôle est d'assurer le caractère adimensionnel de l'activité. Sa valeur « pratique » de 1 mol.L^{-1} est la source de nombreuses incompréhensions. En effet, la définition du potentiel chimique impose que l'état de référence est atteint pour $\gamma_i = 1$ et $C_i = C^\circ$. Or on sait que le coefficient d'activité tendra vers 1 pour une concentration en « i » tendant vers 0...d'où un paradoxe.¹³¹

3) La solution molale

A l'échelle des fractions molaires ou de la concentration pour les solutés, on peut préférer la molalité m_i qui ne dépend pas de la température. Dans le cadre d'une solution diluée, on peut approximer que :

$$m_i = \frac{n_i}{\text{masse}_{\text{solvant}}} = \frac{x_i n_t}{\text{masse}_{\text{solvant}}} \approx \frac{x_i n_{\text{solvant}}}{\text{masse}_{\text{solvant}}} = \frac{x_i}{M_{\text{solvant}}}$$

De fait, la définition du potentiel chimique en référence infiniment diluée s'exprime selon :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(\gamma_i^\infty m_i M_{\text{solvant}}) = \mu_{i,l}^\infty + RT \ln(m^\circ M_{\text{solvant}}) + RT \ln\left(\gamma_i^\infty \frac{m_i}{m^\circ}\right)$$

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^m + RT \ln\left(\gamma_i^\infty \frac{m_i}{m^\circ}\right)$$

On exprime alors l'activité selon : $a_i = \gamma_i^\infty \frac{m_i}{m^\circ}$

m° est une molalité de référence utilisée pour conserver le caractère adimensionnel de l'activité. Sa valeur est fixée arbitrairement à 1 mol.kg^{-1} . Ainsi, si on exprime les variables de composition en molalité, la référence est une solution de 1 mol.kg^{-1} de soluté qui possède les propriétés d'une solution infiniment diluée. C'est un état de référence à nouveau fictif mais comme il dérive de la référence infiniment diluée, on aura toujours $\gamma_i^\infty \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$ c'est-à-dire $m_i \rightarrow 0$

NB : quelques remarques fondamentales...

¹³¹ Paradoxe qui vient uniquement du caractère arbitraire de C° . Pour être à l'état de référence il faut que la concentration en « i » soit à la fois égale à 1 mol.L^{-1} et la plus faible possible, ce qui est impossible à atteindre (solution concentrée sans interactions !). En fait, on aurait été moins choqué si on avait choisi une concentration de référence très faible ($1 \text{ }\mu\text{M}$ ou moins) mais ce sont les raisons « pratiques » de calcul qui ont primé dans ce choix...

- Les mêmes remarques sont à recenser que pour la solution molaire (même valeur du coefficient d'activité par rapport à la référence infiniment diluée, paradoxes)
- Dans le « Handbook of Physics and Chemistry », toutes les données thermodynamiques en solution ont pour référence la solution molale.
- Cette façon générale d'exprimer l'activité en concentration, en fraction molaire ou en molalité pour un soluté, en pression pour un gaz est à la source de la formule

$$\text{générale } a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^\circ}$$

D- En guise de conclusion : encore quelques remarques

Quelle que soit la référence choisie, le coefficient d'activité reste une manière relative de tenir compte de certaines des interactions subies par « i » et certains autres constituants du mélange. Si la valeur de γ_i dépend de la référence choisie, les conditions usuelles en chimie font que pour un soluté, cette valeur est globalement indépendante de la variable de composition en phase liquide (concentration, fraction molaire, molalité). C'est pourquoi les symboles « ∞ , C, m » ont tendance à ne plus être écrits. Mais surtout, le fait que l'on travaille la plupart du temps à $P = p^\circ$ induit une écriture générique du type :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\gamma_i \frac{X_i}{X^\circ} \right)$$

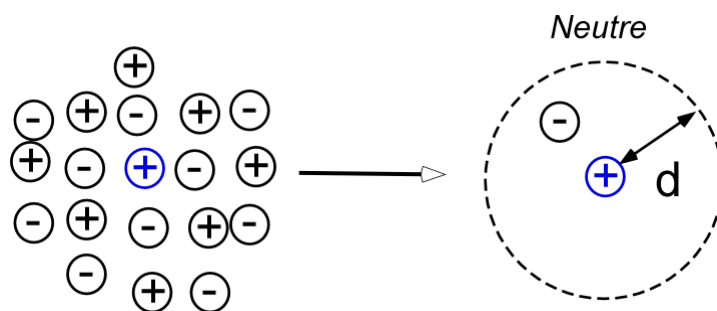
On parle alors d'**état standard** en relation avec le fait que l'on travaille à la pression standard p° . Le potentiel standard μ_i° renvoie donc à la référence choisie en fonction de la situation bien qu'il perde systématiquement sa notation de référence (*, ∞ , C ou m) . Il s'agit ainsi d'un état de référence particulier et donc pas nécessairement celui du corps pur. En d'autres termes, il existe autant d'ES que d'ER puisque les deux ne diffèrent que par la valeur de la pression.

Annexe 3 – Le modèle de Debye - Hückel

I- Généralités

Ce modèle, établi en 1923 par P. Debye et E. Hückel, permet de calculer la valeur du coefficient d'activité d'un constituant « i » au sein d'un mélange. Ce modèle n'est pas universel et s'applique aux milieux ioniques. Il tient compte des interactions électrostatiques entre un ion « i » et son environnement.

Dans ce contexte, on définit la notion d'atmosphère ionique autour d'un ion. Un ion est en effet entouré d'un excès de charges opposées. Du point de vue d'un cation, le reste de l'Univers est chargé négativement. En pratique, seule une certaine zone de l'espace autour de l'ion a une portée suffisante pour interagir électrostatiquement avec cet ion. Cette zone sphérique, nommée atmosphère ou nuage ionique, conserve une charge globale opposée de celle de l'ion central considéré. Au-delà, l'environnement est électriquement neutre et n'agit plus sur l'ion considéré. C'est l'épaisseur de cette atmosphère qui influe sur l'intensité des interactions subies par l'ion central.



L'épaisseur de l'atmosphère, notée « d » dépend de plusieurs paramètres, notamment le pouvoir dissociant du milieu (à travers sa constante diélectrique ϵ) ou la concentration globale en ions. Une atmosphère de large épaisseur (« diffuse ») générera de faibles interactions avec l'ion central. Inversement, Une atmosphère de faible épaisseur (« concentrée ») générera des interactions significatives avec l'ion central.

II- Hypothèses du modèle

Cinq grandes hypothèses fondent les calculs du modèle :

- Interactions électrostatiques (« ion – ion ») = forces coulombiennes, longue distance (Van der Waals, liaison H négligées)
- Electrolytes forts = totalement dissociés
- Polarité du milieu = polarité du solvant pur
- Ions = sphères rigides
- Energie d'interaction électrostatique < Energie d'agitation thermique

Les différents calculs de type électrostatiques (potentiel en fonction de la distance avec l'ion central) associés à des considérations thermodynamiques permettent d'établir que le coefficient d'activité se calcule selon différentes formules dépendant d'une grandeur « I ».

I est la force ionique et est défini selon :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

I dépend de la concentration et la charge de tous les ions et représente globalement la concentration totale en ions dans le milieu.¹³²

- Si I est très faible (typiquement inférieure à 10^{-4} mol.L⁻¹), les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que les interactions électrostatiques soient peu significatives. Dans ce contexte, on a $\gamma_i = 1$.
- Si I est compris entre 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-2} mol.L⁻¹, la loi dite « limite » de Debye-Hückel s'établit :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I}$$

- Si I est compris entre 10^{-2} mol.L⁻¹ et 10^{-1} mol.L⁻¹, la loi dite « étendue » de Debye-Hückel s'établit :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I}}{1 + B b \sqrt{I}}$$

Au-delà de $I = 10^{-1}$ mol.L⁻¹, le modèle de Debye-Hückel n'est plus fiable en tant que tel et aucune formule n'existe.¹³³

A et B sont deux constantes qui dépendent de la constante électrique du solvant. b est la distance minimale d'approche ion-ion et vaut environ 3 Å°.

$$B = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$$

$$A = \frac{e^2 B}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T (\ln 10)}$$

¹³² Les gammes de force ionique sont indicatives et dépendent souvent du système mis en jeu. Certains ouvrages mentionnent que la loi étendue de Debye-Hückel est nécessaire dès 10^{-3} mol.L⁻¹ et avec une borne supérieure de 10^{-2} mol.L⁻¹.

¹³³ On peut lire dans certains ouvrages l'existence d'une formule dite « de Davies » pour des forces ioniques élevées. Cette formule est semi-empirique et combine la loi étendue de Debye-Hückel avec un terme empirique proportionnel à I pour faire coïncider « théorie » et expérience. Ce terme dépend de l'électrolyte et n'a pas de justification théorique.

Dans l'eau, A et B valent respectivement $0,51 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2}$ et $3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$ à 25 °C.

Remarque 1 : en réalité, il n'est possible d'extraire expérimentalement le coefficient d'activité d'un ion à cause de l'électroneutralité. Les lois de Debye-Hückel peuvent donc être transcrites pour le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ de l'électrolyte selon :

$$\begin{aligned} C_{\nu_+} A_{\nu_-} &= \nu_+ C^{z+} + \nu_- A^{z-} \\ \gamma_{\pm}^{(\nu_+ + \nu_-)} &= \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \\ \log \gamma_{\pm} &= -|z_+ z_-| \frac{A\sqrt{I}}{1 + Bb\sqrt{I}} \end{aligned}$$

Remarque 2 : Les calculs permettent d'extraire une grandeur dont la dimension est inversement proportionnelle à une distance et notée κ_D (avec I en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la formule)

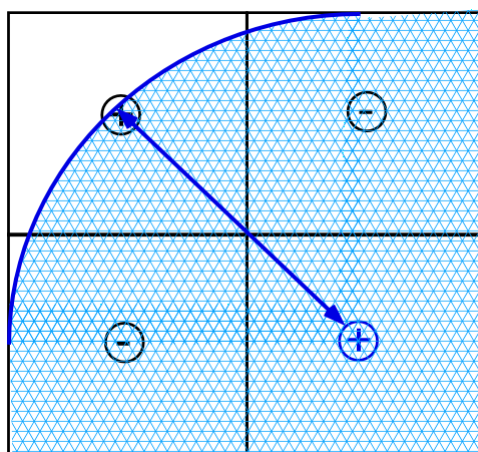
$$\kappa_D = F \sqrt{\frac{2000}{RT \varepsilon_0 \varepsilon_r} I}$$

L'inverse de cette grandeur représente la distance d'écrantage de la charge de l'ion central, c'est-à-dire le rayon moyen de l'atmosphère ionique « d ». Elle est aussi nommée « longueur de Debye ».

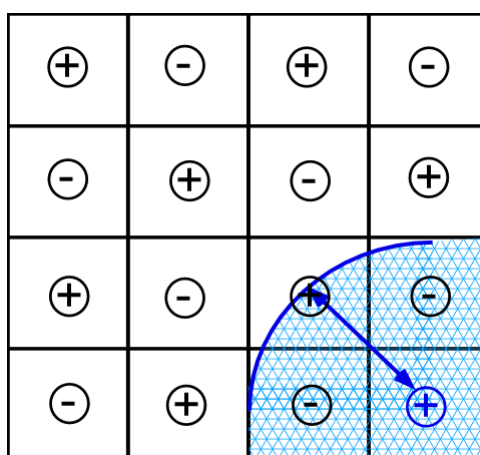
$$d = \frac{1}{\kappa_D} \propto \sqrt{\frac{\varepsilon_r T}{I}}$$

On constate donc que :

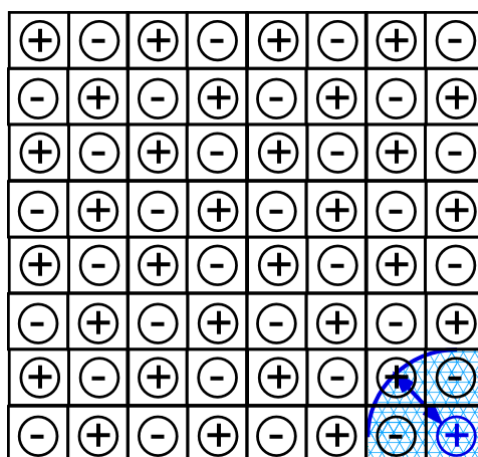
- Plus le pouvoir dissociant du milieu augmente, plus « d » est élevé. L'ion central subit moins d'interactions et γ_i tend vers 1. Les formules décrites plus hauts montrent que $A \propto \varepsilon_r^{-3/2}$. A tend donc vers 0 quand le pouvoir dissociant augmente avec donc $\log \gamma_i \rightarrow 0$.
- Une force ionique faible augmentera la valeur de « d » et conduira aussi à de faibles interactions entre l'ion central et son environnement. Ceci se vérifie à travers les formules mais aussi quelques schémas simples. Prenons une surface (un carré) et positionnons un certain nombre d'anions et cations. Si on considère un cation donné (en bas à droite) et que l'on dessine l'atmosphère ionique sous la forme de la première couche d'ions de charge globale opposée, on constate bien que « d » est d'autant plus petit que le nombre d'ions est grand au sein de la surface.



Force ionique faible



Force ionique moyenne



Force ionique élevé

Remarque 3 : Pourquoi ce modèle échoue à I élevé ? Tout simplement car les hypothèses qui soutiennent ce modèle sont fausses à force ionique conséquente !¹³⁴

¹³⁴ La situation n'est pas si simple en vérité. Certes, la limite des hypothèses du modèle de Debye-Hückel rend les formules de moins en moins opérantes au fur et à mesure que I augmente. Mais un autre point « de

- Interactions électrostatiques (« ion – ion ») = forces coulombiennes, longue distance (Van der Waals, liaison H négligées). **FAUX.** Quand I est élevé, on réduit la distance entre les ions, nécessitant la prise en compte d'autres interactions que les forces coulombiennes.
- Electrolytes forts = totalement dissociés. **FAUX.** Quand I est élevé, on réduit la distance entre les ions, favorisant la présence de paires d'ions.
- Polarité du milieu = polarité du solvant pur. **FAUX.** Quand I est élevé, les ions contribuent à la polarité du milieu.
- Ions = sphères rigides. **FAUX.** Quand I est élevé, on réduit la distance entre les ions et de fait les interactions entre les ions dont on peut provoquer la déformation.
- Energie d'interaction électrostatique < Energie d'agitation thermique. **FAUX.** Quand I est élevé, on augmente l'énergie d'interaction électrostatique qui peut excéder l'énergie d'agitation thermique.

Remarque 4 : Les formules montrent que le coefficient d'activité de « i » ne peut être plus grand que 1 dans le modèle de Debye-Hückel. Pourquoi ?

Rappelons que le coefficient d'activité de « i » tient compte des interactions que subit « i » dans le milieu. En fait, il ne représente pas TOUTES les interactions mais seulement certaines par rapport à un état de référence. Dans notre cas, il s'agit de la solution molaire. C'est-à-dire une solution de « i » à 1 mol.L^{-1} qui a les propriétés d'une solution infiniment diluée. Dans cette référence, les interactions concernent donc EXCLUSIVEMENT celles entre le soluté « i » et le solvant. En conséquence, γ_i contient les interactions supplémentaires subies par « i » dans le milieu considéré, c'est-à-dire de type « soluté – soluté » (soit entre deux constituants « i » soit entre « i » et un autre soluté « j »). Si ces nouvelles interactions (« i - i » ou « i - j ») sont plus attractives que « i – solvant », alors $\gamma_i < 1$. Si ces nouvelles interactions (« i - i » ou « i - j ») sont moins attractives que « i – solvant », alors $\gamma_i > 1$.¹³⁵

Comme les interactions entre soluté sont électrostatiques, elles sont nécessairement toujours plus fortes que les interactions « i – solvant » d'où un coefficient d'activité plus petit que 1.

déviations » vient aussi du fait qu'à force ionique élevée, le nombre de molécules de solvants impliquées dans la solvation n'est plus négligeable devant le nombre total de molécules de solvant. De ce fait, on peut corriger les formules avec une concentration/molalité en solutés « apparente » (plus élevée que la concentration réelle) et une activité de l'eau différente de 1. Dans ce cas, l'écart entre théorie et expérience, bien que toujours présent, est alors moins spectaculaire.

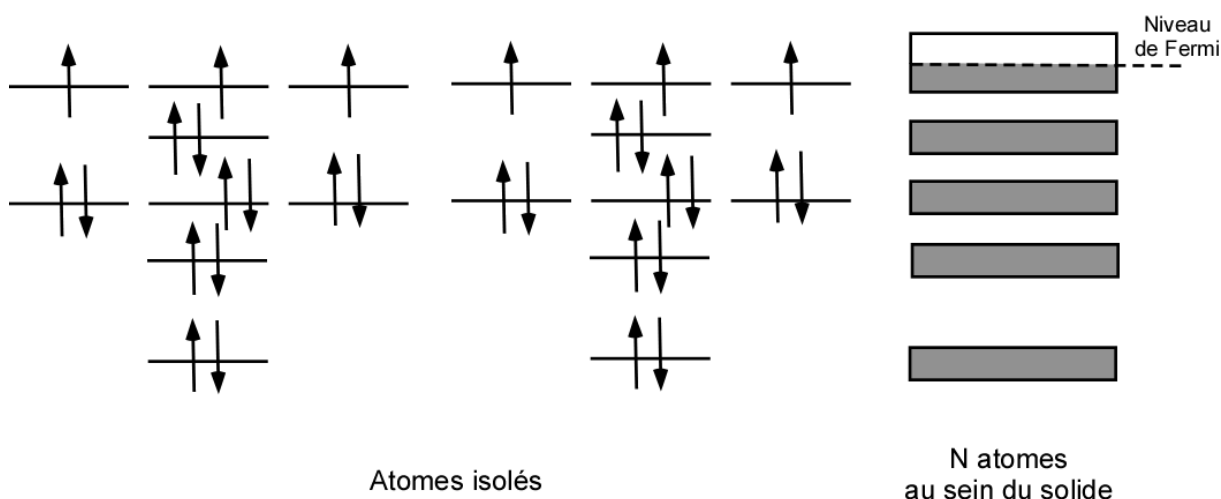
¹³⁵ Ceci est lié au potentiel chimique défini tel que $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i$. On rappelle que μ_i représente le travail pour porter « i » du vide à l'infini dans le milieu considéré. μ_i° est le travail pour porter « i » dans le solvant à dilution infinie (i – solvant). $RT \ln C_i$ est le travail pour ajouter la quantité adéquate de « i » permettant d'atteindre C_i mais en supposant que les nouvelles interactions créées « i – i » sont les mêmes que « i – solvant ». $RT \ln \gamma_i$ est le correctif de l'hypothèse « i – i » = « i – solvant ». Si cette hypothèse est excessive (en fait les interactions « i – i » sont plus attractives que « i – solvant », on en « a trop mis » et $RT \ln \gamma_i < 0$ soit donc $\gamma_i < 1$).

Annexe 4 - Considérations simplifiées sur la relation entre potentiel d'électrode et oxydation/réduction

I- La théorie des bandes

Un atome peut être décrit à travers ses orbitales atomiques (OA). Au sein d'un cristal, deux atomes voisins peuvent interagir. A l'instar de ce que l'on fait en chimie quand on veut comprendre les interactions de deux atomes ou deux molécules, on peut décrire ces interactions par des orbitales moléculaires (OM), c'est-à-dire des combinaisons linéaires des OA des deux atomes mis en jeu. Dans le cas de deux atomes identiques, le recouvrement est relativement faible et génère des OM voisines en énergie des OAs qui lui ont donné naissance.

Si on étend ce raisonnement non plus à deux mais à « N » atomes identiques qui interagissent, on obtient alors des « paquets » d'OMs proches énergiquement de chaque couple d'OAs qui se recouvre. Chacun de ces « paquets » est appelé une « bande ». **L'électron peut donc avoir une n'importe quelle énergie dans certains intervalles.** Bienvenue dans la théorie des bandes...



La plus haute bande remplie (équivalent de la HOMO) est appelée la *bande de valence*. La plus basse bande non remplie (équivalent de la LUMO) est appelée la *bande de conduction*. La position relative de ces bandes définit le caractère conducteur du solide. En effet, pour que l'électron soit mobile dans le solide, il lui faut des niveaux vacants accessibles. En conséquence, un solide est :

- **Conducteur** si les bandes de conduction et de valence se recouvrent. On parle de conducteurs « métalliques »
- **Isolant** si les bandes de conduction et de valence sont séparées d'une différence d'énergie de plus de 5 eV.¹³⁶ On parle alors de « bande interdite ».
- **Semi-conducteur** si la largeur de la bande interdite n'est que de quelques eV. Une excitation thermique reste alors possible. La conductivité sera plus faible que pour un conducteur mais sera non nulle (et augmentera avec la température).

¹³⁶ Une simple excitation thermique à 300K ($kT = 0,025$ eV) ne peut suffire à promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

II- L'énergie de Fermi

La probabilité de répartition des électrons obéit à la loi dite de Fermi-Dirac. Cette répartition diffère de la loi statistique de Boltzmann et peut être décrite grossièrement de la manière suivante. Au zéro absolu, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie vaut 1 pour des énergies inférieures à un certain seuil et 0 pour des énergies supérieures à ce même seuil. Ce seuil est nommé énergie de Fermi et notée « E_F ». En d'autres termes, **l'énergie de Fermi est le niveau d'énergie ayant une probabilité d'occupation de ½**. En première approximation, on considère que la situation diffère relativement peu à température ambiante et que **les électrons mobiles ont en moyenne une énergie au niveau de Fermi**.

Remarque : l'aspect conducteur ou isolant est à mettre en relation avec le niveau de Fermi. Dans un conducteur, le niveau de Fermi est au sein de la bande de conduction. Dans un isolant ou un semi-conducteur, il est au sein de la bande interdite.

III- Relation(s) avec le(s) potentiel(s)

La construction logique « selon le chimiste » à partir de l'édifice de la thermodynamique chimique a permis de définir le potentiel électrochimique de l'électron selon :

$$\tilde{\mu}(e^-) = \mu^\circ(e^-) - F\phi$$

Or on peut indépendamment relier l'énergie de Fermi au potentiel du métal Φ . Le potentiel est en effet l'énergie nécessaire pour transporter une charge unitaire d'un point situé à l'infini dans le vide à un point situé à l'intérieur de la phase considéré. On en déduit :

$$E_F = E_{F,0} - e\phi$$

L'identification de ces deux relations montre que **le potentiel électrochimique de l'électron est l'énergie de Fermi de l'électron** à la constante d'Avogadro près :

$$\tilde{\mu}(e^-) = N_A E_F$$

Remarque 1 : pour les « habitués », cette association ne fait pas de doute et il n'est pas nécessaire de passer par le calcul pour l'appréhender. En effet, la définition du potentiel électrochimique de l'électron permet « selon le physicien » de voir cette grandeur comme le travail nécessaire (chimique + électrostatique) pour porter l'électron du vide à l'infini dans une phase de potentiel Φ . Dès lors, on peut aussi la concevoir comme l'énergie liant l'électron à la phase en question, ce qui rend son association avec le niveau de Fermi assez intuitive.

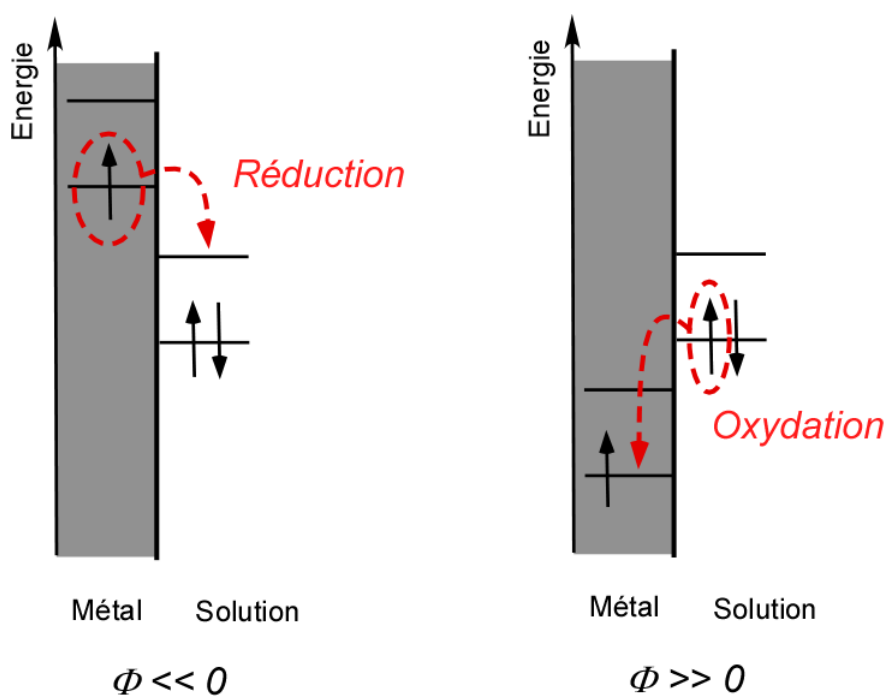
Remarque 2 : La relation entre énergie de Fermi et potentiel de phase est générale. On peut donc définir une énergie de Fermi pour l'électron dans le métal (de potentiel Φ_M) mais aussi une énergie de Fermi pour la solution (de potentiel Φ_S) en contact avec le métal. Cette énergie est dite « énergie de Fermi redox » $E_{F,\text{redox}}$. Elle correspond à l'énergie d'un électron virtuel en solution (plus

précisément au sein de l'espèce chimique en solution où a lieu le transfert électronique) et peut être aussi assimilée à la moyenne des énergies de la HOMO et de la LUMO pour l'espèce qui va réagir à l'électrode. C'est l'égalisation de ces deux énergies de Fermi qui déterminera l'évolution du système électrochimique sachant que c'est l'énergie de Fermi redox qui doit s'adapter à celle de l'électron dans un conducteur. Tous les calculs du 1^{er} chapitre, à travers potentiels chimiques et électrochimiques, enthalpies libres de réaction, ne font rien d'autre que de traduire mathématiquement ces égalités des niveaux de Fermi au sein d'un système électrochimique.

IV- Potentiel de l'électrode vs oxydation/réduction

On voit au final que l'énergie des électrons transférables dépend du potentiel de l'électrode. Des potentiels très positifs vont alors conduire à une faible énergie de Fermi. Cela revient donc à baisser fortement les énergies des bandes de conduction et de valence. L'électrode ne sera donc pas susceptible de céder des électrons. Si on transcrit la situation selon le principe des OM_s en chimie, on favorise l'interaction entre la HOMO de la solution et la LUMO du métal, soit donc un gain d'électrons par le métal à partir des espèces électroactives en solution. En d'autres termes on favorise *une oxydation des espèces électroactives pour un potentiel du métal très positif*.

Au contraire, pour des valeurs de potentiel du métal très négatives, les énergies des bandes de conduction et de valence deviennent très élevées, ce qui défavorise l'acceptation d'électrons par le métal. Dans ce cas, on tend à favoriser l'interaction entre la HOMO du métal et la LUMO de la solution, soit donc une perte d'électrons par le métal qui sont cédés aux espèces électroactives en solution. Ainsi, on favorise *une réduction des espèces électroactives pour un potentiel du métal très négatif*.



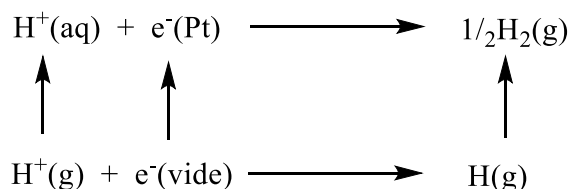
V- Echelle entre énergie électronique et potentiel d'électrode

On retrouve souvent dans certains ouvrages une relation mathématique simple entre l'énergie électronique au sein de l'électrode (via le niveau de Fermi en eV) et le potentiel standard de Nernst d'un couple redox par rapport à l'ESH selon :¹³⁷

$$E_{e/eV} = -E_{V/ESH}^{\circ} - 4,4$$

On peut démontrer cette formule en partant du constat que le « zéro » dans l'échelle des potentiels doit être associé à un « zéro » dans l'échelle des énergies électroniques. On choisit donc **d'associer la référence des potentiels, l'ESH, à l'énergie de l'électron dans le vide**. Dans ce contexte, le « décalage » entre les deux correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer un électron du vide vers le système Pt/H₂/H⁺ (a_{H2} = a_{H+} = 1).

On écrit alors le cycle thermodynamique suivant :



On peut aussi le traiter sous forme de combinaisons linéaires telles que :

$$(1) \text{H}^+_{(\text{g})} = \text{H}^+_{(\text{aq})}$$

$$(2) \text{H}_{(\text{g})} = \text{H}^+_{(\text{g})} + \text{e}^-_{(\text{vide})}$$

$$(3) \text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{H}_{(\text{g})}$$

$$(4) \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-_{(\text{Pt})} = 1/2\text{H}_{2(\text{g})}$$

$$(5) \text{e}^-_{(\text{vide})} = \text{e}^-_{(\text{Pt})}$$

$$\text{Avec } (5) = - (4) - 1/2(3) - (2) - (1)$$

Il advient :

$$E_{e(\text{vide} \rightarrow \text{Pt})} = - \underbrace{\Delta_r G^{\circ}(\text{ESH})}_{FE^{\circ}(\text{ESH})} - \frac{1}{2} E_l(\text{H} - \text{H}) - EI(\text{H}) - \Delta_{\text{solv}} G^{\circ}(\text{H}^+)$$

$$E_{e(\text{vide} \rightarrow \text{Pt})} - FE^{\circ}(\text{ESH}) = -\frac{1}{2} \times 436 - 1310 - (-1104) = -424 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{e(\text{vide} \rightarrow \text{Pt})} = -FE^{\circ}(\text{ESH}) - 424 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

¹³⁷ Certains ouvrages parlent de relation entre énergie de Fermi « redox » du couple et potentiel de l'électrode par rapport à l'ESH ce qui revient au même.

$$\frac{E_{e(vide \rightarrow Pt)}}{F} = -E^{\circ}(ESH) - \frac{424000}{F}$$

Des J.mol⁻¹ ramenés à la constante de Faraday (C.mol⁻¹) correspondent de fait à une énergie définie en eV (F = N_A x e). On en déduit bien la correspondance entre échelle des potentiels selon l'ESH et l'énergie de l'électron impliqué dans le transfert électronique selon la formule vue plus haut:

$$E_{e/eV} = -E^{\circ}_{V/ESH} - 4,4$$

On retrouve par ailleurs la tendance déjà connue : plus un potentiel est négatif, plus l'énergie de l'électron est élevée.

Annexe 5 - A propos de la théorie de Marcus

L'idée de cette annexe n'est pas de donner une vision détaillée de la théorie de Marcus¹³⁸ mais d'en préciser les grandes lignes. On gardera à l'esprit le contexte plus particulier de la compréhension des courbes intensité-potentiel et particulièrement des termes α et k° qui sont des paramètres phénoménologiques résultant de concepts macroscopiques.

I- Avant la théorie de Marcus : la théorie d'Eyring, généralités et notions de base¹³⁹

1) Contexte

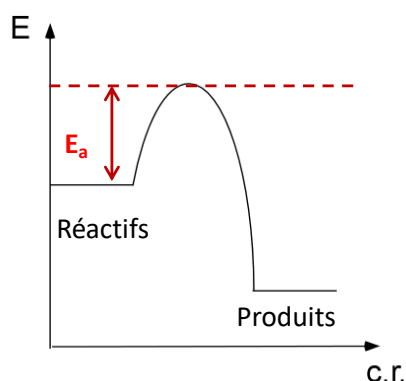
La nécessité de « payer » énergétiquement pour qu'une réaction puisse avoir lieu rapidement a été démontrée par Svante Arrhenius à la fin du XIXème siècle. Ce dernier a ainsi mis en lumière l'effet de la température sur la constante de vitesse d'une réaction chimique selon :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

E_a est l'énergie d'activation (J.mol^{-1}) et pour peu que cette dernière soit constante, permet de déduire la loi dite d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A est le facteur pré-exponentiel appelé aussi parfois « facteur de fréquence ». Il dépend peu de la température en première approximation et reflète l'efficacité et la fréquence du choc/rencontre des réactifs si on se réfère à la théorie des collisions. En réalité, l'expérience montre que A dépend souvent de T. L'énergie d'activation représente quant à elle la barrière énergétique à passer pour que la réaction ait réellement lieu d'un point de vue cinétique, d'où le graphique d'évolution réactifs → Produits :



¹³⁸ Rudolph A. Marcus (1923-) : chimiste américain (d'origine canadienne) et prix Nobel de chimie en 1992.

¹³⁹ Il s'agit ici de présenter l'essentiel de la théorie d'Eyring. Certains raccourcis/approximations présents dans cette annexe sont à la charge de l'auteur qui, bien que les déplorant énergétiquement, les assume totalement en rapport avec le message volontairement simpliste souhaité dans ces lignes.

L'effet de la température est donc décisif sur la vitesse de la réaction et une valeur de E_a élevée nécessitera une haute valeur de température pour rendre la réaction cinétiquement possible.

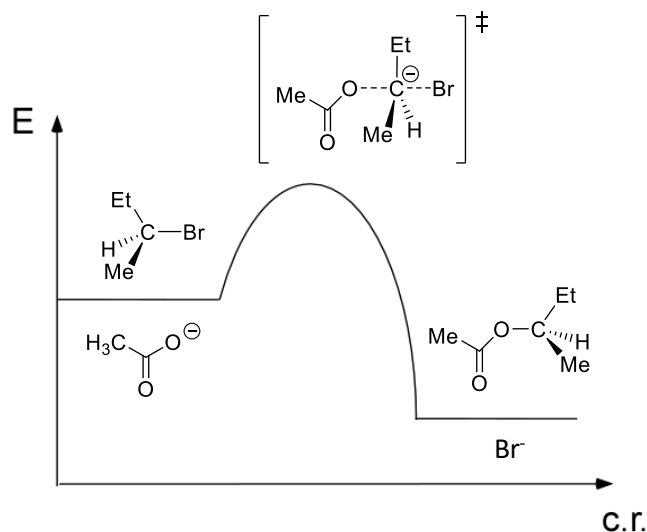
Il est toutefois intéressant de constater que la loi d'Arrhenius donne naissance à des grandeurs (E_a , A) dont la compréhension reste à parfaire. Ceci n'est pas une tare mais est constitutif de la détermination empirique de la loi d'Arrhenius. Se pose donc la question de la mise en place d'un modèle permettant de comprendre l'existence du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation. **Ceci est l'objet de la théorie d'Eyring.**

2) La théorie d'Eyring

a) Bases de la théorie

La théorie d'Eyring (1935) interprète l'énergie d'activation dans le contexte d'un acte élémentaire. Elle est alors vue comme liée à un coût énergétique dû à la formation d'un état de transition (ET) noté $[ET]^\ddagger$. L'ET est un état conceptuel à durée de vie nulle et d'énergie maximale par laquelle passent les réactifs pour devenir des produits. Il possède ainsi une structure qui ressemble à la fois aux réactifs et aux produits.¹⁴⁰

Un exemple très connu d'ET est la réaction de type SN_2 vue en chimie organique. On prend ici l'exemple de la substitution d'un bromure par l'anion acétate :



b) Applications au problème posé

Le terme "complexe activé" est souvent utilisé au lieu d'état de transition.¹⁴¹ Il regroupe en effet toutes les structures possibles de haute énergie entre réactifs et produits quand l'ET renvoie à celle de plus haute énergie. Le principe de la théorie d'Eyring est de considérer chaque complexe

¹⁴⁰ Les étudiant(e)s confondent parfois, à tort, état de transition et intermédiaires réactionnels. L'intermédiaire réactionnel est une entité qui, bien qu'à faible durée de vie, existe. Un exemple en chimie organique est le carbocation formé intermédiairement (SN_1 , SE_{Ar} ...).

¹⁴¹ L'abus de langage est même assez courant et laisse à penser, à tort, que ce sont de parfaits synonymes.

activé comme une entité chimique à part entière et qui est **en équilibre avec les réactifs** (constante d'équilibre $K^\ddagger$). On note par ailleurs $k^\ddagger$ la constante de vitesse correspondant à la réaction de l'ET pour former les produits concernés. On a donc la séquence suivante :



Etablissons le formalisme pour la réaction générique suivante :



On en déduit la loi de vitesse : $v = k^\ddagger [C]^\ddagger$

L'expression de la constante d'équilibre donne : $K^\ddagger = \frac{[C]^\ddagger C^\circ}{[A][B]}$

Or on a, puisque l'on travaille avec un acte élémentaire, la loi de vitesse suivante :

$$v = k[A][B]$$

On identifie alors l'expression de k selon :

$$v = k^\ddagger \frac{K^\ddagger}{C^\circ} [A][B] \Rightarrow k = k^\ddagger \frac{K^\ddagger}{C^\circ}$$

La définition de la constante d'équilibre donne ensuite :

$$k = k^\ddagger \frac{e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}}{C^\circ}$$

Avec $\Delta_r G^\ddagger$ l'enthalpie libre de formation de du complexe activé en $J.mol^{-1}$.

Il s'agit désormais d'exprimer plus en détail la constante $k^\ddagger$. Cette dernière est directement liée à la fréquence ν à laquelle le complexe activé va réagir, c'est-à-dire à laquelle il atteint un mode de vibration permettant son évolution. Mais ce mode ne garantit pas l'efficacité de la réaction, on doit tenir compte de ce point par le biais du coefficient de transmission κ . Il advient :

$$k = \kappa \nu \frac{e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}}{C^\circ}$$

On va ensuite assimiler la fréquence ν à une énergie thermique selon :

$$h\nu_t = k_B T$$

Il advient alors :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}}{C^\circ}$$

Cette équation, dite d'Eyring, explique pourquoi on considère d'un point de vue mécanistique des graphiques $G = f(c.r)$. Toutefois, on peut définir une autre équation d'Eyring en développant $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT}}}{C^\circ} e^{-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}}$$

Quoi qu'il en soit, on peut désormais chercher un sens physique à l'énergie d'activation en comparant la loi d'Arrhénius à l'expression de la loi de vitesse déduite de la théorie d'Eyring. On a ainsi pour la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

A partir de l'expression de k selon Eyring, on a (à l'état standard, on note $\Delta_r G^{\ddagger,0}$):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\ln \left(T e^{-\frac{\Delta_r G^{\ddagger,0}}{RT}} \right) \right) = \frac{1}{T} - \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^{\ddagger,0}}{RT} \right)$$

On en déduit :

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^{\ddagger,0}}{RT} \right) \right)$$

Or d'après la relation de Gibbs Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$

L'énergie d'activation devient :

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^{\ddagger,0}}{RT^2} \right) = RT + \Delta_r H^{\ddagger,0}$$

En général, RT est négligeable devant $\Delta_r H^{\ddagger,0}$: **l'énergie d'activation correspond donc à l'enthalpie de formation du complexe activé.**

On peut également trouver un sens au terme pré-exponentiel. On a ainsi :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta_r S^{\ddagger,0}}{RT}}}{C^\circ} e^{-\frac{\Delta_r H^{\ddagger,0}}{RT}}$$

En considérant à nouveau que RT est négligeable devant $\Delta_r H^{\ddagger,0}$:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT}}}{C^\circ} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Par identification, l'expression du facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius est :

$$A = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT}}}{C^\circ}$$

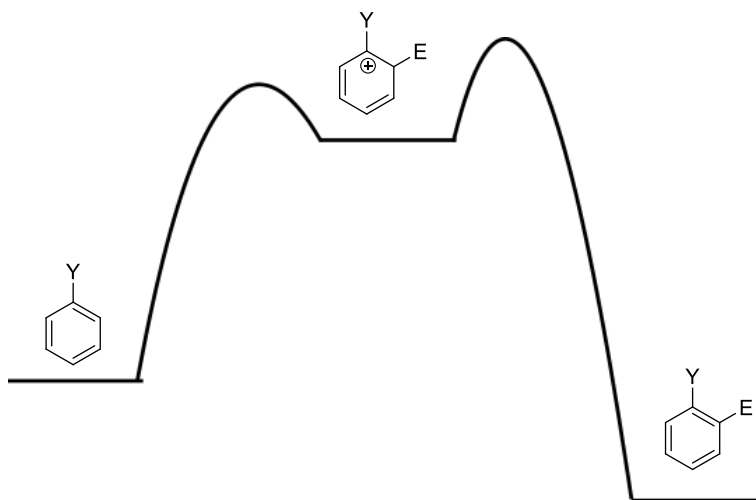
Le facteur pré-exponentiel dépend de la température (même si cela reste faible dans l'eau où la gamme de températures étudiées est peu étendue) et plus encore de l'efficacité de la réaction entre réactifs. Un point important est la dépendance vis-à-vis de l'entropie de formation du complexe activé. A est d'autant plus grand que la valeur de cette dernière est positive et élevée.

3) Bilan

La théorie d'Eyring montre que la constante de vitesse d'un acte élémentaire doit tenir compte de deux contributions :

- une contribution **énergétique/enthalpique** qui traduit le fait que le système doit **avoir suffisamment d'énergie pour former et passer l'état de transition**.
- une contribution **entropique** qui traduit la nécessité d'une **forte organisation des réactifs** pour former le complexe activé.

Remarque : la structure de l'état de transition/complexe activé est souvent difficile à prédire. Si elle peut être parfois modélisée par les outils de la chimie théorique (DFT), elle pose de nombreux problèmes pour rationaliser les résultats expérimentaux. Un exemple est la réaction de SE_{Ar} .



Dans le cas présent, l'électrophile E^+ réagit avec un substrat benzénique. On passe par un intermédiaire réactionnel de haute énergie (le carbocation de Wheland) qui évolue vers le produit de substitution. Dans le cas d'un réactif benzénique monosubstitué se pose la question de la position de

E sur le produit. A priori, il est impossible de raisonner puisqu'on a deux états de transition mis en jeu, le premier entre réactif et carbocation de Wheland, le second entre carbocation de Wheland et produit.

On peut toutefois résoudre/simplifier le problème en appliquant le postulat de **HAMMOND** : « *si deux états qui se succèdent dans un processus réactionnel ont presque la même énergie, leur interconversion ne nécessite qu'une faible réorganisation des structures moléculaires.* »

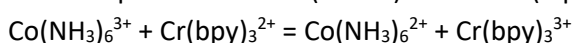
On fait donc l'hypothèse que l'intermédiaire réactionnel (le carbocation de Wheland) et les deux états de transition, tous trois instables, ont une énergie voisine. Le postulat de Hammond implique ainsi que les deux ET « ressemblent » au carbocation de Wheland.

Cela revient à relier *de facto* la **cinétique** de la SE_{Ar} à la **stabilité de l'intermédiaire réactionnel**, à savoir le **carbocation de Wheland**. **Plus ce dernier sera stable, plus la réaction sera rapide**. Pour la SE_{Ar} , cela permet de déduire que les positions ortho et para sont favorisées pour des groupements Y électrodonneurs. On notera aussi que le même type de raisonnement est appliqué dans une réaction de $SN1$ ou de $E1$ où on raisonne systématiquement sur la stabilité du carbocation intermédiaire pour déduire la nature des produits formés.

II – Retour au problème posé : notion de transfert électronique

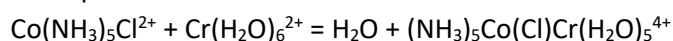
La théorie de Marcus s'intéresse à la cinétique du transfert électronique. Elle concerne des transferts homogènes ($Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$) ou hétérogènes ($Ox + ne^- = Red$). Rappelons qu'un transfert électronique au sens large regroupe en réalité plusieurs étapes distinctes, à savoir la diffusion des espèces en solution (vers l'électrode ou vers un point de la solution) et le TE électronique proprement dit (entre le réactif et l'électrode ou entre 2 réactifs). Il est nécessaire à ce stade de distinguer deux types de mécanismes pour le TE (provenant des concepts de la chimie de coordination) :

- On parle de mécanisme par « sphère externe » si les réactifs maintiennent leurs sphères de coordination au sein du complexe activé. Les deux réactifs interagissent donc assez peu. Un exemple est celui entre des complexes de cobalt(amine) et chrome(bipyridine).



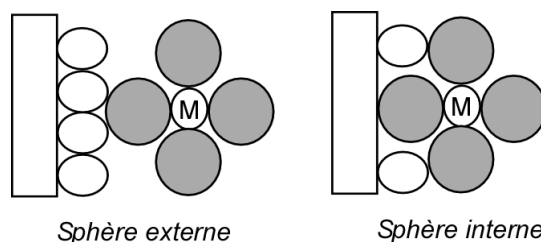
Pour un TE entre un réactif et une électrode, cela revient à interagir modérément avec la surface de l'électrode, à une distance au moins égale à l'épaisseur d'une couche de solvant.

- On parle de mécanisme par « sphère interne » si les réactifs partagent un ligand au sein du complexe activé. Les deux réactifs interagissent donc fortement. Un exemple est celui de complexes de cobalt et de chrome mais pour lesquels un ligand chlore permet un pontage entre les centres métalliques.



Pour un TE entre un réactif et une électrode, cela revient à une forte interaction avec la surface de l'électrode, soit par le biais d'un ligand soit par le biais d'un phénomène d'adsorption. L'oxydation de H_2 ou la réduction de O_2 correspondent à des mécanismes par

sphère interne dont la cinétique est fortement dépendante de la surface de l'électrode, ce qui n'est pas (ou moins) le cas pour les mécanismes par sphère externe.



La théorie de Marcus est principalement développée pour les TE par sphère externe car ceux-ci sont plus simples à généraliser que les TE par sphère interne qui sont plus spécifiques.

III – La théorie de Marcus – Version simplifiée

1) Généralités

Quelles en sont les principales hypothèses ? Si on considère un TE impliquant un réactif et une électrode, celui-ci se décompose en plusieurs étapes :

- 1) Transport du réactif vers l'électrode
- 2) TE
- 3) Transport du produit vers la solution

Les étapes 1 et 3 ne présentent pas d'intérêt si on étudie un système limité par le transfert électronique. Toutefois, le transfert électronique doit être précédé par un agencement particulier du réactif au voisinage de la surface de l'électrode avant d'avoir lieu. On estime alors que le TE microscopique entre le réactif correctement positionné au voisinage de l'électrode et cette dernière est le processus le plus rapide. Cela revient donc à supposer qu'à l'échelle du TE proprement dit, réactif et produit (oxydant et réducteur) possèdent une configuration commune (principe de Franck-Condon)¹⁴² et que la vitesse du processus est limitée par les cinétiques préalables et postérieures des transformations nécessaires pour adopter cette configuration commune.

En d'autres termes, cela revient à décomposer le processus du transfert électronique non plus en 3 étapes mais en 5 :

- 1) Transport du réactif vers l'électrode
- 2) Formation d'un précurseur à partir du réactif
- 3) TE
- 4) Destruction de la forme du précurseur pour conduire au produit
- 5) Transport du produit vers la solution

2 et 4 sont des étapes clés : elles représentent ces transformations du réactif en produit indépendantes du TE proprement dit. Puisqu'on considère un mécanisme par sphère externe, il n'y a pas création/rupture de liaison. La *réorganisation* de la sphère de solvation ou de l'atmosphère

¹⁴² Il s'agit d'une approximation énonçant qu'une transition électronique est plus facilement susceptible de se produire sans modification de la position des noyaux dans l'entité moléculaire considérée.

ionique autour de l'espèce choisie et/ou la *relaxation* rotationnelle/vibrationnelle de l'espèce seront les principales transformations qui suivront ou précéderont le TE lui-même.

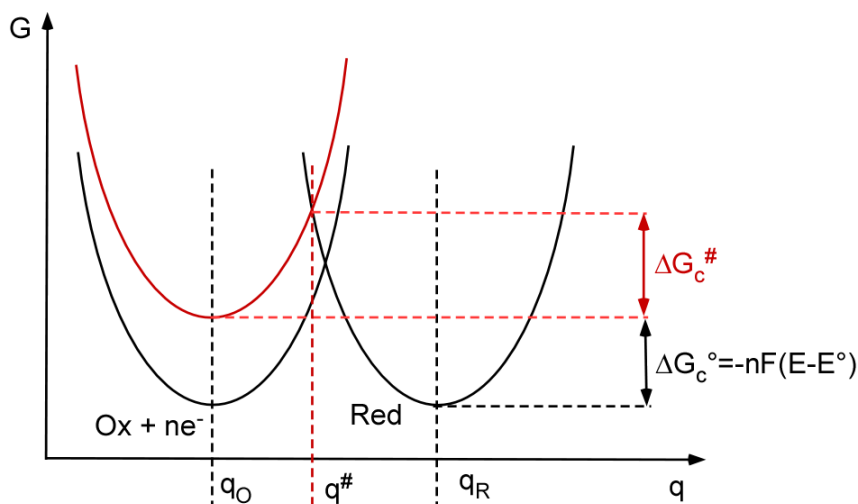
2) Etablissement de la relation de Marcus – notion d'enthalpie libre molaire de réorganisation

On considère une coordonnée réactionnelle notée « q ». On supposera que la distance réactif-électrode (ou entre les 2 réactifs dans le cas homogène) est fixe. Par ailleurs, de nombreux paramètres régissent la solvation. On choisit donc de considérer une fluctuation harmonique de G autour de la position d'équilibre. La dépendance des enthalpies libres des réactifs et produits vis-à-vis de « q » est donc quadratique selon :¹⁴³

$$G_{Ox+ne^-}(q) = \frac{k}{2}(q - q_O)^2 + \Delta G_c^\circ$$

$$G_{Red}(q) = \frac{k}{2}(q - q_R)^2$$

La figure ci-bas résume les hypothèses de la théorie de Marcus sous la forme d'un graphique similaire à celui élaboré pour la théorie de Butler-Volmer. L'état de transition correspond à la valeur de q (notée q#) pour laquelle Ox et Red ont la même configuration. k est équivalent à une constante de force. Elle est choisie identique pour les produits et les réactifs dans un souci de simplification.¹⁴⁴



Pour $q = q^\#$, on a :

¹⁴³ Attention ! Dans cette annexe, nous cherchons à faire le « parallèle » avec la théorie de Butler-Volmer. Dans ce contexte, le terme supplémentaire dans l'expression de G_{Ox} , noté ΔG_c° , correspond à l'énergie apportée au système par l'imposition du potentiel $E \neq E^\circ$. Il s'agit donc de l'écart de niveau entre $(Ox + ne^-)$ pour E et $(Ox + ne^-)$ pour E° (c'est-à-dire le niveau de Red). Pour une réduction, $E < E^\circ$ et donc $\Delta G_c^\circ = -nF(E - E^\circ) > 0$. Toutefois, beaucoup ne cherchent pas à faire la correspondance avec Butler-Volmer. Il est donc plus « naturel » de considérer ΔG_c° comme la différence d'énergie entre Red et $(Ox + ne^-)$ pour E . On a alors $\Delta G_c^\circ = +nF(E - E^\circ) < 0$. C'est pourquoi certains écrivent non pas « $+\Delta G_c^\circ$ » dans G_{Ox} mais « $-\Delta G_c^\circ$ » en attribuant $+nF(E - E^\circ)$ à la grandeur ΔG_c° .

¹⁴⁴ Ceci revient à considérer l'allure des profils de l'oxydant et du réducteur sont identiques.

$$G_{Ox+ne^-}(q^\#) = \frac{k}{2}(q^\# - q_O)^2 + \Delta G_c^\circ$$

$$G_{Red}(q^\#) = \frac{k}{2}(q^\# - q_R)^2$$

Puisque $G_{Ox+ne^-}(q^\#) = G_{Red}(q^\#)$, il advient :

$$\frac{k}{2}(q^\# - q_O)^2 + \Delta G_c^\circ = \frac{k}{2}(q^\# - q_R)^2 \Rightarrow q^\# = \frac{q_O + q_R}{2} - \frac{\Delta G_c^\circ}{k(q_R - q_O)}$$

L'enthalpie libre d'activation $\Delta G_c^\#$ s'exprime alors selon :

$$\Delta G_c^\# = G_{Ox+ne^-}(q^\#) - G_{Ox+ne^-}(q_O) = \frac{k}{2}(q^\# - q_O)^2$$

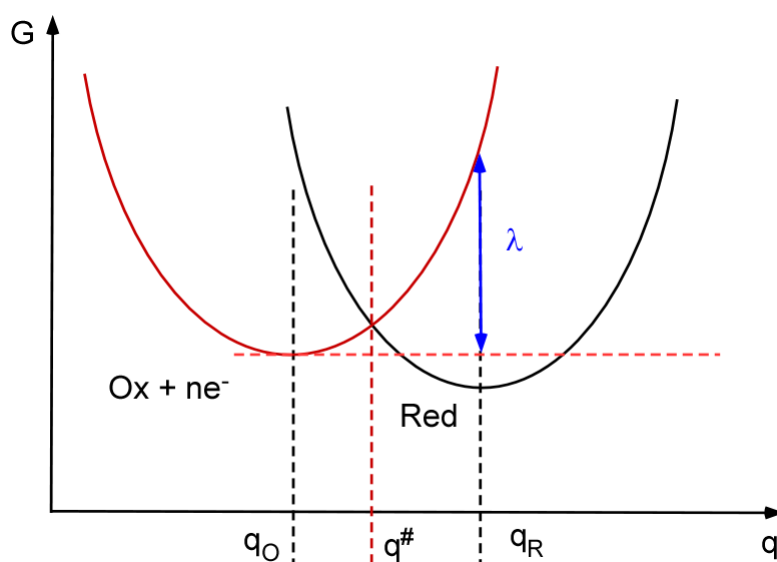
$$\Delta G_c^\# = \frac{k}{2} \left(\frac{q_O + q_R}{2} - \frac{\Delta G_c^\circ}{k(q_R - q_O)} - q_O \right)^2 = \frac{k}{2} \left(\frac{q_R - q_O}{2} - \frac{\Delta G_c^\circ}{k(q_R - q_O)} \right)^2$$

$$\Delta G_c^\# = \frac{k}{2} \left(\frac{q_R - q_O}{2} \right)^2 \left(1 - \frac{2}{q_R - q_O} \frac{\Delta G_c^\circ}{k(q_R - q_O)} \right)^2 = k \frac{(q_R - q_O)^2}{8} \left(1 - \frac{2\Delta G_c^\circ}{k(q_R - q_O)^2} \right)^2$$

On pose alors $\lambda = k \frac{(q_R - q_O)^2}{2}$

D'où la **relation dite de Marcus** :

$$\Delta G_c^\# = \frac{\lambda}{4} \left(1 - \frac{\Delta G_c^\circ}{\lambda} \right)^2$$



λ est l'« énergie de réorganisation » (plus rigoureusement l'enthalpie libre standard de réorganisation). Elle représente la valeur de G_{Ox+ne^-} pour $q = q_R$ (voir graphique). Il s'agit de l'énergie nécessaire pour passer de la forme oxydée à la forme réduite sans tenir compte du TE. En d'autres

termes, il s'agit de l'énergie nécessaire pour modifier la configuration nucléaire des réactifs dans la configuration des produits en absence de TE.

Remarque : dans le cas d'un TE homogène, la relation de Marcus est :

$$\Delta G^\# = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda}\right)^2$$

Où ΔG° est l'enthalpie libre standard de la réaction chimique de TE (généralement < 0)¹⁴⁵ et $\Delta G^\#$ la barrière d'activation.

IV- Les apports de la théorie de Marcus

1) Pour un transfert homogène

Un premier apport de la théorie est de faire le lien entre la cinétique du TE et l'énergie de réorganisation. En effet, la constante de vitesse est de la forme :¹⁴⁶

$$k = Ae^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

En général, l'énergie de réorganisation (de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol^{-1}) est plus élevée que la valeur absolue de l'enthalpie standard de réaction. On a donc :

$$\Delta G^\# \approx \frac{\lambda}{4} \Rightarrow k = Ae^{-\frac{\lambda}{4RT}}$$

La cinétique du TE est directement dépendante de la réorganisation. Elle sera d'autant plus rapide que la réorganisation entre les réactifs et produits sera faible. Ceci explique pourquoi :

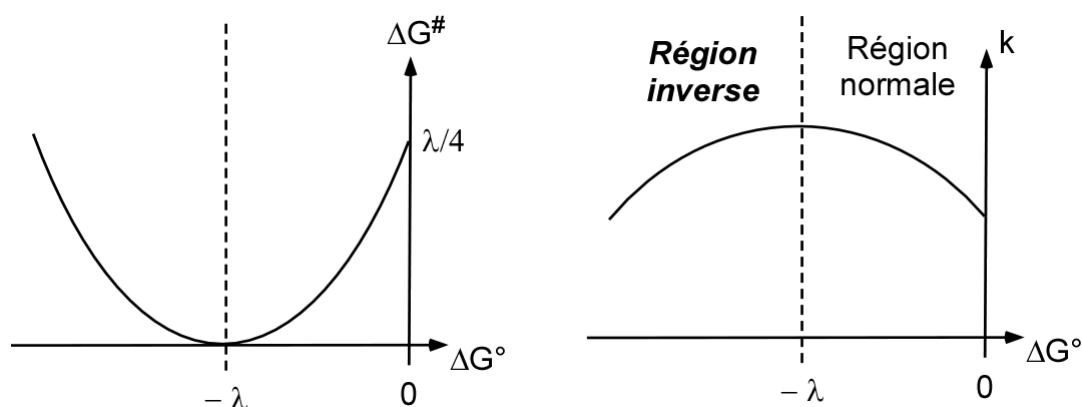
- Les TE seront rapides entre espèces chargées de même signe ou de taille importante ou de charge fortement délocalisée. Dans les trois cas, la (différence de) solvation est faible et ne nécessite pas une forte réorganisation.
- Les TE seront lents entre espèces de charges différentes ou de petite taille (cations multichargés), pour lesquelles la (différence de) solvation est alors importante.

Mais le côté le plus marquant de la théorie de Marcus va au-delà et tient aux conséquences du « rapport de forces » entre λ et ΔG° . Considérons la dépendance de $\Delta G^\#$ vis-à-vis de ΔG° (toujours négatif) à λ fixé. On peut alors distinguer trois cas :

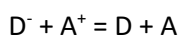
¹⁴⁵ Le signe « + » vient du fait qu'il s'agit de la différence d'énergie entre produits et réactifs alors que le ΔG° de la formule précédente concerne l'apport énergétique suite au changement de potentiel de l'électrode et qui correspond alors à une différence entre réactifs et produits.

¹⁴⁶ Nous avons volontairement omis tout ce qui a trait au facteur pré-exponentiel dans la théorie de Marcus. Cette dernière suppose en effet que le TE se fait par effet tunnel et fait apparaître un coefficient dit de transmission...et qui pose la question du couplage électronique (transfert adiabatique ou non).

- $\Delta G^\circ = -\lambda$: il s'agit du cas où la réaction est intrinsèquement la plus rapide puisque $\Delta G^\ddagger$ est alors nul et minimal.
- $\Delta G^\circ > -\lambda$: dans ce cas, $\Delta G^\ddagger$ est une fonction croissante de ΔG° . Plus la réaction sera exergonique (plus ΔG° sera négatif et proche de $-\lambda$), plus $\Delta G^\ddagger$ sera faible et la réaction de TE rapide. La réaction sera d'autant plus rapide que cette dernière est exergonique. On parle alors de **région normale**.
- $\Delta G^\circ < -\lambda$: dans ce cas, $\Delta G^\ddagger$ est une fonction décroissante de ΔG° . Plus la réaction sera exergonique (plus ΔG° sera négatif et éloigné de $-\lambda$), plus $\Delta G^\ddagger$ sera *élevé* et la réaction de TE lente. La réaction sera d'autant plus lente que cette dernière est facilitée thermodynamiquement. On parle alors pour ce cas totalement contre-intuitif de **région inverse**.



La mise en évidence de la région inverse de Marcus est le point emblématique de sa théorie. Son implication dans la question des recombinaisons de charge est essentielle.



Le phénomène d'électrochimiluminescence s'interprète ainsi à travers la théorie de Marcus. On génère un donneur et un accepteur dont la réaction de recombinaison par TE est fortement exergonique. Dans ce cas, on se situe dans la région inverse de Marcus car l'énergie de réorganisation est alors peu importante. La réaction de TE est donc très lente, ce qui favorise une libération d'énergie par une autre voie, à savoir sous forme de radiation lumineuse. La région inverse explique aussi pourquoi les recombinaisons de charge sont plus lentes que les transferts successifs d'électron photoinduits en biologie comme au sein de la photosynthèse.

2) Pour un transfert hétérogène : existe-t-il une correspondance Butler-Volmer / Marcus ??

La théorie de Marcus peut être appliquée aux TE impliquant un réactif et une électrode. Dans ce contexte, les tendances extraites (v. début du paragraphe précédent) de la corrélation entre énergie de réorganisation et cinétique du TE reste valables.

Un autre intérêt consiste à chercher à établir une correspondance avec le modèle de Butler-Volmer. En effet, si le modèle de Butler-Volmer prédit bel et bien la forme exponentielle d'une « branche », il ne permet en aucun cas de comprendre pourquoi un transfert est rapide ou lent. En d'autres termes,

les grandeurs k° et α ne sont déduites que par l'expérience et il est difficile de trouver une corrélation évidente entre un couple Ox/Red et les valeurs du couple k° / α .

Comment faire le lien ? On se souvient que la constante de vitesse cathodique est de la forme :

$$k_c = k^\circ \cdot e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot (E - E^\circ)\right)}$$

Or la relation de Marcus appliquée à un TE hétérogène donne :

$$\Delta G_c^\# = \frac{\lambda}{4} \left(1 - \frac{\Delta G_c^\circ}{\lambda}\right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{nF(E - E^\circ)}{\lambda}\right)^2$$

$$\Delta G_c^\# = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2nF(E - E^\circ)}{\lambda} + \left(\frac{nF(E - E^\circ)}{\lambda}\right)^2\right) = \frac{\lambda}{4} + \frac{nF(E - E^\circ)}{2} + \frac{(nF(E - E^\circ))^2}{4\lambda}$$

On en déduit donc que :

$$k_c = A_c \cdot e^{-\frac{\Delta G_c^\#}{RT}} = A_c \cdot e^{-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{2nF(E - E^\circ)}{\lambda} + \left(\frac{nF(E - E^\circ)}{\lambda}\right)^2\right)}$$

$$k_c = A_c \cdot e^{-\frac{\lambda}{4RT}} e^{-\left(\frac{nF(E - E^\circ)}{2RT} + \frac{(nF(E - E^\circ))^2}{4RT\lambda}\right)}$$

On obtient une expression similaire à celle du modèle de Butler-Volmer avec :

$$k^\circ = A_c \cdot e^{-\frac{\lambda}{4RT}}$$

La constante de vitesse standard k° était difficilement interprétable avec le modèle de Butler-Volmer (hormis le fait qu'elle jouait un rôle important sur la cinétique du E). La théorie de Marcus montre qu'elle est (entre autres...) liée à l'énergie de réorganisation.

Par ailleurs, l'expression de k_c dans le modèle de Butler-Volmer est telle que :

$$\frac{\partial \ln k_c}{\partial E} = -\frac{nF}{RT} \alpha \Rightarrow \alpha = -\frac{RT}{nF} \frac{\partial \ln k_c}{\partial E}$$

Appliquée à l'expression de k_c selon Marcus, cette relation devient :

$$\alpha = -\frac{RT}{nF} \frac{\partial \ln k_c}{\partial E} = -\frac{RT}{nF} \left(-\frac{\lambda}{4RT} \times 2 \times \frac{nF}{\lambda} \times \left(1 + \frac{nF(E - E^\circ)}{\lambda}\right) \right)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{nF(E - E^\circ)}{\lambda}\right)$$

Contrairement à Butler-Volmer, la théorie de Marcus prévoit une dépendance possible de α avec le potentiel. Ceci est dû au caractère quadratique et non plus linéaire des profils énergétiques.

On remarque cependant que pour des surtensions faibles et/ou de fortes énergies de réorganisation, α devient égal à sa valeur habituelle, soit donc 0,5.¹⁴⁷

Remarque : la théorie de Marcus et l'existence de la région inverse pose une question fondamentale si on s'intéresse à un TE hétérogène. Nous avons vu en effet que cette région intervient quand $\Delta G^\circ < -\lambda$ autrement dit quand $nF(E-E^\circ) < -\lambda$. Si on considère une réduction ($E < E^\circ$), il est donc possible de que le TE soit fortement ralenti pour des potentiels très négatifs, c'est-à-dire dans une zone où le processus limitant est soit le TM (plateau ou chute de courant) soit le TE (mais avec une augmentation du courant en accord avec une diminution d'autant plus forte que la réaction est exergonique). En réalité, la région inverse ne s'observe que pour les TE homogènes et non pour une interface métal/solution. Pour un TE hétérogène, l'approche par densité d'états (modèle de Gerischer) montre que même si les électrons mis en jeu par l'application de E sont « bloqués » par la région inverse, d'autres d'énergie inférieure peuvent être transférés.

¹⁴⁷ Attention ! Cette possible dépendance du coefficient de transfert de charge avec E n'est pas la principale explication de certaines valeurs différentes de 0,5. Des valeurs proches de 0 ou de 1 restent dues à une éventuelle « dissymétrie » des profils énergétiques comme expliqué dans le chapitre concerné. Ainsi, la valeur de 0,5 obtenue au final avec le modèle de Marcus vient du fait que les deux profils (réactif et produit) ont la même constante de proportionnalité « k » dans leur dépendance quadratique. Des constantes différentes auraient induit un « décalage » du côté des réactifs ou des produits et donc une valeur de α , hors dépendance de E , différente de 0,5. On note que dans cas, la dissymétrie des profils énergétiques conduira à des petites valeurs de λ pour α voisin de 0 et de grandes valeurs de λ pour α voisin de 1.

Annexe 6 – Conductimétrie – Principes et Applications

I- Généralités

La conductimétrie concerne les mesures de conductivité d'une solution, en d'autres termes, sa capacité à conduire et transporter le courant. Il s'agit d'un domaine particulier de l'électrochimie au sens où il n'existe aucun transfert électronique aux électrodes. Ces dernières ne servent en effet qu'à imposer un champ électrique à la solution contenant des espèces chargées.

II- Principe d'une mesure de conductivité

1) Qu'est-ce que la conductivité ?

L'imposition d'une différence de potentiel U entre deux électrodes au sein d'une solution ionique provoque, à travers un champ électrique $\vec{E}$, l'apparition d'un courant « $\vec{i}$ » ou d'une densité de courant « $\vec{j}$ ». Courant et champ électrique sont alors proportionnels et suivent la loi d'Ohm microscopique : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. La constante de proportionnalité « σ » est la conductivité et s'exprime en $S.m^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

Si on travaille entre deux électrodes de même surface « S » et distante de « l » et désignant un cylindre ou un parallélépipède, les équipotentiels seront des plans et les lignes de courant des droites d'où la simplification à une dimension :

$$i = S\sigma E$$

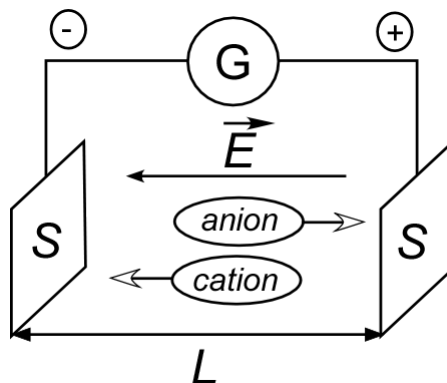
En appliquant la relation tension-champ électrique et la loi d'Ohm macroscopique, il advient :

$$\sigma = \frac{(L/S)}{R}$$

L/S est noté « k » et est nommé la constante de cellule. Cette grandeur (en m^{-1}) dépend bien évidemment de la géométrie de la cellule. La mesure de σ n'est donc pas directe et résulte de la « mesure » de la résistance R ou de la conductance ($1/R$) de la solution. Un étalonnage (mesure de la résistance ou de la conductance d'une solution de conductivité connue) est donc indispensable au préalable.

2) Mesure de la conductivité

La conductimétrie est une technique d'impédance. La « mesure » de la résistance de la solution est donc issue de la mesure du courant suite à l'application de la différence de potentiel.



Tout d'abord, il est nécessaire que l'essentiel du courant soit dû au champ électrique et donc à la migration, il est donc essentiel de minimiser les processus de réaction aux électrodes, ce qui passe par une tension **alternative**. Comme dans toute technique impédimétrique, la comparaison des tension et courant mis en jeu (amplitude, phase) permet d'analyser l'impédance du système. Dans le cas présent, le passage du courant à l'interface métal-solution est assuré par un phénomène capacitif. Chaque électrode se comporte comme un condensateur constitué par les charges sur l'électrode et une distribution non homogène des ions à l'interface (v. **Chapitre 4** et la théorie de la double couche). L'impédance complexe du circuit équivalent à la cellule s'exprime de fait selon :

$$Z = \frac{U}{I} = R - \frac{j}{C\omega}$$

Travailler à haute fréquence contribue à rendre le terme imaginaire négligeable et associer Z et R. Dans le même ordre d'idée, on augmente la capacité de la double couche en platinant les électrodes. Cette couche de platine très divisé augmente la surface active de l'électrode sans toutefois changer sa surface géométrique.

3) Relation conductivité - concentration

Le courant global résulte du déplacement des espèces chargées en direction de l'électrode de charge opposée. On peut donc décomposer le courant en fonction de chacune des espèces selon :

$$i = S\sigma E = \sum i_k = SE \sum \sigma_k$$

En conséquence, la conductivité globale résulte de la somme des conductivités de chaque espèce dont la dépendance vis-à-vis de la concentration est telle que (v. **Chapitre 6**) :

$$\sigma = \sum \lambda_k C_k$$

λ_k est la conductivité ionique molaire ($S.m^2.mol^{-1}$) de l'espèce « k » et représente la conductivité intrinsèque de « k » dans la solution. Elle dépend donc de la composition ionique du milieu et donc des interactions entre « k » et les autres ions. La prise en compte de ces interactions est complexe et on a tendance à utiliser la conductivité ionique molaire limite notée λ_k° qui représente la conductivité intrinsèque de « k » dans le milieu à dilution infinie, c'est-à-dire sans interaction avec les

autres ions de la solution.¹⁴⁸ L'ensemble de la solution étant de charge opposée du point de vue de « k », on a donc $\lambda_k < \lambda_k^\circ$. Toutefois, pour une solution ionique relativement diluée, on admet que donc $\lambda_k \sim \lambda_k^\circ$. Les conductivités ioniques molaires limites sont des grandeurs tabulées que l'on peut déterminer expérimentalement.¹⁴⁹

Remarque : la décomposition en ions est artificielle d'un point de vue expérimental puisqu'un électrolyte est globalement neutre. On définit alors la conductivité molaire, notée Λ , d'un électrolyte ($\nu_+ C^{z+}$; $\nu_- A^{z-}$) de concentration C selon :

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- = \frac{\sigma}{C}$$

Par extension, la conductivité molaire limite Λ° est issue des conductivités ioniques molaires limites par la même relation.

III- Applications de la conductimétrie

1) La loi de Kohlrausch

a) Généralités

L'expression vue plus haut ($\sigma = \Lambda C$) laisse à penser que la conductivité est directement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Kohlrausch montre en 1874 que cela n'est pas le cas à travers la relation empirique qui porte son nom :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - K\sqrt{C}$$

Cette relation montre que la conductivité molaire d'un électrolyte diminue quand la concentration de l'électrolyte augmente, en accord avec la présence d'interactions entre les ions qui va « freiner » leur mouvement en solution en direction des électrodes. Le terme constant est donc bien la conductivité ionique limite en cohérence avec l'état de référence de la solution infiniment diluée.

Il faudra attendre près d'un siècle pour qu'Onsager, en s'appuyant sur la théorie de Debye-Hückel, confirme la loi de Kohlrausch via la relation dite « de Debye-Hückel-Onsager » :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{C}$$

¹⁴⁸ On reconnaît l'état standard décrit dans le 1^{er} chapitre et les annexes 1 et 2...

¹⁴⁹ Il n'est pas de notre propos de détailler ici la façon de procéder. Globalement, on procède en déterminant expérimentalement les nombres de transport des ions dans un électrolyte, ce qui permet de remonter aux conductivités ioniques molaires limites. Une façon de réaliser cette détermination est la **méthode de Hittorf** : on électrolyse une solution aqueuse de l'électrolyte pendant une durée connue sous certaines conditions (cellule en H qui permet de modifier la composition dans les compartiments anodique et cathodique par **réaction** aux électrodes et **migration**). Le bilan de matière au sein des compartiments permet alors d'extraire les nombres de transport.

Il n'est pas de notre propos de redémontrer cette relation dont les deux constantes sont liées à deux effets : l'effet électrophorétique et ses conséquences hydrodynamiques et l'effet de relaxation (changement d'atmosphère ionique au cours du mouvement). En conséquence, les constantes A et B ne dépendent que du solvant, de la nature de l'électrolyte (nombre de cations vs nombre d'anions) et de la charge des ions de l'électrolyte.

b) Applications

- Cette relation est très facilement applicable aux électrolytes forts, c'est-à-dire totalement dissociés. Elle permet ainsi de déterminer expérimentalement, simplement par extrapolation à concentration nulle, la valeur de Λ° pour un électrolyte donné.
- Le cas des électrolytes faibles est nettement plus ambigu car ces derniers ne sont que partiellement dissociés. Contrairement à ce que l'on peut lire parfois, la loi de Kohlrausch est bien valide pour un électrolyte faible mais dans ce cas, on doit remplacer la concentration de préparation de l'électrolyte C par la concentration effective d'électrolyte dissocié.

Par exemple pour un acide faible AH de concentration C, on aura $[AH] = (1-\alpha)C$ et $[H^+] = [A^-] = \alpha C$, avec α (compris entre 0 et 1) le coefficient de dissociation de l'acide qui dépend de C. La loi de Kohlrausch s'écrit alors :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{\alpha C} = \Lambda^\circ - K\sqrt{\alpha C} \Rightarrow \frac{\sigma}{C} = \alpha \Lambda^\circ - K\alpha^{3/2}\sqrt{C}$$

Dans ce cas, la courbe $\sigma/C = f(C^{1/2})$ n'est pas une droite. Cette absence de linéarité permet de reconnaître un électrolyte faible mais il est alors impossible d'extraire facilement la valeur de Λ° .¹⁵⁰ Celle-ci peut toutefois être extraite à partir de valeurs connues pour d'autres électrolytes.¹⁵¹ En estimant que l'on travaille en milieu assez dilué, on fait l'approximation :¹⁵²

$$\frac{\sigma}{C} \approx \alpha \Lambda^\circ$$

¹⁵⁰ L'expérimentateur ne connaît pas les valeurs de α pour les différentes concentrations qu'il va préparer. Il n'a donc pas les moyens de tracer $(\sigma/\alpha C) = f((\alpha C)^{1/2})$ mais seulement $(\sigma/C) = f(C^{1/2})$ qui ne peut dans ce cas conduire à un profil linéaire. D'où l'impression que « Kohlrausch ne marche pas pour les électrolytes faibles »...

¹⁵¹ Par exemple, pour l'acide cyanoacétique $NCCH_2COOH$, on peut calculer son Λ° à partir de ceux de NaCl, HCl et $NCCH_2COONa$ selon (démonstration avec l'additivité des conductivités ioniques molaires, voir plus haut): $\Lambda^\circ(NCCH_2COOH) = \Lambda^\circ(NCCH_2COONa) - \Lambda^\circ(NaCl) + \Lambda^\circ(HCl)$.

¹⁵² On notera que la connaissance de la loi théorique de DHO pour l'électrolyte et la mesure de la conductivité de la solution permettent de remonter à la valeur de α par itération. On a alors une équation de type $(\sigma/c') = \Lambda^\circ - Kc'^{1/2}$ avec σ , Λ° et K connus. On détermine une première valeur de C' en supposant $(\sigma/c') = \Lambda^\circ$ (c'est l'approximation usuelle) puis on réinjecte cette valeur dans le terme de droite de l'équation générale ce qui permet de calculer une nouvelle valeur de C' et ainsi de suite jusqu'à ce que C' converge. On déduit ensuite $\alpha = C'/C$.

On peut alors accéder à la valeur de α pour chaque concentration C et déduire la constante d'acidité apparente (qui doit être évidemment constante pour chaque valeur de C):¹⁵³

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

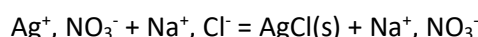
2) Dosages conductimétriques

a) Généralités

Les mesures conductimétriques sont particulièrement appréciées dans le cadre des dosages des électrolytes en raison de la dépendance de σ vis-à-vis de la concentration des ions selon :

$$\sigma = \sum \lambda_k C_k$$

Pour ce faire, considérons un exemple simple, à savoir le dosage de AgNO_3 (de concentration C_1 et de prise d'essai V_1) par NaCl (C_2 , V_2). La réaction de dosage doit impliquer **tous les ions**, y compris spectateurs selon :



Cette réaction est totale en raison de la formation de AgCl ($K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,7}$) sous forme de précipité. Une analyse qualitative permet de prévoir l'évolution de la conductivité au cours du dosage :

Avant l'équivalence, les ions Ag^+ disparaissent au profit des ions Na^+ . Comme la conductivité dépend des valeurs de l , on analyse les valeurs de l° des deux ions. Or $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 62 \, \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} > \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50 \, \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ donc **la conductivité va diminuer**.

Après l'équivalence, le dosage est terminé et on ajoute un excès de Na^+ et Cl^- au milieu qui verra sa **conductivité augmenter**.

Cette rupture de comportement permet donc en théorie de déterminer expérimentalement l'équivalence, ce que confirme la mise en équation.

b) Mise en équation

Pour gagner en clarté, seule la portion de courbe avant l'équivalence sera considérée. Dans ces conditions, le milieu contient les ions spectateurs Na^+ et NO_3^- ainsi qu'un restant d'ions Ag^+ , les Cl^- étant en défaut totalement consommés. On a donc :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+]$$

¹⁵³ On peut accéder à la constante d'acidité réelle en tenant compte des coefficients d'activité des ions H^+ et A^- (qui sont égaux) par le biais de la théorie de Debye-Hückel.

On peut déduire (conservation de la matière, électroneutralité) les expressions des concentrations selon :

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}; [\text{Na}^+] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}; [\text{Ag}^+] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

En impliquant les conductivités ioniques molaires à dilution infinie, il advient :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} + \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} + \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

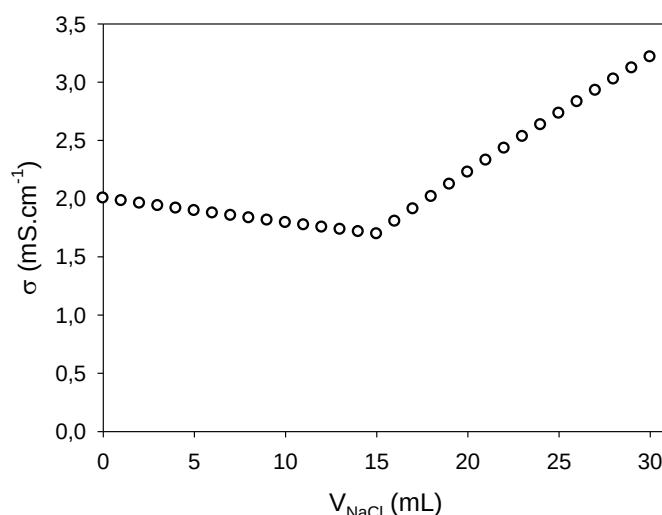
En factorisant certains termes aux dénominateurs par V_2 , on obtient l'expression $\sigma = f(V_2)$ suivante :

$$\sigma = (\lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ + \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ) \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} + (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ) \frac{C_2}{V_1 + V_2} V_2$$

Il apparaît donc que la courbe $\sigma = f(V_2)$ est une hyperbole, l'une décroissante avant l'équivalence et l'autre croissante avant l'équivalence, ce qui rend difficile l'identification de V_{eq} . Toutefois, si on travaille avec un grand volume de prise d'essai, il advient : $V_1 \gg V_2$ et donc :

$$\sigma = (\lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ + \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ) C_1 + (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ) \frac{C_2}{V_1} V_2$$

La courbe $\sigma = f(V_2)$ devient donc **deux segments de droite dont l'intersection donne le volume équivalent**.



Cette morphologie fait la « force » de cette méthode qui donne une lecture directe du volume équivalent contrairement à d'autres dosages (pHmétriques, potentiométriques) qui nécessitent souvent un traitement des données pour accéder à la valeur de V_{eq} .

Remarque 1 : le fait de travailler à volume de prise d'essai élevé et donc sans effet de dilution permet aussi d'être dans des conditions qui favorisent l'approximation $\lambda_i = \lambda_i^\circ$.

Remarque 2 : seule l'allure de la courbe est importante. Il n'est donc pas nécessaire d'étalonner le conductimètre et un suivi $(1/R) = f(V_2)$ suffit.

Remarque 3 : la connaissance des valeurs de λ°_i est très utile pour trouver les réactifs appropriés pour un « bon » dosage conductimétrique. Par exemple, si considère la possibilité de doser AgNO_3 avec HCl ou NaOH . La connaissance des conductivités ioniques molaires limites ($\lambda^\circ(\text{H}^+) = 350 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50$; $\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198$; $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 62$; $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 71,5$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 75$) permet d'éliminer rapidement HCl . En effet, dans ce cas, la conductivité augmentera avant et après l'équivalence ce qui rend plus difficile la détermination de V_{eq} , plus facile à lire avec deux droites de pentes de signes opposés. NaOH est par contre particulièrement approprié puisqu'il conduira au même profil qu'avec NaCl mais avec une droite au delà de l'équivalence de pente plus élevée ce qui diminuera les incertitudes.

Remarque 4 : La méthode présente aussi des inconvénients, en particulier dans le cas de mélanges. A titre d'exemple, les dosages conductimétriques sont inutilisables dans le cas d'un mélange d'halogénures car ces derniers ont des λ°_i très voisins. La technique « voit » de la même manière Br^- , Cl^- ou I^- de telle sorte qu'on ne verra qu'un volume équivalent pour le mélange là où un dosage potentiométrique verra autant de « sauts » que d'halogénures....

3) Autres applications

Il existe bien sûr d'autres applications des mesures conductimétriques. Mentionnons quelques unes, sans que la liste soit exhaustive :

- Cinétique : la dépendance de la conductivité vis-à-vis de la concentration des ions en fait un outil de choix pour un suivi cinétique et la détermination d'ordres réactionnels et de constantes de vitesse. L'étude de la saponification d'un ester ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{Na}^+, \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+, \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$) en est un excellent exemple.
- Solubilité : les solutions aqueuses saturées par un sel présentent une conductivité suffisante pour être mesurée facilement. L'application des lois simples entre conductivité et concentration permet de remonter à la valeur de la solubilité et au produit de solubilité du sel.
- Toute solution ionique, pourvu qu'on connaisse sa composition, permet de transcrire sa conductivité en concentration d'ions. On peut ainsi, par simple prélèvement, remonter au volume d'une piscine !

IV- Conclusion

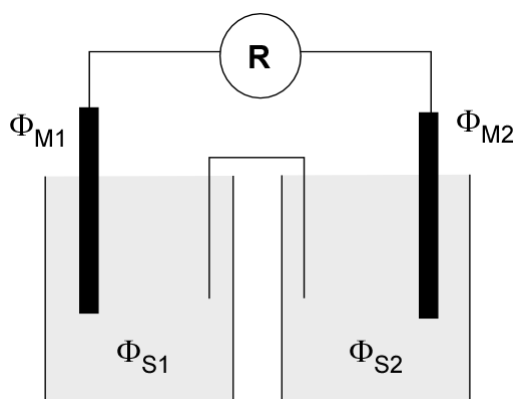
La conductimétrie est un domaine incontournable de l'analyse et qui « souffre » de sa spécificité et de ses particularités. Domaine en soi inclassable pour un chimiste (puisque'il n'y a pas de réaction chimique), il est associé à l'électrochimie même si son absence de réactions aux électrodes en fait une sorte de « cousin éloigné » des électrochimistes.

Annexe 7 – Potentiel de jonction et formule d'Henderson

I- Contexte

Que l'on considère une pile ou un électrolyseur, la présence de deux compartiments génère, en plus de la chute ohmique ou des questions cinétiques, un potentiel de jonction noté E_j au sein de la chaîne. On a alors :

$$\Delta E = \phi_{M2} - \phi_{M1} = (\phi_{M2} - \phi_{S2}) + (\phi_{S2} - \phi_{S1}) - (\phi_{M1} - \phi_{S1})$$



$$\Delta E = E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) + E_j$$

Ce potentiel de jonction « fausse » l'association entre f.e.m/d.d.p. à appliquer et différence des potentiels de Nernst des couples redox mis en jeu aux électrodes. Comment l'estimer et surtout **comment le rendre négligeable** ?

II- La formule d'Henderson

1) Généralités

Comme mentionné au sein du cours, trois phénomènes régissent le déplacement d'une espèce « i » dans une cellule électrochimique : diffusion, migration et convection. Nous allons d'abord établir les lois générales tenant compte de ces trois phénomènes.

Commençons par raisonner sur la diffusion. Les lois de Fick sont empiriques. En réalité, le déplacement par diffusion vise à égaliser et homogénéiser non pas les concentrations mais les potentiels chimiques. Le flux d'une espèce est donc tel que :

$$\vec{J}_i = -\alpha_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i)$$

On admettra que α est une constante (théorie de la réponse linéaire qui est vérifiée pour un gradient modéré). Dans notre cas, il faut tenir compte du champ électrique et c'est bien entendu le potentiel électrochimique qui prévaut :

$$\vec{J}_i = -\alpha_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i)$$

Comment exprimer la constante α ? On définit la mobilité électrochimique u_i comme la vitesse relative d'une espèce chargée soumise à une force unité (pour une mole). On en déduit :

$$\vec{v}_i = -u_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i)$$

Or un flux de matière ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est lié à une vitesse moyenne de déplacement (m.s^{-1}) selon :

$$\vec{J}_i = C_i \cdot \vec{v}_i$$

Où « v_i » est la vitesse locale de « i ». On en déduit :

$$\vec{J}_i = -u_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i)$$

En présence de convection, « v_i » est une vitesse relative qui est la différence entre la vitesse de « i » dans le milieu et la vitesse du milieu. D'où :

$$\vec{J}_i = C_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_{\text{milieu}}) = -u_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i)$$

$$\vec{J}_{i,\text{absolu}} = C_i \cdot \vec{v}_i = -u_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i) + C_i \vec{v}_{\text{milieu}}$$

Raisonnons en termes de densité de courant et donc de déplacement de charges. Il advient :

$$\vec{j}_i = z_i F C_i \cdot \vec{v}_i = -u_i z_i F C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i) + z_i F C_i \vec{v}_{\text{milieu}}$$

Et par développement du potentiel électrochimique :

$$\vec{j}_i = -u_i z_i F C_i RT \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) - u_i (z_i F)^2 C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi) + z_i F C_i \vec{v}_{\text{milieu}}$$

$$\vec{j}_i = -u_i z_i F C_i RT \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) + u_i (z_i F)^2 C_i \vec{E} + z_i F C_i \vec{v}_{\text{milieu}}$$

On retrouve les trois composantes de diffusion, migration et convection. On constate donc que diffusion et migration sont intrinsèquement couplées par le biais de la mobilité électrochimique. A partir de cette dernière, on définit :

- La mobilité électrique $u_i = |z_i| F u_i$
- La conductivité ionique molaire $\lambda_i = (z_i F)^2 u_i = |z_i| F u_i$
- Le coefficient de diffusion D_i . Si on assimile activité et concentration et que l'on se limite à la composante diffusionnelle, on a :

$$\vec{j}_i = -u_i z_i F C_i RT \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) = -u_i z_i F RT \overrightarrow{\text{grad}}(C_i)$$

Soit en termes de flux : $\vec{J}_i = -u_i RT \overrightarrow{\text{grad}}(C_i)$

Par identification avec la loi de Fick, il advient $D_i = u_i RT = \frac{u_i RT}{|z_i| F}$ (relation de Nernst-Einstein)

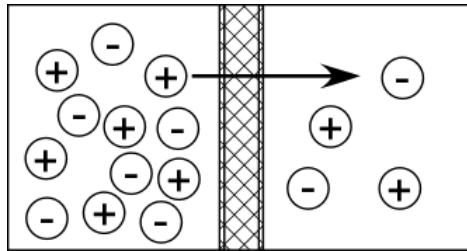
Au final, on obtient :

$$\vec{j}_i = \underbrace{-D_i z_i F C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i)}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\lambda_i C_i \vec{E}}_{\text{migration}} + \underbrace{z_i F C_i \vec{v}_{\text{milieu}}}_{\text{convection}}$$

Remarque : tout développement de « a_i » implique le coefficient d'activité de l'espèce « i ». Dans le cas où on assimilerait activité et concentration, le coefficient de diffusion ne peut être qu'apparent et dépendre du coefficient de diffusion réel et du coefficient d'activité.

2) Application à la jonction

Considérons deux compartiments séparés par un verre fritté perméable à tous les ions. Les deux compartiments contiennent deux solutions de composition et forces ioniques différentes. La diffusion va donc imposer le déplacement des ions du compartiment le plus concentré vers le moins concentré. Si ces ions ne se déplacent pas à la même vitesse, une ddp sera générée entre les deux compartiments.



Le déplacement des ions d'un compartiment à l'autre sera régi par les concentrations mais aussi la mobilité des ions. Si on néglige la convection, à l'état stationnaire, on aura :

$$\sum_i (-D_i z_i F C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) + \lambda_i C_i \vec{E}) = 0$$

Soit donc :

$$-F \sum_i D_i z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) = - \sum_i \lambda_i C_i \vec{E} = \sum_i \lambda_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi)$$

La relation de Nernst-Einstein et la définition de la conductivité ionique molaire permet de déduire :

$$D_i = \frac{\lambda_i RT}{(z_i F)^2}$$

$$-F \sum_i \frac{\lambda_i RT}{(z_i F)^2} z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) = \sum_i \lambda_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi)$$

$$-\frac{RT}{F} \sum_i \frac{\lambda_i}{z_i} C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) = \sum_i \lambda_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi)$$

On se rappelle la définition du nombre de transport selon :

$$t_i = \frac{|z_i| F C_i u_i E}{\sum_i |z_i| F C_i u_i E} = \frac{|z_i| C_i u_i}{\sum_i |z_i| C_i u_i} \Rightarrow t_i = \frac{C_i \lambda_i}{\sum_i C_i \lambda_i}$$

On en déduit que :

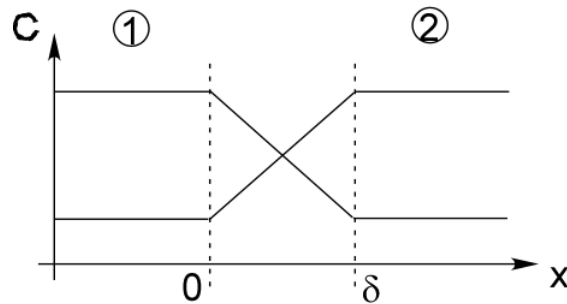
$$-\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) = \overrightarrow{\text{grad}}(\varphi)$$

Si on travaille à une dimension, on en extrait la relation :

$$E_j = \varphi_2 - \varphi_1 = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi = -\frac{RT}{F} \int \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

A ce stade du calcul, on effectue deux approximations :

- La constance et l'égalité des coefficients d'activité des ions. Ces coefficients d'activité intervenant sous forme de rapport, cela revient à assimiler activité et concentration.
- L'indépendance des mobilités, nombres de transports, conductivités ioniques molaires vis-à-vis de la concentration.
- Un profil de concentration linéaire au sein de la jonction : $C_i(x) = C_i^1 + \frac{C_i^2 - C_i^1}{\delta} x$



On en déduit :

$$E_j = -\frac{RT}{F} \int \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln C_i = -\frac{RT}{F} \int \frac{\sum_i \frac{\lambda_i C_i}{z_i}}{\sum_i \lambda_i C_i} d \ln C_i$$

Or on a : $d \ln C_i = \frac{dC_i}{C_i}$. D'où :

$$E_j = -\frac{RT}{F} \int \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln C_i = -\frac{RT}{F} \int \frac{\sum_i \frac{\lambda_i}{z_i}}{\sum_i \lambda_i C_i} dC_i$$

En injectant $C_i = C_i^1 + \frac{C_i^2 - C_i^1}{\delta} x$ et $dC_i = \frac{C_i^2 - C_i^1}{\delta} dx$, on obtient au final **la formule d'Henderson** :

$$E_j = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{\lambda_i (C_i^2 - C_i^1)}{z_i}}{\sum_i \lambda_i (C_i^2 - C_i^1)} \ln \frac{\sum_i \lambda_i C_i^2}{\sum_i \lambda_i C_i^1}$$

3) Quelques applications numériques...

a) Cas à deux compartiments : solution α // solution β

- Avec HCl à deux concentrations différentes : 10^{-1} et 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = \phi_\beta - \phi_\alpha = +37,9 \text{ mV}$$

- Avec KCl 1 mol.L $^{-1}$ et HCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -3,5 \text{ mV}$$

- Avec KCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$ et HCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -9,1 \text{ mV}$$

- Avec KCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$ et HCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -26,8 \text{ mV}$$

- Avec KCl à deux concentrations différentes : 10^{-1} et 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -1,1 \text{ mV}$$

- Avec LiCl 1 mol.L $^{-1}$ et HCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -30,8 \text{ mV}$$

- Avec NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et HCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$

$$E_j = -20,6 \text{ mV}$$

Ion	H $^{+}$	Cl $^{-}$	Na $^{+}$	K $^{+}$	Li $^{+}$
λ° (mS.m 2 .mol $^{-1}$)	34,96	7,63	5,01	7,35	3,87

Remarque : le potentiel de jonction sera d'autant plus faible que la différence de concentrations en électrolyte entre les deux compartiments est peu élevée et que les conductivités molaires des anions

et cations sont proches. Ceci semble finalement assez intuitif : la ddp consécutive au potentiel de jonction est due au déplacement des ions de part et d'autre des compartiments *à une vitesse différente*.

On peut donc facilement prévoir le signe et l'ordre de grandeur d'un potentiel de jonction. Par exemple, dans le **4^{ème} cas**, on aura un déplacement de H^+ vers la gauche et de K^+ vers la droite. Mais H^+ a un nombre de transport bien plus élevé. On aura donc un E_j « grand » (quelques dizaines de mV) et négatif (excès de charges positives à gauche et de charges négatives à droite). Si l'un des compartiments contient un sel en excès avec deux ions de même mobilité (**5^{ème} cas**), le transfert revient à une simple diffusion d'un composé « neutre » et ne donne lieu à aucune ddp.

b) Deux compartiments + un pont salin...

Considérons désormais les deux compartiments décrits plus haut mais relié par un pont salin. Prenons à titre d'exemple la chaîne suivante (les solutions aqueuses contiennent H_2SO_4 à pH = 4 pour éviter la formation d'hydroxydes) :

Solution aqueuse de $CuSO_4$ 0,1 mol.L⁻¹ // solution du pont salin // solution aqueuse de $ZnSO_4$ 10⁻³ mol.L⁻¹

Le potentiel de jonction global est donc la somme de deux potentiels de jonction entre les solutions périphériques et le pont salin. Si on tient compte des conductivités molaires ioniques et de la formule d'Henderson, on obtient :

- Sans pont salin : $E_j = -11$ mV
- Avec un pont salin contenant KNO_3 à 10⁻³ mol.L⁻¹ : $E_j = -13 - 3,6 = -16,6$ mV
- Avec un pont salin contenant KNO_3 à 1 mol.L⁻¹ : $E_j = -1,7 + 2,2 = +0,5$ mV
- Avec un pont salin contenant HNO_3 à 1 mol.L⁻¹ : $E_j = -50,3 + 120,1 = +69,8$ mV

Ces calculs montrent que la solution du pont salin minimise le potentiel de jonction si elle contient un électrolyte en grande concentration et contenant deux ions de même mobilité/conductivité molaire. A nouveau, ceci s'interprète assez facilement du phénomène qui crée le potentiel de jonction. Ici, il faut que les deux potentiels de jonction solution – pont salin soit opposés et proches en valeur absolue pour minimiser le potentiel de jonction global. Ceci impose donc que le pont salin :

- soit concentré pour que ce soit son déplacement qui impose la valeur des deux potentiels de jonction et créer un effet de symétrie entre les deux jonctions
- contienne deux ions de mobilité voisine pour que les deux potentiels de jonction restent faibles en valeur absolue. Ainsi, même en cas de différence entre ces deux potentiels, le potentiel de jonction global restera faible.

CHAPTER

9

METHODS INVOLVING FORCED CONVECTION— HYDRODYNAMIC METHODS

► 9.1 INTRODUCTION

There are many electrochemical techniques in which the electrode moves with respect to the solution. These involve systems where the electrode is itself in motion (e.g., rotating disks, rotating wires, streaming mercury electrodes, rotating mercury electrodes, vibrating electrodes) or ones where there is forced solution flow past a stationary electrode (conical, tubular, screen, and packed-bed electrodes in fluid streams, channel electrodes, bubbling electrodes). Indeed the DME is actually such a system, but was treated as a stationary electrode by the approximate method described in Chapter 7. Methods involving convective mass transport of reactants and products are sometimes called *hydrodynamic* methods; for example, the techniques involving measurement of limiting currents or *i-E* curves are called *hydrodynamic amperometry* and *voltammetry*, respectively.

The advantage of hydrodynamic methods is that a steady state is attained rather quickly, and measurements can be made with high precision (e.g., with digital voltmeters), often without the need for recorders or oscilloscopes. Moreover, at steady state, double-layer charging does not enter the measurement. Also, the rates of mass transfer at the electrode surface in these methods are typically larger than the rates of diffusion alone, so that the relative contribution of mass transfer to electron-transfer kinetics is often smaller.¹ Even though it might first appear that the valuable time variable is lost in steady-state convective methods, this is not so, because time enters the experiment as the rotation rate of the electrode or the solution velocity with respect to the electrode. Dual-electrode techniques can be employed to provide the same kind of information that reversal methods do in stationary electrode techniques. These methods are also of interest in the continuous monitoring of flowing liquids, and in treatments of large-scale reactors, such as those employed for electrosynthesis (see Section 11.6).

Construction of hydrodynamic electrodes that provide known, reproducible mass-transfer conditions is more difficult than for stationary electrodes. The theoretical treatments involved in these methods are also more difficult and involve solving a

¹Although diffusional fluxes at ultramicroelectrodes can often exceed those available by convection at larger electrodes.

hydrodynamic problem (e.g., determining solution flow velocity profiles as functions of rotation rates, solution viscosities, and densities) before the electrochemical one can be tackled. Rarely can closed-form or exact solutions be obtained. Even though the number of possible electrode configurations and flow patterns in these methods is limited only by the imagination and resources of the experimenter, the most convenient and widely used system is the rotating disk electrode. This electrode is amenable to rigorous theoretical treatment and is easy to construct with a variety of electrode materials. Most of what follows deals with it and its variations.

► 9.2 THEORETICAL TREATMENT OF CONVECTIVE SYSTEMS

The simplest treatments of convective systems are based on a diffusion layer approach. In this model, it is assumed that convection maintains the concentrations of all species uniform and equal to the bulk values beyond a certain distance from the electrode, δ . Within the layer $0 \leq x \leq \delta$, no solution movement occurs, and mass transfer takes place by diffusion. Thus, the convection problem is converted to a diffusional one, in which the adjustable parameter δ is introduced. This is basically the approach that was used in Chapter 1 to deal with the steady-state mass transport problem. However, it does not yield equations that show how currents are related to flow rates, rotation rates, solution viscosity, and electrode dimensions. Nor can it be employed for dual-electrode techniques or for predicting relative mass-transfer rates of different substances. A more rigorous approach begins with the convective-diffusion equation and the velocity profiles in the solution. They are solved either analytically or, more frequently, numerically. In most cases, only the steady-state solution is desired.

9.2.1 The Convective-Diffusion Equation

The general equation for the flux of species j , $\mathbf{J}_j$, is (equation 4.1.9)

$$\mathbf{J}_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v} \quad (9.2.1)$$

where on the right-hand side, the first term represents diffusion, the second, migration, and the last, convection. For solutions containing an excess of supporting electrolyte, the ionic migration term can be neglected; we will assume this to be the case for most of this chapter (see, however, Section 9.3.5). The velocity vector, $\mathbf{v}$, represents the motion of the solution and is given in rectilinear coordinates by

$$\mathbf{v}(x, y, z) = i v_x + j v_y + k v_z \quad (9.2.2)$$

where $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, and $\mathbf{k}$ are unit vectors, and v_x , v_y , and v_z are the magnitudes of the solution velocities in the x , y , and z directions at point (x, y, z) . Similarly, in rectilinear coordinates,

$$\nabla C_j = \mathbf{grad} C_j = \mathbf{i} \frac{\partial C_j}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial C_j}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (9.2.3)$$

The variation of C_j with time is given by

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j = \mathbf{div} \mathbf{J}_j \quad (9.2.4)$$

By combining (9.2.1) and (9.2.4), assuming that migration is absent and that D_j is not a function of x , y , and z , we obtain the general convective-diffusion equation:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - \mathbf{v} \cdot \nabla C_j \quad (9.2.5)$$

The forms for the Laplacian operator, ∇^2 , are given in Table 4.4.2. For example, for one-dimensional diffusion and convection, (9.2.5) is

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial C_j}{\partial y} \quad (9.2.6)$$

Note that in the absence of convection (i.e., $\mathbf{v} = 0$ or $v_y = 0$), (9.2.5) and (9.2.6) are reduced to the diffusion equations. Before the convective-diffusion equation can be solved for the concentration profiles, $C_j(x, y, z)$, and subsequently for the currents from the concentration gradients at the electrode surface, expressions for the velocity profile, $\mathbf{v}(x, y, z)$, must be obtained in terms of x , y , z , rotation rate, and so on.

9.2.2 Determination of the Velocity Profile

Although it is beyond the scope of this chapter to treat hydrodynamics in any depth, a brief discussion of some of the concepts, terms, and equations is included to provide some feeling for the approach and the results that follow. For an incompressible fluid (i.e., a fluid whose density is constant in time and space), the velocity profile is obtained by two differential equations with appropriate boundary conditions. The *continuity equation*,

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (9.2.7)$$

is a statement of incompressibility, whereas the *Navier–Stokes equation*,

$$d_s \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (9.2.8)$$

represents Newton's first law ($\mathbf{F} = m\mathbf{a}$) for a fluid. The left side of (9.2.8) represents $m\mathbf{a}$ (per unit volume, since d_s is the density), and the right side represents the forces on a volume element (P is the pressure; η_s , the viscosity; and $\mathbf{f}$ the force/volume exerted on an element of the fluid by gravity). The term $\eta_s \nabla^2 \mathbf{v}$ represents frictional forces. This equation is usually written in the form

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{-1}{d_s} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}}{d_s} \quad (9.2.9)$$

where $\nu = \eta_s/d_s$ is called the *kinematic viscosity* and has units of cm^2/s . Values for various solutions are given in Table 9.2.1. The term $\mathbf{f}$ represents the effect of natural convection arising from the buildup of density gradients in the solution.

Two different types of fluid flow are usually considered in hydrodynamic problems (Figure 9.2.1). When the flow is smooth and steady, and occurs as if separate layers (*laminae*) of the fluid have steady and characteristic velocities, the flow is said to be *laminar*. For example, the flow of water through a smooth pipe is typically laminar, with the flow velocity being zero right at the walls (because of friction between the fluid and the wall) and having some maximum value in the middle of the pipe. The velocity profile under these conditions is typically parabolic. When the flow involves unsteady and chaotic motion, in which only on the average is there a net flow in a particular direction, it is termed

TABLE 9.2.1 Kinematic Viscosities of 0.1 M TEAP Solutions at 25.0°C^a

Solution	ν , cm ² /s
H ₂ O	0.009132
H ₂ O (0.1 M KCl) ^b	0.008844
MeCN	0.004536
DMSO	0.01896
Pyridine	0.009518
DMF	0.008971
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	0.01067
HMPA	0.03530
D ₂ O	0.01028

^aFrom M. Tsushima, K. Tokuda, and T. Ohsaka, *Anal. Chem.*, **66**, 4551 (1994).

^bContains KCl instead of TEAP.

turbulent. This type of flow might result from a barrier being placed in a pipe to obstruct the flow stream.

The solution of the hydrodynamic equations requires modeling the system, writing the equations in the appropriate coordinate system (linear, cylindrical, etc.), specifying the boundary conditions, and usually, solving the problem numerically. In electrochemical problems, only the steady-state velocity profile is of interest; therefore (9.2.9) is solved for $dv/dt = 0$.

Often, the equations are rewritten in terms of dimensionless groups of variables. One that occurs in many hydrodynamic problems is the *Reynolds number*, Re , which relates a characteristic velocity, v_{ch} (cm/s), and a characteristic length, l (cm), for the system of interest. In general terms, it is given by

$$Re = v_{ch}l/\nu \quad (9.2.10)$$

The Reynolds number is proportional to fluid velocity, so high values imply high flow or electrode rotation rates. For flow rates below a level characterized by a certain critical Reynolds number, Re_{cr} , the flow remains laminar. When $Re > Re_{cr}$ the flow regime becomes turbulent.

General treatments of the formulation and solution of hydrodynamic problems, especially as they relate to problems in electrochemistry, are available (1–6).

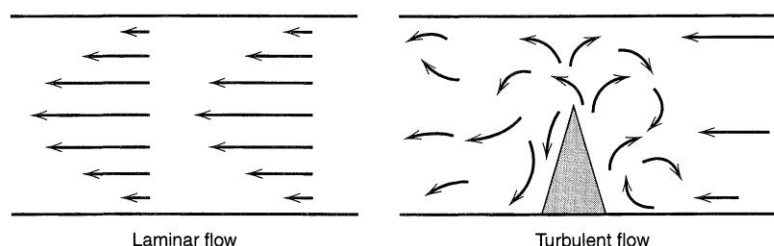


Figure 9.2.1 Types of fluid flow. Arrows represent instantaneous local fluid velocities.

► 9.3 ROTATING DISK ELECTRODE

The *rotating disk electrode* (RDE) is one of the few convective electrode systems for which the hydrodynamic equations and the convective-diffusion equation have been solved rigorously for the steady state. This electrode is rather simple to construct and consists of a disk of the electrode material imbedded in a rod of an insulating material. For example, a commonly used form involves a platinum wire sealed in glass tubing with the sealed end ground smooth and perpendicularly to the rod axis. More frequently, the metal is imbedded into Teflon, epoxy resin, or another plastic (Figure 9.3.1). Although the literature suggests that the shape of the insulating mantle is critical and that exact alignment of the disk is important (7), these factors are usually not troublesome in practice, except perhaps at high rotation rates, where turbulence and vortex formation may occur. It is more important that there is no leakage of the solution between the electrode material and the insulator. The rod is attached to a motor directly by a chuck or by a flexible rotating shaft or pulley arrangement and is rotated at a certain frequency, f (revolutions per second). The more useful descriptor of rotation rate is the angular velocity, ω (s^{-1}), where $\omega = 2\pi f$. Electrical connection is made to the electrode by means of a brush contact; the noise level observed in the current at the RDE depends on this contact. Carbon–silver (Graphalloy) materials are frequently used. Details of the construction and application of RDEs are given in several reviews (7–11); RDEs are available commercially.

9.3.1 The Velocity Profile at the RDE

The velocity profile, $\mathbf{v}$, of a fluid near a rotating disk was obtained by von Karman and Cochran by solving the hydrodynamic equations under steady-state conditions (1). The spinning disk drags the fluid at its surface along with it and, because of centrifugal force, flings the solution outward from the center in a radial direction. The fluid at the disk surface is replenished by a flow normal to the surface. Because of the symmetry of the system, it is convenient to write the hydrodynamic equations in terms of the cylindrical coordinates y , r , and ϕ (Figure 9.3.2). For cylindrical coordinates,

$$\mathbf{v} = \mu_1 v_r + \mu_2 v_y + \mu_3 v_\phi \quad (9.3.1)$$

$$\nabla = \mu_1 (\partial/\partial r) + \mu_2 (\partial/\partial y) + (\mu_3/r)(\partial/\partial \phi) \quad (9.3.2)$$

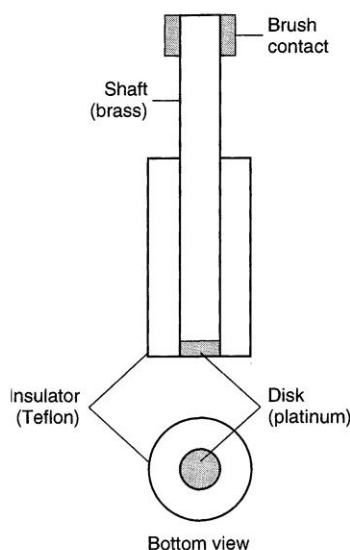


Figure 9.3.1 Rotating disk electrode.

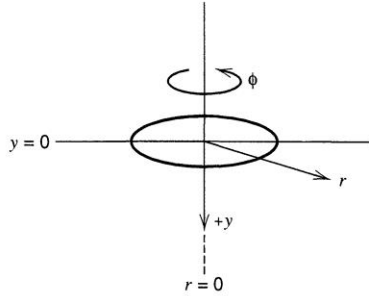


Figure 9.3.2 Cylindrical polar coordinates for the rotating disk.

where μ_1 , μ_2 , and μ_3 are unit vectors in the directions of positive changes of r , y , and ϕ at a given point. In contrast to the usual cartesian vectors, $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, and $\mathbf{k}$, the vectors μ_1 , μ_2 , and μ_3 have directions that depend on the position of the point; thus the divergence and the Laplacian take on more complex forms. In particular,

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (v_r r^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y r^2) + \frac{\partial}{\partial \phi} v_\phi \right] \quad (9.3.3)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(r \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (9.3.4)$$

It is assumed that gravitational effects are absent ($\mathbf{f} = 0$) and that there are no special flow effects at the edge of the disk. At the disk surface ($y = 0$), $v_r = 0$, $v_y = 0$, and $v_\phi = \omega r$. This implies that the solution is dragged along at the surface of the disk at the angular velocity, ω . In the bulk solution ($y \rightarrow \infty$), $v_r = 0$, $v_\phi = 0$, and $v_y = -U_0$. Thus, far from the disk, there is no flow in the r and ϕ directions, but the solution flows at a limiting velocity, U_0 , toward the disk, with U_0 determined by the solution of the problem.

The treatment by von Karman and Cochran yielded values of the velocities in the form of infinite series based on the dimensionless variable γ , where

$$\gamma = \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} y \quad (9.3.5)$$

The results for small values of y ($\gamma \ll 1$) are

$$v_r = r\omega F(\gamma) = r\omega \left(a\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3}b\gamma^3 + \dots \right) \quad (9.3.6)$$

$$v_\phi = r\omega G(\gamma) = r\omega \left(1 + b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \dots \right) \quad (9.3.7)$$

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2} H(\gamma) = (\omega\nu)^{1/2} \left(-a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b\gamma^4}{6} + \dots \right) \quad (9.3.8)$$

in which $a = 0.51023$ and $b = -0.6159$. Suitable equations for the velocities at greater distances from the electrode ($\gamma \gg 1$) are given by Levich (1).

For the rotating disk electrode as employed in electrochemical studies, the important velocities are v_r and v_y (Figure 9.3.3). Near the surface of the rotating disk, $y \rightarrow 0$ (or $\gamma \rightarrow 0$), and these velocities are given by:

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2} (-a\gamma^2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2 \quad (9.3.9)$$

$$v_r = r\omega(a\gamma) = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}ry \quad (9.3.10)$$

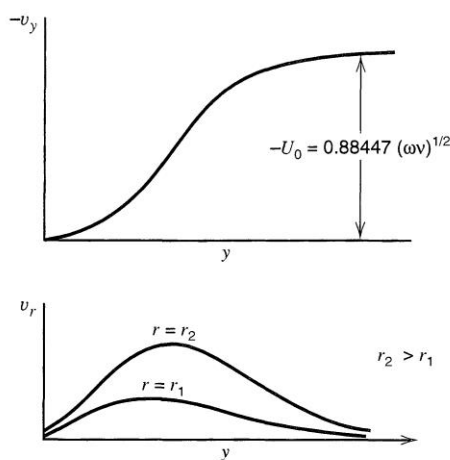


Figure 9.3.3 Variation of normal (v_y) and radial (v_r) fluid velocities as functions of y and r .

A vector representation of the flow velocities is shown in Figure 9.3.4. The limiting velocity in the y direction, U_0 , is

$$U_0 = \lim_{y \rightarrow \infty} v_y = -0.88447(\omega\nu)^{1/2} \quad (9.3.11)$$

At $\gamma = (\omega/\nu)^{1/2}y = 3.6$, $v_y \approx 0.8U_0$. The corresponding distance, $y_h = 3.6(\nu/\omega)^{1/2}$, is called the *hydrodynamic* (or sometimes the *momentum* or *Prandtl*) *boundary layer thickness* and roughly represents the thickness of the layer of liquid dragged by the rotating disk. For water ($\nu \approx 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$) at $\omega = 100$ and 10^4 s^{-1} , y_h is 0.036 and $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$, respectively.

9.3.2 Solution of the Convective-Diffusion Equation

Once the velocity profile has been determined, the convective-diffusion equation, (9.2.5), for the rotating disk electrode, written in convenient coordinates and with appropriate boundary conditions, can be solved. Let us first consider the steady-state lim-

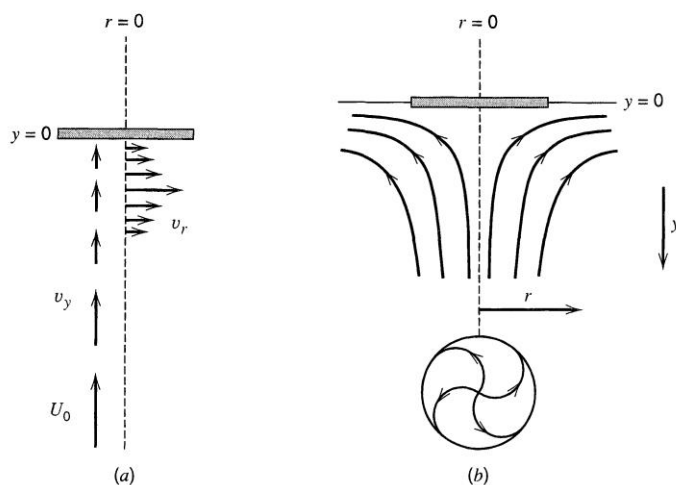


Figure 9.3.4 (a) Vector representation of fluid velocities near a rotating disk. (b) Schematic resultant streamlines (or flows).

iting current. When ω is fixed and a steady velocity profile has been attained, a potential step in the limiting current region [i.e., where $C_O(y = 0) \approx 0$] will cause the appearance of a current transient similar to that observed in the absence of convection. However, in contrast to the transient that appears in an unstirred solution at a planar electrode, which decays toward zero, the current at the RDE decays to a steady-state value. In the limit, the concentrations near the electrode are no longer functions of time, $\partial C_O/\partial t = 0$, and the steady-state convective-diffusion equation, written in terms of cylindrical coordinates, becomes

$$v_r \left(\frac{\partial C_O}{\partial r} \right) + \frac{v_\phi}{r} \left(\frac{\partial C_O}{\partial \phi} \right) + v_y \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right) = D_O \left[\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_O}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial \phi^2} \right) \right] \quad (9.3.12)$$

For the limiting current condition, at $y = 0$, $C_O = 0$, and $\lim_{y \rightarrow \infty} C_O = C_O^*$. For reasons of symmetry, C_O is not a function of ϕ ; therefore, $\partial C_O/\partial \phi = (\partial^2 C_O/\partial \phi^2) = 0$. Also, v_y does not depend on r (see equation 9.3.8), and at $y = 0$, $(\partial C_O/\partial r) = 0$. Thus, across the face of the disk electrode, that is, $0 \leq r \leq r_1$, where r_1 is the disk radius, $(\partial C_O/\partial r) = 0$ for all y . These considerations lead to a considerable simplification in (9.3.12), yielding

$$v_y \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right) = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} \quad (9.3.13)$$

or, by substitution of the value of v_y from (9.3.9) and rearrangement,

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} = \frac{-y^2}{B} \frac{\partial C_O}{\partial y} \quad (9.3.14)$$

where $B = D_O \omega^{-3/2} \nu^{1/2} / 0.51$. This equation can be solved directly by integration. To make the job easier, let $X = \partial C_O/\partial y$, so that $\partial X/\partial y = \partial^2 C_O/\partial y^2$. At $y = 0$, $X = X_0 = (\partial C_O/\partial y)_{y=0}$. Then (9.3.14) becomes

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \left(\frac{-y^2}{B} \right) X \quad (9.3.15)$$

$$\int_{X_0}^X \left(\frac{dX}{X} \right) = \left(\frac{-1}{B} \right) \int_0^y y^2 dy \quad (9.3.16)$$

$$\frac{X}{X_0} = \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (9.3.17)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial y} = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (9.3.18)$$

Integrating once more, we can write

$$\int_0^{C_O^*} dC_O = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^\infty \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) dy \quad (9.3.19)$$

where the limits are set for a concentration profile with $C_O(y = 0) = 0$, that is for limiting-current conditions. The definite integral on the right side is obtained by making the substitution $z = y^3/3B$, and is $(3B)^{1/3} \Gamma(4/3)$ or $0.8934(3B)^{1/3}$. Thus,

$$C_O^* = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} 0.8934 \left(\frac{3D_O \omega^{-3/2} \nu^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (9.3.20)$$

The current is the flux at the electrode surface, that is,

$$i = nFAD_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (9.3.21)$$

where, under the chosen current conditions, $i = i_{l,c}$. From (9.3.20) and (9.3.21), we obtain the *Levich equation*:

$$i_{l,c} = 0.62nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_O^* \quad (9.3.22)$$

This equation applies to the totally mass-transfer-limited condition at the RDE and predicts that $i_{l,c}$ is proportional to C_O^* and $\omega^{1/2}$. One can define the *Levich constant* as $i_{l,c}/\omega^{1/2}C_O^*$, which is the RDE analog of the diffusion current constant or current function in voltammetry or the transition time constant in chronopotentiometry.

Recall that the simple steady-state diffusion layer model yielded (see equation 1.4.9)

$$i_{l,c} = nFam_O C_O^* = nFA \left(\frac{D_O}{\delta_O} \right) C_O^* \quad (9.3.23)$$

Thus, for the RDE

$$m_O = \frac{D_O}{\delta_O} = 0.62D_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \quad (9.3.24)$$

$$\delta_O = 1.61D_O^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad (9.3.25)$$

The concepts and results of the diffusion-layer model can often be used in RDE problems and, when needed, the appropriate value of δ_O can be substituted to yield the final equations.²

While the Levich equation (9.3.22) suffices for many purposes, improved forms based on derivations utilizing more terms in the velocity expression are available (12).

9.3.3 The Concentration Profile

The concentration profile for the limiting-current condition can be obtained from (9.3.19) by integrating between 0 and $C_O(y)$; thus,

$$\int_0^{C_O(y)} dC_O = C_O(y) = \left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^y \exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) dy \quad (9.3.26)$$

From (9.3.20) we have

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{C_O^*}{0.8934} (3B)^{-1/3} \quad (9.3.27)$$

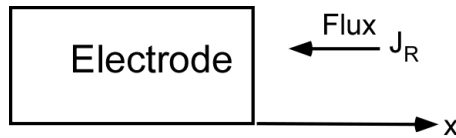
This can be put in a more convenient form by letting $u^3 = y^3/3B$, so that $dy = du(3B)^{1/3}$. Then (9.3.26) becomes

$$C_O(y) = \left(\frac{C_O^*}{0.8934} \right) \int_0^Y \exp(-u^3) du \quad (9.3.28)$$

²From the expression for the hydrodynamic boundary layer, y_h , and (9.3.25), we obtain $y_h/\delta_O \approx 2(\nu/D)^{1/3}$. For H_2O , $\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_O \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, so that $\delta_O \approx 0.05 y_h$. The dimensionless ratio (ν/D) occurs frequently in hydrodynamic problems and is called the *Schmidt number*, Sc .

Annexe 9 – Démonstration de la loi de Cottrell

L'épaisseur de la couche de diffusion (micrométrique) est très faible devant la taille (millimétrique) de l'électrode. On peut donc négliger la diffusion radiale (pas d'effets de bord). On considère un régime de **diffusion linéaire semi-infinie** qui permet de travailler à 1 dimension.



Dans ce contexte, les deux lois de Fick se simplifient selon (on considère une solution de R (concentration C_R^*) soumise à une réaction d'oxydation par chronoampérométrie) :

$$\begin{aligned} \vec{J}_i &= -D_i \vec{\text{grad}} C_i & J_R(x, t) &= -D_R \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \Delta C_i & \Rightarrow & \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Si on estime un processus d'oxydation limité par la diffusion, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \text{flux} = \text{vitesse surfacique} &= \frac{i}{nFA} = -[J_R(x, t)]_{x=0} \\ \Rightarrow i &= -nFA [J_R(x, t)]_{x=0} = nFAD_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \end{aligned}$$

La formulation de l'expression du courant passe par la résolution de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2}$$

Cette équation différentielle possède trois variables. On simplifie le problème en utilisant la transformée de Laplace qui permet de passer de 3 à 2 variables :

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt = L\{f(t)\}$$

Par ailleurs, l'intégration par parties conduit à :

$$L\left\{\frac{\partial f(t)}{\partial t}\right\} = p\bar{f}(p) - f(0)$$

On peut alors transformer la seconde loi de Fick qui devient :

$$\begin{aligned} L\left\{\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t}\right\} &= p\overline{C_R}(x,p) - C_R(x,0) \\ L\left\{D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2}\right\} &= D_R \frac{\partial^2 \overline{C_R}(x,p)}{\partial x^2} \end{aligned} \Rightarrow D_R \frac{\partial^2 \overline{C_R}(x,p)}{\partial x^2} - p\overline{C_R}(x,p) = -C_R(x,0)$$

On résout ensuite cette nouvelle équation différentielle du second ordre avec second membre :

$$D_R \frac{\partial^2 \overline{C_R}(x,p)}{\partial x^2} - p\overline{C_R}(x,p) = -C_R(x,0)$$

On en déduit :

$$\overline{C_R}(x,p) = A(p)e^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}x} + B(p)e^{\sqrt{\frac{p}{D_R}}x} + \frac{C_R(x,0)}{p}$$

Les conditions aux limites du problème permettent de déterminer les constantes selon :

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) &= C_R^*; C_R(x=0,t) = 0; C_R(x,t=0) = C_R^* \\ \Rightarrow \lim_{x \rightarrow \infty} \overline{C_R}(x,p) &= \lim_{x \rightarrow \infty} \int_0^\infty e^{-pt} C_R(x,t) dt = \left(\lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) \right) \int_0^\infty e^{-pt} dt = \frac{C_R^*}{p} \\ \Rightarrow B(p) &= 0 \\ C_R(x=0,t) = 0 &\Rightarrow \overline{C_R}(0,p) = \int_0^\infty e^{-pt} C_R(0,t) dt = 0 \Rightarrow A(p) = -\frac{C_R^*}{p} \end{aligned}$$

La concentration « transformée » est donc :

$$\overline{C_R}(x,p) = -\frac{C_R^*}{p} e^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}x} + \frac{C_R^*}{p} = \frac{C_R^*}{p} \left(1 - e^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}x} \right)$$

On peut donc ensuite exprimer le courant « transformé » à partir de la 1^{ère} loi de Fick :

$$\begin{aligned} i(t) &= nFAD_R \left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \Rightarrow \overline{i(p)} = nFAD_R \left[\frac{\partial \overline{C_R}(x,p)}{\partial x} \right]_{x=0} \\ \frac{\partial \overline{C_R}(x,p)}{\partial x} &= \frac{C_R^*}{p} \sqrt{\frac{p}{D_R}} e^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}x} \Rightarrow \overline{i(p)} = nFAD_R \frac{C_R^*}{p} \sqrt{\frac{p}{D_R}} \\ \Rightarrow \overline{i(p)} &= nFAC_R^* \sqrt{\frac{D_R}{p}} \end{aligned}$$

On exprime ensuite la transformée inverse de $(p)^{-1/2}$:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} dt = \frac{1}{\sqrt{p}}$$

On en déduit alors l'expression finale du courant (**loi dite de Cottrell**) :

$$\overline{i(p)} = nFAC_R^* \sqrt{\frac{D_R}{p}} \Rightarrow i(t) = \frac{nFAC_R^* \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi t}}$$