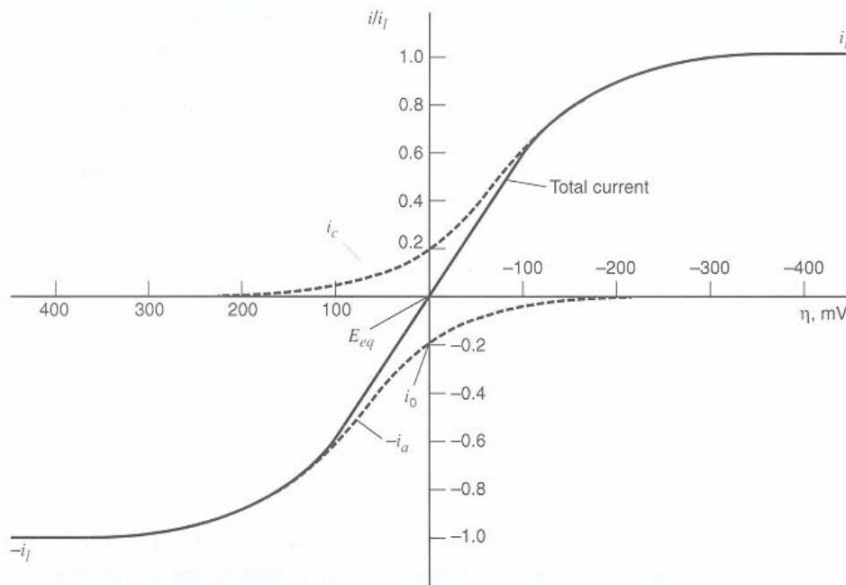


Filière sciences de la matière

Cours d'électrochimie
SMC
Semestre 5



Préparé par :

Moulay Rachid LAAMARI

Janvier 2015

SOMMAIRE

CHAPITRE I : PILES ET ACCUMULATEURS

I. LES PILES

I.1. Les principaux types de piles.

I.2. Relation entre potentiel de pile et activités des corps dissous.

I.3. Variation de E avec la température: Formule de Gibbs – Helmotz.

II. ACTIVITES

II.1. Relation entre activité et concentration.

II.2. Calcul du coefficient d'activité moyen.

II.3. Théorie de Debye-Huckel

a. Modèle proposé par Debye –Huckel

b. Mise en équation et calcul du coefficient d'activité

c. Equation limite de Debye-Huckel.

d. Calcul du coefficient d'activité moyen γ_{\pm}

III. LES ACCUMULATEURS

III.1. Les paramètres caractéristiques d'un accumulateur.

III.2. Les différents types d'accumulateurs

III.3. Etude d'un accumulateur au plomb.

CHAPITRE II : DIAGRAMME TENSION-pH

I. Introduction

II. Equilibres acide – base.

III. Equilibres redox.

IV. Tracé du diagramme tension – pH du cuivre – eau à 25°C à partir des potentiels chimiques standards.

CHAPITRE III : CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

I. Polarisation et surtension d'une électrode.

I.1. Définition :

I.2. Différents types de courbe de polarisation.

II. ÉQUATION CINETIQUE $I = F(E)$

II.1. Théorie actuelle de la surtension d'activation.

II.2. Calcul de densité de courant d'échange i_0 et équation de Bulter-Volmer

II.3. Les lois limites de la surtension

II.4. Régime mixte de diffusion transfert

II.5. Régime pur de diffusion

II.6. Application des courbes de polarisation.

CHAPITRE III : POLAROGRAPHIE

I. Généralités

I.1. Purification du mercure

I.2. Propriétés physiques du mercure

I.3. Électrode à gouttes de mercure

II. Principe du tracé des polarogrammes

II.1 Application du potentiel et appareillage

II.2 Courbe intensité-potentiel

II.3 Domaine d'électroactivité

III. Loi de diffusion et mécanismes réactionnels

III.1 Conditions d'établissement du régime diffusionnel

III.2 Expression du courant limite. Équation d'Ilkovic

III.3 Systèmes rapides

III.4 Systèmes lents

III.5 Mécanismes cinétiques

III.6 Mécanismes catalytiques :

IV. cas particulier

PILES ET ACCUMULATEURS

I. LES PILES

I.1. Les principaux types de piles.

Il y a deux catégories de piles.

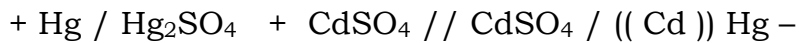
- ✓ Les piles dites impolarisables, dont le fonctionnement ne modifie pas les extrémités de la chaîne.
- ✓ Les piles dites à dépolarisant, on évite la formation d'hydrogène au pôle positif en utilisant à ce pôle un système redox de tension plus élevée que celle de l'électrode à hydrogène.

a. Piles impolarisables :

Pile Daniell :



Pile Weston :



b. Piles à dépolarisant solide

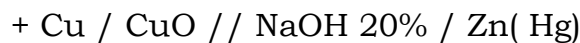
Pile Leclanché



Pile de Rube – Mallory :

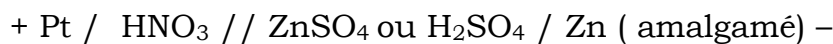


- Pile Lalande :

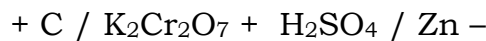


c. Piles à dépolarisant liquide

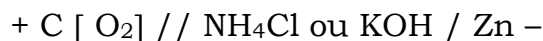
Pile de Grove :



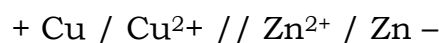
Pile au bichromate de Poggendorf :



Pile de Fery (Pile air – Zinc) :



d. Etude de la pile Daniel :



La force électromotrice de la pile est $E = E_+ - E_-$ avec $E_+ > E_-$.

Lorsque plusieurs électrolytes interviennent dans une pile, il existe une tension de jonction liquide/ liquide. Dans ce cas on écrit la f.e.m de la pile :

$$E = E_+ - E_- + \sum \varepsilon_j$$

ε_j : potentiel de jonction liquide/liquide

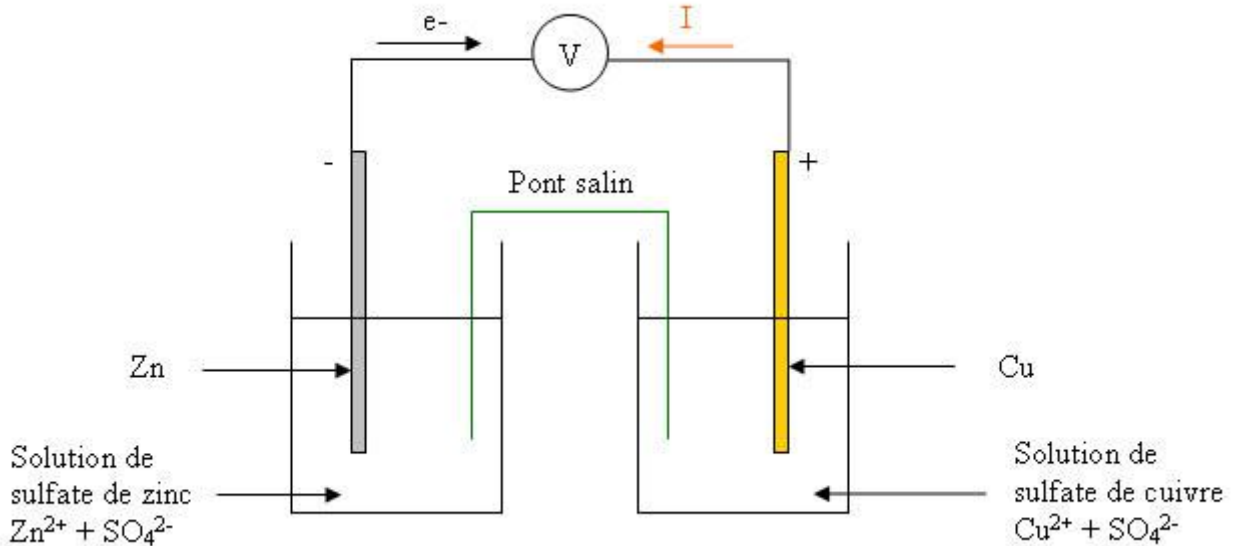
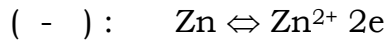
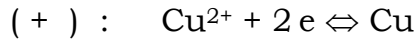
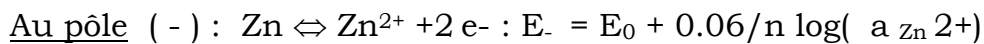
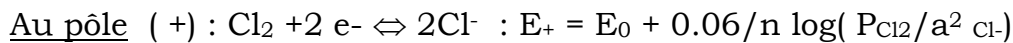


Schéma de la pile Daniel

I.2. Relation entre potentiel de pile et activités des corps dissous.



Calcul de la tension de la cellule à partir de la formule de Nernst.

$$E = E_+ - E_- = E^0_{(+)} - E^0_{(-)} - 0.06/2 \log(a^2_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}} / P_{\text{Cl}_2})$$

On fait apparaître le terme $a^2_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}$ qui est l'activité moyenne.

$$a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = (a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a^2_{\text{Cl}^-})^{1/3}$$

$$E = E^0_{(+)} - E^0_{(-)} + 0.06/2 \log(P_{\text{Cl}_2}) - 0.06/2 \log a_{\pm^3}(\text{ZnCl}_2)$$

I.3. Variation de E avec la température: Formule de Gibbs - Helmholtz.

Le potentiel thermodynamique est une grandeur mesurable.

$$E = - \Delta G / nF \quad \text{avec} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$E = -\Delta H/nF + T\Delta S/nF$$

$$\Delta S = - \partial(\Delta G) / \partial(T) = - \partial(-nFE) / \partial T = nF \partial E / \partial T$$

$\partial E / \partial T$: s'appelle coefficient de température. Il peut être positif ou négatif selon les types de piles.

On appelle r : facteur de conversion de la cellule. $r = \Delta G / \Delta H = 1 - T\Delta S / \Delta H$

Le rapport r peut être supérieur à 1, si le rapport $\Delta H / \Delta S$ est négatif c.a.d ΔS est toujours positif, donc la cellule emprunte de la chaleur au milieu extérieur.

II. ACTIVITES

II-1 Relation entre activité et concentration.

La loi d'action de masse exprimée, au moyen des concentrations ne constitue, qu'une première approximation, valable tant que les concentrations restent faibles.

Cette approximation revient à admettre que les interactions entre particules élémentaires de l'électrolyte sont nulles.

Le physico - chimiste américain Lewis a montré, à partir de 1901 qu'on peut tenir compte des interactions entre particules, en remplaçant dans la loi d'action de masse et dans les relations qui en dérivent les concentrations des particules par une nouvelle grandeur thermodynamique « l'activité »

$$K(T) = \frac{a_{B^+} \times a_{A^+}}{a_{AB}}$$

L'activité dépend évidemment de la concentration et pour un ion B^+ on a :

$$a_{B^+} = \gamma \cdot C$$

γ : coefficient d'activité sans dimension.

Il varie avec la concentration.

$$\gamma \rightarrow 1 \text{ quand } C \rightarrow 0$$

En solution infiniment diluée concentration et activité deviennent identiques.

On peut définir l'activité en utilisant le potentiel chimique μ_i

On peut relier le potentiel chimique à la concentration d'un ion par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) : \text{ faibles concentrations}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) : \text{ fortes concentrations}$$

μ_i^0 : potentiel chimique standard

c_i : concentration de l'espèce i

a_i : activité de l'espèce i

II.2. Calcul du coefficient d'activité moyen.



a_+ et a_- sont respectivement les activités des ions B^+ et A^- .

γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activités des ions B^+ et A^-

L'activité moyenne est définie : $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$

Le coefficient d'activité moyen : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$

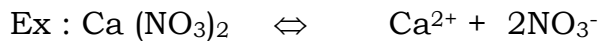
D'une manière générale :



$$\mathbf{a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}}$$

$$\mathbf{\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}}$$

γ_{\pm} est définie comme une moyenne géométrique



$$\mu_{Ca^{2+}} = \mu^0_{Ca^{2+}} + RT \ln(a_{Ca^{2+}})$$

$$\mu_{NO_3^-} = \mu^0_{NO_3^-} + RT \ln(a_{NO_3^-})$$

$$\mu_{Ca(NO_3)_2} = \mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{NO_3^-}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{NO_3^-}^2)^{1/3}$$

II.3. Théorie de Debye-Huckel

IV. Modèle proposé par Debye -Huckel

C'est en 1923, Debye et Huckel présentent un calcul relativement simple qui va permettre de calculer le coefficient d'activité à grande dilution. Le modèle proposé est le suivant :

- Un ion de charge ze acquiert une énergie potentielle $\Delta U = ze\Psi$.

Ψ : : potentiel électrostatique de la phase ; z : charge de l'ion

e : charge élémentaire de l'électron.

- Pour des solutions infiniment diluées, les interactions ion-ion sont négligeables, par contre les interactions ion-solvant (eau) sont importantes. Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i)$$

- Lorsque la concentration augmente, les interactions ion-ion deviennent importantes et l'énergie potentielle de nature électrostatique (de la forme Ae^2/r) prend des valeurs non

négligeables et on aura un terme excédentaire $RT \ln(\gamma_i)$ dans l'énergie potentielle.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) = \mu_i^0 + RT \ln(C_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

$$\Delta G^{\text{ex}} = RT \ln(\gamma_i).$$

Pour un électrolyte se dissociant en v ions, on pourrait écrire :

$$v_i RT \ln(\gamma_i) = \Delta G^{\text{ex}}$$

. La constitution de l'atmosphère ionique. Les ions sont considérés comme des sphères. Les deux charges sont à la distance r .

(d'après l'équation Ae^2/r).

$$r \rightarrow \infty \quad U \rightarrow 0$$

Pour des grandes distances, l'énergie devient négligeable, c.à.d. pour des solutions infiniment diluées, elles se comportent comme des solutions idéales.

V. Mise en équation et calcul du coefficient d'activité

- La condition de neutralité, pour une solution donnée : $\sum n_i z_i = 0$
- La répartition de la concentration locale selon l'équation de Boltzmann : $n_i' = n_i \exp(-z_i e \Psi / kT)$

k : constante de Boltzmann,

z_i : charge de l'ion i ,

e : charge de l'électron,

T : température,

Ψ : potentiel électrostatique,

Chaque ion i possède une charge $z_i e$, d'où la densité locale de charge ρ est donnée par l'équation suivante :

$$\rho = \sum n_i' z_i e = \sum z_i e n_i \exp(-z_i e \Psi / kT)$$

La densité ρ et le potentiel Ψ sont liés par l'équation de Poisson : $\Delta \Psi = -\rho / D$

Δ : opérateur Laplacien , D : constante diélectrique ($D = 4\pi\epsilon$), $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

ϵ_0 : permittivité du vide ; ϵ_r : permittivité relative.

VI. Equation limite de Debye-Huckel.

$$\log(\gamma_i) = -AZ_i^2 \sqrt{I} / (1+B.a\sqrt{I})$$

A et B sont des constantes calculables.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot Z_i^2 : \text{Force ionique}$$

m_i : la molalité de l'espèce i en (mole/kg)

Dans le cas de l'eau $m_i = C_i$

c_i : concentration de l'espèce i en (mole/l),

$a = r_+ + r_-$: distance minimale d'approche exprimée en Å (les rayons ioniques) .

Pour des solutions aqueuses et à 25 °C ,

$A = 0,51$ et $B = 0,33$

Equation valable pour une force ionique : $10^{-2} < I < 10^{-1}$

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$$

Pour des solutions très diluées, $I < 10^{-2}$

le coefficient d'activité s'écrit :

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$$

Pour des solutions concentrées, $I > 10^{-1}$

Le coefficient d'activité s'écrit :

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I} + C'I}$$

C'est une constante

VII. Calcul du coefficient d'activité moyen γ_{\pm}

Soit un électrolyte : $B_v A_v \leftrightarrow v_+ B^+ + v_- A^-$

Par définition : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$

$\log(\gamma_{\pm}) = 1/(v_+ + v_-) \log(\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})$

$\log(\gamma_{\pm}) = 1/(v_+ + v_-) [v_+ \log(\gamma_+) + v_- \log(\gamma_-)]$

L'équation de neutralité : $\sum n_i Z_i = 0$

$v_+ z_+ + v_- z_- = 0$, $\log(\gamma_i) = -AZ_i^2 \sqrt{I}$ pour $I < 10^{-2}$

$$\log \gamma_i = -0.51 \times |Z_- \times Z_+| \sqrt{I}$$

I. LES ACCUMULATEURS

Un accumulateur est une chaîne électrochimique à deux électrodes. Les systèmes électrochimiques utilisés doivent avoir des tensions thermodynamiques suffisamment différentes l'une de l'autre pour que la f. e. m de l'accumulateur soit utilisable. (1 Volt au minimum).

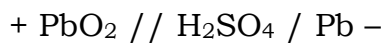
On peut définir un accumulateur comme une pile rechargeable, c. a. d qui après une décharge il est possible de reproduire l'état initial des électrodes en appliquant aux bornes de la chaîne une différence de potentiel opposée à E.

II.1. Les paramètres caractéristiques d'un accumulateur.

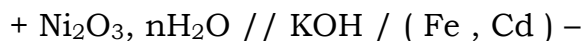
- ✓ Sa capacité en (A.h) , quantité maximale d'électricité qu'il peut fournir.
- ✓ Son énergie spécifique massique en WhKg⁻¹ et volumique Whl⁻¹.
- ✓ Sa puissance spécifique massique WKg⁻¹ et volumique Wl⁻¹.
- ✓ Son rendement coulombique ρ_Q : rapport de la quantité d'électricité

II.2. Les différents types d'accumulateurs

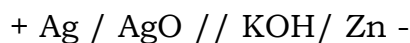
-Accumulateur au plomb (Plante) :



- Accumulateur alcalin au fer-nickel et au fer -cadmium -nickel .:



- Accumulateur argent -zinc.

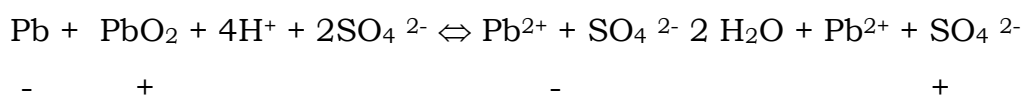


II.3. Etude d'un accumulateur au plomb.

En milieu sulfurique, le plomb possède trois états d'oxydation stables sous la forme Pb ; Pb²⁺ et PbO₂ .



Reaction globale :



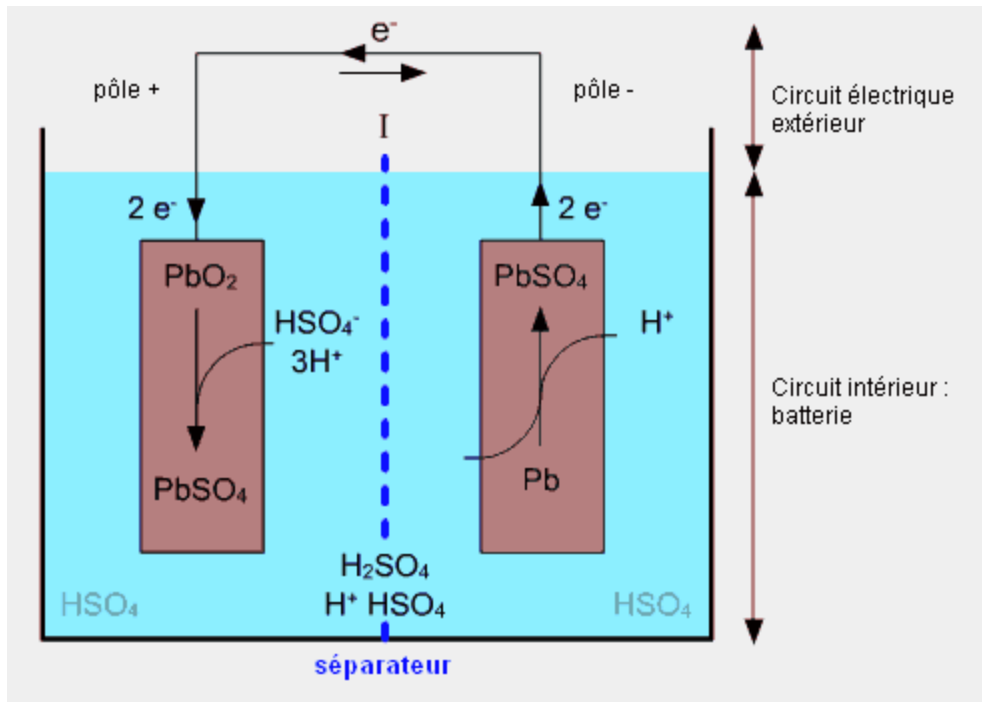


Schéma d'accumulateur au plomb

Cette réaction montre que la concentration de l'électrolyte en acide sulfurique diminue pendant la décharge et croit pendant la charge.

DIAGRAMME TENSION-pH

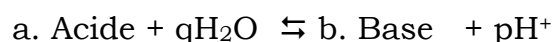
Introduction

Considérons un élément A et l'ensemble des composés susceptibles de se former par oxydation ou réduction de cet élément en présence d'eau. Entre ces différents corps existent des équilibres qui peuvent être de deux types :

- Equilibres acide – base, dépendants du pH, mais indépendants du potentiel.
- Equilibres redox, dépendants au contraire de la tension et en outre du pH si l'équation correspondante fait intervenir du pH.

I. Equilibres acide – base.

Soit la réaction acido-basique :



$$K = [\text{Base}]^b [\text{H}^+]^p / [\text{Acide}]^a [\text{H}_2\text{O}]^q$$

$$\log K = -1 / (2,3 \cdot RT) / (\sum v_i \mu^0 (\text{base}) - \sum v_i \mu^0 (\text{acide}))$$

pH de passage d'une forme à une autre.

1er cas : Si les deux espèces sont solubles (acide et base). Le pH de passage sera le pH d'équiactivité. (c. a. d, les deux espèces ont la même activité).

Au point d'équivalence.

$$b[\text{Acide}] = a[\text{Base}] = \frac{C}{2} \quad : \quad \text{d'ou le pH d'équiactivité} :$$

$$pH = -\frac{1}{p} \log(K) + \frac{1}{p} \log\left(\frac{(2b)^a}{(2a)^b}\right) + \frac{(b-a)}{p} \log C$$

Le pH dépend de l'activité totale C, sauf pour a = b

2ème cas : Si une seule des deux formes est soluble (l'acide est soluble).

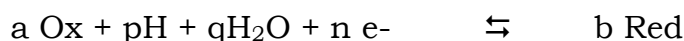
$$b[\text{Acide}] = C$$

$$pH = -1/p \log(K) + a/p \log(b) - a/p \log(C)$$

Dans un diagramme tension –pH, ces équilibres sont représentés par des droites verticales.

II. Equilibres redox.

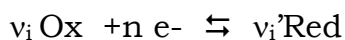
Soit la réaction électrochimique suivante :



A l'équilibre le potentiel s'écrit :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^a [H^+]^p}{[red]^b}$$

D'une manière générale :



$$E^{\circ} = \frac{\sum v_i \mu^{\circ}_{ox} - \sum v_j' \mu^{\circ}_{red}}{23060 \times n}$$

$$E^{\circ} = a. \mu^{\circ}_{(ox)} + q. \mu^{\circ}_{(H_2O)} - b. \mu^{\circ}_{(red)} / (23060.n)$$

$$E = E^{\circ} + 0,06 \log([Ox]^a / [Red]^b) - 0,06pH.(p/n)$$

1^{er} cas : Les deux formes [Ox] et [Red] sont dissoutes.

$$b.[Ox] = a.[Red] = C/2 \text{ au point d'équivalence}$$

$$E = E^{\circ} - 0,06pH.(p/n) + 0,06/n \log([2a]^b / [2b]^a) + (a-b)0,06/n \log C$$

Le potentiel E dépend de C, sauf pour a = b.

2^{ème} cas : Si l'une des deux formes est solide. (ex : Red)

$$b.[Ox] = C$$

$$E = E^{\circ} - 0,06pH.(p/n) + 0,06/n a. \log(b) + 0,06a/n. \log C$$

3^{ème} cas : Si les deux formes sont solides.

$$b.[Ox] = a.[Red] = 1$$

$$E = E^{\circ} - 0,06pH.(p/n)$$

4^{ème} cas : Si les deux formes sont gazeuses.

On calcule le E⁰ à partir des potentiels chimiques standards à l'état gazeux

EXEMPLE : Tracé du diagramme tension - pH du cuivre - eau à 25°C à partir des potentiels chimiques standards.

A partir des valeurs des potentiels chimiques standards, tracer le diagramme tension -pH du cuivre pour une concentration 1 M. Les différentes valeurs des μ⁰ (cal/mol) sont :

Corps dissous :

$$\text{Cu}^+ : 12000$$

$$\text{Cu}^{2+} : 15530$$

$$\text{HCuO}_2^- : -61420$$

$$\text{CuO}_2^{2-} : -43500$$

$$\text{H}_2\text{O} : -56690$$

corps solides

$$\text{Cu}_2\text{O} : -34980$$

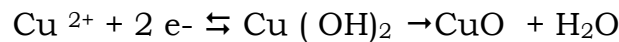
$$\text{CuO} : -30400$$

$$\text{Cu(OH)}_2 : -85300$$

$$\text{Cu} : 0$$

Plan général pour tracer un diagramme tension - pH.

1. Détermination pour chaque degré d'oxydation du degré d'hydratation le plus stable.



$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$: réaction de déshydratation

$$\Delta G^0 = \mu^0_{\text{CuO}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^0_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$$

$$\Delta G^0 = -30400 - 56690 + 85300 = -1790 \text{ cal}$$

$\Delta G^0 < 0$: réaction spontanée $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est instable.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ se forme, mais il est instable.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ n'apparaît dans le diagramme tension -pH.

2. Détermination des réactions acide - base possibles dont on calculera le pK à partir des valeurs de μ^0 .

Degré (+1) :



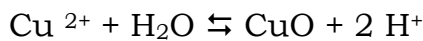
$$K = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^+]^2[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^+]^2}$$

$$\log(K) = \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^+]^2}\right) = -(-34980 + 56690 - 2 \cdot 12000) / (1362) = 1,68$$

$$\log[\text{Cu}^+] = -0,84 - \text{pH} :$$

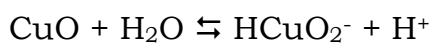
$$\text{Equation n° 1} : C = 1 \text{M} \quad \text{pH} = -0,84 : \text{Cu}^+ / \text{Cu}_2\text{O}$$

Degré (+2) :



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CuO}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 7,89 - 2 \cdot \text{pH} : \text{Equation n°2} : C = 1 \text{M} \quad \text{pH} = 3,95 : \text{Cu}^{2+} / \text{CuO}$$

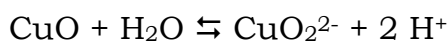


$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCuO}_2^-]}{[\text{CuO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\log[\text{HCuO}_2^-] = -18,83 + \text{pH} : \text{Equation n°3} : C = 1 \text{M} ; \text{pH} = 18,83 :$$

$$\text{CuO} / \text{HCuO}_2^-$$

HCuO_2^- n'apparaît pas dans le diagramme. pH = 0-14



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{CuO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\log[\text{CuO}_2^{2-}] = -31,98 + 2 \cdot \text{pH} : \text{Equation n° 4} : C = 1 \text{M} ; \text{pH} = 15,95$$

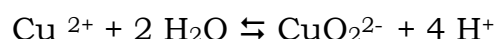
CuO_2^{2-} n'apparaît pas dans le diagramme.



$$K = \frac{[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]}$$

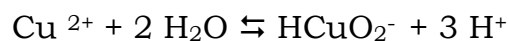
$$\log ([\text{CuO}_2^{2-}] / [\text{HCuO}_2^-]) = -13,15 + \text{pH}$$

CuO_2^{2-} et HCuO_2^- n'apparaissent pas dans le diagramme. Equation n°5



$$K = [\text{CuO}_2^{2-}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\log ([\text{CuO}_2^{2-}] / [\text{Cu}^{2+}]) = 2,7 + 4.\text{pH}$$



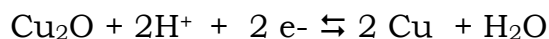
$$K = [\text{HCuO}_2^-][\text{H}^+]^3 / [\text{Cu}^{2+}]$$

$\log ([\text{HCuO}_2^-][\text{H}^+]^3 / [\text{Cu}^{2+}]) = \text{à calculer}$

3. Faire apparaître les espèces stables.

DO	Espèces	
0	Cu	
1	Cu ₂ O	
2	Cu ²⁺	CuO

4. Ecrire toutes les réactions électrochimiques possibles.



$$E^0 = - (\sum v_i \mu^0 (\text{red}_i) - \sum v_i \mu^0 (\text{ox}_i)) / (23060.n)$$

$$E^0 = - [(2 \mu^0_{\text{Cu}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (\mu^0_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2 \mu^0_{\text{H}^+})] / (23060.2)$$

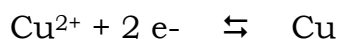
$$E^0 = - [(2.0 - 56690) + 34980 - 0] / (23060.2)$$

$$\mathbf{E^0 = 0,47 \text{ V/ENH}}$$

$$E = E^0 + 0,06/2 \log([\text{Cu}_2\text{O}] [\text{H}^+] / [\text{Cu}] [\text{H}_2\text{O}])$$

$[\text{Cu}_2\text{O}] = [\text{Cu}] = 1$, c'est un solide. $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ solvant

$$\mathbf{E = 0,47 - 0,03.pH}$$



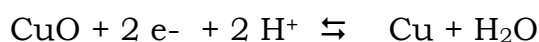
$$E^0 = - [\mu^0_{\text{Cu}} - \mu^0_{\text{Cu}^{2+}}] / (23060.2) = - [0 - 15530] / (23060.2)$$

$$\mathbf{E^0 = 0,34 \text{ V/ENH}}$$

$$E = E^0 + 0,06/2 \log([\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}])$$

$$E = 0,34 - 0,03.\log[\text{Cu}^{2+}] , [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$$

$$\mathbf{E = 0,34 \text{ V/ENH}}$$



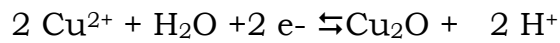
$$E^0 = - [(\mu^0_{\text{Cu}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (\mu^0_{\text{CuO}} + 2\mu^0_{\text{H}^+}) -] / (23060.2)$$

$$E^0 = - [(0 - 56690) - (0 - 30400)] / (23060.2) = 0,57 \text{ V/ENH}$$

$$E = 0,57 - 0,03 \cdot \log ([\text{CuO}] [\text{H}^+]^2) / [\text{Cu}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$[\text{CuO}] = [\text{Cu}] = 1$, Ce sont des corps solides.

$$\underline{E = 0,57 - 0,06\text{pH}}$$



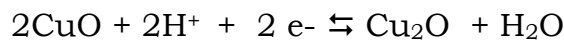
$$E^0 = -[(\mu^0_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\mu^0_{\text{H}^+}) - (2\mu^0_{\text{Cu}^{2+}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}})] / (23060.2)$$

$$E^0 = 0,203 \text{ V/ENH}$$

$$E = 0,203 - 0,03 \cdot \log ([\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]) / [\text{Cu}_2\text{O}] [\text{H}^+]^2$$

$[\text{Cu}_2\text{O}] = 1$

$$\underline{E = 0,203 - 0,06\text{pH}}$$



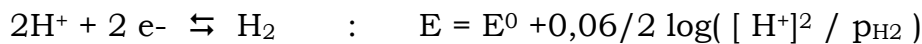
$$E^0 = -[(\mu^0_{\text{Cu}_2\text{O}} + \mu^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (2\mu^0_{\text{CuO}} + 2\mu^0_{\text{H}^+})] / (23060.2)$$

$$E^0 = 0,67 \text{ V/ENH}$$

$$\underline{E = 0,67 - 0,06\text{pH}}$$

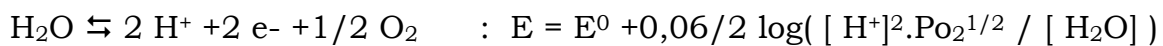
5. Diagramme tension – pH de l'eau.

Les deux principales réactions :



$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atmosphère ;} \quad E = -0,06 \cdot \text{pH}$$

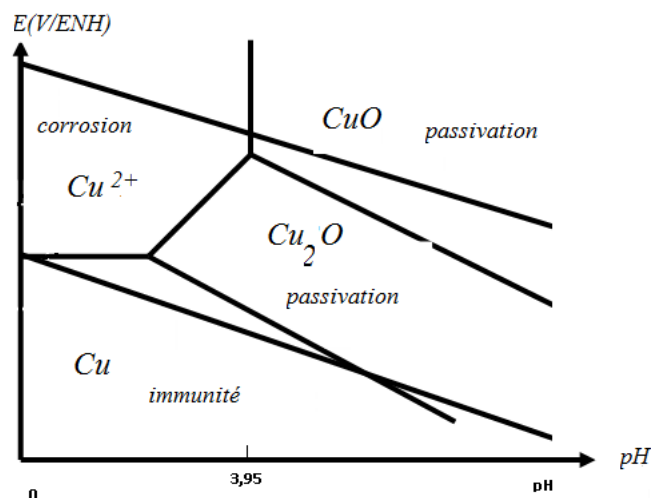
$E^0 = 0$ par convention : potentiel standard du couple H^+ / H_2



$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atmosphère :} \quad E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

$$E^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$$

6. Tracé du digramme tension – pH



7. Interprétation du diagramme.

Le diagramme tension – pH du cuivre met en évidence différents domaines que l'on peut regrouper en trois catégories.

Domaine I : C'est le domaine d'immunité ou protection cathodique du cuivre (c.a.d dans ce domaine le métal ne se dissout pas)

Domaine II : C'est le domaine de corrosion (c.a.d dans ce domaine le métal peut se dissoudre en donnant des composés solubles ex : Cu^{2+})

Domaine III : C'est le domaine de passivation (c.a.d il ya formation des composés solides sur le métal. Ces couches peuvent empêcher ou ralentir la corrosion.

Domaine IV : C'est un domaine de passivation.

8. Diagramme tension – pH de l'eau.

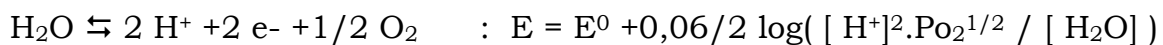
Les deux principales réactions :



$p_{\text{H}_2} = 1$ atmosphère ;

$$**E = -0,06.pH**$$

$E^0 = 0$ par convention : potentiel standard du couple H^+ / H_2



$p_{\text{O}_2} = 1$ atmosphère :

$$**E = 1,23 - 0,06.pH**$$

$E^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$

CHAPITRE III : CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE

I. Polarisation et surtension d'une électrode.

I.1. Définition :

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

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

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

Dans le cas $E_{i=0} = E_{th}$

$E - E_{th} = \eta$

$\eta > 0$: Surtension anodique : oxydation

$\eta < 0$: Surtension cathodique : réduction

La vitesse de la réaction s'écrit : $v = - \frac{d[ox]}{dt}$

Cette vitesse est définie par l'expression classique de la cinétique chimique

$$V_{ox} = - V_{red} = \frac{I}{S nF}$$

I : Courant qui traverse la cellule. (A)

S : surface de l'électrode (cm²)

On pose $i = \frac{I}{S}$: densité de courant (A/cm²)

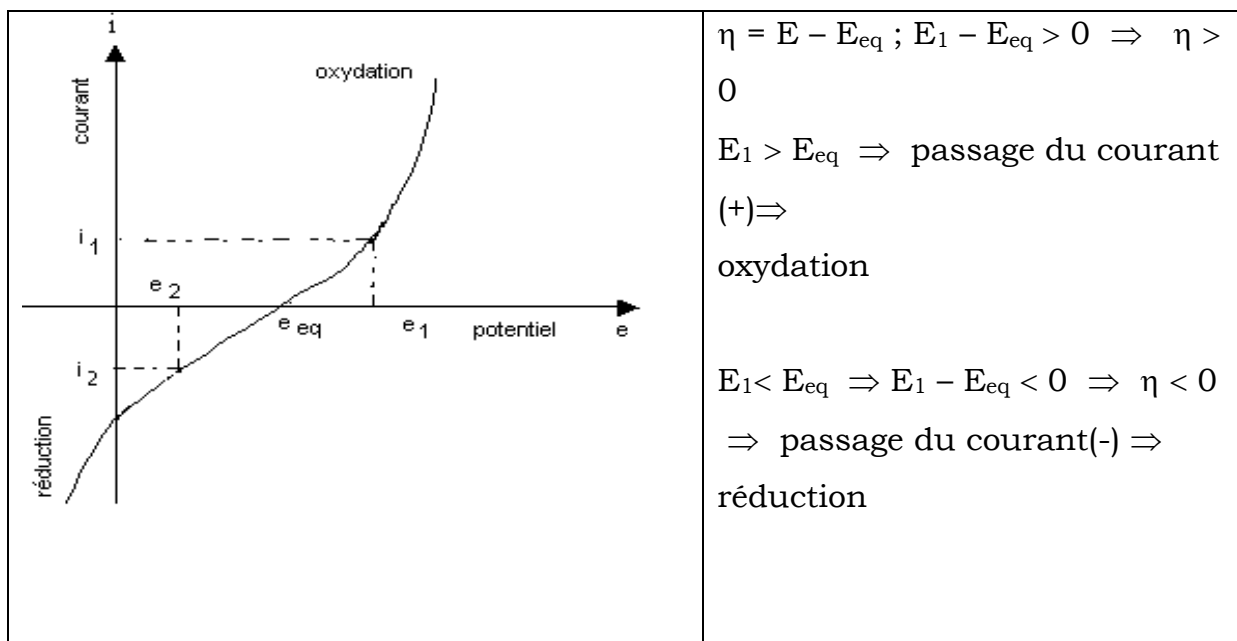
$$V_{ox} = - V_{red} = \frac{i}{nF}$$

I.2. Différent types de courbe de polarisation.

a. La réaction est rapide dans les deux sens



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



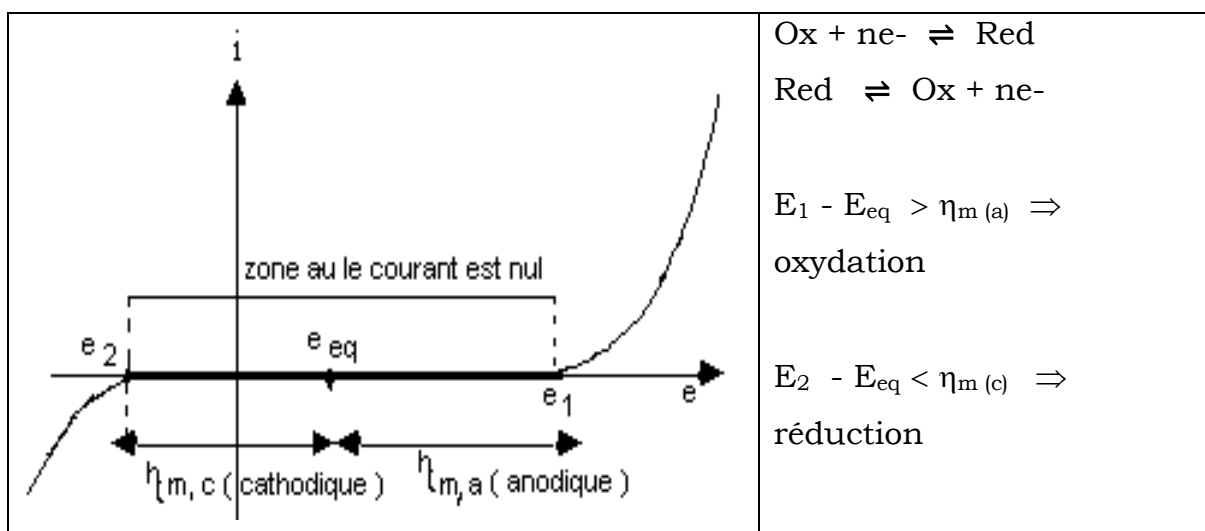
Système réversible

Exemple de système $Cd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cd$

$Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$

b. La réaction est lente dans les deux sens (Transfert d'e-) :

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



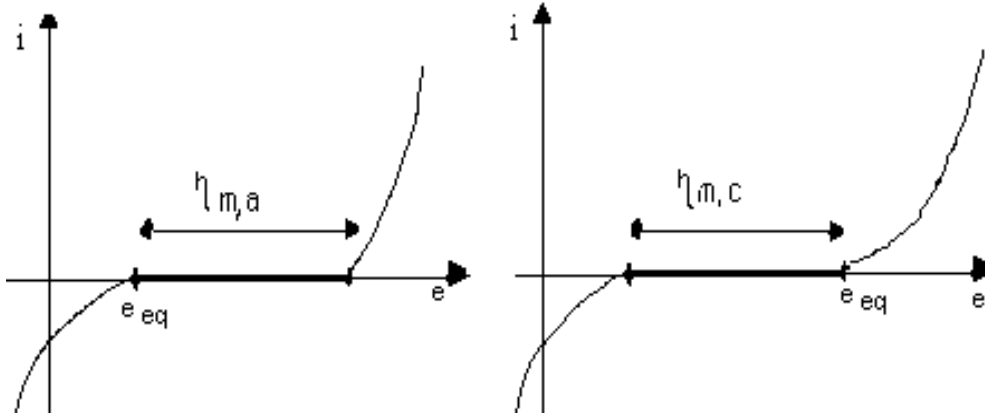
Dans cette zone le courant est pratiquement nul. L'électrode est indifférente vis a vis du système considéré, on dit que l'électrode est idéalement polarisable.

Ex :



c. La réaction est lente dans un seul sens :

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

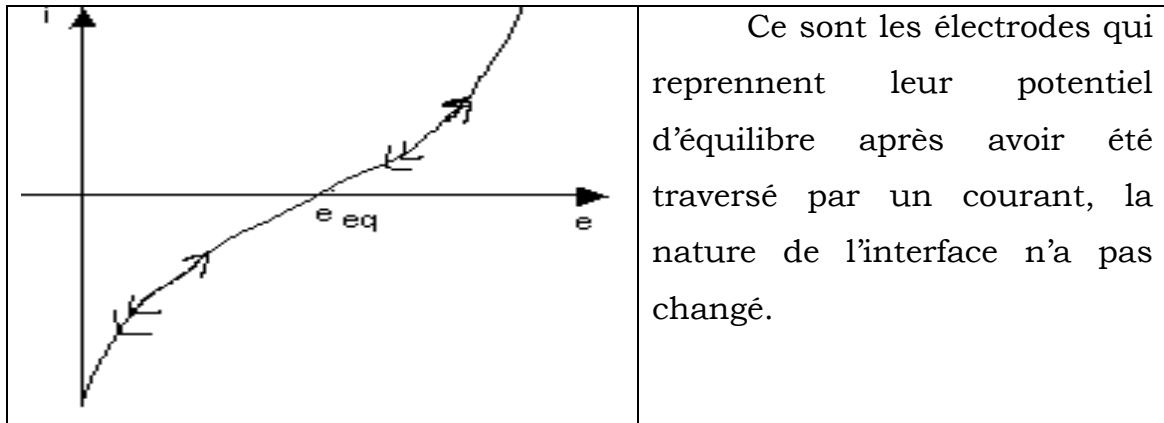


Ex : Dégageant d'O₂ sur platine
Électrolyse de l'eau

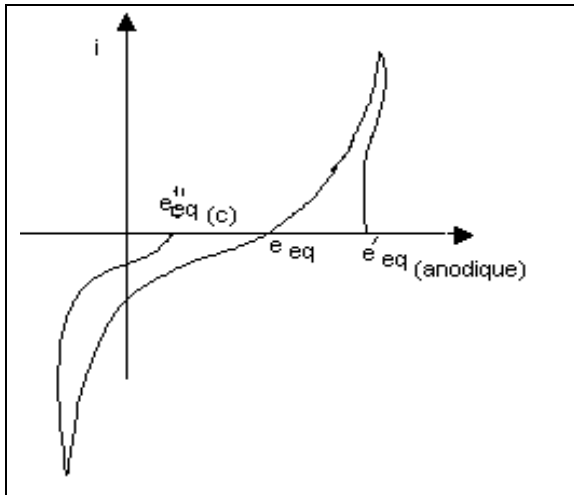
Ex : Dépôt de certains métaux
Fe²⁺ + 2 e⁻ ⇌ Fe

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

VIII. Les électrodes réversiblement polarisables (impolarisables)



e. Les électrodes irréversiblement polarisables. (polarisables).



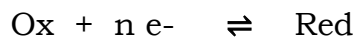
Ce sont les électrodes qui ne reprennent pas la tension d'équilibre initiale après avoir été traversées par un courant. La nature de l'interface a été modifiée par la formation d'une couche passivante, etc....).

II. ÉQUATION CINÉTIQUE $I = F(E)$

II.1. Théorie actuelle de la surtension d'activation.

Nous allons chercher une relation $i = f(e)$ dans le cas où c'est le transfert d'e- (étape électrochimique) qui règle la vitesse du processus globale. Un tel régime cinétique est dit régime pur de transfert électrochimique.

On considère la réaction électrochimique suivante :



Le courant globale qui traverse la cellule (électrode) est la somme algébrique de deux courants, un de réduction (négatif), l'autre l'oxydation (positif).

$$i_T = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} \quad \text{densité de courant en (A/cm}^2\text{)}$$

$$i_{\text{ox}} : \text{ Courant d'oxydation.} \quad i_{\text{ox}} = nFK_{\text{ox}} [\text{red}]$$

$$i_{\text{red}} : \text{ Courant de réduction} \quad i_{\text{red}} = nFK_{\text{red}}[\text{ox}]$$

n : Le nombre des électrons

Les constantes de vitesse K_{ox} et K_{red} peuvent être exprimées à partir de la théorie des vitesses du complexe activé.

$$\text{Avec :} \quad K_{\text{ox}} = \frac{kT [\text{red}^*]}{h [\text{red}]} \quad \text{et} \quad K_{\text{red}} = \frac{kT [\text{ox}^*]}{h [\text{ox}]}$$

K : est la constante de Boltzman.

h : est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J/s).

Les rapports $\frac{[\text{red}^*]}{[\text{red}]}$ et $\frac{[\text{ox}^*]}{[\text{ox}]}$ figurent dans ces expression sont égaux aux

constantes d'action de masse.

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Red}^* \quad \text{Ln} \frac{[\text{red}^*]}{[\text{red}]} = -\frac{\Delta G_{\text{ox}}^*}{RT} \Rightarrow \frac{[\text{red}^*]}{[\text{red}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ox}}^*}{RT}\right)$$

$$\ln \frac{[ox^*]}{[ox]} = -\frac{\Delta G_{red}^*}{RT} \Rightarrow \frac{[ox^*]}{[ox]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^*}{RT}\right)$$

$$K_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \quad \text{et} \quad K_{red} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^*}{RT}\right)$$

L'expression du courant s'écrit alors :

$$i_{ox} = nF \frac{kT}{h} [red] \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^*}{RT}\right)$$

$$i_{red} = nF \frac{kT}{h} [ox] \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^*}{RT}\right)$$

Le transfert de charge nF à travers la barrière $\Delta\phi$ correspond à une énergie

$$\Delta G_{ox}^* = \Delta G^* \neq x \quad (\text{suivant le sens de la réaction})$$

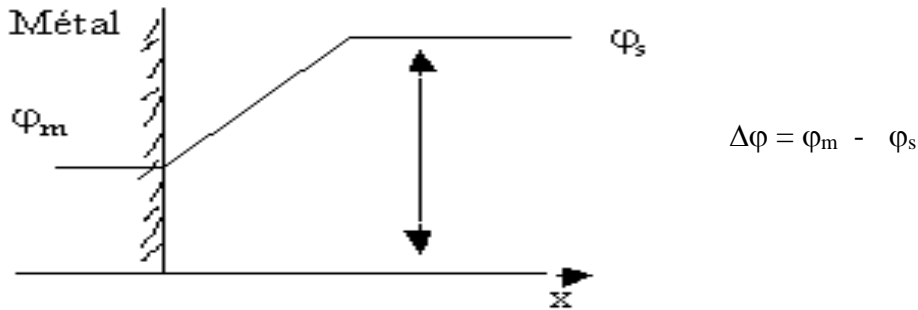
$$x = -\alpha nF \cdot \Delta\phi \quad : \quad \text{cas d'oxydation} \quad \Delta G_{ox}^* = \Delta G_{ox}^* - \alpha nF \Delta\phi$$

$$x = \beta nF \cdot \Delta\phi \quad : \quad \text{cas de réduction} \quad \Delta G_{red}^* = \Delta G_{red}^* + \beta nF \Delta\phi$$

α et β sont les coefficients de transfert

α : coefficient de transfert anodique (oxydation)

$\beta = 1 - \alpha$: coefficient de transfert cathodique (réduction).



L'expression du courant devient :

$$i_{ox} = nF \frac{kT}{h} [red] \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^* - \alpha nF \Delta\phi}{RT}\right)$$

$$i_{red} = -nF \frac{kT}{h} [ox] \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^* + \beta nF \Delta\phi}{RT}\right)$$

$\Delta\phi$ est une grandeur non mesurable, on doit la mesurer par rapport à une référence.

$$E = \Delta\phi - E_{ref} \Rightarrow \Delta\phi = E + E_{ref}$$

$$i_{ox} = nF \cdot \frac{kT}{h} [red] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^* - \alpha nF(E + E_{ref})}{RT}\right)$$

$$= nF \frac{kT}{h} [\text{red}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^* + \alpha nFE_{ref}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$

On pose :

$$K_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^* + \alpha nFE_{ref}}{RT}\right)$$

K_{ox} est la constante cinétique d'oxydation.

Finalement le courant s'écrit :

$$i_{ox} = nFK_{ox}[\text{red}] \cdot \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$

$$i_{red} = -nF \frac{kT}{h} [\text{ox}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^* + \beta nFE_{ref}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right)$$

On pose :

$$K_{red} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{-\Delta G_{red}^* - \beta nFE_{ref}}{RT}\right)$$

K_{red} est la constante cinétique de réduction

$$i_{red} = -K_{red} \cdot nF \cdot [\text{ox}] \cdot \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right)$$

Le courant total : $i_T = i_{ox} + i_{red}$ (densité de courant (A/cm²))

$$i_T = nF \left\{ K_{ox}[\text{red}] \cdot \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) - K_{red}[\text{ox}] \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right) \right\}$$

à l'équilibre $i_T = 0$

$$K_{ox}[\text{red}] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right) = K_{red}[\text{ox}] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} E_{eq}\right)$$

$$\exp\left(\frac{(\alpha + \beta)nFE_{eq}}{RT}\right) = \frac{K_{red} [\text{ox}]_0}{K_{ox} [\text{red}]_0}$$

$$(\alpha + \beta) \frac{nF}{RT} E_{eq} = \ln \frac{K_{red}}{K_{ox}} + \ln \frac{[\text{ox}]_0}{[\text{red}]_0}$$

nous avons : $\alpha + \beta = 1$

$$E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{ox}}{K_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]_0}{[\text{red}]_0}$$

On pose :

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{red}}{K_{ox}} \quad \Rightarrow \quad E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]_0}{[\text{red}]_0}$$

II.2. Calcul de densité de courant d'échange i_0 et équation de Butler-Volmer

à l'équilibre $i_T = 0$

$$i_0 = i_{ox} = -i_{red} = nFK_{ox}[red] \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right) = nFK_{red}[ox] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} E_{eq}\right)$$

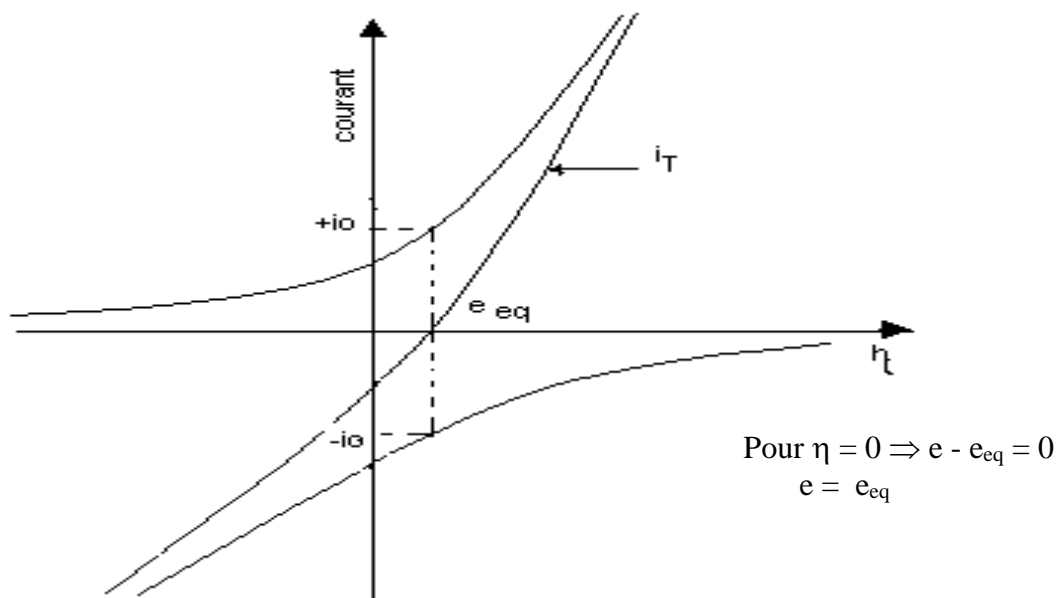
i_0 : densité de courant d'échange.

On définit la surtension $\eta = E - E_{eq} \Rightarrow E = E_{eq} + \eta$

η est la surtension (en V)

$$\begin{aligned} i_T &= nF \left\{ K_{ox}[red] \exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} + \eta)\right\} - K_{red}[ox] \exp\left\{-\frac{\beta nF}{RT} (E_{eq} + \eta)\right\} \right\} i_T \\ &= nF \left\{ K_{ox}[red] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right) \right. \\ &\quad \left. - K_{red}[ox] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} E_{eq}\right) \exp\left(-\frac{\beta nF \eta}{RT}\right) \right\} \\ &= i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right\} \end{aligned}$$

C'est l'équation de Butler-Volmer



Courbe relative au transfert pur

II.3. Les lois limites de la surtension

a. Cas des fortes surtensions : Approximation de TAFEL

$$\eta \gg 0 \quad i_T = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \rightarrow 0 \quad \text{d'où} \quad i_T = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

Donc le courant total sera le courant d'oxydation

$$Lni_T = Lni_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad \Rightarrow \quad \eta = -\frac{RT}{\alpha n F} Lni_0 + \frac{RT}{\alpha n F} Lni_T$$

C'est la loi de TAFEL $\eta = f(\ln i)$

Cas ou la surtension : $\eta \ll 0 \Rightarrow \eta \rightarrow -\infty$ (courant total sera le courant de réduction)

$$\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \rightarrow 0 \Rightarrow i_T = i_{red} = -i_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

$$|i_T| = -i_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

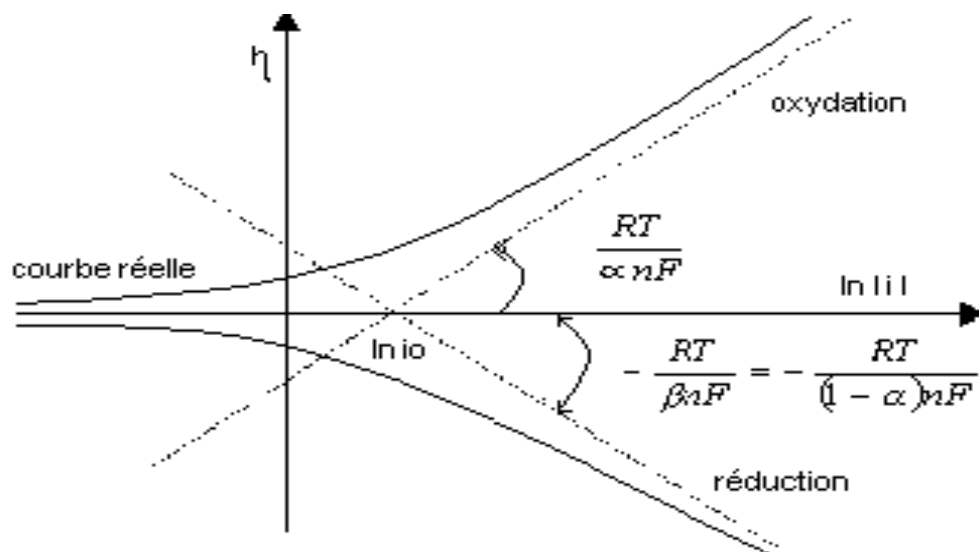
$$\boxed{\eta = \frac{RT}{\beta n F} Lni_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln|i|}$$

Donc on peut déterminer les paramètres cinétiques α , β et i_0 (c.a.d K_{ox} et K_{red}) à partir de la loi de TAFEL.

En coordonnées semi-logarithmiques : les deux équations ont des pentes

$$\frac{d\eta}{d(Lni)} = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{pour } \eta \gg 0$$

$$\frac{d\eta}{d(Lni)} = -\frac{RT}{\beta n F} \quad \text{pour } \eta \ll 0$$



b) Cas des faibles surtensions.

Approximation à l'origine

η est faible $\eta \approx 0$ (au voisinage de l'équilibre)

L'expression du courant :

$$i_T = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

$$i_T = i_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - 1 + \frac{\beta n F}{RT} \eta \right\}$$

$$i_T = i_0 \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} \eta + \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right\}$$

$$i_T = i_0 \left\{ \frac{n F}{RT} \eta \right\}$$

$$\eta = i_T \frac{RT}{n F i_0}$$

C'est une expression analogue à la loi d'ohm $U = RI$

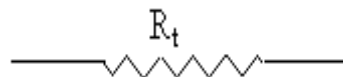
$\eta = R_t \cdot i_T$ avec

R_t : résistance de transfert ou bien la

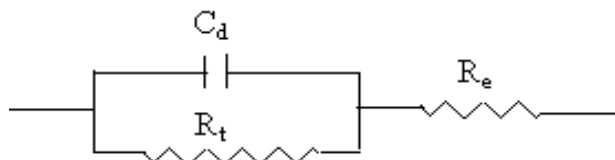
Résistance de polarisation de

l'électrode

$$R_t = \frac{RT}{i_0 n F}$$



Donc le circuit équivalent d'une électrode.



C_d : capacité de double couche

R_t : résistance de transfert

R_e : résistance de l'électrolyte.

3-3) Influence de la concentration sur le co

a) Réaction de 1^{er} ordre : $ox + n e^- \leftrightarrow red$

$$i_0 = n F k_{ox} [red] \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} e_{eq}\right)$$

Nous avons :

$$e_{eq} = e^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$i_0 = n F k_{ox} [red] \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \left(e^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{[ox]}{[red]} \right)\right)$$

$$i_0 = n F k_{ox} [red] \exp\left(\frac{\alpha n F e^0}{RT}\right) \frac{[ox]^\alpha}{[red]^\alpha}$$

$$i_0 = n F k_{ox} [red]^{(1-\alpha)} [ox]^\alpha \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} e^0\right)$$

De même on obtient :

$$i_0 = nFk_{red}[ox]^{(1-\beta)}[red]^\beta \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e^0\right)$$

On pose :

$$k_0 = k_{ox} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e^0\right) = k_{red} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e^0\right)$$

K_0 est la constante de vitesse standard (cm/s)

$$i_0 = nFk_0[red]^{1-\alpha}[ox]^\alpha$$

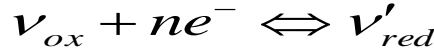
$$i_0 = nFk_0[red]^{1-\beta}[ox]^\beta$$

Donc on peut déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques α , β et k_0

$$\ln i_0 = \ln(nFk_0) + (1-\alpha)\ln[red] + \alpha\ln[ox]$$

$$\frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln[red])} = 1 - \alpha \quad \text{ou} \quad \frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln[ox])} = \alpha$$

b) Cas de réaction d'ordre différent de 1



$$e_{eq} = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^\nu}{[red]^\nu}$$

$$i_0 = nFK_{ox}[red]^{\nu'} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_{eq}\right) = nFK_{ox}[red] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \left(e_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^\nu}{[red]^\nu}\right)\right) i_0$$

$$= nFK_{ox}[red]^{\nu'} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_0\right) \exp\left(\ln \frac{[ox]^{\nu\alpha}}{[red]^{\nu\alpha}}\right)$$

$$i_0 = nFK_{ox}[red]^{\nu'} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_0\right) \frac{[ox]^{\nu\alpha}}{[red]^{\nu\alpha}}$$

$$i_0 = k_0 nF [red]^{\nu'} [ox]^{\nu\alpha} [red]^{-\nu\alpha}$$

$$i_0 = k_0 nF [ox]^{\nu\alpha} [red]^{\nu'(1-\alpha)}$$

de la même façon

$$i_0 = k_0 nF [ox]^\nu \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e_{eq}\right)$$

$$i_0 = k_0 nF [red]^{\nu\beta} [ox]^{\nu(1-\beta)}$$

A partir de ces deux formules, on peut déterminer l'ordre d'une réaction :

$$\ln i_0 = \ln(nFk_0) + \nu\alpha \ln[\text{ox}] + \nu'(1-\alpha) \ln[\text{red}]$$

$$\frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln[\text{ox}])} = \nu\alpha \frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln[\text{red}])} = \nu'(1-\alpha)$$

3-4) Régime mixte de diffusion transfert

a) Notion de diffusion : Le transport de matière en solution intervient du fait de l'existence d'un gradient de potentiel électrochimique, c.à.d par diffusion, migration et convection

Le flux total des espèces :

$$\phi_T = \phi_{\text{mig}} + \phi_{\text{conv}} + \phi_{\text{dif}} \quad \phi \text{ exprimé en mol/cm}^2 \cdot \text{s}$$

ϕ_{conv} : est dû à l'agitation de l'électrolyte : (pour éliminer le flux de convection on utilise des solutions non agitées $J_{\text{conv}}=0$)

ϕ_{mig} : est dû à la création d'un champ électrique, c'est le mouvement d'une espèce sous l'influence d'un champ électrique, on utilise souvent des électrolytes support de fortes concentrations ($J_{\text{mig}}=0$)

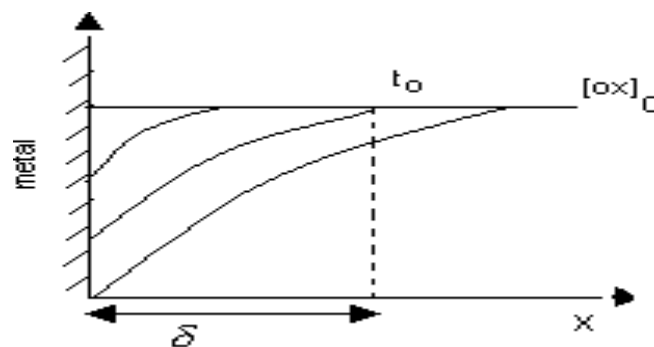
ϕ_{dif} : est dû à la création d'un gradient de concentration.

$$J_T = J_{\text{dif}}$$

Si on part $\text{ox} + n e^- \leftrightarrow \text{red}$

$$\varphi_{\text{ox}} = -D_{\text{ox}} \left[\frac{\partial C_{\text{ox}}}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i}{nF}$$

$$\varphi_{\text{red}} = +D_{\text{red}} \left[\frac{\partial C_{\text{red}}}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i}{nF}$$



δ_{ox} : est l'épaisseur de la couche de Nernst : couche de diffusion

$$\left[\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{[ox]_0 - [ox]_{el}}{\delta_{ox}}$$

$$i = -nFD_{ox} \frac{[ox]_0 - [ox]_{el}}{\delta_{ox}}$$

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce ox

$$i = nFD_{red} \frac{[red]_0 - [red]_{el}}{\delta_{red}}$$

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

quand la concentration à l'électrode devient $[ox]_{el} = 0$ $i \rightarrow i_{l,c}$

$$i_{l,c} = -nF \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} [ox]_0$$

De même pour l'espèce [red] : $[ox]_{el} = 0$ $i \rightarrow i_{l,a}$

$$i_{l,a} = nF \frac{D_{red}}{\delta_{red}} [red]_0$$

En faisant le rapport :

$$\frac{i}{i_{l,c}} = 1 - \frac{[ox]_{el}}{[ox]_0}$$

$$\frac{i}{i_{l,a}} = 1 - \frac{[red]_{el}}{[red]_0}$$

$$[ox]_{el} = [ox]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right)$$

$$[red]_{el} = [red]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right)$$

b) Équation générale de diffusion-transfert

L'équation générale :

$$i_T = nF \left\{ K_{ox} [red]_{el} \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e\right) - K_{red} [ox]_{el} \cdot \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e\right) \right\}$$

En remplaçant $[ox]_{el}$ et $[red]_{el}$ par leurs expressions :

$$i_T = nF \left\{ K_{ox} [red]_0 \left(1 - \frac{i_T}{i_{l,a}} \right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e\right) - K_{red} [ox]_0 \left(1 - \frac{i_T}{i_{l,c}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e\right) \right\}$$

La densité de courant d'échange : $i = 0$

$$i_0 = nF K_{ox} [red]_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_{eq}\right) = nF K_{red} [ox]_0 \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e_{eq}\right)$$

la surtension est $\eta = e - e_{eq}$

En remplant e par $\eta + e_{eq}$

L'expression globale s'écrit :

$$i_T = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i_T}{i_{l,a}} \right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{i_T}{i_{l,c}} \right) \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\}$$

En développant cette expression on obtient :

$$i_T = i_0 \frac{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)}{1 + \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \frac{i_0}{i_{l,a}} - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \frac{i_0}{i_{l,c}}}$$

au voisinage du potentiel d'équilibre :

$$\eta = 0$$

$$i = i_0 \frac{1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - 1 + \frac{\beta n F}{RT} \eta}{1 + \frac{i_0}{i_{l,a}} \left(1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \frac{i_0}{i_{l,c}} \left(1 - \frac{\beta n F}{RT} \eta \right)}$$

$$i = i_0 \frac{(\alpha + \beta) \frac{\alpha n F}{RT} \eta}{1 + \frac{i_0}{i_{l,a}} \left(1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \frac{i_0}{i_{l,c}} \left(1 - \frac{\beta n F}{RT} \eta \right)}$$

$$\alpha \frac{n F}{RT} \eta \ll 1$$

de même pour $\frac{\beta n F}{RT} \eta \ll 1$

$$i = i_0 \frac{\frac{n F}{RT} \eta}{1 + \frac{i_0}{i_{l,a}} - \frac{i_0}{i_{l,c}}}$$

$$i \left(1 + \frac{i_0}{i_{l,a}} - \frac{i_0}{i_{l,c}} \right) = i_0 \frac{n F}{RT} \eta \Rightarrow \eta = \frac{RT}{n F} \frac{1}{i_0} \left\{ 1 + \frac{i_0}{i_{l,a}} - \frac{i_0}{i_{l,c}} \right\} i$$

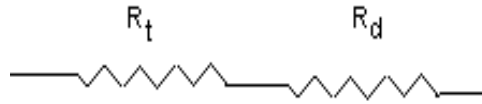
$$\eta = \frac{RT}{n F} \left\{ \frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{l,a}} - \frac{1}{i_{l,c}} \right\} i$$

cette expression est de la forme $\eta = Ri$

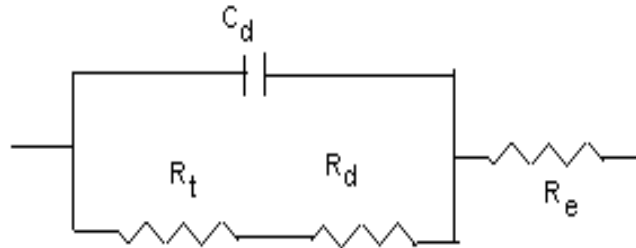
avec :

$$R = \frac{RT}{n F} \left\{ \frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{l,a}} - \frac{1}{i_{l,c}} \right\} = \frac{RT}{n F} \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{n F} \left(\frac{1}{i_{l,a}} - \frac{1}{i_{l,c}} \right)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_t + \mathbf{R}_d$$



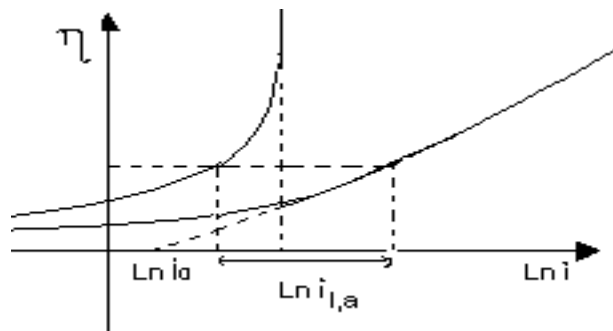
Donc le circuit équivalent de l'électrode/électrolyte, dans le cas de diffusion-transfert



Correction de diffusion : graphique semi-logarithmique (cas d'oxydation)

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \Rightarrow \eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad \text{Transfert pur}$$

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \Rightarrow \eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{1 - \frac{i}{i_{l,a}}}$$



3-5) Régime pur de diffusion

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

Dans le cas de la diffusion pure $i_0 \rightarrow \infty$ (i_0 est très grande)

Nous avons l'expression du courant globale :

$$i = i_0 \frac{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)}{1 + \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \frac{i_0}{i_{l,a}} - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \frac{i_0}{i_{l,c}}}$$

quand $i_0 \rightarrow \infty$

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right)}{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \frac{1}{i_{l,a}} - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \frac{1}{i_{l,c}}}$$

$$i = \frac{\exp\left((\alpha + \beta) \frac{nF}{RT} \eta\right) - 1}{\exp\left((\alpha + \beta) \frac{nF}{RT} \eta\right) \frac{1}{i_{l,a}} - \frac{1}{i_{l,c}}}$$

$\alpha + \beta = 1$ l'expression courant s'écrit :

$$i = \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) - 1}{\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) \frac{1}{i_{l,a}} - \frac{1}{i_{l,c}}}$$

$$\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) \left\{ \frac{i}{i_{l,a}} - 1 \right\} = - \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right)$$

$$\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) \left\{ -\frac{i}{i_{l,a}} + 1 \right\} = \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right)$$

$$\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) = \frac{1 - i/i_{l,c}}{1 - i/i_{l,a}} \Rightarrow \eta = \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{1 - i/i_{l,c}}{1 - i/i_{l,a}}$$

Cette expression on peut la retrouver à l'aide de l'équation de Nernst :

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{|ox|_{el}}{|red|_{el}} \quad , \quad e_{eq} = e_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{|ox|_0}{|red|_0}$$

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{|ox|_0 \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right)}{|red|_0 \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right)}$$

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{|ox|_0}{|red|_0} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{\left(1 - i/i_{l,c}\right)}{\left(1 - i/i_{l,a}\right)}$$

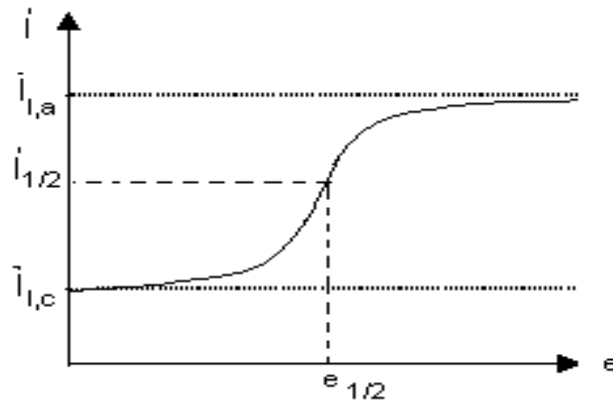
$$\eta = e - e_{eq} = e_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{|ox|_0}{|red|_0} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{\left(1 - i/i_{l,c}\right)}{\left(1 - i/i_{l,a}\right)} - e_0 - \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[ox]_0}{[red]_0}$$

$$\eta = \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{\left(1 - i/i_{l,c}\right)}{\left(1 - i/i_{l,a}\right)}$$

on retrouve le même expression par la loi de Nernst.

Ce cas particulier comportant est celui de la polarographie sur goutte de mercure

L'allure de cette courbe.



$$i_{1/2} \text{ correspond à } \frac{i_{l,a} + i_{l,c}}{2}$$

$e_{1/2}$ tension de demi-vague \Rightarrow la surtension de demi-vague :

$$\eta_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{l,a}}{i_{l,c}}$$

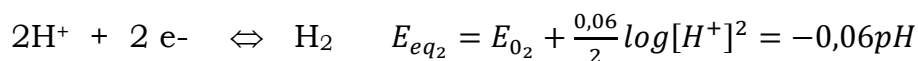
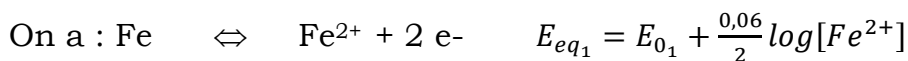
3-5) Application des courbes de polarisation.

La corrosion : Le couplage de la réaction d'oxydation du métal et la réaction de réduction du solvant (en général H^+) ou d'un soluté (O_2 dissous, MnO_4^- , $NO_3^- \dots$)

Conduit à un potentiel de corrosion situé dans le diagramme tension-pH où le métal est actif et un courant de corrosion

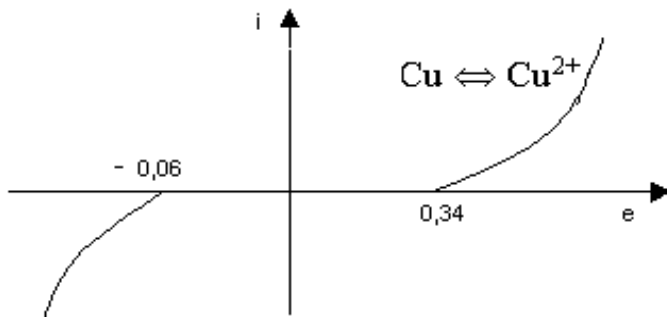
Ex1 : le fer dans une solution acide pH=1

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



Ex2 : une lame de cuivre plongée dans un solution désaérée (pas d' O_2), pH=1, $[\text{Cu}^{2+}]=1\text{M}$

On remarque qu'il n'y a pas de courant de corrosion, donc le cuivre ne corrode pas en milieu désaéré

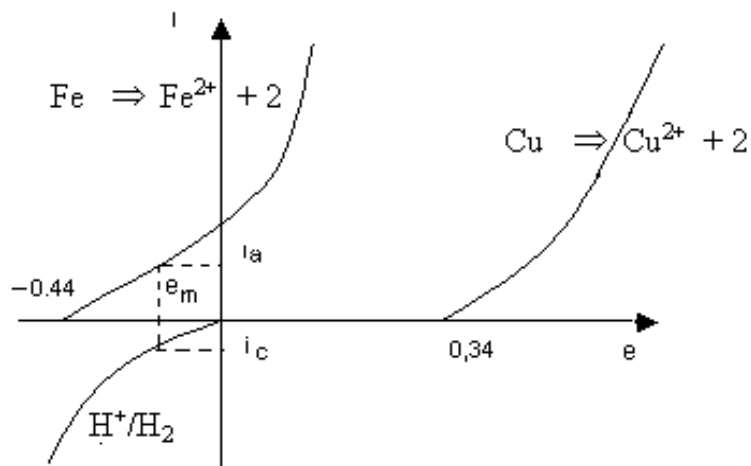


Ex3 : Deux lames plongées dans une solution acide, par exemple le

cuiivre et le fer $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V/ENH$ $E_{eq1} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{2+}]$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,4 V/ENH \quad E_{eq2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Fe^{2+}]$$

pour des concentrations $[Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1M$

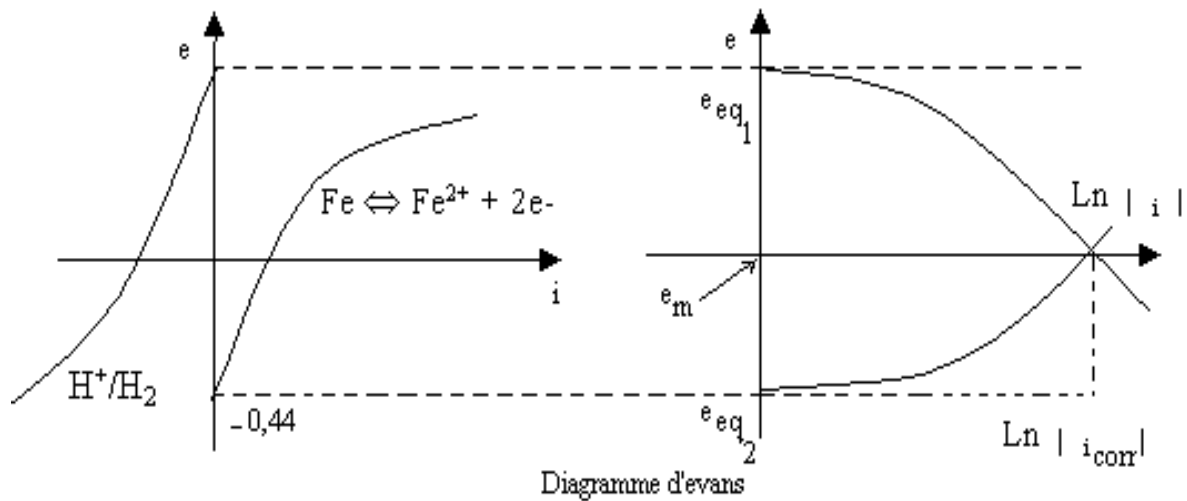


On remarque que pour le fer, il y a courant de corrosion : $i_{ox} = |i_{red}| = i_{corr}$

Par contre pour le cuivre, il n'y a pas de courant de corrosion, (c.a.d) le cuivre ne se dissocie pas

Détermination graphique de la tension mixte E_m , et du courant de corrosion.

Diagramme d'évans



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

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

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

La corrosion uniforme : le couplage de la réaction d'oxydation du métal et la réaction réduction du solvant(en général H^+) ou d'un soluté ($O_2, MnO_4^-, NO_3^- \dots$) conduit à un potentiel de corrosion situé dans diagramme tensien-pH où le métal est actif.

Exemple le cas du fer dans une solution désaérée, le fer se corrode soit dans une solution aérée, soit dans une solution désaérée.

Polarographie

I. généralités

I.1. Purification du mercure

Le mercure est d'abord purifié par quelques lavages avec l'acide nitrique ou la soude, afin d'en extraire les métaux dissous en les oxydant. Ces oxydes, de densité inférieure à celle du mercure, s'accumulent en surface. La distillation est ensuite utilisée pour obtenir un mercure de très haute pureté.

En général, le mercure est embouteillé dans du verre Pyrex et conservé sous azote.

I.2. Propriétés physiques du mercure

Le mercure est liquide de $-38,87$ à $356,72$ °C (sous la pression atmosphérique) et le sera donc en polarographie dans les solvants usuels, y compris l'eau, ainsi que dans les sels fondus.

I.3. Électrode à gouttes de mercure

Il est fréquent de distinguer l'électrode à goutte de mercure croissante et l'électrode à goutte de mercure pendante. Pour simplifier l'écriture, on notera EGMC la première et EGMP la seconde. En effet, si dans les deux cas la nature de l'électrode est la même, l'utilisation est différente. L'EGMC est seule employée en polarographie classique, alors que l'EGMP sert aux études en polarographie à balayage linéaire et en analyse par redissolution. L'EGMP est alors considérée comme une électrode stationnaire.

I.3.1 Description de l'EGMC

L'EGMC est réalisée à partir d'un tube capillaire de verre, de faible diamètre interne (10^{-5} à 10^{-4} m) et dont la longueur varie en règle générale de 5 à 20 cm. Le tube capillaire est prolongé par un tuyau souple et un réservoir de dimensions suffisantes pour que l'écoulement du mercure au cours de l'expérience n'en affecte pas le niveau (figure 1). Le réservoir peut être balayé par l'azote pour éviter que le mercure ne s'oxyde à l'air, mais la volatilité non négligeable du mercure fait souvent préférer une mise à l'air, qui se traduit par une lente oxydation en surface non nuisible à court terme (jusqu'à un mois environ).

La hauteur usuelle de la colonne de mercure est comprise entre 30 et 70 cm, comptée à partir du sommet du capillaire.

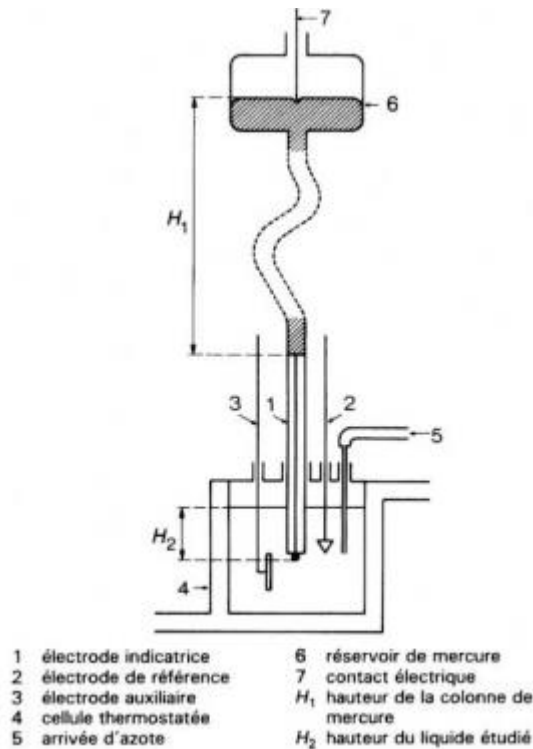


Figure 1 : Schéma conventionnel d'une cellule polarographique

I.3.2 Caractéristiques géométriques de l'EGMC

Le calcul de la durée de vie de la goutte de mercure issue d'un tube capillaire en partie immergé dans un liquide peut être fait au moyen de l'équation de **Poiseuille**. On rappelle que :

$$Q_v = \frac{\pi \Delta P r_c^4}{8 l \eta}$$

avec l longueur de tube,

Δp différence de pression entre le sommet et la base du tube capillaire,

Q_v débit-volume,

r_c rayon interne du capillaire,

η viscosité dynamique.

Si H_1 et ρ_{Hg} sont respectivement la hauteur de la colonne et la masse volumique du mercure, H_2 et ρ_2 celles du liquide étudié, comme indiqué sur la figure **1**, la différence de pression est : $\Delta p = (H_1 \rho_{Hg} - H_2 \rho_2) g$: avec g accélération de la pesanteur.

Le volume V de la goutte en fonction du temps t s'exprime selon :

$$V = \frac{4}{3}\pi r_0^3 = Q_v t$$

avec r_0 rayon de la goutte.

Il est d'usage en polarographie d'utiliser le débit-masse Q_m , défini selon :

$$Q_m = Q_v \rho_{Hg}$$

Comme, en électrochimie, les courants sont toujours proportionnels à la surface A de l'électrode, celle-ci est calculée en assimilant la goutte à une sphère :

$$A = 4\pi \left(\frac{3Q_m t}{4\pi \rho_{Hg}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

avec r_0 et le rayon de la goutte

si on utilise le débit masse $Q_m = Q_v \rho_{Hg}$

Comme, en électrochimie, les courants sont toujours proportionnels à la surface A de l'électrode, celle-ci est calculée en assimilant la goutte à une sphère :

$$A = 4\pi \left(\frac{3Q_m t}{4\pi \rho_{Hg}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Numériquement, il vient :

$$A = 0.8515(Q_m t)^{\frac{2}{3}}$$

En polarographie classique, la vitesse de croissance de la goutte joue un grand rôle et peut être représentée par la dérivée dA/dt de la surface A . Une illustration des variations respectives de A , V et dA/dt est donnée sur la figure 2 pour un capillaire de débit usuel ($10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$).

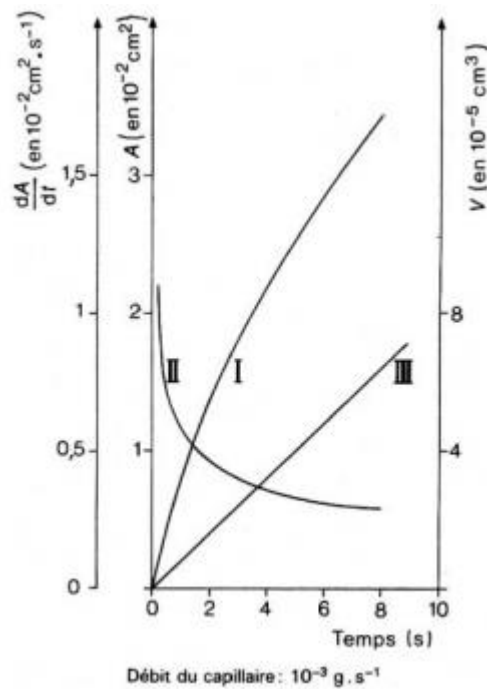


Figure 2 : Variations comparées de la surface A (I), de l'accroissement de surface dA / dt (II) et du volume V (III) de la goutte de mercure

I.3.3 Durée de vie de la goutte

On constate en utilisant l'EGMC dans différents milieux que la durée de vie de la goutte peut être très variable. Trois facteurs sont particulièrement influents : le solvant, la présence d'agents tensioactifs et le potentiel appliqué. Cependant, lorsque ces éléments sont fixés, la chute de la goutte apparaît très régulière, car l'arrachement se produit lorsque la masse de celle-ci est égale aux forces de rétentions, qui sont directement proportionnelles aux tensions superficielles mercure-verre et mercure-solvant.

II. Principe du tracé des polarogrammes

II.1 Application du potentiel et appareillage

Le potentiel appliqué à l'électrode indicatrice E_{ind} est fourni par un potentiostat conçu pour le désormais classique montage à trois électrodes, dont un schéma est donné sur la figure 3. La description du fonctionnement d'un tel potentiostat est simple [51] [52] [53]. Le courant ne circule qu'entre les électrodes indicatrice et auxiliaire. La tension appliquée entre les électrodes indicatrice et de référence est de : $E_{ind} - E_{ref} = E_i \pm v t$ (5)

avec E_{ref} : potentiel de l'électrode de référence,

v : vitesse de balayage des potentiels.

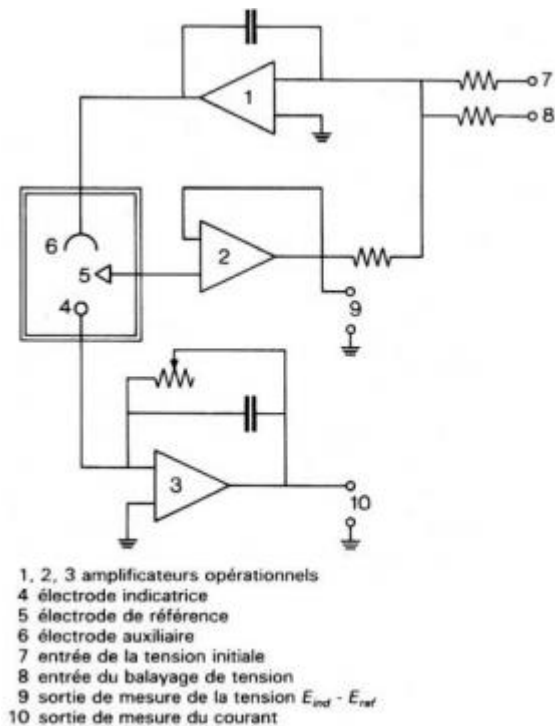


Figure 3 : Principe d'un potentiostat dans la configuration du montage à trois électrodes

Le balayage peut se faire dans les sens anodique ($v > 0$) ou cathodique ($v < 0$) à partir d'un potentiel initial E_i négatif ou positif. En polarographie, le cas le plus général est celui d'un balayage des potentiels vers les valeurs progressivement plus négatives.

La nature même de l'EGMC conduit à une limitation de la vitesse de balayage v . En effet, la polarographie classique n'est pas une méthode rapide, mais elle étudie la succession des informations recueillies à chaque goutte. Pour qu'un processus de transfert soit étudié de façon quasi stationnaire, il faut que la vitesse de balayage soit suffisamment faible pour que chaque goutte apparaisse avoir été maintenue à potentiel constant. Avec une vitesse de balayage inférieure à 10^{-3} V/s et pour des durées de goutte de 2 à 4 s, il est admis que les conditions polarographiques sont respectées. Des vitesses supérieures, comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} V/s, ne permettent plus d'avoir le tracé rigoureux de la courbe intensité-potentiel, mais le courant limite, aux potentiels suffisamment cathodiques, sera néanmoins atteint correctement.

La seule amélioration importante apportée à la polarographie classique est l'usage de plus en plus fréquent d'un marteau électromécanique pour fixer la durée de la goutte de mercure, et, de ce fait, le courant n'est mesuré qu'en fin

de vie de la goutte et sur un intervalle de temps bref (environ 5 à 20 ms). L'avantage de ce procédé est l'élimination des oscillations lors de l'enregistrement.

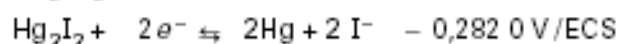
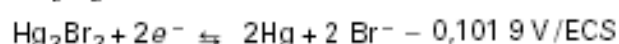
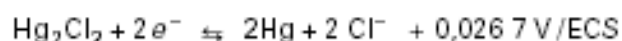
II.2 Courbe intensité-potentiel

La courbe intensité-potentiel obtenue avec l'EGMC diffère de celle obtenue avec une électrode solide. En premier, on constate des oscillations périodiques du courant dues à la chute de la goutte et il est d'usage de n'utiliser que la valeur maximale du courant correspondant à l'instant qui précède de peu la chute de la goutte. Comme, d'une part, la croissance de la goutte est forte aux premiers instants et que, d'autre part, l'agitation due à la chute de la précédente n'est pas atténuée instantanément, il convient d'avoir une mesure au-delà d'environ 2 s. Ces conditions polarographiques ont été définies assez tôt à la suite d'observations prouvant à la fois cet effet de convection et la bonne concordance des résultats entre eux pour $t > 2$ s.

II.3 Domaine d'électroactivité

Le domaine d'électroactivité est, par définition, la zone de potentiel dans laquelle l'électrode en présence du solvant et de l'électrolyte support seulement ne donne aucun courant, quel que soit le potentiel appliqué pris dans cette zone. Dans la réalité, il y a toujours un faible courant résiduel.

En règle générale, la polarographie classique est une méthode d'étude des réductions, car la limitation côté anodique est due à l'oxydation du mercure en ions mercurieux. Le potentiel normal du couple étant de + 0,798 6 V/ENH, on doit s'attendre à une limite située vers + 0,55 V par rapport à la classique électrode au calomel saturée, à température ambiante. C'est ce qui est observé en milieu aqueux en présence d'ions perchlorate ou acétate. Par contre, si des ions chlorure, bromure ou iodure sont présents, la limitation côté anodique est importante, car le mercure en s'oxydant conduit aux espèces Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 et Hg_2I_2 , insolubles et s'accumulant à sa surface (c'est une technique possible de dosage par redissolution cathodique. L'électrode de référence au calomel saturée étant à + 0,241 5 V/ENH, les valeurs ci-après montrent que la limitation s'accroît dans le sens Cl^- , Br^- , I^- .



La limitation de l'électrode à gouttes de mercure est beaucoup plus intéressante du côté cathodique. En effet, en milieu neutre ou basique et avec un électrolyte support convenablement choisi (Li^+ , K^+ , cation tétraalkylammonium R_4N^+ , etc.), l'électrode peut explorer les potentiels négatifs jusqu'à environ $-2,1 \text{ V/ECS}$, en milieu aqueux. Pour les solvants organiques, il est possible d'atteindre des valeurs encore plus négatives, ainsi que l'indique le tableau 3.

Tableau 3 – Limites cathodiques d'utilisation de certains solvants avec l'électrode à gouttes de mercure (d'après [23])			
Solvant	Électrode de référence (1)	Électrolyte support (2)	Limite (V/électrode de référence)
Eau	ECS	KCl	-2,1
Eau	ECS	PTBA	-2,7
Méthanol	ECS	PTBA	-2,5
Acide acétique	ECS	PTEA	-1,7
Acétonitrile	Ag/AgCl	LiClO_4	-3,5
Diméthylformamide	ECS	PTEA	-3,3
Diméthylsulfoxyde	ECS	PTEA	-2,8
Nitrométhane	ECS	LiClO_4	-1,2
Tétrahydrofurane	Ag/AgCl	LiClO_4	-3,6
Chlorure de méthylène	ECS	PTBA	-1,7

(1) ECS : électrode au calomel, saturée en KCl.
(2) PTBA : perchlorate de tétrabutylammonium.
PTEA : perchlorate de tétraéthylammonium.

En milieu aqueux, plus le pH diminue, plus le potentiel limite croît, restreignant le domaine d'électroactivité. Ainsi, à $\text{pH} = 0$, la limite est située vers $-1,0 \text{ V/ECS}$, et toute espèce réductible à un potentiel plus négatif ne peut être observée.

III. Loi de diffusion et mécanismes réactionnels

III.1 Conditions d'établissement du régime diffusionnel

Mise à part la faible convection due à la chute régulière des gouttes de mercure, il est admis que, après un temps d'environ 2 s, l'EGMC est en expansion dans une solution au repos. Si un électrolyte support convenable est mis en concentration très supérieure

à celle du soluté électroactif à étudier, le courant de migration est assuré presque exclusivement par les ions de l'électrolyte support. Le soluté ne parvient à la surface de l'électrode que par diffusion, c'est-à-dire sous l'action du gradient de concentration, et le

flux $J(x,t)$ de l'espèce s'écrit selon la **première loi de Fick** :

$$J(x,t) = D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

avec D coefficient de diffusion du soluté,

$C(x,t)$ concentration du soluté à la distance x de l'électrode et au temps t . Le courant est donné par la relation générale : $i = n F A J(0,t)$.

III.1.1 Diffusion linéaire :

Pour une électrode plane immergée dans une solution conductrice sur une face seulement, la variation de la concentration se traduit simplement par la **seconde loi de Fick**:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

La diffusion est dite *linéaire* et *semi-infinie* dans ce cas parce que le soluté diffuse selon une direction orthogonale au plan de l'électrode depuis le sein de la solution.

III.1.2 Diffusion sphérique :

Pour une électrode sphérique de surface constante, la diffusion des espèces électroactives se fait radialement. La distance caractéristique est le rayon d'une sphère imaginaire au sein de la solution telle que $r > r_0$. le flux $J(r,t)$ est alors calculé à partir de l'équation :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r}$$

III.1.3. Diffusion dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure

Le cas de l'EGMC est plus complexe que les deux précédents, car la surface est variable et l'expansion de la goutte modifie le régime diffusionnel. En effet, il y a progression au sein de la solution, donc vers des zones où la concentration en espèces électroactives est plus élevée qu'elle ne l'aurait été à temps constant, pour une électrode stationnaire. L'établissement de l'équation exprimant la variation de la concentration avec la distance et avec le temps

est plus complexe à établir. Il faut en effet tenir compte de l'expansion et de la sphéricité de la goutte. La première expression, proposée par Ilkovic et par Mac Gillavry et Rideal [56], tient compte de l'expansion et s'écrit :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Dans cette expression, x est la distance comptée à partir de la surface de l'électrode. Pour tenir également compte de la sphéricité de l'électrode, Koutecky et Matsuda et Ayabe ont établi l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} - \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r}$$

Avec :

$$a^3 = \frac{3Q_m}{4\pi\rho_1}$$

III.2 Expression du courant limite. Équation d'Ilkovic

III.2.1 Équation de Cottrell

La première tentative pour évaluer le courant limite i_{lim} fut faite à partir de l'équation de la diffusion linéaire ; la résolution de l'équation (8) par l'utilisation des transformées de Laplace conduit à :

$$C(x, t) = C^0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Avec C^0 concentration initiale.

La fonction erf , dite fonction erreur, est définie par :

$$\operatorname{erf} \lambda = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\lambda \exp(-x^2) dx$$

Alors calculé à partir de l'équation :

Le calcul du flux $J(0, t)$ est obtenu au moyen de l'équation (6) pour $x=0$:

$$J(0, t) = C^0 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

et la combinaison des équations (7) et (13) donne l'**équation de Cottrell** :

$$i = nFAC^0 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

III.2.2 Équation d'Ilkovic

Le grand mérite d'Ilkovic fut de reprendre le problème au moyen de l'équation précédente pour proposer comme solution l'équation qui porte désormais son nom :

$$i = \left(\frac{7}{3}\right)^{\frac{1}{2}} nFA C_{ox}^0 \left(\frac{D_{ox}}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Le facteur $(7/3)^{1/2}$ traduit l'accroissement du courant provoqué par l'expansion de l'électrode au sein de la solution.

En remplaçant A par son expression en fonction du temps, équation (4), et en effectuant le calcul de la constante numérique avec la valeur de la constante de Faraday, on obtient :

$$i_{lim} = 7.08 \times 10^4 n Q_m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox}^0$$

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

$$\mathbf{id = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C = K C}$$

i_d = intensité du courant de diffusion (mA)

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

D = coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

m = débit du capillaire ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)

t = durée de vie de la goutte de mercure (s)

C = concentration de l'espèce (millimole.l⁻¹)

III.3 Systèmes rapides

Les systèmes électrochimiques rapides sont caractérisés par une valeur élevée de la constante hétérogène de transfert électronique standard, k_s . En général $k_s > 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ indique que le système est rapide (ou *réversible*). L'expression du potentiel s'écrit pour une équation de réduction $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$:

$$E = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{el}}{C_{red}^{el}}$$

$$i_d = K D_{ox}^{\frac{1}{2}} (C_{ox}^s - C_{ox}^{el}) \quad \text{avec} \quad K = 607 \times n \times m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

Quand $C_{ox}^{el} \rightarrow 0$ alors $i_d \rightarrow i_{d,l} = K D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox}^s$

$$\frac{i_d}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}} = \frac{i_{d,l}}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}} - C_{ox}^{el} \rightarrow C_{ox}^{el} = \frac{i_{d,l} - i_d}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}}$$

$$i_d = -KD_{red}^{\frac{1}{2}}(C_{red}^s - C_{red}^{el})$$

$$C_{red}^s = 0 \text{ car on part de l'ox}$$

$$i_d = KD_{red}^{\frac{1}{2}} C_{red}^{el}$$

$$C_{red}^{el} = \frac{i_d}{KD_{red}^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{el}}{C_{red}^{el}} = E_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{i_{d,l} - i_d}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}}}{\frac{i_d}{KD_{red}^{\frac{1}{2}}}}$$

$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{red}^{\frac{1}{2}}}{D_{ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d,l} - i_d}{i_d}$$

Quand :

$$i_d = \frac{i_{d,l}}{2}$$

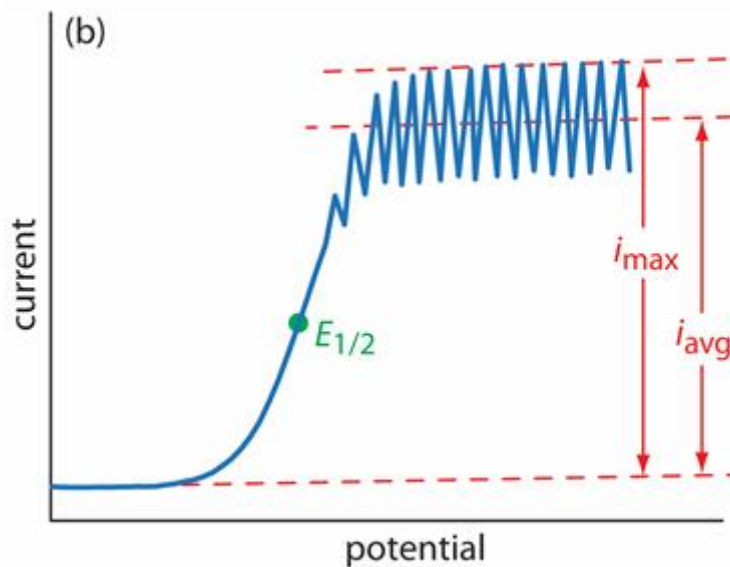
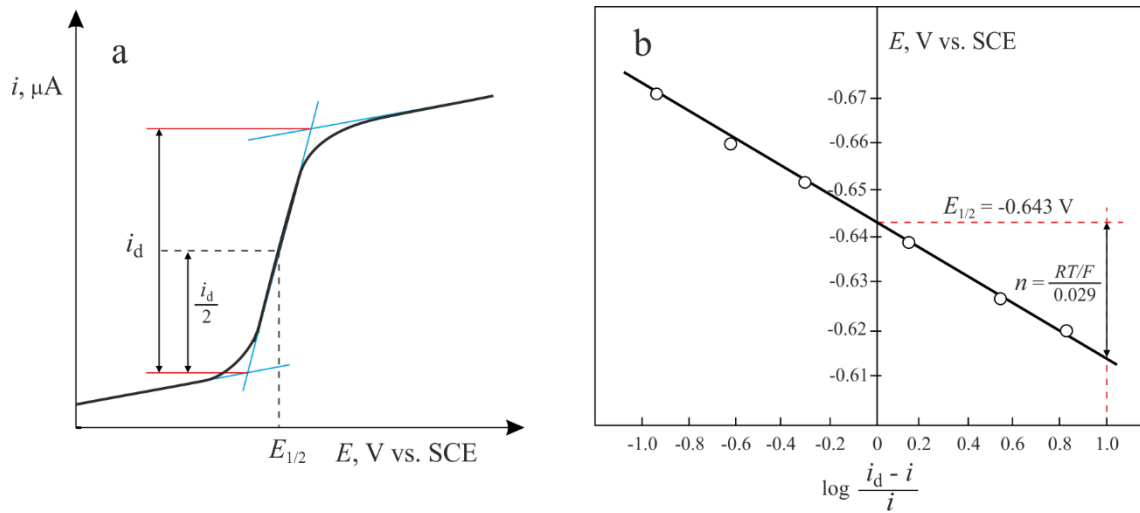
$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{red}^{\frac{1}{2}}}{D_{ox}^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d,l} - i_d}{i_d}$$

Équation Heyrovsky-Ilkovic

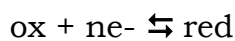
$$D_{ox} = D_{red} = 10^{-5} \text{ à } 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Lorsque $D_{ox} = D_{red}$ alors $E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{ox/red}$



III.4 Systèmes lents

Les systèmes *lents* (ou *irréversibles*) sont caractérisés par un étalement de la vague sur l'axe des potentiels, mais l'équation d'Ilkovic est encore applicable au courant limite. Soit la réaction de réduction simple :



$$E = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln} \frac{C_{\text{ox}}^{\text{el}}}{C_{\text{red}}^{\text{el}}}$$

α : coefficient de transfert

On démontre que :

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln} \frac{i_{d,l} - i_d}{i_d}$$

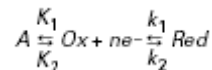
$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{D_{\text{red}}^{\frac{1}{2}}}{D_{\text{ox}}^{\frac{1}{2}}}$$

III.5 Mécanismes cinétiques

Dans de nombreux cas, le transfert électronique n'est pas la seule étape intervenant dans la transformation de l'espèce *Ox* en l'espèce *Red*. Les mécanismes global existant sont : C-E ; E-C ; E-C-E, avec C : étape de nature chimique ou bien E : s'il y a transfert électronique.

III.5.1 Mécanisme C-E

peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :



avec *A* forme non électroactive en équilibre avec une forme électroactive *Ox*, *K* constante d'équilibre définie par : $K = K_1/K_2$.

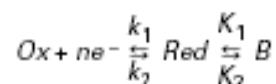
Plusieurs formes solubles sont en équilibre entre elles et ou seule l'une d'elles est électroreductible on distingue deux cas extrême :

- $K < 10^{-3}$ ou $K_1/K_2 < 2 \cdot 10^{-4}$ la transformation $A \rightarrow \text{Ox}$ est faible. Le courant est gouverné par l'espèce *Ox* est faible 5 à 20% en absence de *A*.
- $K < 10^{-3}$ mais K_1 est grande. Le courant est contrôlé par la vitesse de transformation de *A*. Le courant limite mesuré au plateau de la vague dépend alors de *K* et K_1 selon :

$$i_{\text{lim}} = n F A C_{\text{Ox}}^0 D_{\text{Ox}}^{1/2} (K K_1)^{1/2}$$

III.5.2 Mécanisme E-C

Le mécanisme E-C est décrit par le schéma :



Le schéma n'est pas aussi simple. Le *Red* ne transforme pas spontanément en *B* mais sous l'effet d'un autre réactif. Le traitement mathématique plus complet tient compte de l'expansion de la goutte.

L'équation de Kern s'écrit :

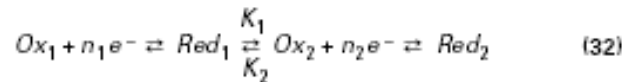
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [0,65 (K_1 t)^{1/2}] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{lim} - i}{i} \right) \quad (30)$$

et l'équation de Koutecky :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[0,886 \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} (K_1 t)^{1/2} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{lim} - i}{i} \right) \quad (31)$$

III.5.3 Mécanisme E-C-E:

Le mécanisme E-C-E est représenté par le schéma :



Mathématiquement, le mécanisme E-C-E se révèle très complexe. D'un point de vue qualitatif, le mécanisme E-C-E se traduit par deux vagues dont la séparation dépend de l'écart existant entre les deux potentiels de demi-vague $(E_{1/2})_1$ et $(E_{1/2})_2$. Cependant, le fait qu'une vague polarographique soit déformée ne permet pas de diagnostiquer un mécanisme E-C-E de façon simple.

III.6 Mécanismes catalytiques :

Le mécanisme catalytique est décrit par le schéma réactionnel suivant :



le corps A est supposé non réductible et sa concentration très élevée. K_1 est suffisamment grande. La relation qui relie le courant catalytique i_c au courant limite i_{lim} qui aurait été observé par la relation :

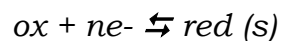
$$i_c / i_{lim} = F(\alpha^0) \quad (34)$$

avec pour valeur de paramètre α^0 : $\alpha^0 = K_1 [A] t$

La fonction $F(\alpha^0)$ est donnée sur la figure 6 (courbe III).

IV. cas particulier

1. on part d'oxydant soluble et le réducteur est insoluble :



$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{el}}{C_{red}^{el}}$$

$$C_{red}^{el} = 1M$$

$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln C_{ox}^{el}$$

$$C_{ox}^{el} = \frac{i_{d,l} - i_d}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d,l} - i_d}{KD_{ox}^{\frac{1}{2}}}$$

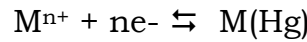
$$E = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln(i_{d,l} - i_d) - \frac{RT}{nF} \ln KD_{ox}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{d,l}}{2}\right) - \frac{RT}{nF} \ln KD_{ox}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{KD_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox}^s}{2}\right) - \frac{RT}{nF} \ln KD_{ox}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{ox}^s}{2}\right)$$

2. Formation d'un complexe amalgame



$$E = E^{\circ}_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M^{n+}}^{el}}{C_{M(Hg)}^{el}}$$

$$E^{\circ}_{M^{n+}/M(Hg)} \neq E^{\circ}_{M^{n+}/M}$$

$$i_d = KD_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}} (C_{M^{n+}}^s - C_{M^{n+}}^{el}) \quad \text{avec} \quad K = 607 \times n \times m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

$$\text{Quand } C_{M^{n+}}^{el} \rightarrow 0 \quad \text{alors} \quad i_d \rightarrow i_{d,l} = KD_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}} C_{M^{n+}}^s$$

$$\frac{i_d}{KD_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{i_{d,l}}{KD_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}} - C_{M^{n+}}^{el} \quad \rightarrow \quad C_{M^{n+}}^{el} = \frac{i_{d,l} - i_d}{KD_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}}$$

$$i_d = -KD_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}} (C_{M(Hg)}^s - C_{M(Hg)}^{el})$$

$$C_{M(Hg)}^s = 0 \quad \text{car on part de } M^{n+}$$

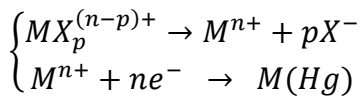
$$i_d = KD_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}} C_{M(Hg)}^{el}$$

$$C_{M(Hg)}^{el} = \frac{i_d}{KD_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d,l} - i_d}{i_d}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^\circ_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}}$$

3. Formation d'un complexe :



$$K_c = \frac{C_{M^{n+}}^{el} \times (C_{X^-}^{el})^p}{C_{MX_p^{(n-p)+}}}$$

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M^{n+}}^{el}}{C_{M(Hg)}^{el}}$$

Or :

$$C_{M^{n+}}^{el} = \frac{C_{MX_p^{(n-p)+}} \times K_c}{(C_{X^-}^{el})^p}$$

Donc :

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{C_{MX_p^{(n-p)+}} \times K_c}{(C_{X^-}^{el})^p}}{C_{M(Hg)}^{el}}$$

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M(Hg)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{MX_p^{(n-p)+}}}{C_{M(Hg)}^{el}} + \frac{RT}{nF} \ln K_c - p \frac{RT}{nF} \ln C_{X^-}^{el}$$

On peut écrire aussi que :

$$i_d = -KD_{MX_p^{(n-p)+}}^{\frac{1}{2}} (C_{MX_p^{(n-p)+}}^s - C_{MX_p^{(n-p)+}}^{el})$$

Et :

$$i_d = -KD_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}} (C_{M(Hg)}^s - C_{M(Hg)}^{el})$$

Donc :

$$C_{MX_p^{(n-p)+}}^{el} = \frac{i_{d,l} - i_d}{KD \frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad C_{M(Hg)}^{el} = \frac{i_d}{KD \frac{1}{2}}$$

Alors :

$$E = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{\frac{i_{d,l} - i_d}{KD \frac{1}{2}}}{\frac{i_d}{KD \frac{1}{2}}} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} K_c - p \frac{RT}{nF} \text{Ln} C_X^{el}$$

$$E = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{i_{d,l} - i_d}{i_d} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{MX_p^{(n-p)+}}^{\frac{1}{2}}} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} K_c - p \frac{RT}{nF} \text{Ln} C_X^{el}$$

Et l'expression de potentiel de demie vague est :

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} K_c + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{MX_p^{(n-p)+}}^{\frac{1}{2}}} - p \frac{RT}{nF} \text{Ln} C_X^{el}$$

On peut même trouver l'expression de la différence des potentiels de demie vague en présence et en absence du complexe :

$$\Delta E = E_{\frac{1}{2}}^c - E_{\frac{1}{2}}^s$$

Avec :

$$E_{\frac{1}{2}}^c = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} K_c + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{MX_p^{(n-p)+}}^{\frac{1}{2}}} - p \frac{RT}{nF} \text{Ln} C_X^{el}$$

$$E_{\frac{1}{2}}^s = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{D_{M(Hg)}^{\frac{1}{2}}}{D_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta E = E_{\frac{1}{2}}^c - E_{\frac{1}{2}}^s = \frac{RT}{nF} \text{Ln}K_c + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{D_{M^{n+}}^{\frac{1}{2}}}{D_{MX_p^{(n-p)+}}^{\frac{1}{2}}} - p \frac{RT}{nF} \text{Ln}C_{X^-}^{el}$$

Si on trace $\Delta E = f(\text{Ln}C_{X^-}^{el})$ on peut déduire K_c et p