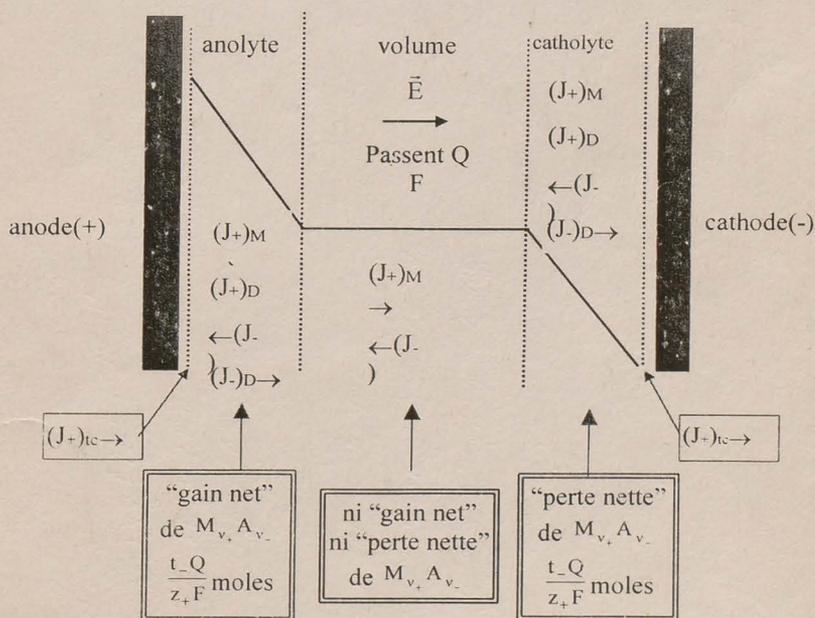


# ELECTROCHIMIE



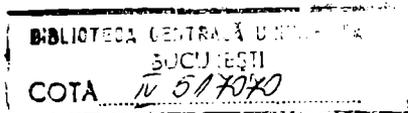


**CONSTANTIN MIHAILCIUC**

# **ELECTROCHIMIE**

1

**Editura Universității din București  
2001**



Referenți științifici: Prof. dr. ELENA VOLANSCHI  
Prof. dr. DUMITRU OANCEA

**B.C.U. Bucuresti**



C20017478

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax 410.23.84  
E-mail: editura@unibuc.ro  
Internet: www.editura.unibuc.ro

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale  
MIHAILCIUC, CONSTANTIN**

**Electrochimie / Constantin Mihailciuc -București:**  
Editura Universității din București, 1999  
184 p.; 23 cm.,  
Bibliogr.  
ISBN 973-575-555-6

544.6

## Préface

Le livre intitulé "Electrochimie", écrit par le docteur Constantin Mihailciuc, s'adresse aux étudiants de 2ème ou 3ème années qui étudient un cours d'électrochimie générale. Il pourra sans doute être utilisé des étudiants qui suivent des cours des méthodes électrochimiques et des méthodes électroanalytiques ou des électrodes spéciales pendant le cycle supérieur en tenant compte que dans ce livre est présenté le fondement théorique et expérimental pour la plupart des méthodes électroanalytiques usuelles. La raison est que, par son contenu, l'ouvrage offre la possibilité de comprendre plus profondément les phénomènes électrochimiques impliqués.

L'accent de cet ouvrage est mis, bien sûr, sur les processus électrochimiques, mais sans négliger les aspects nécessaires des processus ioniques; ce déplacement d'accent est caractéristique à l'électrochimie actuelle et les grands ouvrages d'électrochimie montrent qu'il faut changer l'enseignement d'électrochimie dans ce sens.

Je veux souligner aussi que l'auteur utilise avec ingéniosité pédagogique des diverses stratégies de présentation des sujets classiques traités, en faisant appel aux explications situées sur des niveaux de compréhension différents. C'est le cas des plusieurs sujets comme cellule électrochimique à deux électrodes sous polarisation électrique ou chimique, distribution des électrons en métal et en solution électrolytique, facteur de symétrie, dépendances divers, etc.

Un trait important et distinct de l'ouvrage est représenté par les contributions originales que l'auteur utilise en abordant des divers sujet comme le modèle d'Eyring, la signification du facteur de symétrie, la polarisation chimique et électrique d'une électrode, le titrage potentiométrique et amperométrique, la distribution des électrons en métal et en solution électrolytique etc.

Dans l'ouvrage l'auteur présente, dans une manière personnelle et ingénieuse, sous le titre "Justification" des aspects mathématiques et/ou phénoménologiques regardant des notions, des concepts, des processus ou même des relations et des équations consacrées dans le but de comprendre plus profondément et plus cohérent les divers sujets traités. Ces justifications s'adressent, évidemment, aux lecteurs qui veulent comprendre l'intimité des phénomènes électrochimiques.

Par les connexions faites dans cet ouvrage entre les aspects d'électrochimie fondamentale et d'électrochimie appliquée, plus précisément d'électrochimie analytique, je considère que l'ouvrage se prouvera utile pour l'étude des fondements électrochimiques des applications.

Evidemment dans le cours "Electrochimie" professé par l'auteur il n'existe qu'un noyau des connaissances demandées par la programme analytique; ce noyau se trouve complètement dans cet ouvrage. De toute façon, les démonstrations exposées sont justifiées par le fait que l'auteur a voulu offrir aux lecteurs passionnés une compréhension cohérente et adéquate de l'électrochimie qui est basée sur beaucoup de rigueur.

Enfin, je considère que par les sujets choisis et par la propre manière de présentation, par l'originalité des certaines démonstrations et par les justifications, l'ouvrage offre aux étudiants, et aussi aux autres lecteurs qui utilisent l'électrochimie, une perspective cohérente et logique pour comprendre l'électrochimie de base, ou pour repenser quelques sujets d'un domaine obligatoire pour le développement de chimie à l'avenir.

Nicolae Bonciocat

## Préface de l'auteur

Il est remarquable que l'électrochimie est utilisé non seulement par les électrochimistes mais aussi par les non-électrochimistes. Les derniers utilisent les techniques électrochimiques pour caractériser les systèmes chimiques. Par suite, il existe un besoin pour un ouvrage d'enseignement qui a comme but principal de présenter systématiquement et logiquement l'électrochimie de base et aussi de répondre tant qualitativement que quantitativement aux possibles questions que le lecteur peut poser.

Etant un livre d'enseignement, il comprend obligatoirement les sujets principaux prévus par la programme analytique dans le domaine de l'ionique et, surtout, dans le domaine de l'électrode. Dans ce dernier, l'offre est plus généreuse et, particulièrement, la manière de présentation veut montrer que l'électrochimie peut être compris à la fois logiquement et cohérent en partant d'un noyau de commencement situé à un niveau élémentaire et très bien défini.

La présentation utilise des figures pour soutenir les explications données dans le texte. Ces figures sont très claires et didactiques.

La présentation utilise aussi largement des justifications mathématiques et phénoménologiques chaque fois qu'il est nécessaire. Dans d'autres cas les applications sont inclus dans le texte proprement dit.

Les démonstrations absolument nécessaires pour comprendre les phénomènes électrochimiques sont faites mais aussi le contenu physique est souligné parce que une démonstration plausible est fondée sur une phénoménologie acceptée et claire. Le soin pour des démonstrations rigoureuses veut dire que l'électrochimie se base sur rigueur.

Les liaisons avec les domaines connexes sont soulignés bien que, en général, les connaissances de base en chimie-physique sont supposées acquises, en conséquence je n'insiste pas sur ces rappelées.

Le but principal de cet ouvrage et celui de mettre en évidence une autre perspective qui, de toute évidence, doit offrir à l'étudiant le sentiment que ce domaine peut être compris et apprécié.

Au total, les questions et les réponses sont les résultats de la confrontation initiale de l'auteur avec ce domaine. La voie choisi pour présenter les sujets et la présentation même est aussi le résultat d'un effort soutenu(fait au cours des années) de comprendre dans une manière cohérente l'électrochimie.

Je veux remercier particulièrement les Professeurs Elena Volanschi et Dumitru Oancea pour avoir lu cet ouvrage, pour avoir fait des critiques constructives et pour des conseils adressés.

Je veux remercier avec reconnaissance dr. Nicolae Bonciocat pour l'aimable préface écrite et surtout pour les excellents leçons tenus au cours des années devant ses collaborateurs. La profusion de talent, d'imagination et des connaissances a été salutaire.

Je veux aussi remercier dr. Ion Săăgeanu pour son aide, pour des conseils et pour ses encouragements.

Constantin Mihailciuc

# SOMMAIRE

Notions sur l'électrochimie	11
<b>I. INTERACTIONS ION-SOLVANT</b>	<b>12</b>
<b>I.1 Généralités</b>	<b>12</b>
<b>I.2 Modèle de Born</b>	<b>13</b>
<b>I.2.1 Approximations</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2 Méthodologie de calcul de <math>\Delta G_{i,solv}</math> et le cycle thermodynamique</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3 Vérification du modèle de Born</b>	<b>15</b>
<b>I.2.4 Interprétation de la <math>\Delta H_{i,solv}</math></b>	<b>16</b>
<b>I.2.5 Partition de la <math>\Delta H_{sc1,solv}</math></b>	<b>17</b>
<b>I.3 Modèle de Bernal-Fowler</b>	<b>18</b>
<b>I.3.1 Cas de l'eau</b>	<b>18</b>
<b>I.3.2 Cycle thermodynamique</b>	<b>19</b>
<b>I.3.3 Interprétation de la <math>\Delta H_{i,solv}</math></b>	<b>22</b>
<b>II. INTERACTIONS ION-ION</b>	<b>23</b>
<b>II.1 Généralités</b>	<b>23</b>
<b>II.2 Théorie de Debye-Hückel</b>	<b>24</b>
<b>II.2.1 Première approximation</b>	<b>24</b>
<b>II.2.1.1 Hypothèses</b>	<b>24</b>
<b>II.2.1.2 Equation de Poisson-Boltzmann linéaire</b>	<b>25</b>
<b>II.2.1.3 Solution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire</b>	<b>25</b>
<b>II.2.1.4 Calcul de la charge de l'atmosphère ionique</b>	<b>26</b>
<b>II.2.1.5 Calcul du rayon de l'atmosphère ionique</b>	<b>27</b>
<b>II.2.1.6 Potentiel de l'atmosphère ionique</b>	<b>27</b>
<b>II.2.1.7 Expression du coefficient d'activité de l'ion et moyen</b>	<b>28</b>
<b>II.2.1.8 Interprétation de la relation entre le coefficient d'activité et la force ionique</b>	<b>29</b>
<b>II.2.2 Deuxième approximation</b>	<b>30</b>
<b>II.2.2.1 Hypothèses</b>	<b>30</b>
<b>II.2.2.2 Calcul de la charge de l'atmosphère ionique</b>	<b>30</b>
<b>II.2.2.3 Potentiel de l'atmosphère ionique</b>	<b>31</b>
<b>II.2.2.4 Expression du coefficient d'activité de l'ion et moyen</b>	<b>31</b>
<b>III. CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES SOLUTION ELECTROLYTIQUE</b>	<b>33</b>
<b>III.1 Conductivité électrique dans les solution électrolytique</b>	<b>33</b>
<b>III.1.1 Conductance spécifique ou conductivité</b>	<b>33</b>
<b>III.1.2 Lois empiriques de Kohlrausch</b>	<b>34</b>
<b>III.1.2.1 Première loi de Kohlrausch</b>	<b>34</b>
<b>III.1.2.2 Deuxième loi de Kohlrausch</b>	<b>34</b>
<b>III.1.3 Mobilité électrochimiques</b>	<b>35</b>
<b>III.1.3.1 Loi d'Ohm pour les champs électriques faibles</b>	<b>35</b>
<b>III.1.3.2 Relation entre la conductivité et les mobilités électrochimiques</b>	<b>36</b>

III.1.3.3	Relation de la mobilité électrochimique avec d'autres grandeurs de transport	37
III.1.3.3.1	Relation d'Einstein	37
III.1.3.3.2	Relation de Stokes-Einstein	38
III.1.3.3.3	Relation entre mobilité et viscosité	38
III.1.3.3.4	Règle de Walden	38
III.1.4	Relations de la conductivité avec d'autres grandeurs de transport	39
III.1.5	Nombres de transport de Hittorff	39
III.2	Détermination expérimentale de la conductivité	41
III.2.1	Signification des données de conductivité	41
III.2.2	Arrangement expérimentale et détermination de la conductivité	42
III.3	Détermination expérimentale des nombres de transport	42
III.3.1	Méthode de Hittorff	42
III.3.1.1	Aux électrodes a lieu la même réaction d'électrode	42
III.3.1.2	Aux électrodes ont lieu des réactions d'électrode différentes	45
III.3.2	Méthode de la frontière mobile	46
III.3.3	Méthode du mesurage de la tension des piles de concentration à et sans transport	49
IV.	REACTION D'ELECTRODE ET ELECTRODE	53
IV.1	Réaction chimique rédox et réaction d'électrode	53
IV.1.1	Comparaison	53
IV.1.2	Transformation de la réaction chimique rédox en une réaction d'électrode	54
IV.1.3	Thermodynamique de la réaction globale $R_1+O_2 \leftrightarrow O_1+R_2$	55
IV.2	Réaction d'électrode	57
IV.2.1	L'étude de la réaction d'électrode	57
IV.2.2	Ensemble de deux étapes	58
IV.2.3	Classification	58
IV.2.4	Oxydation et réduction	58
IV.2.5	Convention sur la surtension/polarisation	59
IV.2.6	Potentiel d'électrode	59
IV.2.7	Potentiel d'électrode à l'abandon	60
IV.2.7.1	Potentiel d'équilibre	60
IV.2.7.2	Potentiel mixte	60
IV.2.8	Convention sur le courant/densité de courant	61
IV.2.9	Convention sur le potentiel d'électrode	61
IV.3	Courbes de polarisation	62
IV.3.1	Définition	62
IV.3.2	Dispositif expérimental	62
IV.3.2.1	Montage potentiostatique	62
IV.3.2.2	Montage galvanostatique	63
IV.3.3	Allure des courbes de polarisation(Cellule électrochimique à trois électrodes sous polarisation électrique)	64
IV.3.3.1	Génération des courbes de polarisation	64
IV.3.3.1.1	Réaction d'électrode rapide(réversible)	64
IV.3.3.1.2	Réaction d'électrode lente(irréversible)	65
IV.3.3.2	Courbes de polarisation dans les solutions aqueuses	66

<b>IV.4 Loi de Nernst</b>	<b>67</b>
<b>IV.4.1 Condition d'équilibre thermodynamique</b>	<b>67</b>
<b>IV.4.2 Déduction thermodynamique de la loi de Nernst pour la réaction électrochimique</b>	<b>68</b>
<b>IV.4.3 Extension de la loi de Nernst pour la réaction d'électrode lente (irréversible)</b>	<b>70</b>
<b>V. ELECTRODES</b>	<b>71</b>
<b>V.1 Polarisabilité des électrodes</b>	<b>71</b>
<b>V.2 Schéma électrique équivalente de l'électrode</b>	<b>72</b>
<b>V.3 Classification des électrodes d'après leurs fonction</b>	<b>73</b>
<b>V.3.1 Electrodes de référence</b>	<b>73</b>
<b>V.3.1.1 Electrode au calomel saturée</b>	<b>74</b>
<b>V.3.2 Electrodes de travail</b>	<b>77</b>
<b>V.3.2.1 Quelques électrodes de travail</b>	<b>78</b>
<b>V.3.2.1.1 Electrodes rédox</b>	<b>78</b>
<b>V.3.2.1.2 Electrodes de première espèce</b>	<b>79</b>
<b>V.3.2.1.3 Electrodes de deuxième espèce</b>	<b>79</b>
<b>V.3.2.1.4 Electrodes de troisième espèce</b>	<b>81</b>
<b>V.3.2.1.5 Electrodes de n-ème espèce</b>	<b>81</b>
<b>V.3.2.2 Electrodes sélectives</b>	<b>81</b>
<b>V.3.2.2.1 Potentiel de membrane en absence d'une ion j interférent</b>	<b>82</b>
<b>V.3.2.2.2 Potentiel d'électrode pour une électrode sélective en absence d'une ion j interférent</b>	<b>83</b>
<b>V.3.2.2.3 Potentiel de membrane en présence d'une ion j interférent</b>	<b>84</b>
<b>V.3.2.2.4 Potentiel d'électrode pour une électrode sélective en présence d'une ion j interférent</b>	<b>85</b>
<b>V.3.2.4.1 Signification du coefficient de sélectivité potentiométrique</b>	<b>86</b>
<b>V.3.2.4.2 Détermination du coefficient de sélectivité potentiométrique</b>	<b>86</b>
<b>V.3.3. Electrodes auxiliaires(Contre-électrodes)</b>	<b>87</b>
<b>V.3.4 Addenda</b>	<b>88</b>
<b>V.3.5 Diagramme tension-pH de l'eau. La stabilité des électrodes dans les solutions aqueuses.</b>	<b>88</b>
<b>VI. REACTION D'ELECTRODE ET CELLULE ELECTROCHIMIQUE</b>	<b>93</b>
<b>VI.1 Cellules électrochimiques productrices d'énergie électrique et productrices d'énergie chimique</b>	<b>93</b>
<b>VI.1.1 Pile galvanique ou générateur électrochimiques en décharge</b>	<b>93</b>
<b>VI.1.2 Cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge</b>	<b>95</b>
<b>VI.1.3 Synthèse</b>	<b>97</b>
<b>VI.2 Thermodynamique des piles galvaniques</b>	<b>99</b>
<b>VI.2.1 Variation de la tension d'abandon avec la température</b>	<b>99</b>
<b>VI.2.2 Loi de Nernst. Déduction thermodynamique de la loi de Nernst pour la cellule électrochimique Pt/O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>//O<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>/Pt</b>	<b>100</b>
<b>VI.3 Cellule électrochimique à deux électrodes sous polarisation</b>	<b>102</b>
<b>VI.3.1 Cellule électrochimique à deux électrodes polarisables sous polarisation électrique</b>	<b>102</b>

<i>Extension vers l'électrochimie analytique</i>	104
<i>Titration potentiométrique à deux électrodes polarisables</i>	104
<i>Titration amperométrique à deux électrodes polarisables</i>	105
VI.3.2 Cellule électrochimique à une électrode polarisable et à une électrode non polarisable sous polarisation électrique	105
<i>Extension vers l'électrochimie analytique</i>	107
<i>Titration potentiométrique à une électrode polarisable</i>	107
<i>Titration amperométrique à une électrode polarisable</i>	108
VI.3.3 Cellule électrochimique à une électrode polarisable et à une électrode non polarisable sous "polarisation" chimique	108
VI.3.3.1 Titration potentiométrique	108
VI.3.3.1 Titration amperométrique	111
VI.4 Cellule électrochimique à trois électrodes sous polarisation électrique	62
VI.5 Piles de concentration	115
VI.5.1 Piles de concentration sans transport(sans jonction liquide)	115
VI.5.1.1 Pile cationique	116
VI.5.1.2 Pile anionique	117
VI.5.1.3 Comparaison	118
VI.5.2 Piles de concentration à transport(à jonction liquide)	118
VI.5.2.1 Pile cationique	119
VI.5.2.2 Pile anionique	122
VI.5.2.3 Comparaison	122
VI.5.3 Piles de concentration à potentiel de jonction liquide éliminé	123
VI.5.3.1 Pile cationique	123
VI.5.3.2 Pile anionique	124
VI.5.3.3 Comparaison	124
VI.5.4 Piles de concentration à transport et sans transport -comparaison	125
VI.5.5 Piles de concentration à jonction liquide à potentiel de jonction liquide et à potentiel de jonction liquide éliminé-comparaison	125
VI.6 Potentiel de diffusion	126
VI.6.1 Cas d'un électrolyte de type 1:1 (démonstration par la thermodynamique d'équilibre)	126
VI.6.2 Equation générale	128
VI.6.3 Formule de Henderson	129
VII. CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE EN REGIME STATIONNAIRE	133
VII.1 Généralités	133
VII.1.1 Notion d'état stationnaire	133
VII.1.2 Electrode immobile dans un fluide en mouvement. Modèle de Nernst	133
VII.1.3. Rapidité et réversibilité	134
VII.1.3.1 Réaction rapide-lente	134
VII.1.3.2 Réaction réversible-irréversible	134
VII.1.4 Contrôle cinétique de transfert de charge et de transport de matière par diffusion	135
VII.1.5 Electrode polarisé-depolarisé	136
VII.1.6 Distribution des électrons en métal et en solution électrolytique	137

<b>VII.2 Réaction d'électrode rapide(réversible)</b>	<b>140</b>
<b>VII.2.1 Déduction de l'équation <math>i=i(\eta; i_{dl,a}, i_{dl,c})</math></b>	<b>140</b>
<b>VII.2.2 Potentiel de demie vague</b>	<b>142</b>
<b>VII.2.3 Equation de la courbe de polarisation en fonction du potentiel de demie vague</b>	<b>144</b>
<b>VII.3 Réaction d'électrode lente(irréversible)</b>	<b>146</b>
<b>VII.3.1 Déduction de l'équation <math>i=i(E)</math>, <math>i=i(E; E^0)</math>, <math>i=i(E; E_{rev})</math></b>	<b>146</b>
<b>VII.3.1.1 Modèle d'Eyring</b>	<b>147</b>
<b>VII.3.2 Equation de Butler-Volmer</b>	<b>151</b>
<b>VII.3.2.1 Lois limite de la surtension</b>	<b>151</b>
<b>VII.3.2.1.1 Cas d'équilibre. Déduction cinétique de la loi de Nernst</b>	<b>151</b>
<b>VII.3.2.1.2 Cas des faibles surtension. Approximation à l'origine</b>	<b>152</b>
<b>VII.3.2.1.3 Cas des fortes surtension. Approximation de Tafel</b>	<b>153</b>
<b>VII.3.3 Densité standard du courant d'échange</b>	<b>154</b>
<b>VII.3.4 Potentiel de demie vague</b>	<b>155</b>
<b>VII.3.4.1 Cas anodique</b>	<b>155</b>
<b>VII.3.4.2 Cas cathodique</b>	<b>156</b>
<b>VII.3.5 Equation de la courbe de polarisation en fonction du potentiel de demie vague</b>	<b>157</b>
<b>VII.3.5.1 Cas anodique</b>	<b>157</b>
<b>VII.3.5.2 Cas cathodique</b>	<b>158</b>
<b>VII.3.6 Facteur de symétrie</b>	<b>159</b>
<b>VII.3.7 Dépendances diverses</b>	<b>160</b>
<b>VII.3.7.1 Influence du facteur de symétrie <math>\beta</math> pour <math>i^{00}</math> donnée</b>	<b>161</b>
<b>VII.3.7.2 Influence de la densité standard du courant d'échange pour facteur de symétrie <math>\beta</math> donné(ici <math>\beta=1/2</math>) et pour des activités égales</b>	<b>161</b>
<b>VII.3.7.3 Influence des activités <math>a_O</math> et <math>a_R</math> pour une densité standard du courant d'échange <math>i^{00}</math> donnée et pour un facteur de symétrie <math>\beta</math> donné(ici <math>\beta=1/2</math>)</b>	<b>161</b>
<b>VII.3.7.4 Influence de l'aire de l'électrode de travail pour une densité standard du courant d'échange <math>i^{00}</math> donnée, pour un facteur de symétrie <math>\beta</math> donné(ici <math>\beta=1/2</math>) et pour des activités données</b>	<b>162</b>
<b>VIII. CORROSION ELECTROCHIMIQUE</b>	<b>163</b>
<b>VIII.1 Généralités</b>	<b>163</b>
<b>VIII.2 Cas de diélectrode rédox</b>	<b>164</b>
<b>VIII.3 Diélectrode de corrosion non affectée par diffusion</b>	<b>166</b>
<b>VIII.3.1 Expression de potentiel mixte(de corrosion)</b>	<b>167</b>
<b>VIII.3.2 Expression de la densité du courant mixte(de corrosion)</b>	<b>167</b>
<b>VIII.3.3 Analyse de Tafel</b>	<b>168</b>
<b>VIII.4 Diagramme de corrosion(Evans)</b>	<b>169</b>
<b>VIII.4.1 Diagramme de corrosion(Evans-Hoar)</b>	<b>169</b>
<b>VIII.4.2 Diagramme de corrosion(Evans)</b>	<b>169</b>
<b>VIII.5 Passivation des métaux</b>	<b>170</b>
<b>VIII.5.1 Cas de passivation à courant nul</b>	<b>172</b>
<b>VIII.5.2 Diagramme de Pourbaix du fer</b>	<b>174</b>

<b>VIII.6 Facteurs influençant la corrosion</b>	<b>176</b>
<b>VIII.6.1 Influence de la différence entre les deux potentiels réversibles</b>	<b>176</b>
<b>VIII.6.2 Influence de la résistance totale</b>	<b>176</b>
<b>VIII.6.3 Influence de la polarisabilité</b>	<b>176</b>
<b>VIII.6.4 Influence de l'agitation</b>	<b>177</b>
<b>VIII.6.5 Dépolarisation par H<sup>+</sup></b>	<b>178</b>
<b>VIII.6.6 Dépolarisation par O<sub>2</sub></b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>181</b>

# L'objet d'étude de l'électrochimie

L'électrochimie est la science qui étudie les lois régissant les transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique.

L'électrochimie a pour objet soit les réactions qui s'effectuent à la faveur d'une énergie électrique venant de l'extérieur (c'est le cas d'une *cellule d'électrolyse* qui engendre l'énergie chimique, c'est-à-dire la réaction d'électrode, à la faveur de l'énergie électrique) soit, au contraire, celles qui constituent une source d'énergie électrique (c'est le cas d'une *pile galvanique* qui engendre l'énergie électrique à la faveur de la réaction d'électrode, c'est-à-dire de l'énergie chimique).

La réaction d'électrode se déroule sur l'électrode ou, autrement dit, à l'interface électrode/électrolyte.

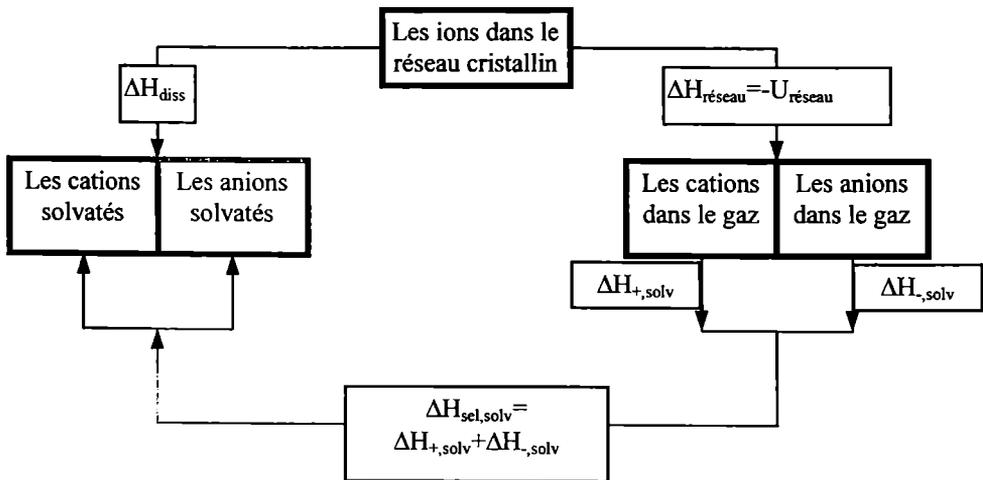
# I. INTERACTIONS ION-SOLVANT

## I.1 Généralités

La dissolution d'une substance dans un solvant conduit à l'apparition d'un effet thermique ayant des valeurs soit positives soit négatives, mais proche de zéro (par rapport aux énergies impliquées dans les ruptures des liaisons chimiques et dans les solvations des ions).

A la suite de la dissolution les ions existent en solution comme entités individuelles (d'habitude solvatés (hydratés)); ça signifie que les liaisons chimiques dans les molécules ou dans les réseaux cristallins des substances dissoutes se sont cassés. Pour la rupture des liaisons chimiques on consomme de l'énergie qui a, d'habitude, des valeurs hautes. Ça signifie que les processus de dissolution offrent l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons chimiques, énergie fournie par l'interaction des ions apparus avec les molécules du solvant, la soi-disant solvation (hydratation). L'effet thermique de la dissolution,  $\Delta H_{\text{diss}}$ , étant petit, ça conduit à la conclusion que l'effet thermique des interactions ion-solvant,  $\Delta H_{\text{sel,solv}}$ , est approximativement égal à celui associé à la rupture des liaisons chimiques  $\Delta H_{\text{réseau}}$ . Evidemment, les interactions ion-ion sont négligeables parce que on suppose ici que les solutions électrolytiques sont diluées.

Dans le cycle thermodynamique suivant:



le principe de la conservation de l'énergie conduit à la relation:

$$\Delta H_{\text{réseau}} + \Delta H_{\text{sel,solv}} - \Delta H_{\text{diss}} = 0 \quad (\text{I.1})$$

ou

$$\Delta H_{\text{sel,solv}} = \Delta H_{\text{diss}} - \Delta H_{\text{réseau}} \quad (\text{I.2})$$

L'effet thermique de la dissolution,  $\Delta H_{\text{diss}}$ , étant accessible expérimentalement et l'effet thermique de la rupture des liaisons chimiques,  $\Delta H_{\text{réseau}}$ , pouvant être calculé par le cycle thermodynamique de Haber-Born, l'effet thermique  $\Delta H_{\text{sel,solv}}$  devient accessible expérimentalement.

Etant donné que:

$$\Delta H_{\text{sel,solv}} = \Delta H_{+,solv} + \Delta H_{-,solv} \quad (\text{I.3})$$

on pose le problème de l'évaluation quantitative des contributions de chaque type d'ions de la solution à la grandeur accessible "expérimentalement"  $\Delta H_{\text{sel, solv}}$ , c'est-à-dire de calculer théoriquement les contributions individuelles  $\Delta H_{i, \text{solv}}$ .

Il existe deux types de modèles:

- qui ne prennent pas en considération la structure du solvant, celui-là étant traité comme un milieu continu(modèle de Born);
- qui prennent en considération la structure du solvant, celui-là étant traité d'une façon plus subtile(modèle de Bernal-Fowler, modèle de Buckingham,...).

## I.2 Modèle de Born

### I.2.1 Approximations

Le modèle de Born, ou le **modèle de la "sphère chargée dans un milieu continu"**, emploie les approximations grossières suivantes:

- l'ion est considéré une sphère rigide de rayon  $r_i$  et de charge  $z_i e_0$ ;
- le solvant est considéré un milieu continu(sans structure) ayant la constante diélectrique  $\epsilon$ ;
- les interactions ion-solvant sont exclusivement de nature électrostatique (interactions ion-milieu continu).

### I.2.2 Méthodologie de calcul de $\Delta G_{i, \text{solv}}$ et le cycle thermodynamique

La méthodologie de calcul de  $\Delta G_{i, \text{solv}}$  associe cette grandeur au passage du système d'un état initial où ça n'existe pas des interactions ion-solvant à un état final où ça existe des interactions ion-solvant ou, autrement dit, l'état initial est décrit par l'ion dans le vide et l'état final par l'ion en solution(à voir la figure 1).

Tout d'abord, l'ion est déchargé en vide en dépensant le travail de déchargement  $W_{\text{Dch}}$ .

Puis, la sphère déchargée résultée est passée par l'interface en dépensant le travail de transfert  $W_{\text{Tr}}$ .

Finalement, la sphère rigide sans charge est rechargée à sa charge initiale dans le milieu continu, en dépensant le travail de chargement  $W_{\text{Ch}}$ .

La variation d'enthalpie libre des interactions ion-solvant est égale mais de signe contraire au travail de transfert de la sphère rigide chargée du milieu continu au vide.

La démonstration est immédiate:

$$G=H-TS=E+pV-TS \quad (I.4)$$

d'où on obtient tout d'abord par différentiation:

$$dG=dE+pdV+Vdp-TdS-SdT \quad (I.5)$$

et puis:

$$\Delta G=\Delta E+p\Delta V+V\Delta p-T\Delta S-S\Delta T \quad (I.5')$$

Si la pression et la température sont constantes alors  $\Delta p=0$  et aussi  $\Delta T=0$  et évidemment:

$$(\Delta G)_{p,T}=\Delta E+p\Delta V-T\Delta S \quad (I.6)$$

Dans les processus réversibles la combinaison des principes I et II donne;

$$\Delta E=T\Delta S-W \quad (I.7)$$

où  $W$  est le travail, autre que celui de volume, ainsi que, en combinant les relations (I.6) et (I.7), il en résulte:

$$(\Delta G)_{p,T} = -(W - p\Delta V) \quad (I.8)$$

et si, en plus, il n'existe pas de travail de volume on a alors la relation cherchée:

$$(\Delta G)_{p,T} = -W \quad (I.9)$$

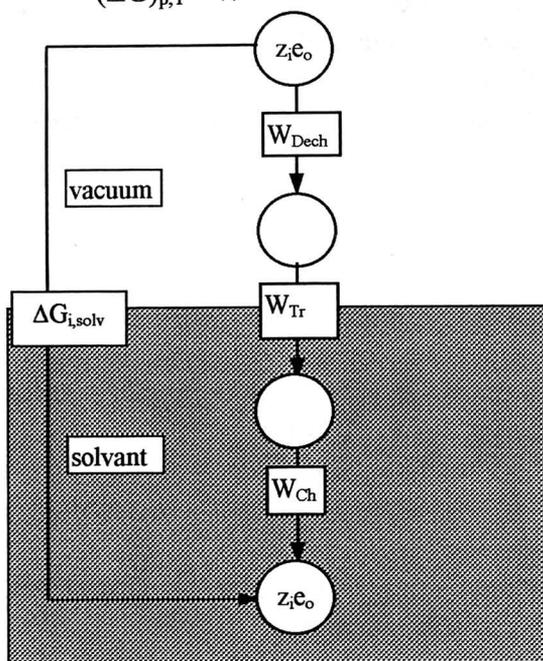


Figure 1.

La relation (I.9) rend possible le calcul du  $\Delta G_{i,solv}$  en employant le principe de la conservation de l'énergie dans le cycle thermodynamique présenté dans la figure 1, dont la loi de la conservation de l'énergie conduit à:

$$\Delta G_{i,solv} = W_{Deck} + W_{Tr} + W_{Ch} \quad (I.10)$$

Comme il n'existe pas du travail électrostatique au transfert de la sphère rigide déchargée du vide au milieu continu:

$$W_{Tr} = 0$$

la relation (I.10) s'écrit dans la forme suivante:

$$\Delta G_{i,solv} = W_{Deck} + W_{Ch} \quad (I.10')$$

où  $W_{Deck}$  et  $W_{Ch}$  sont calculés de la façon suivante: on considère un processus de chargement dans un milieu avec la constante diélectrique  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_o$ , partant de la charge 0 et arrivant à la charge finale  $z_i e_o$  en ajoutant des quantités infinitésimales de charge  $dq$ , quand on effectue la quantité infinitésimale du travail  $dw$ , parce que on ajoute une charge sur la charge existante déjà, et donc le travail dépend de la charge antérieure:

$$\begin{aligned} W &= \int dw = \int_{q_{in}}^{q_{fin}} \Psi dq = \int_{q_{in}}^{q_{fin}} \frac{q}{4\pi\epsilon r_i} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon r_i} \Big|_{q_{in}}^{q_{fin}} \\ &= \frac{q_{fin}^2 - q_{in}^2}{8\pi\epsilon r_i} \quad \text{per ion de type } i \\ &= N_A \frac{q_{fin}^2 - q_{in}^2}{8\pi\epsilon r_i} \quad \text{per mole d'ions de type } i \end{aligned} \quad (I.11)$$

Evidemment,  $W_{Deck}$  est le travail de déchargement en vide ( $\epsilon_r = 1$ ):

$$\begin{aligned}
W_{\text{Dech}} &= \int dw = \int_{z_i e_o}^0 \Psi dq \\
&= \int_{z_i e_o}^0 \frac{q}{4\pi\epsilon_o r_i} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \Big|_{z_i e_o}^0 \\
&= -\frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \quad \text{per ion de type } i \\
&= -N_A \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \quad \text{per mole d'ions de type } i
\end{aligned} \tag{I.11'}$$

et  $W_{\text{Ch}}$  est le travail de chargement en milieu continu ( $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_o$ ):

$$\begin{aligned}
W_{\text{Ch}} &= \int dw = \int_0^{z_i e_o} \Psi dq \\
&= \int_0^{z_i e_o} \frac{q}{4\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} \Big|_0^{z_i e_o} \\
&= \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} \quad \text{per ion de type } i \\
&= N_A \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} \quad \text{per moles d'ions de type } i
\end{aligned} \tag{I.11''}$$

En utilisant les relations (I.11') et (I.11'') dans la relation (I.10') on obtient l'enthalpie libre de solvation:

$$\begin{aligned}
\Delta G_{i,\text{solv}} &= -\frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} + \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} \\
&= -\frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{per ion de type } i \\
&= -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} + \frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_o r_i} \\
&= -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{per mole d'ions de type } i
\end{aligned} \tag{I.12}$$

et comme  $\epsilon_r > 1$  ça donne  $\Delta G_{i,\text{solv}} < 0$ , c'est-à-dire le système tend vers un état caractérisé par une enthalpie libre minimale (c'est-à-dire l'ion dans le solvant est plus stable que celui dans le vide); évidemment, au valeurs  $\epsilon$  plus grandes et de  $r_i$  plus petite la variation de l'enthalpie dans le sens négative est plus grande. Donc par solvation l'ion devient plus stable.

### I.2.3 Vérification du modèle de Born

Pour vérifier le modèle de Born il faut passer à la variation d'enthalpie des interaction ion-solvant, parce que les données calorimétrique conduisent aux enthalpies de dissolution. Conformément au équation de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G_{i,\text{solv}} = \Delta H_{i,\text{solv}} - T\Delta S_{i,\text{solv}} \tag{I.13}$$

et à la relation:

$$\Delta S_{i,\text{solv}} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{i,\text{solv}}}{\partial T}\right)_p \quad (\text{I.14})$$

on obtient la relation cherchée entre l'enthalpie libre et l'enthalpie:

$$\Delta G_{i,\text{solv}} = \Delta H_{i,\text{solv}} + T\left(\frac{\partial \Delta G_{i,\text{solv}}}{\partial T}\right)_p \quad (\text{I.15})$$

En conséquence on a tout d'abord:

$$\begin{aligned} \Delta S_{i,\text{solv}} &= \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} && \text{per ion de type } i \\ &= \frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} && \text{per mole d'ions de type } i \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

et finalement:

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,\text{solv}} &= \Delta G_{i,\text{solv}} + T\Delta S_{i,\text{solv}} \\ &= -\frac{(z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}\right) && \text{per ion de type } i \\ &= -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}\right) && \text{per mole d'ions de type } i \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

qui reste encore une grandeur théorique, inaccessible expérimentalement. Donc l'enthalpie de solvation d'un ion est déterminée par sa charge et par son rayon, ainsi que par la constante diélectrique du solvant pur (et non de la solution électrolytique).

### I.2.4 Interprétation de la $\Delta H_{i,\text{solv}}$

La relation (I.17):

- décrit une dépendance linéaire entre  $\Delta H_{i,\text{solv}}$  et  $r_i^{-1}$  pour tous les ions de valence  $z_+ = -z_-$ , étant insensible au fait que l'ion est un cation ou un anion; donc la seule mesure d'identification de l'ion est son rayon  $r_i$  (figure 2a);
- montre que si  $z_+ = -z_-$  est  $r_+ = r_-$ . alors les enthalpies de solvation des ions peuvent être obtenues par un simple division par deux de l'enthalpie de solvation du sel:

$$\Delta H_{+, \text{solv}} = \Delta H_{-, \text{solv}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sel}, \text{solv}} \quad (\text{I.18})$$

ce qui a été la base de la première hypothèse utilisée pour la division/partition de la somme  $\Delta H_{\text{sel}, \text{solv}}$  dans des composants individuels; le sel qui a permis cette procédure est  $\text{KF}$  ( $r_{\text{K}^+} = r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$ , rayons cristallographiques); pour lequel  $\Delta H_{\text{KF}, \text{H}_2\text{O}} = -197,8 \text{ kcal/mole}$  et donc  $\Delta H_{\text{K}^+, \text{H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{F}^-, \text{H}_2\text{O}} = -98,9 \text{ kcal/mole}$  pour  $25^\circ\text{C}$  (1 cal=4,18 J);

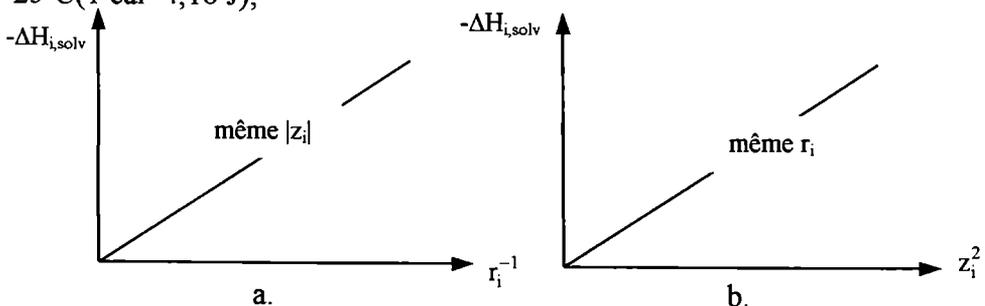


Figure 2.

- décrit une dépendance linéaire du carré de charge de l'ion pour des ions aux rayons égaux, montrant que avec la croissance du module de la charge ionique  $|\Delta H_{i,\text{solv}}|$  est plus grande (figure 2b);
- utilise comme rayons ioniques les rayons ioniques cristallographiques imposés par le modèle thermodynamique utilisé dans le calcul de  $\Delta H_{\text{sel},\text{solv}}$  ;
- montre que la grandeur  $\Delta H_{i,\text{solv}}$  est négative parce que  $\epsilon > 1$  et  $d\epsilon_r/dT < 0$ .

### I.2.5 Partition de la $\Delta H_{\text{sel},\text{solv}}$

La grandeur accessible "expérimentalement", conformément à la procédure décrite par la relation (I.2), est  $\Delta H_{\text{sel},\text{solv}}$  qui contient les contributions des interactions ion-solvant de tous les ions qui sont en solution conformément à la relation (I.3). Mis à part le support théorique offert par le modèle de Born, pour diviser  $\Delta H_{\text{sel},\text{solv}}$  dans des contributions individuels on a besoin des observations expérimentales supplémentaires.

En ce qui concerne les enthalpies de solvation expérimentales des paires de sels soit au cation commun soit au anion commun, on a observé que chaque type d'ion apporte une contribution propre, caractéristique pour les interactions ion-solvant, ce qui suggère l'additivité de ces contributions.

$$\Delta H_{C'A,\text{solv}} - \Delta H_{C''A,\text{solv}} = \text{cte}_{C'C''} \quad \text{au cation commun} \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta H_{CA',\text{solv}} - \Delta H_{CA'',\text{solv}} = \text{cte}_{A'A''} \quad \text{au anion commun} \quad (\text{I.19}')$$

Le modèle de Born offrant une hypothèse en ce qui concerne la partition de la grandeur "expérimentale", ça signifie que en associant  $K^+$  avec des anions différents et  $F^-$  avec des cations différents, est en mesurant la grandeur "expérimentale"  $\Delta H_{\text{sel},\text{solv}}$ , on peut obtenir les grandeur  $\Delta H_{i,\text{solv}}$ , au caractère quasi expérimental.

Le graphique  $\Delta H_{i,\text{solv}} - \frac{1}{r_i}$  des données "expérimentales" montre une significative déviation de la linéarité de l'équation de Born (à voir la figure 3).

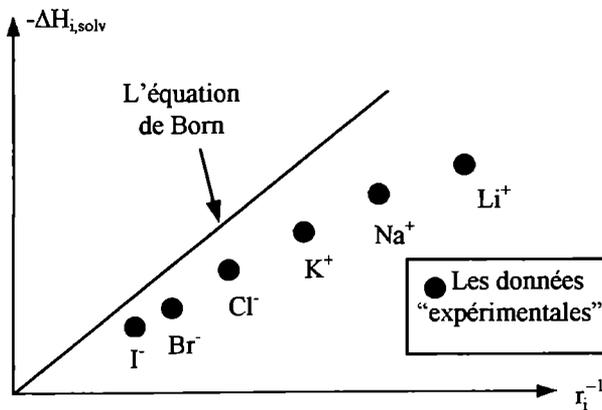


Figure 3.

On peut entamer deux critiques du modèle de Born sur la base de cette déviation numérique trop grande pour les données "expérimentales" et calculées:

- si les rayons ioniques seraient plus grands avec 0,85 Å pour les cations et avec 0,10 Å pour les anions, la différence s'annulerait pratiquement et les données

“expérimentales” s’inscriraient sur la droite du modèle de Born; donc les rayons cristallographiques ne peuvent pas être utilisés; la question est ça que justifie cette augmentation des rayons et la réponse pourrait être l’hydratation, en sachant que les molécules d’eau se situent plus proches des anions que des cations;

- \* donc interaction ion-milieu continu n’est pas complètement correcte pour l’évaluation des interactions ion-solvant, ceux-là étant plus compliquées;
  - \* le fait que les valeurs calculées sont, en module, plus grandes que celles “expérimentales” montre que le modèle de Born surévalue, exagère ces interactions;
  - \* le fait que, quand-même, l’ordre des grandeurs coïncide montre que la supposition que les interactions ont une nature électrostatique est correcte, mais il doit être détaillée;
- si le milieu qui entoure l’ion sentirait la présence de l’ion, alors dans cette zone il faudrait utiliser une constante diélectrique effective qui serait différente de celle du volume (dans la relation (I.17) il faut utiliser une constante diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff}}$ , ainsi que  $\epsilon_{\text{eff}} < \epsilon$ ); dans la sphère primaire (l’ion et la sphère primaire de solvation étant une unité cinétique, c’est le cas du modèle de Bernal-Fowler) intervient la variation la plus importante de la constante diélectrique; donc le milieu ne peut pas être regardé comme un continu, sans structure, mais il faut détaillée sa structure généralement et spécifiquement dans l’entourage de l’ion.

## I.3 Modèle de Bernal-Fowler

Le modèle de Bernal-Fowler ou le **modèle ion-dipôle** est basé sur les hypothèses suivantes:

- l’ion est considéré une sphère rigide de rayon  $r_i$  et de charge  $z_i e_0$ ;
- le solvant est considéré un milieu structuré ayant la constante diélectrique  $\epsilon_s$  (en volume) et constitué par des molécules ayant le rayon  $r_s$  et le moment de dipôle  $\mu_s$ ;
- les interaction ion-solvant sont des interactions ion-dipôle.

### I.3.1 Cas de l’eau

Dans les conditions habituels où on détermine l’effet thermique des interactions ion-solvant, l’eau a une structure quasi cristalline ayant des grandes conséquences sur l’énergétique de l’hydratation.

En *état gazeux* la molécule de l’eau a une structure qui peut être expliquée par une hybridation  $sp^3$  (tétraédrique), elle étant assimilée à un dipôle parce que le centre de charges positives et le centre de charges négatives ne coïncident pas.

En *état liquide* la structure de la molécule d’eau favorise la structuration du liquide du à la possibilité de l’apparition de liaison de H (une molécule d’eau sera tétracoordinée avec les molécules d’eau parce que les deux atomes de H et les deux paires d’électrons non participants de l’atome d’oxygène peuvent former des liaisons de H, étant orientés d’une façon quasi tétraédrique). Donc, l’eau liquide a un degré considérable d’ordre aux petites distances et entre les molécules associées par des liaisons de H et celles non associées il existe un équilibre dynamique.

En *état solide (glace)* le nombre de liaisons de H est double par rapport à l’état liquide et le degré d’ordre croît, les ions O se disposent dans des cycles hexagonaux, les molécules

d'eau ayant une structure cristalline avec des régions interstitielles plus grandes que la dimension d'une molécule d'eau.

L'idée centrale du modèle c'est que les ions, par leur champs de symétrie centrale créé, enlèvent les dipôles d'eau du réseau de l'eau et les orientent (les ions positifs orientent le dipôle de l'eau avec la partie négative vers eux; les ions négatifs orientent le dipôle de l'eau avec la partie positive vers eux).

Du aux interactions ion-dipôle et à la mobilité structurale de l'eau apparaissent trois régions différentes:

- la sphère primaire d'hydratation (l'ion et sa sphère primaire de solvation forment une unité cinétique);
  - \* près d'ions;
  - \* structurée;
  - \* se déplace solidaire avec l'ion;
  - \* bien délimitée;
- la sphère secondaire d'hydratation;
  - \* dépourvue de structure;
  - \* zone de compromis entre la première zone et le volume
  - \* ne se déplace pas solidaire avec l'ion;
  - \* limite diffuse avec le volume;
- le volume;
  - \* avec la structure de l'eau liquide parce que les molécules d'eau du volume ne sentent pas le champ créé par l'ion.

Donc, la nature polaire de la molécule d'eau et sa structure quasi tétraédrique font que toute molécule exerce un effet d'orientation sur ses voisins immédiats.

### **I.3.2 Cycle thermodynamique**

Le cycle thermodynamique proposé est le suivant (à voir la figure 4) (les travaux nécessaires sont aussi indiqués):

- $W_{CF}$  le travail de formation de la cavité;
- $W_D$  le travail de dissociation du cluster;
- $W_{i-D}$  le travail de formation de la première sphère de hydratation par l'interaction ion-dipôle;
- $W_{BC}$  le travail de chargement de Born;
- $W_{SB}$  le travail de formation de la sphère secondaire de hydratation;
- $W_C$  le travail de condensation d'un mole de molécules d'eau;
- $\Delta H_{i,solv}$  la variation de l'enthalpie interaction ion-solvant (enthalpie de solvation).

Une cavité est formée dans le solvant par l'élimination d'une association de 5 molécules d'eau (l'une centrale et les autres disposées tétraédriquement autour de la molécule centrale par 4 liaisons de H). Le travail nécessaire est  $W_{CF}$ .

Le tétraèdre est transporté dans le vacuum et puis est scindé en 5 molécules libres d'eau. Le travail nécessaire est  $W_D$ .

L'ion et 4 molécules d'eau forment par des interactions ion-dipôle l'ion solvato. Le travail nécessaire est  $W_{i-D}$ .

La cinquième molécule d'eau est donc remplacée par un ion (c'est pour ça que l'association des molécules d'eau contient une molécule d'eau en plus). cette molécule d'eau est condensée. Le travail nécessaire est  $W_C$ .

L'ion solvato est soumis au cycle thermodynamique de déchargement-transfert-chargement de Born. Le travail nécessaire est  $W_{BC}$ . Il arrive dans la cavité formée.

L'ion solvato dans le solvant participe à la formation de la sphère secondaire de solvation parce que les molécules coordonnées ne peuvent pas former le nombre initial des liaisons de H. La cause est que autour de l'ion les molécules d'eau se réorientent dans une manière différente de l'orientation du tétraèdre d'eau. Le travail nécessaire est  $W_{SB}$ .

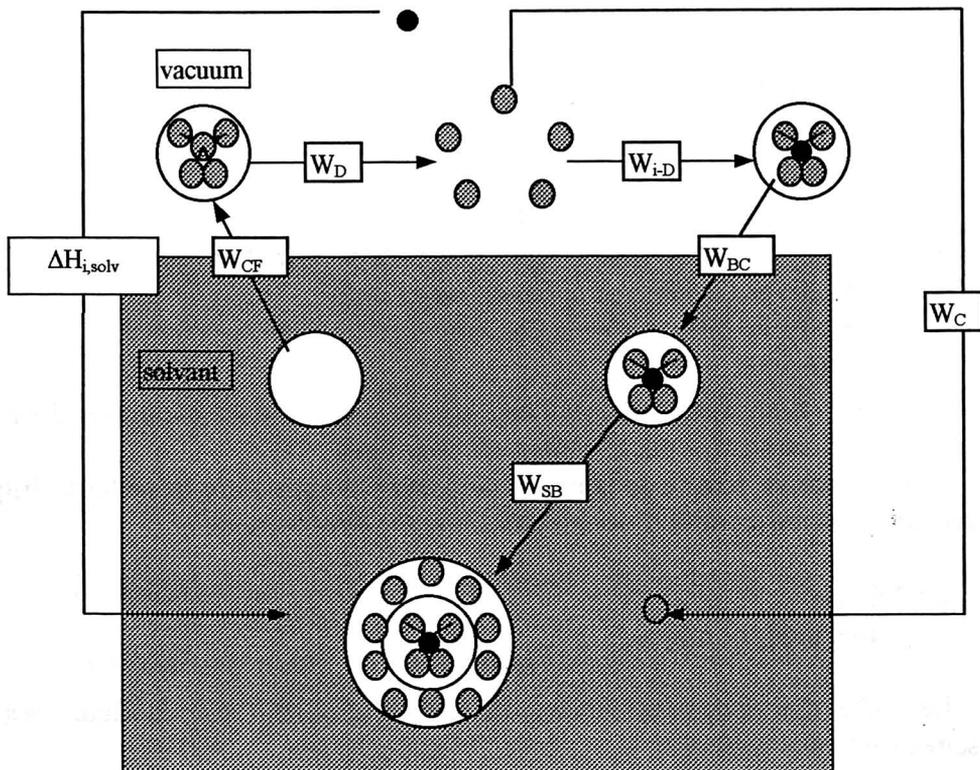


Figure 4.

En utilisant le principe de la conservation de l'énergie, on obtient:

$$\Delta H_{i,solv} = W_{CF} + W_D + W_{i-D} + W_{BC} + W_{SB} + W_C \quad (I.20)$$

où:

- $W_{CF}$  est le travail de formation de la cavité (n molécules d'eau formeront la première sphère de hydratation et la (n+1)ème molécule d'eau cède sa place à l'ion); si l'ion, positif ou négatif, se tétrahydrate le cluster contient 5 molécules d'eau dont une centrale et les 4 autres liées par des liaisons de H dans une structure quasi tétraédrique; les 4 molécules d'eau sont liées au voisinage, ce veut dire des molécules d'eau autour du cluster par  $4 \cdot 3 = 12$  liaisons de H, par conséquence, la formation de la cavité nécessite la rupture de 12 liaisons de H;

$$W_{CF} = 12 \cdot 5 = 60 \text{ kcal/mole}$$

- $W_D$  est le travail de dissociation du cluster formé par (n+1) molécules d'eau pour

donner (n+1) molécules libres dont n s'orientent autour de l'ion et la (n+1) ème cède sa place à l'ion;  
 pour une chiffre de hydratation 4, n'importe si l'ion est un cation ou un anion, dans le cluster se cassent 4 liaisons de H et donc on a:

$$W_D = 4 \cdot 5 = 20 \text{ kcal/mole}$$

- $W_{i-D}$  est le travail de formation de la première sphère de hydratation du aux interactions ion-dipôle;

$$W_{i-D} = - \frac{N_A n z_i e_o \mu_{H_2O}}{4\pi\epsilon_o (r_i + r_{H_2O})^2} \text{ per mole d'ions de type i et n molecules de } H_2O \quad (I.21)$$

- $W_{BC}$  est le travail de chargement de Born (l'ion hydraté en phase gazeux se décharge en gardant la première sphère d'hydratation puis il est introduit dans le solvant dans la cavité formée et puis se charge à la valeur initiale); ce diffère du modèle de Born et précise les ambiguïtés de celui-là:
  - \* le rayon de l'ion solvaté est bien défini;
  - \* l'eau d'en dehors de la cavité est non perturbée ainsi que dans le processus de chargement de Born on utilise la constante diélectrique de volume; parce que au processus du type Born est soumis un ion à qui la première sphère d'hydratation reste solidaire avec l'ion après sa déchargement;

$$W_{BC} = \frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o (r_i + 2r_{H_2O})} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_{r,H_2O}} - \frac{T}{\epsilon_{r,H_2O}^2} \frac{\partial \epsilon_{r,H_2O}}{\partial T} \right) \text{ per mole d'ions de type i} \quad (I.22)$$

- $W_{SB}$  est le travail de formation de la sphère secondaire de hydratation et s'explique par le fait que l'introduction de l'ion primaire solvaté perturbe la structure de l'eau aux alentours de la cavité;
  - \* pour un cation tétrahydraté, du à la réorientation des molécules d'eau autour du cation, ne puissent passe former 12 liaisons de H mais seulement 10 liaisons de H avec les molécules d'eau non perturbées autour de la cavité, est donc:

$$W_{SB} = -10 \cdot 5 = -50 \text{ kcal/mole}$$

- \* pour un anion tétrahydraté, du à la réorientation des molécules d'eau autour de l'anion, ne puissent passe former 12 liaisons de H mais seulement 8 liaisons de H avec les molécules d'eau non perturbées autour de la cavité, est donc:

$$W_{SB} = -8 \cdot 5 = -40 \text{ kcal/mole}$$

- $W_C$  est le travail de condensation d'un mole de molécules d'eau, c'est-à-dire la chaleur latente de condensation.

$$W_C = -10 \text{ kcal/mole}$$

### I.3.3 Interprétation de la $\Delta H_{i,\text{solv}}$

En tenant compte de la relation (I.20) et des significations des travaux nécessaires on a:

- pour une mole d'ions positifs tétrahydratés:

$$\Delta H_{+, \text{solv}} = 20 - \frac{4N_A z_i e_o \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi\epsilon_o (r_i + r_{\text{H}_2\text{O}})^2} - \frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o (r_i + 2r_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}} - \frac{T}{\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{\partial \epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}}{\partial T}\right) \quad (\text{I.23})$$

- pour une mole d'ions négatifs tétrahydratés:

$$\Delta H_{-, \text{solv}} = 30 - \frac{4N_A z_i e_o \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi\epsilon_o (r_i + r_{\text{H}_2\text{O}})^2} - \frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon_o (r_i + 2r_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}} - \frac{T}{\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{\partial \epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}}{\partial T}\right) \quad (\text{I.23}')$$

et donc les conclusions suivantes peuvent être écrites:

- Comparant les valeurs calculées par le modèle de Bernal-Fowler avec les valeurs "expérimentales" du modèle de Born on constate une amélioration considérable de la concordance ( $\pm 10\%$ ), ce qui montre que le terme de chargement de Born (I.22) est le terme ion-dipôle (I.21) sont importants, ça veut dire que les interactions sont essentiellement électrostatiques.
- Les relations (I.23) et (I.23') montrent que la différence d'entre les enthalpies de solvations de certains ions au rayons égaux, positifs ou négatifs, est constante parce que ni le terme de chargement de Born ni le terme interaction ion-dipôle ne dépendent du signe de la charge de l'ion.

$$\Delta H_{+, \text{solv}} - \Delta H_{-, \text{solv}} = -10 \text{ kcal/mole}$$

Cet donné théorique n'est pas vérifié expérimentalement parce que cette différence dépend du rayon de l'ion,  $r_i$ .

- Les relations (I.23) et (I.23') montrent que le terme équivalent de Born (I.22) est, en valeur absolue, plus petit du à la correction du rayon de  $r_i$  à  $r_i + 2r_s$  et le terme du type interaction ion-dipôle (I.21) est petit en valeur absolue ce qui mène à la diminution de la contribution électrostatique par ensemble.
- Tenant compte de la structure du solvant on a obtenu une baisse supplémentaire de  $\Delta H_{i,\text{solv}}$  par le bilan de formation et de rupture des liaisons de H.

## II. INTERACTIONS ION-ION

### II.1 Généralités

Dans un système idéal(hypothétique) les particules n'ont pas des interactions entre elles est le potentiel chimique est donné par la relation:

$$\mu_i^{\text{ideal}} = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \quad (\text{II.1})$$

où  $c_i$  est la concentration molaire du composant  $i$ . Un cas pareil est représenté par les solutions des non électrolytes dans lesquelles les particules, n'étant pas chargées, ne sont pas engagées dans des interactions coulombiennes de longue distance mais seulement dans celles de courte distance du aux forces dipôle-dipôle ou de dispersion. Ces forces augmentent quand la distance moyenne entre les particules est petite, ça veut dire dans les solutions concentrées.

Les solutions des électrolytes, même diluées, ne sont pas décrites par la relation (II.1) mais par la relation suivante:

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{II.2})$$

Ce genre de solutions portent le nom de "solutions réelles" étant composées des particules chargées du point de vue électrique(évidemment la solution est, par ensemble, neutre) qui ont des interactions entre elles.

Pour décrire le comportement des solutions réelles on a introduit la notion d'activité ou de concentration effective  $a_i$  qui, par différence de la concentration, tient compte des forces d'interaction entre les particules.

Du à ce fait, l'activité est écrite comme le produit de la concentration et d'un facteur variable nommé coefficient d'activité. Les coefficients d'activité caractérisent les forces d'interaction à l'équilibre des solutions réelles. Donc pour les solutions réelles:

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{real}} &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i f_i \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln f_i = \mu_i^{\text{ideal}} + RT \ln f_i \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

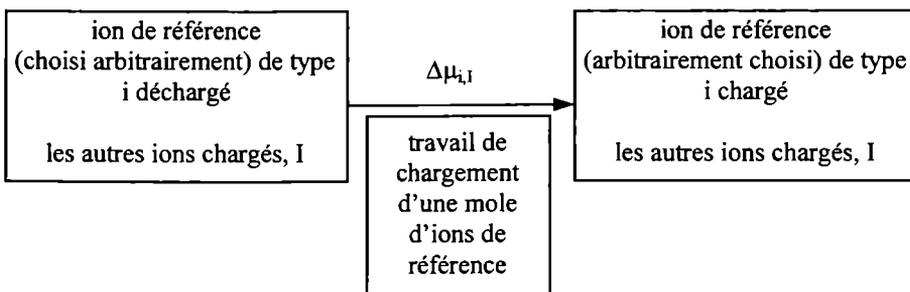
et, en conséquence, il en résulte que:

$$\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{ideal}} = \Delta\mu_{i,I} = RT \ln f_i \quad (\text{II.4})$$

$\Delta\mu_{i,I}$  étant la variation du potentiel chimique associée à l'interaction d'entre les ions du type  $i$  et l'ensemble ionique  $I$ (la totalité des autres ions). Evidemment elle a le caractère d'une grandeur molaire partielle:

$$\Delta\mu_{i,I} = \left( \frac{\partial \Delta G_{I,I}}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (\text{II.5})$$

et la méthodologie du calcul est suggérée par le processus hypothétique suivant:



Le travail de chargement d'une mole d'ions est calculé en imaginant un processus de chargement d'un ion de la charge initiale 0 à la charge finale  $z_i e_0$  avec des quantités infinitésimales de charge  $dq$  pour lequel est effectué le travail élémentaire  $dW$ . On a donc:

$$\begin{aligned}
 W_{\text{inc}} &= \int_0^{z_i e_0} d\omega = \int_0^{z_i e_0} \Psi dq = \int_0^{z_i e_0} \frac{q}{4\pi\epsilon r} dq \\
 &= \frac{q^2}{8\pi\epsilon r} \Big|_0^{z_i e_0} = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon r} = \frac{z_i e_0}{2} \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon r} \\
 &= \frac{z_i e_0}{2} \Psi
 \end{aligned} \tag{II.6}$$

et, puis, on obtient la relation entre  $\Delta\mu_{i,l}$  et  $\Psi$ :

$$\Delta\mu_{i,l} = N_A W_{\text{inc}} = \frac{N_A z_i e_0}{2} \Psi \tag{II.7}$$

où la nature du potentiel électrique  $\Psi$  est donnée par la théorie de Debye-Hückel. Evidemment on a négligé les interactions ion-solvant et solvant-solvant face aux interactions ion-ion, les dernières étant les seules responsables de la dissociation de l'idéalité des solutions des électrolytes.

## II.2 Théorie de Debye-Hückel

### II.2.1 Première approximation

#### II.2.1.1 Hypothèses

Dans la théorie de Debye-Hückel, connu aussi comme la "théorie de l'atmosphère ionique" on fait les hypothèses suivantes:

- la solution électrolytique est très diluée, contenant des ions hydratés et des molécules d'eau (dans les solutions très diluées les électrolytes forts sont complètement dissociés);
- le solvant (l'eau) est considéré un milieu diélectrique continu qui manque de structure, ayant la constante diélectrique  $\epsilon$  (ainsi que la solution très diluée);
- les interactions parmi les ions sont des interactions de longue distance, coulombiennes, du type charge-charge (d'autres interactions ne sont pas considérés: charge-dipôle, charge-dipôle induit,...);
- on choisit d'une façon arbitraire un ion de l'ensemble qui est nommée ion central ou ion de référence; on associe à cet ion une charge discrète; la charge de cet ion est ponctuelle;
- les autres ions de la solution (à l'exception faite par l'ion central) se perdent dans l'anonymat et leur charges perdent leur individualité en forment une distribution spatiale continue de charge (fait plausible dans les solutions diluées); ces ions forment l'atmosphère ionique;
- dans le modèle considéré tous les ions de la solution sont équivalents: chaque ion est en même temps ion central pour une atmosphère ionique et ion d'une atmosphère ionique; pour les ions on accepte le mouvement de translation.

### II.2.1.2 Equation de Poisson-Boltzmann linéaire

Conformément à la théorie de Debye-Hückel l'existence de l'atmosphère ionique fait la distinction entre les solutions réelles et les solutions idéales. L'énergie d'interaction supplémentaire dans les solutions réelles traduit l'effet de l'action globale des atmosphères ioniques sur les ions centraux.

L'énergie due à l'atmosphère ionique est de nature électrostatique; elle est fonction de la densité de la charge électrique en volume,  $\rho_r$ , et du potentiel électrique  $\Psi_r$  produit par l'atmosphère ionique. La relation entre  $\Psi_r$  et  $\rho_r$  est donnée par l'équation de Poisson:

$$\Delta\Psi_r = -\frac{1}{\epsilon}\rho_r \quad (\text{II.8})$$

qui décrit donc la liaison entre le potentiel  $\Psi_r$  et la densité de charge  $\rho_r$  à la distance  $r$  de l'ion central.

La densité de charge à la distance  $r$  de l'ion central est décrite aussi par la loi de distribution classique de Boltzmann considérant que les interactions entre les ions sont de longue distance (coulombiennes):

$$\rho_r = \sum_i n_i z_i e_0 = \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{kT}} \quad (\text{II.9})$$

On peut obtenir l'équation de Boltzmann linéaire si  $z_i e_0 \ll kT$  (c'est-à-dire l'énergie de l'interaction électrostatique est petite par rapport à l'énergie de l'agitation thermique; cette condition s'oppose à la séparation des charges dans l'atmosphère ionique). Développons en série et retenons les deux premiers termes:

$$\begin{aligned} \rho_r &= \sum_i n_i^0 z_i e_0 \left(1 - \frac{z_i e_0}{kT} \Psi\right) \\ &= \sum_i n_i^0 z_i e_0 - \sum_i n_i^0 z_i e_0 \frac{z_i e_0}{kT} \Psi \\ &= - \sum_i n_i^0 z_i e_0 \frac{z_i e_0}{kT} \Psi \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

(où a été utilisée la condition d'électroneutralité de la solution électrolytique  $\sum_i n_i^0 z_i e_0 = 0$ ).

L'équation de Poisson et l'équation de Poisson-Boltzmann donnent:

$$\Delta\Psi_r = \chi^2 \Psi_r \quad (\text{II.11})$$

où:

$$\chi^2 = \frac{1}{\epsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2 \quad (\text{II.12})$$

### II.2.1.3 Solution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire

L'opérateur de Laplace, du à la symétrie sphérique du champ électrique créé par l'ion, a la forme suivante:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \quad (\text{II.13})$$

En notant:

$$\Psi_r = \frac{\mu}{r} \quad (\text{II.14})$$

on peut écrire:

$$\Delta \Psi_r = \frac{d^2 \mu}{dr^2} \quad (\text{II.15})$$

**Justification 1. La démonstration de la relation (II.15).** La démonstration est immédiate:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \Psi_r &= \frac{d}{dr} \mu = -\frac{\mu}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\mu}{dr} \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\Psi_r}{dr}) &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (-\mu + r \frac{d\mu}{dr}) = \frac{1}{r^2} (-\frac{d\mu}{dr} + r \frac{d^2\mu}{dr^2} + \frac{d\mu}{dr}) = \frac{1}{r^2} \frac{d^2\mu}{dr^2} \\ \frac{1}{r^2} \frac{d^2\mu}{dr^2} &= \chi^2 \frac{\mu}{r} \end{aligned}$$

En conséquence l'équation (II.11) devient:

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} = \chi^2 \mu \quad (\text{II.16})$$

qui admet une solution de la forme:

$$\mu = Ae^{-\chi r} + Be^{+\chi r} \quad (\text{II.17})$$

ou, en revenant à la notation utilisée on a:

$$\Psi_r = \frac{Ae^{-\chi r}}{r} + \frac{Be^{+\chi r}}{r} \quad (\text{II.18})$$

où les constantes A et B s'évaluent en partant des conditions à la limite:

- si  $r \rightarrow \infty$  alors  $\Psi_r \rightarrow 0$  et donc  $B=0$ ; donc  $\Psi_r = \frac{Ae^{-\chi r}}{r}$ ;
- si  $r \rightarrow 0$  alors  $\Psi_r \rightarrow \Psi_{\text{ion}} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon r} = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon r}$  et si la solution est très diluée, c'est-à-dire  $n_i^0 \rightarrow 0$  alors  $\chi^2 \rightarrow 0$ , et évidemment  $\chi \rightarrow 0$ , donc  $e^{-\chi r} \rightarrow 1$  et donc  $\Psi_r = \frac{A}{r}$  et finalement on a  $A = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon}$ ;

par conséquent la solution cherchée est la suivante:

$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{4\pi} \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (\text{II.19})$$

### II.2.1.4 Calcul de la charge de l'atmosphère ionique

La liaison entre  $\Psi_r$  et  $\rho_r$  est obtenu tenant compte de l'équation de Poisson et de l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire (on égalent les membres droits de ceux-là):

$$\begin{aligned} \rho_r &= -\epsilon \chi^2 \Psi_r \\ &= -\frac{z_i e_0}{4\pi} \chi^2 \frac{e^{-\chi r}}{r} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

c'est-à-dire la densité de charge en excès dépend d'une manière exponentielle de la distance  $r$  ( $\rho_r$  décroît quand  $r$  croît).

Le calcul de la charge de l'atmosphère ionique tient compte de la charge  $dq$  contenue dans un anneau d'épaisseur  $dr$  situé à la distance  $r$  du centre de la sphère (entre la sphère de rayon  $r$  et celle du rayon  $r+dr$ ):

$$\begin{aligned} dq &= \rho_r 4\pi r^2 dr \\ &= -z_i e_0 \chi^2 r e^{-\chi r} dr \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

La charge de l'atmosphère ionique est calculée en choisissant les limites d'intégration pour que l'entière atmosphère ionique soit incluse(en plus, la limite inférieure montre qu'on emploie le modèle de la charge ponctuelle):

$$q_{\text{nuage}} = \int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} dq = - \int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} z_i e_o (\chi r) (e^{-\chi r}) d(\chi r) \quad (\text{II.22})$$

$$= -z_i e_o$$

on obtient donc un résultat cohérent et attendu:

$$q_{\text{ion}} = q_{\text{nuage}} \quad (\text{II.23})$$

qui reflète que le principe de l'électroneutralité est respecté dans l'ensemble ion central-atmosphère ionique.

### II.2.1.5 Calcul du rayon de l'atmosphère ionique

Le rayon de l'atmosphère ionique(en fait le rayon du plus petit volume macroscopique où est respecté l'électroneutralité) est  $\chi^{-1}$  et peut être obtenu par la condition:

$$\frac{dq}{dr} = \frac{d}{dr} (-z_i e_o \chi^2 r e^{-\chi r})$$

$$= -z_i e_o \chi^2 (e^{-\chi r} - r \chi e^{-\chi r}) \quad (\text{II.24})$$

$$= 0$$

quand il en résulte:

$$r = \chi^{-1} = \left( \frac{\epsilon k T}{\sum_i n_i^o z_i^2 e_o^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

où  $\chi^{-1}$  est nommé longueur réciproque de Debye-Hückel et a les dimensions d'une longueur. Dans les solutions diluées  $n_i^o \rightarrow 0$  alors  $\chi^2 \rightarrow 0$ , évidemment  $\chi \rightarrow 0$  et donc  $\chi^{-1} \rightarrow \infty$ .

### II.2.1.6 Potentiel de l'atmosphère ionique

Du au principe de la superposition, le potentiel électrique à la distance  $r$  de l'ion central est:

$$\Psi_r = \Psi_{\text{ion}} + \Psi_{\text{nuage}} \quad (\text{II.26})$$

où  $\Psi_{\text{ion}}$  est le potentiel donné par la charge de l'ion à la distance  $r$  du ion central et  $\Psi_{\text{nuage}}$  et le potentiel donné par la charge de l'atmosphère ionique à la distance  $r$  du ion central. La relation (II.26) devient:

$$\Psi_{\text{cloud}} = \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-\chi r}}{r} - \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon r}$$

$$= \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon r} (e^{-\chi r} - 1) \quad (\text{II.27})$$

Dans les solutions très diluées quand,  $n_i^o \rightarrow 0$ , la grandeur  $\chi$  peut être faite très petite ainsi que  $\chi r \ll 1$  et donc  $e^{-\chi r} \approx 1 - \chi r$ . En conséquence on a:

$$\Psi_{\text{nuage}} = - \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon \chi^{-1}} \quad (\text{II.28})$$

l'effet de l'atmosphère ionique étant équivalent à celui d'une seule charge, égale mais ayant le signe opposé avec celle de l'ion central et situé à la distance  $\chi^{-1}$  de l'ion central (on souligne ainsi la signification de la grandeur  $\chi^{-1}$ ).

### II.2.1.7 Expression du coefficient d'activité de l'ion et du coefficient d'activité ionique moyen

En revenant à la variation du potentiel chimique associée à l'interaction entre les ions de type i et l'ensemble ionique I on a la relation:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{i,I} &= \frac{N_A z_i e_o}{2} \Psi_{\text{nuage}} \\ &= -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi \epsilon \chi^{-1}}\end{aligned}\quad (\text{II.29})$$

parce que on peut montrer que  $\Psi = \Psi_{\text{nuage}}$  (le processus hypothétique de chargement de l'ion central (de référence) est fait dans la présence de l'atmosphère ionique, plus précisément, du potentiel créé par celle-là dans le point où se trouve l'ion central).

En tenant compte que:

$$\Delta\mu_{i,I} = RT \ln f_i \quad (\text{II.30})$$

il en résulte la possibilité du calcul théorique du coefficient d'activité de l'ion i (ça n'existe aucun moyen expérimental pour déterminer l'activité d'une espèce ionique quelconque et, par conséquent, son coefficient d'activité, parce que les équations utilisées contiennent le produit des activités des tous les ions de l'électrolyte; ainsi on a introduit la notion d'activité moyenne

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad v = v_+ + v_- \quad (\text{II.31})$$

où la liaison entre l'activité moyen et l'activité de l'électrolyte est donnée par la formule:

$$a_{\pm}^v = a_e \quad (\text{II.32})$$

et aussi la notion de coefficient d'activité moyenne:

$$f_{\pm} = (f_+^{v_+} f_-^{v_-})^{1/v} \quad (\text{II.33})$$

**Justification 2. La déduction des relations (II.31)-(II.33).** Ces relations peuvent être déduites en écrivant la condition d'équilibre thermodynamique dans les potentiels électrochimiques pour une réaction du type:



où on suppose le degré de dissociation  $\alpha=1$ .

En utilisant les relations (II.29) et (II.30) on obtient l'expression du logarithme naturel du coefficient d'activité de l'ion i:

$$\ln f_i = -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi RT \epsilon \chi^{-1}} \quad (\text{II.35})$$

Pour vérifier la théorie de Debye-Hückel on exploite l'expression théorique des coefficients d'activité donnée par la relation (II.31) tout d'abord en passant au logarithme naturel cette dernière relation et puis en utilisant la relation (II.35) quand il en résulte

$$\begin{aligned}\ln f_{\pm} &= \frac{1}{v} (v_+ \ln f_+ + v_- \ln f_-) \\ &= -\frac{1}{v} \left[ \frac{N_A e_o^2}{8\pi \epsilon RT} \chi (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \right] \\ &= -\frac{N_A |z_+ z_-| e_o^2}{8\pi \epsilon RT} \chi\end{aligned}\quad (\text{II.36})$$

**Justification 3.** Pour obtenir la relation  $v_+z_+^2 + v_-z_-^2 = \nu|z_+z_-|$  il faut utiliser la condition d'électroneutralité.

On a donc:

▪ tout d'abord:  $v_+z_+ + v_-z_- = 0$  (II.37)

▪ et puis:  $v_+z_+^2 + v_-z_-^2 = |v_-z_-|z_+ + |z_-|v_+z_+ = |z_+z_-|(v_+ + v_-) = \nu|z_+z_-|$  (II.38)

En tenant compte que  $\chi = \left(\frac{1}{\epsilon kT} \sum_i n_i^o z_i^2 e_o^2\right)^{1/2}$  et  $n_i^o = \frac{c_i N_A}{1000}$  où  $c_i^o = \frac{\text{mole}}{l}$  et

$n_i^o = \frac{\text{particule}}{\text{cm}^3}$  alors  $\chi = \left(\frac{2N_A e_o^2}{1000\epsilon kT}\right)^{1/2} I^{1/2}$  où  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$  est la force ionique de la solution

électrolytique. En conséquence, on a

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N_A |z_+z_-| e_o^2}{8\pi\epsilon RT} B I^{1/2} \tag{II.39}$$

où:

$$B = \left(\frac{2N_A e_o^2}{1000\epsilon kT}\right)^{1/2} \tag{II.40}$$

La relation (II.39) peut être transformée de façon à passer de logarithme naturel au logarithme décimale:

$$\lg f_{\pm} = -A |z_+z_-| I^{1/2} \tag{II.41}$$

où:

$$A = \frac{1}{2,303} \frac{N_A e_o^2}{8\pi\epsilon RT} B \tag{II.42}$$

où le coefficient d'activité ionique moyen est donné dans une forme comparable à l'expérience.

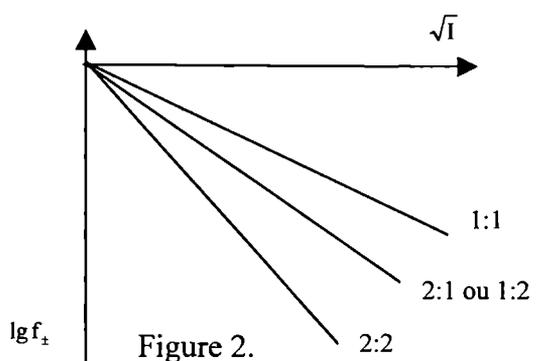
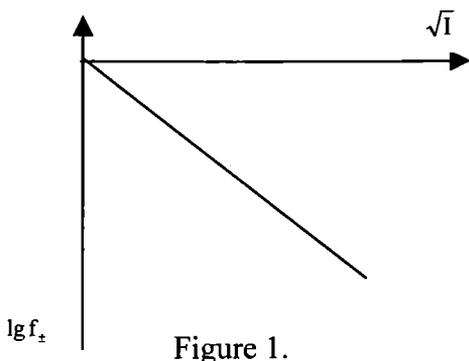
Evidemment, on a aussi la relation suivante pour l'ion i:

$$\lg f_i = -A z_i^2 I^{1/2} \tag{II.41'}$$

### II.2.1.8 Interprétation de la relation entre le coefficient d'activité et la force ionique

L'expression théorique (II.41) montre que:

- $\lg f_{\pm}$  décroît en manière linéaire avec la croissance de  $I^{1/2}$  (la figure 1);
  - \* si  $c \rightarrow 0$  alors  $I \rightarrow 0$ ,  $I^{1/2} \rightarrow 0$  et donc  $\lg f_{\pm} \rightarrow 0$  c'est-à-dire  $f_{\pm} \rightarrow 1$ , ce qu'on supposait dans tous les solutions infiniment diluées où les forces interioniques sont négligeables;
- la pente de la droite  $\lg f_{\pm}$  en fonction de  $I^{1/2}$  est dépend des constantes fondamentales est de  $|z_+z_-|$ , donc elle ne dépend pas de l'électrolyte particulier mais seulement du type de valence de l'électrolyte (à voir la figure 2).



L'expression théorique est en excellente concordance avec l'expérience ( $\pm 0,5\%$ ) dans des solutions ayant  $I \leq 2 \cdot 10^{-2}$  et c'est pour ça qu'elle se nomme "**la loi limite**" de **Debye-Hückel** et, en même temps, elle s'applique aux électrolytes totalement dissociés ( $\alpha=1$ ) en la nommant aussi "**la théorie de la dissociation totale**".

## II.2.2 Deuxième approximation

La relation:

$$\chi^{-1} = \left( \frac{\epsilon k T}{\sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{1000 \epsilon k T}{2 N_A e_0^2} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \right)^{-1/2} \quad (\text{II.43})$$

montre que le rayon de l'atmosphère ionique dépend de la concentration. Pour un électrolyte de type 1:1 valent on a:

c	0,001 N	0,01 N	0,1 N
$\chi^{-1}$	100 Å	30 Å	10 Å

et donc aux concentration élevées le modèle de la charge ponctuelle de l'ion (la première approximation) n'est plus valable car les ions, dans les solution concentrées, se trouvent à des distances beaucoup plus petites et chaque ion "voit" les ions proches comme des charges discrètes et non ponctuelles et pas comme des charge diffuses, perdues dans un continu, dans l'anonymat.

### II.2.2.1 Hypothèses

Donc les ions ont des dimensions finies (la deuxième approximation) et donc on a introduit le soit disant "paramètre dimension de l'ion" noté "a" qui est plus petit que la somme des rayons des ions solvatés si les sphères de solvation sont tangentes est plus grande si les sphères de solvation se pénètrent. Donc "a" n'est pas clairement défini et il est un paramètre expérimental.

L'introduction de la dimension finie des ions met sous question aussi l'hypothèse de l'existence unique des forces d'interaction coulombiennes et la notion d'atmosphère ionique (qui est une distribution statistique du à la superposition des forces électrostatiques et des forces thermiques) et qui a des dimensions comparables comme ordre de grandeur à celles des ions.

### II.2.2.2 Calcul de la charge de l'atmosphère ionique

Dans la première approximation, pour l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire on a trouvé la solution suivante pour le potentiel électrique à la distance r:

$$\Psi_r = A \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (\text{II.44})$$

et, évidemment, pour la densité de charge à la distance r on a trouvé:

$$\begin{aligned} \rho_r &= -\epsilon \chi^2 \Psi_r \\ &= -\epsilon \chi^2 \frac{A e^{-\chi r}}{r} \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

En tenant compte que la charge de l'atmosphère ionique d'un ion central de charge  $z_i e_0$  est, évidemment,  $-z_i e_0$ , il est possible de déterminer la constante d'intégration:

$$q_{\text{nuage}} = -z_i e_o = \int_{r=a}^{r \rightarrow \infty} dq = -A4\pi\epsilon \int_{r=a}^{r \rightarrow \infty} \chi r e^{-\chi r} d(\chi r) \quad (\text{II.46})$$

quand il résulte l'expression suivante:

$$A = \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon} \frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \quad (\text{II.47})$$

où "a" est la distance à laquelle commence l'atmosphère ionique de l'ion i.

### II.2.2.3. Potentiel de l'atmosphère ionique

En conséquence, on obtient l'expression du potentiel  $\Psi_r$  :

$$\begin{aligned} \Psi_r &= \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon} \frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \frac{e^{-\chi r}}{r} \\ &= \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon r} \frac{e^{\chi(a-r)}}{1 + \chi a} \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

et puis, en considérant le principe de superposition des potentiels électriques il en résulte:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{nuage}} &= \Psi_r - \Psi_{\text{ion}} \\ &= \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon r} \left( \frac{e^{\chi(a-r)}}{1 + \chi a} - 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

En tenant compte que le potentiel d'intérêt et celui de l'atmosphère ionique à la distance "a" on alors:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_{\text{nuage}} (r = a) \\ &= -\frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon \chi^{-1}} \frac{1}{1 + \chi a} \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

### II.2.2.4 Expression du coefficient d'activité de l'ion et moyen

En conséquence, la variation du potentiel chimique associée à l'interaction d'entre les ions du type i et l'ensemble ionique I (la totalité des autres ions) est donnée par la relation:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{i,I} &= \frac{N_A z_i e_o}{2} \Psi \\ &= -\frac{N_A z_i e_o}{2} \frac{z_i e_o}{\epsilon \chi^{-1}} \frac{1}{1 + \chi a} \end{aligned} \quad (\text{II.51})$$

En comparant le membre droite de l'équation (II.51) avec le membre droite de l'équation (II.30) il en résulte l'expression suivante:

$$\ln f_i = -\frac{N_A (z_i e_o)^2}{8\pi\epsilon RT \chi^{-1}} \frac{1}{1 + \chi a} \quad (\text{II.52})$$

Et donc toutes les formules vérifiables obtenues pour les coefficients d'activité par la théorie de la *première approximation* passent dans des formules correspondantes de la théorie de la *deuxième approximation*) utilisant un "principe de la correspondance" (multiplication par

$\frac{1}{1 + \chi a}$ ). De cette manière on obtient aussi l'expression du coefficient d'activité moyen:

$$\lg f_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} \frac{1}{1 + \chi a} \quad (\text{II.53})$$

- si la solution est très diluée  $\chi^{-1}$  croît beaucoup en comparaison au dimension de l'ion et  $\chi a \rightarrow 0$  donc  $\frac{1}{1 + \chi a} \rightarrow 1$ , retrouvant la formule de la première approximation.

Le paramètre dimension de l'ion  $a$  est déterminé après l'analyse de la formule:

$$\begin{aligned}
 \lg f_i &= -A |z_+ z_-| I^{1/2} \frac{1}{1 + \chi a} \\
 &= -A |z_+ z_-| I^{1/2} \frac{1}{1 + BaI^{1/2}} \\
 &= -A |z_+ z_-| I^{1/2} (1 - BaI^{1/2})
 \end{aligned}
 \tag{II.54}$$

qui est supposée correcte à une certaine concentration; à cette concentration on trouve "a" (en égalant le membre droite avec la valeur expérimentale  $\lg f_{\pm}$  pour cette concentration); la valeur de "a" ainsi déterminée est utilisée pour calculer  $\lg f_{\pm}$  sur un domaine de concentrations pour lequel "a" est supposé valable.

Les valeurs de confiance pour "a" sont contenues dans un domaine de 3-6 Å et la deuxième approximation de la théorie de Debye-Hückel peut être appliquée pour  $I \leq 0,1$ .

# III. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLUTIONS DES ELECTROLYTES

## III.1 Conduction électrique dans les solutions des électrolytes

### III.1.1 Conductivité

Dans les solutions d'électrolytes, le transport du courant électrique est réalisé par migration (conduction). La cause de la migration est représentée par l'existence d'un gradient de potentiel électrique dans la solution d'électrolyte. La solution d'électrolyte oppose une résistance électrique au passage du courant électrique, l'inverse de la résistance électrique étant la conductance:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad L = \frac{1}{R} \quad [L] = \Omega^{-1} (\text{Ohm réciproque}) \text{ ou } S (\text{Siemens}) \quad (\text{III.1})$$

L'inverse de la résistivité est la conductance spécifique ou la conductivité

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{SR} \quad [\sigma] = \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ ou } \text{Sm}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

Donc, si la résistance caractérise la manière dans laquelle la solution d'électrolyte s'oppose au passage du courant, alors la conductance caractérise la manière dans laquelle la solution permet le passage du courant.

En principe, la conductivité dépend qualitativement et quantitativement de la solution d'électrolyte. Les principales dépendances sont liées à:

- la concentration molaire de l'électrolyte;
- le degré de dissociation de celui-ci;
- les charges des ions formés;
- les mobilités des ions respectifs (donc sont liées d'une manière implicite aux interactions ion-solvant et ion-ion).

Pour pouvoir comparer les aptitudes des solutions de divers électrolytes envers le transport du courant électrique, il faut qu'on assure certaines conditions. Ainsi, les solutions doivent avoir la même concentration molaire et les électrolytes doivent avoir la même valence (doivent être  $z_+ : z_-$ -valent).

Si les électrolytes du type  $z_+ : z_-$ -valent ont des concentrations molaires différentes, alors, au lieu de la conductivité on compare leur conductivité molaire

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_m} \quad [\Lambda_m] = \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

ce qui représente la conductivité d'une solution contenant 1 mole d'électrolyte en  $10^{-3} \text{ m}^3$  de solution.

Si les électrolytes sont de types différents de valence, les grandeurs  $\Lambda_m$  ne sont plus pertinentes, car les ions du même signe peuvent avoir des charges différentes et donc peuvent participer de façon différente au transport du courant électrique. Pour comparer leurs aptitudes envers le transport du courant électrique on utilise la conductivité équivalente

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_n} = \frac{\Lambda_m}{z} \quad [\Lambda_e] = \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{éq}^{-1} \quad (\text{III.4})$$

ce qui représente la conductivité d'une solution qui contient 1 équivalent-gramme ( $1/z$  moles) d'électrolyte dans  $10^{-3} \text{ m}^3$  de solution.

Dans la relation (III.3) on a élevée la dépendance de la conductivité de la concentration molaire et dans la relation (III.4) on a élevée la dépendance de la conductivité de la

concentration normale. Ces élévation de dépendances sont apparentes, parce qu'en réalité les mobilités des ions dépendent de la concentration.

### III.1.2 Lois empiriques de Kohlrausch

#### III.1.2.1 Première loi empirique de Kohlrausch

A partir des données expérimentales, Kohlrausch a établi, pour les électrolytes forts, une relation empirique linéaire entre  $\Lambda_m$  et  $(c_m)^{1/2}$ , relation qui est appelée la loi empirique de Kohlrausch

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - A\sqrt{c_m} \quad (\text{III.5})$$

où  $\Lambda_m^\circ$  représente la conductivité molaire à dilution infinie ( $c_m \rightarrow 0$ ) et  $A$  est une constante positive. Les deux grandeurs dépendent du type de valence de l'électrolyte et de la nature de l'électrolyte, la dépendance du type de valence ayant un poids plus important que la dépendance de la nature de l'électrolyte.

La relation (III.5) montre que  $\Lambda_m$  augmente lorsque  $c_m$  diminue et atteint une valeur limite  $\Lambda_m^\circ$  lorsque  $c_m \rightarrow 0$ . La valeur  $\Lambda_m^\circ$  est extrêmement significative, parce qu'elle caractérise l'état de dilution infinie, c'est à dire l'état dans lequel les forces interioniques sont pratiquement nulles (ce qui explique la faible dépendance des valeurs  $\Lambda_m^\circ$  des valeurs des charges ioniques dans le cadre du même type de valence).

#### III.1.2.2 Deuxième loi empirique de Kohlrausch

Toujours à partir des données expérimentales, en représentant les conductivités molaires à la dilution infinie des certains sels à cation ou à anion commun, Kohlrausch a observé que les différences

$$\Delta_j \Lambda_m^\circ = \Lambda_{m,ia}^\circ - \Lambda_{m,ja}^\circ = \text{const}_{ja}, \text{ a variable} \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta_l \Lambda_m^\circ = \Lambda_{m,ck}^\circ - \Lambda_{m,cl}^\circ = \text{const}_{kl}, \text{ c variable} \quad (\text{III.6}')$$

(a: anion, c: cation) sont constantes pour la même paire de cations mais des anions différents et pour la même paire d'anions mais de cations différents toujours dans le cadre du même type de valence.

C'est cette observation qui a conduit Kohlrausch à la conclusion que chaque ion apporte sa contribution caractéristique à la valeur de la conductivité molaire à la dilution infinie de l'électrolyte générateur. Le point essentiel de cette conclusion est la loi de la migration indépendante des ions à la dilution infinie

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_{m,+}^\circ + \nu_- \lambda_{m,-}^\circ \quad (\text{III.7})$$

où, évidemment,  $\nu_+$  et  $\nu_-$  représentent les nombres de moles de  $C^{z+}$  et  $A^{z-}$  formés par 1 mole d'électrolyte  $C_{\nu_+} A_{\nu_-}$  et  $\lambda_{m,+}^\circ$  et  $\lambda_{m,-}^\circ$  sont les conductivités molaires à la dilution infinie des ions  $C^{z+}$  et  $A^{z-}$ . Dans l'intervalle des basses concentrations, dans lequel existent seulement des interactions interioniques très faibles elle est valable la loi

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_{m,+} + \nu_- \lambda_{m,-} \quad (\text{III.8})$$

L'importance de la deuxième loi de Kohlrausch consiste dans le fait qu'elle considère la conductivité molaire d'un électrolyte comme étant une propriété colligative, en permettant son application aux ions générés par la dissociation de l'électrolyte.

Evidemment, les deux lois de Kohlrausch peuvent être écrites aussi pour les conductivités équivalentes

$$\Lambda_e = \Lambda_e^\circ - B\sqrt{c_e} \quad (\text{III.9})$$

$$\Lambda_e^\circ = \lambda_{e+}^\circ + \lambda_{e-}^\circ \quad (\text{III.10})$$

$$\Lambda_e = \lambda_{e+} + \lambda_{e-} \quad (\text{III.11})$$

### III.1.3 Mobilité électrochimique

Dans une solution d'électrolyte dans laquelle aucun champ n'agit (c'est à dire en se trouvant en état d'équilibre thermodynamique), les particules (les ions ou les molécules de l'électrolyte et du solvant) sont engagées dans le mouvement brownien. Ce mouvement est assez violent et il demeure en tant que mouvement de fond des particules même dans le cas où dans la solution d'électrolyte agit, par exemple, un champ électrique qui provoque, pour des espèces chargées, un mouvement moins désordonné sur la direction du champ, ou, autrement dit, un mouvement ordonné sur la direction du champ, superposé au mouvement chaotique qui se déroule sur toutes les directions possibles.

La cause du mouvement est représentée par l'existence d'un gradient de potentiel électrique (ou d'un champ électrique)

$$\vec{E} = -\text{grad}\Phi \quad (\text{III.12})$$

A l'action de ce champ les ions répondent différemment, en fonction de leur charge électrique, de leur concentration, de leur masse, de la viscosité du solvant et ainsi de suite, en se mouvant avec une vitesse qui dépend aussi de la force du champ électrique appliqué.

La vitesse de l'ion en champ électrique unitaire (créée par une force électrique ayant une certaine valeur) porte le nom de mobilité électrochimique

$$u = \frac{v}{|\vec{E}|} \quad (\text{III.13})$$

et elle est caractéristique pour l'ion respectif et pour son interaction avec le solvant.

Normalement, entre les mobilités électrochimiques déterminées expérimentalement il faut exister des différences déterminées, dans un même solvant, par la nature de l'ion et aussi par les interactions de l'ion avec le solvant et avec les autres ions; ces différences ne doivent pas être grandes à cause du fait que la modalité de transport des ions est la même, ayant un substrat purement physique. L'apparition des grandes différences entre les mobilités des ions formés par la réaction d'autoprotolyse à laquelle participe le solvant et les mobilités des autres ions suggère le fait que, pour les ions du solvant, apparaisse une modalité de transport, au moins en partie, différente de celle purement physique, une modalité dans laquelle la structure ordonnée à petite distance du solvant joue un rôle important par la dynamique à laquelle celle-ci est participante.

#### III.1.3.1 Loi d'Ohm pour des champs électriques faibles

En champ électrique faible, le flux d'ions de type j est proportionnel à la grandeur du champ électrique

$$J_j = k_j |\vec{E}| \quad (\text{III.14})$$

et la densité de courant associée aux ions j est

$$i_j = z_j F J_j \quad (\text{III.15})$$

La densité totale de courant est, dans l'approximation du champ faible

$$i = \sum_j |i_j| = \left( F \sum_j |z_j| k_j \right) |\bar{E}| \quad (\text{III.16})$$

où la grandeur de la parenthèse a la dimension de la conductivité, donc

$$\sigma = F \sum_j |z_j| k_j \quad (\text{III.17})$$

Donc, la densité totale de courant sera écrite sous la forme

$$i = \sigma |\bar{E}| \quad (\text{III.18})$$

Tenant compte que, dans l'approximation du champ faible, dans un milieu homogène

$$|\bar{E}| = \frac{\Delta\Psi}{l} \quad (\text{III.19})$$

où  $\Delta\Psi$  est la différence de potentiel électrique le long de la distance  $l$  sur laquelle on réalise le déplacement des ions, et la densité de courant est

$$i = \frac{I}{S} \quad (\text{III.20})$$

où  $S$  est l'aire de la surface par laquelle passent les ions, il résulte, en utilisant les relations (III.19), (III.20) et (III.2) dans la relation (III.18), la loi classique d'Ohm pour les champs faibles

$$\Delta\Psi = RI \quad (\text{III.21})$$

ce qui justifie pourquoi la solution d'électrolyte peut être regardée comme une résistance

### III.1.3.2 Relation entre la conductivité et les mobilités électrochimiques

L'équivalent de la loi d'Ohm dans les solutions d'électrolyte est la relation (III.18) qui exprime la liaison entre la conductivité et les mobilités électrochimiques.

Le flux d'ions  $j$  est donné aussi par la relation

$$J_j = c_{m,j} v_j = c_{m,j} u_j |\bar{E}| \quad (\text{III.22})$$

Par conséquent, à partir de la relation (III.18), écrite en tenant compte des relations (III.16), (III.15) et (III.22) on obtient la liaison entre la conductivité et les mobilités, les concentrations molaires ou normales, les charges ioniques

$$\sigma = F \sum_j |z_j| c_{m,j} u_j = F \sum_j v_j |z_j| c_m u_j = \sum_j \sigma_j \quad (\text{III.23})$$

$$\sigma = F \sum_j c_{n,j} u_j = F \sum_j c_n u_j = \sum_j \sigma_j \quad (\text{III.23'})$$

La conductivité molaire, définie par la relation (III.3), est

$$\Lambda_m = F \sum_j v_j |z_j| u_j = \sum_j v_j \lambda_{m,j} \quad (\text{III.24})$$

et la conductivité équivalente, définie par la relation (III.4), est

$$\Lambda_e = F \sum_j u_j = \sum_j \lambda_{e,j} \quad (\text{III.24'})$$

dans laquelle la dépendance explicite de  $c_m$  et  $c_n$  n'apparaît pas, mais il existe une dépendance implicite de la concentration, par l'intermédiaire des mobilités électrochimiques.

A la dilution infinie, lorsque

$$u^o = \frac{v^o}{|\bar{E}|} \quad (\text{III.25})$$

et

$$J_j^{\circ} = c_{m,j} u_j^{\circ} |\vec{E}| \quad (III.26)$$

les conductivités molaire et équivalente seront:

$$\Lambda_m^{\circ} = F \sum_j \nu_j |z_j| u_j^{\circ} = \sum_j \nu_j \lambda_{m,j}^{\circ} \quad \lambda_{m,j}^{\circ} = |z_j| F u_j^{\circ} \quad (III.27)$$

$$\Lambda_e^{\circ} = F \sum_j u_j^{\circ} = \sum_j \lambda_{e,j}^{\circ} \quad \lambda_{e,j}^{\circ} = F u_j^{\circ} \quad (III.27')$$

dans lesquelles la dépendance implicite de la concentration disparaît.

### III.1.3.3 Relations de la mobilité électrochimique avec d'autres grandeurs de transport

#### III.1.3.3.1 Relation d'Einstein

La mobilité électrochimique, une grandeur ayant des dépendances multiples et complexes, est associée à une particule matérielle qui, en tant que ion, répondant à l'action du champ électrique, se déplace dans l'espace, et en tant que particule ayant une masse propre, réalise par ce déplacement un transport de masse. Par conséquent, il doit exister une liaison entre la mobilité électrochimique et le coefficient de diffusion. Cette-ci est la relation d'Einstein.

Supposons un état stationnaire, dans lequel le flux de migration est contrebalancé par le flux de diffusion, c'est à dire:

$$(J_j)_{dif} + (J_j)_{migr} = 0 \quad (III.28)$$

où(en considérant seulement la direction x):

$$(J_j)_{dif} = -D_j \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (J_j)_{migr} = c_j u_j |\vec{E}| \quad (III.29)$$

donc:

$$-D_j \frac{\partial c_j}{\partial x} + c_j u_j |\vec{E}| = 0 \quad (III.30)$$

Dû à l'annulation réciproque des deux flux, cet état stationnaire peut être assimilé à un état d'équilibre et, par conséquent, on peut appliquer la loi de distribution de Boltzmann pour exprimer la concentration des ions j dans un point x situé sur la direction d'application du champ électrique où le potentiel électrique est  $\Psi(x)$  en fonction de la concentration nonperturbée  $c_j^{\circ}$  du point où  $\Psi(x)=0$ :

$$c_j(x) = c_j^{\circ} e^{-\frac{z_j F \Psi(x)}{RT}} \quad (III.31)$$

Le calcul de  $\partial c_j / \partial x$  conduit à:

$$\frac{\partial c_j(x)}{\partial x} = c_j(x) \frac{z_j F}{RT} \left( -\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \right) = c_j(x) \frac{z_j F}{RT} |\vec{E}| \quad (III.32)$$

et, en introduisant la relation (III.32) dans la relation (III.30), on obtient la relation Einstein:

$$u_j = \frac{z_j F}{RT} D_j = \frac{z_j e_0}{kT} D_j \quad (III.33)$$

qui montre la liaison entre la migration et la diffusion.

La mobilité électrochimique est reliée aussi à la viscosité du milieu ( $\eta$ ) dans lequel il se meut, l'ion possédant une charge électrique et un volume propre aussi.

### III.1.3.3.2 Relation de Stokes-Einstein

Si l'on suppose que les ions  $j$  diffusent en absence d'un champ électrique, alors la liaison avec la mobilité électrochimique apparaît à cause du fait que l'ion, ayant une charge électrique aussi, transporte un courant électrique pendant la diffusion.

L'ion  $j$  diffuse sous l'action d'une "force" diffusionnelle individuelle:

$$(F_j)_D = -\frac{1}{N_A} \frac{d\mu_j}{dx} \quad (\text{III.34})$$

et pendant son mouvement il subit l'action de la force visqueuse dont l'expression est donnée par l'équation Stokes:

$$(F_j)_{\text{vis}} = 6\pi r_j \eta v_j \quad (\text{III.35})$$

Lorsqu'on atteint l'état stationnaire l'ion reçoit une vitesse constante  $v_j$ :

$$-\frac{1}{N_A} \frac{d\mu_j}{dx} = 6\pi r_j \eta v_j \quad (\text{III.36})$$

La vitesse de l'ion est:

$$v_j = -\frac{D_j}{RT} \frac{d\mu_j}{dx} \quad (\text{III.37})$$

et en introduisant la relation (III.37) dans (III.36), on obtient la relation Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion à la viscosité du milieu et au rayon de l'ion solvaté:

$$D_j = \frac{RT}{6\pi r_j \eta N_A} = \frac{kT}{6\pi r_j \eta} \quad (\text{III.38})$$

relation qui suggère l'inexistence d'une indépendance du coefficient de diffusion de la concentration.

### III.1.3.3.3 Relation entre mobilité et viscosité

A partir des relations Stokes-Einstein et Einstein il résulte la dépendance cherchée entre la mobilité électrochimique et la viscosité du milieu, le rayon de l'ion solvaté et la charge de l'ion:

$$u_j = \frac{z_j F}{6\pi r_j \eta N_A} = \frac{z_j e_0}{6\pi r_j \eta} \quad (\text{III.39})$$

dans laquelle on suggère aussi l'inexistence de l'indépendance de la mobilité électrochimique de la concentration.

### III.1.3.3.4 Règle de Walden

Si dans la relation (III.39) on introduit la mobilité électrochimique donnée par la seconde relation (III.27) on obtient:

$$\lambda_{m,j}^0 \eta = \frac{z_j^2 F^2}{6\pi r_j \eta N_A} = \text{const}_j \quad (\text{III.40})$$

une relation qui montre que le produit  $\lambda_{m,j}^0 \eta$  est constant pour le même ion  $j$  dans de divers solvants. Cette relation constitue une justification théorique de la règle empirique de Walden.

Cette règle serait respectée seulement si, évidemment, le rayon de l'ion  $j$  solvaté se gardait constant dans les différents solvants, ce qui est très improbable. Le rayon de l'ion solvaté est dépendant du degré de solvation et des dimensions de la molécule du solvant. La relation (III.40) montre qu'il est plus probable que le produit  $\lambda_{m,j}^0 \eta r_j$  soit constant.

### III.1.4 Relations de la conductivité avec d'autres grandeurs de transport

La même double qualité de l'ion  $j$ , celle d'être doué simultanément avec une charge électrique et avec une masse, permet de connecter la migration à la diffusion.

Ainsi, en introduisant dans la relation (III.27) l'expression de la mobilité électrochimique donnée par la relation Einstein (III.33), on obtient la relation Nernst-Einstein:

$$\Lambda_m = \frac{F^2}{RT} \sum_{j=1}^n \nu_j z_j^2 D_j \quad (\text{III.41})$$

$$\Lambda_e = \frac{F^2}{RT} \sum_{j=1}^n |z_j| D_j \quad (\text{III.41}')$$

qui permet le calcul de la conductivité molaire d'un ion  $j$  à partir de son coefficient de diffusion:

$$\lambda_{m,j} = \frac{F^2}{RT} z_j^2 D_j = \frac{e_0 F}{kT} z_j^2 D_j = |z_j| F u_j \quad (\text{III.42})$$

$$\lambda_{e,j} = \frac{F^2}{RT} z_j D_j = \frac{e_0 F}{kT} z_j D_j = F u_j \quad (\text{III.42}')$$

En ce qui concerne l'équation Nernst-Einstein il faut dire que son application constitue plutôt un problème parce que le coefficient de diffusion et la conductivité molaire de l'ion  $j$  ont des dépendances différentes de la concentration molaire et, en conséquence, si l'équation Nernst-Einstein est valable pour une certaine concentration, elle n'est plus valable pour une autre concentration. Parce que les différences de comportement en fonction de la concentration de  $D_j$  et  $\lambda_{m,j}$  se réduisent lorsque la concentration molaire devient de plus en plus petite, alors il en résulte que l'équation Nernst-Einstein s'applique mieux dans des solutions diluées.

### III.1.5 Nombres de transport de Hittorff

L'existence dans une solution d'électrolyte seulement d'un champ électrique a comme conséquence le déplacement des cations dans le sens du champ et des anions en sens contraire. En se déplaçant, l'ion doué d'une charge électrique, transporte du courant électrique dont les dépendances résultent de la relation:

$$i_j = z_j F c_{m,j} u_j |\vec{E}| \quad (\text{III.43})$$

$$i_j = F c_{n,j} u_j |\vec{E}| \quad (\text{III.43}')$$

Par conséquent, n'importe quel ion répond à l'action du champ, mais dans sa propre manière. Soit la situation présentée dans la figure suivante:

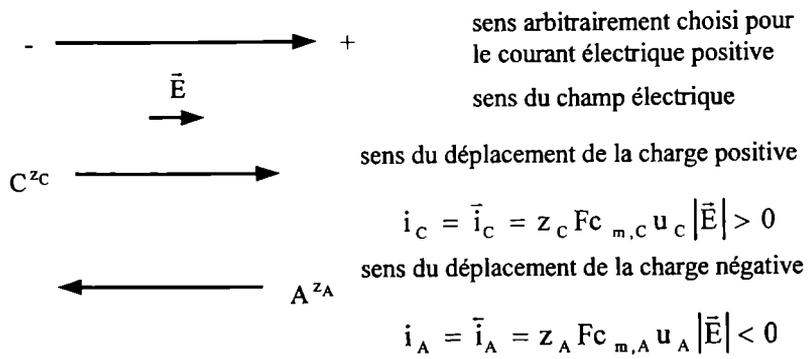


Figure 1.

dans laquelle on a choisi un champ électrique orienté de gauche à droite, ce sens correspondant aussi au sens positif du courant électrique. En conséquence, on aura les conventions

$$i_C = \bar{i}_C + \bar{i}_C \quad \bar{i}_C > 0, \quad \bar{i}_C < 0 \quad (\text{III.44})$$

$$i_A = \bar{i}_A + \bar{i}_A \quad \bar{i}_A < 0, \quad \bar{i}_A > 0 \quad (\text{III.44}')$$

Revenant au modèle proposé, la densité totale de courant transporté par les ions sous l'action du champ E est:

$$\begin{aligned} i &= \sum_{j=1}^n i_j = \sum_{j=1}^n \bar{i}_j + \bar{i}_j = \sum_{j=1}^n \bar{i}_j + \sum_{j=1}^n \bar{i}_j \\ &= \sum_{j_+ = 1}^{n_+} z_{j_+} F c_{m,j_+} u_{j_+} |\bar{E}| + \sum_{j_- = 1}^{n_-} |z_{j_-}| F c_{m,j_-} u_{j_-} |\bar{E}| \\ &= F |\bar{E}| \sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} u_j = F |\bar{E}| \sum_{j=1}^n c_{n,j} u_j \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

On peut définir le nombre de transport Hittorff de telle manière qu'il décrive quelle fraction du courant total est transportée par l'ion j .

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j| c_{m,j} u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} u_j} = \frac{c_{n,j} u_j}{\sum_{j=1}^n c_{n,j} u_j} \quad (\text{III.46})$$

qui montre l'indépendance du nombre de transport de la valeur du champ électrique; cette indépendance provient du fait qu'on l'a exprimé comme rapport

Propriétés du nombre de transport Hittorff:

$$\begin{aligned} 0 < t_j < 1 \\ \sum_{j=1}^n t_j &= \sum_{j=1}^n \frac{i_j}{\sum_{j=1}^n i_j} = 1 \end{aligned}$$

Une définition plus rigoureuse du nombre de transport Hittorff résulte du modèle proposé ci-dessus. Supposons que l'ion j soit transporté par un flux de migration déterminé par l'existence d'un champ électrique et par un flux de diffusion déterminé par l'existence d'un flux de diffusion aussi

$$(J_j)_t = (J_j)_M + (J_j)_D \quad (\text{III.47})$$

Parce que

$$(J_j)_M = \frac{i_j}{z_j F} = \frac{it_j}{z_j F} \quad (J_j)_D = -D_j \frac{dc_j}{dx} \quad (\text{III.47}')$$

il résulte que

$$(J_j)_{\text{total}} = \frac{it_j}{z_j F} - D_j \frac{dc_j}{dx} \quad (\text{III.48})$$

qui montre que, même si  $t_j$  était égal à zéro, il existerait un flux des ions  $j$  qui serait un flux de diffusion

$$(J_j)_{\text{total}} = (J_j)_D \quad (\text{III.49})$$

s'il existait un flux de diffusion

Dans le cadre du modèle présenté initialement, la relation (III.47) était réduite seulement à

$$(J_j)_{\text{total}} = (J_j)_M \quad (\text{III.50})$$

Si dans la relation (III.48) le gradient de potentiel chimique est nul (ce qui signifie que le gradient de concentration est nul aussi) alors on obtient la relation de définition du nombre de transport Hittorff

$$t_j = \left( \frac{z_j F (J_j)_{\text{total}}}{i} \right)_{d\mu_j/dx = dc_j/dx = 0} = \left( \frac{i_j}{i} \right)_{d\mu_j/dx = dc_j/dx = 0} \quad (\text{III.51})$$

qui fait allouer le nombre de transport Hittorff seulement au flux de migration, c'est à dire à la partie du flux total qui est créée par le champ électrique (dans les termes de la thermodynamique aux processus irréversibles le flux de migration est conjugué au champ électrique).

Pour un électrolyte  $C_{v+} z^+ A_{v-} z^-$  on a successivement

$$t_j = \frac{|z_j| c_{m,j} u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} u_j} = \frac{|z_j| v_j c_m u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| v_j c_m u_j} \quad (\text{III.51}')$$

$$t_j = \frac{|z_j| c_{m,j} u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} u_j} = \frac{|z_j| v_j c_m u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| v_j c_m u_j} \quad (\text{III.51}'')$$

$$= \frac{|z_j| v_j u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| v_j u_j} = \frac{v_j \lambda_{m,j}}{\sum_{j=1}^n v_j \lambda_{m,j}} = \frac{c_{n,j} u_j}{\sum_{j=1}^n c_{n,j} u_j} = \frac{c_n u_j}{\sum_{j=1}^n c_n u_j} = \frac{u_j}{\sum_{j=1}^n u_j} = \frac{\lambda_{e,j}}{\sum_{j=1}^n \lambda_{e,j}}$$

et, parce que  $\Lambda_{m,j}$  dépendent de la concentration par la première loi de Kohlrausch, en augmentant leurs valeurs lorsque la dilution augmente, cela signifie que, en réalité, le nombre de transport Hittorff dépend implicitement de la concentration.

## III.2 Détermination expérimentale de la conductivité

### III.2.1 Signification des données de conductivité

Les données de conductivité permettent:

- l'étude quantitative des effets des forces interioniques dont la manifestation se fait sentir par les valeurs du degré de dissociation et du degré de déformation des paires des ions;
- la détermination de certaines constantes physiques importantes comme la constante produit de solubilité, la constante produit ionique d'un solvant qui s'autoionise, la constante de dissociation d'un acide faible ou d'une base faible (ces sont les méthodes conductométriques directes);
- la détermination de la quantité d'un certain électrolyte ou ion par le titrage conductométrique (donc les méthodes conductométriques indirectes).

### III.2.2 Arrangement expérimental et détermination de la conductivité

Le mesurage de la conductivité se réalise expérimentalement à l'aide d'un conductomètre et d'une cellule conductométrique, la grandeur accessible étant la conductance.

Comme l'accès à la conductivité nécessite la connaissance de la surface,  $A$ , des électrodes et de la distance,  $l$ , entre eux (et avec grande précision), les incertitudes liées à la détermination de ces grandeurs sont éliminées par le mesurage de la constante de la cellule qui est le rapport entre  $l$  et  $A$ :

$$k = \frac{l}{A} \quad (\text{III.52})$$

en utilisant quelques solutions standard de concentrations précisément connues et pour lesquelles on connaît exacte les conductivités aux certaines températures (parce que les mobilités électrochimiques dépendent de la température) et pour lesquelles on mesure les conductances respectives. Le rapport entre la conductivité,  $\sigma$ , et la conductance,  $L$ , fournit la constante de la cellule:

$$k = \frac{\sigma}{L} \quad (\text{III.53})$$

qui permet puis le calcul de la conductivité des solutions électrolytiques dont on mesure la conductance.

Pour les solutions ayant des grandes conductivités on a besoin d'une  $k$  grande (donc  $l$  grand,  $A$  petit) et pour les solutions ayant des faibles conductivités on a besoin d'une  $k$  grande (donc  $l$  petit,  $A$  grand).

Les mesurages sont faits en courant alternatif, de manière que dans une demicycle les électrodes soient polarisées dans un sens et dans l'autre demicycle les électrodes soient polarisées dans le sens contraire (les modifications produites aux électrodes dans un demicycle sont annihilées dans l'autre demicycle de sorte que la solution électrolytique ne se modifie pas). Pour les solutions concentrées on utilise des grandes fréquences et pour celles diluées des petites fréquences.

Les électrodes utilisées sont en platine noir qui a des propriétés catalytiques remarquables qui font que les réactions d'électrode se produisent avec la rapidité adéquate, ainsi que la tension alternative soit suivie en phase par les concentrations électrolytiques.

## III.3 Détermination expérimentale des nombres de transport

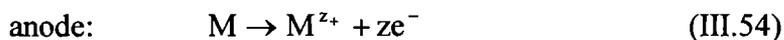
### III.3.1 Méthode de Hittorff

L'anode, la cathode et le volume de la solution électrolytique sont séparés entre eux de point de vue physique, et les solutions autour de l'anode (anolyte), de la cathode (catholyte) et de la zone centrale (le volume) sont analysées après avoir effectué une électrolyse contrôlée du point de vue de l'intensité du courant et du temps.

#### III.3.1.1 Aux électrodes a lieu la même réaction d'électrode

Soit que les électrodes sont construites d'un même métal dont les cations participent aux réactions d'électrode et soit que l'électrolyte est  $M_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$ .

Lorsque par la cellule d'électrolyse passent  $Q$  coulombs d'électricité une électrode devient anode et à cette électrode a lieu de préférence la réaction anodique pendant que l'autre électrode devient cathode et à cette électrode a lieu de préférence la réaction cathodique:



à l'anode se dissolvant  $Q/z_+F$  moles de  $M$  qui passent dans l'anolyte dans le même nombre de moles de  $M^{z+}$ , pendant que à la cathode se déposent  $Q/z_+F$  moles de  $M^{z+}$  qui passent dans le métal(venant du côté du catholyte) dans le même nombre de moles de  $M$ .

La quantité d'électricité  $Q$  doit être transportée par l'anolyte, par le catholyte et, aussi, par le volume.

Soit qu'on a réalisé un état stationnaire dans la cellule.

Dans le volume existe seulement un champ électrique et, en conséquence, le courant électrique est transporté par les deux ions existants dans la solution électrolytique, c'est-à-dire le cation  $M^{z+}$  et l'anion  $A^{z-}$ . Alors on a:

$$\blacksquare \quad \frac{t_+ Q}{z_+ F} \text{ moles } M^{z+} \text{ se déplacent dans le sens: anode} \rightarrow \text{cathode;} \quad (\text{III.55})$$

$$\blacksquare \quad \frac{t_- Q}{|z_-| F} \text{ moles } A^{z-} \text{ se déplacent dans le sens: cathode} \rightarrow \text{anode.} \quad (\text{III.55'})$$

Dans l'anolyte et dans le catholyte, dans tous les moments ultérieurs au déclenchement des réactions d'électrode, existe le champ électrique qui détermine la migration et existe aussi le "champ de diffusion"(gradient de concentration) qui détermine la diffusion.

Pour le cation  $M^{z+}$ , qui participe aux réactions d'électrode, la diffusion complète la migration dans le but d'assurer, dans l'état stationnaire, soit le processus de prendre en totalité la quantité de  $M^{z+}$  apparue à l'anode, soit le processus d'apporter en totalité la quantité de  $M^{z+}$  consommée à la cathode, de sorte que par la cellule passe la quantité d'électricité  $Q$ .

Pour l'anion,  $A^{z-}$  qui ne participe pas aux réactions d'électrode, la diffusion compense la migration, de telle manière qu'en réalité, il se trouve dans l'anolyte et dans le catholyte, dans la situation "d'équilibre" thermodynamique dans l'état stationnaire.

À l'anode, où a lieu la réaction (III.54), apparaissent  $Q/z_+F$  moles de  $M^{z+}$ . Dans l'anolyte le champ électrique entraîne en migration  $t_+Q/z_+F$  moles de  $M^{z+}$  qui se déplacent dans le sens anode  $\rightarrow$ cathode et aussi  $t_-Q/|z_-|F$  moles de  $A^{z-}$  qui se déplacent dans le sens cathode $\rightarrow$ anode. Ainsi, il en résulte un "gain net" de:

$$\blacksquare \quad \frac{(1-t_+)Q}{z_+ F} = \frac{t_- Q}{z_+ F} \quad \text{moles de } M^{z+} \text{ dans l'anolyte;} \quad (\text{III.56})$$

$$\blacksquare \quad \frac{t_- Q}{z_+ F} (\text{moles } M^{z+}) + \frac{t_+ Q}{|z_-| F} (\text{moles } A^{z-}) = \frac{t_- Q}{z_+ F} (\text{moles } M_{v_+} A_{v_-} \text{ dans l'anolyte})(\text{III.56'})$$

L'existence de ce "gain net" explique l'installation des flux de diffusion qui sont déterminés par la création des gradients de concentration dans l'anolyte.

Evidemment, le même nombre de  $M_{v_+} A_{v_-}$  se déplace de l'anolyte dans le volume.

À la cathode, où a lieu la réaction (III.54'), disparaissent  $Q/z_+F$  moles de  $M^{z_+}$ . Dans le catholyte le champ électrique entraîne en migration  $t_+Q/z_+F$  moles de  $M^{z_+}$  qui se déplacent dans le sens anode  $\rightarrow$ cathode et aussi  $t_-Q/|z_-|F$  moles de  $A^{z_-}$  qui se déplacent dans le sens cathode $\rightarrow$ anode. Ainsi, il en résulte un "perte nette" de:

- $\frac{(1-t_+)Q}{z_+F} = \frac{t_-Q}{z_+F}$  moles de  $M^{z_+}$  dans le catholyte; (III.57)
- $\frac{t_-Q}{z_+F}(\text{moles } M^{z_+}) + \frac{t_-Q}{|z_-|F}(\text{moles } A^{z_-}) = \frac{t_-Q}{z_+F}(\text{moles } M_{v_+} A_{v_-} \text{ dans le catholyte})(\text{III.57}')$

L'existence de ce "perte nette" explique l'installation des flux de diffusion qui sont déterminés par la création des gradients de concentration dans le catholyte.

Evidemment, le même nombre de  $M_{v_+} A_{v_-}$  se déplace du volume dans le catholyte.

**Justification 1.** A la déduction des relations (III.56') et (III.57') on a utilisée la condition d'électroneutralité:

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0 \quad (\text{III.58})$$

d'où en résulte:

$$|z_-| = -z_- = \frac{v_+}{v_-} z_+ \quad (\text{III.58}')$$

Le tableau synthétique est le suivant(la figure 2):

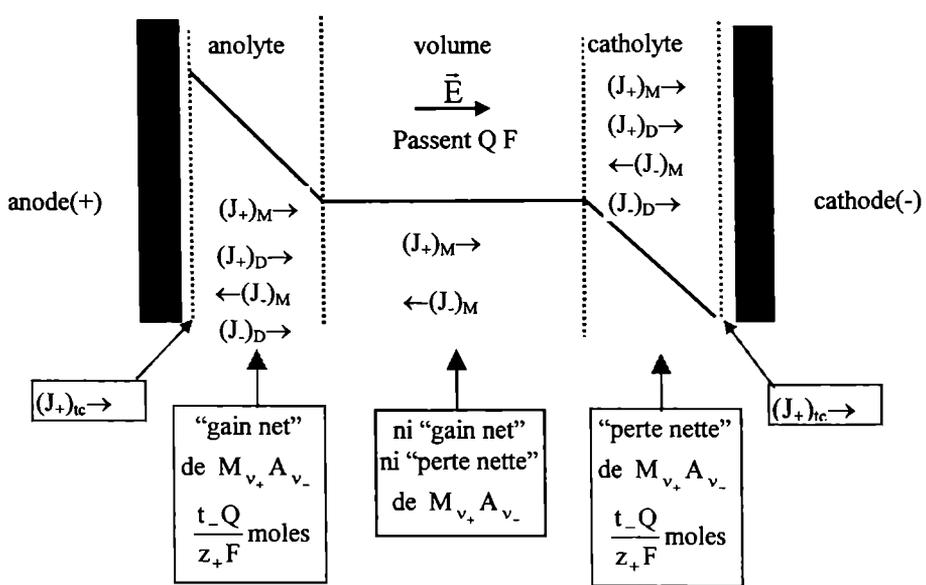


Figure 2.

Cette discussion est valable seulement pour le cas de la microélectrolyse quand les zones anolyte, catholyte et volume ne perd pas leur sens. C'est-à-dire quand les gradients de concentration ne s'élargissent pas trop de la surface des électrodes' ainsi que l'approximation d'état stationnaire ne soit pas plus valable.

De cette analyse est directement accessible  $t_+$  parce que aux réactions d'électrode ne participe que le cation  $M^{z_+}$ . Si aux réactions d'électrode ne participe que le anion  $A^{z_-}$  alors est directement accessible  $t_-$ . L'autre nombre de transport est déterminé de la relation:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (\text{III.59})$$

Si la concentration initiale en  $M_{v_+} A_{v_-}$  a été  $c_0$ , le volume de l'anolyte  $V_a$  et le volume du catholyte  $V_c$  et si à la fin d'électrolyse les concentrations finales sont dans l'anolyte  $c_a$  et dans le catholyte  $c_c$  à la suite du passage de  $Q F$  coulombs, alors les relations entre ces concentrations finales et la concentration initiale sont:

$$c_a = c_0 + \frac{t_- Q}{z_+ F V_a} \quad c_c = c_0 - \frac{t_- Q}{z_+ F V_c} \quad (III.60)$$

d'où on obtient le nombre de transport recherché:

$$t_- = \frac{z_+ F (c_a - c_0) V_a}{Q} \quad t_- = \frac{z_+ F (c_c - c_0) V_c}{Q} \quad (III.61)$$

Pour déterminer le nombre de transport des ions selon la méthode de Hittorff, il faut donc connaître la quantité d'électricité passée ( $Q F$  coulombs) et les concentrations initiales et finales dans les régions anodique et cathodique et aussi les volumes de ces régions.

### III.3.1.2 Aux électrodes ont lieu des réactions d'électrode différentes

Soit que à l'anode l'anion est celui qui donne la réaction d'électrode (réaction anodique) et à la cathode le cation est celui qui donne la réaction d'électrode (réaction cathodique), les électrodes étant choisies en mode correspondante est soit, aussi, que l'électrolyte est  $M_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$ .

Lorsque par la cellule d'électrolyse passent  $Q F$  coulombs d'électricité la réaction anodique et la réaction cathodique sont:



et à l'anode s'oxyde  $Q/|z_-|F$  moles de  $A^{z_-}$  et à la cathode se réduisent  $Q/z_+F$  moles de  $M^{z_+}$ . Le même type de raisonnement, antérieurement exposé, conduit au tableau synthétique suivant (figure 3.):

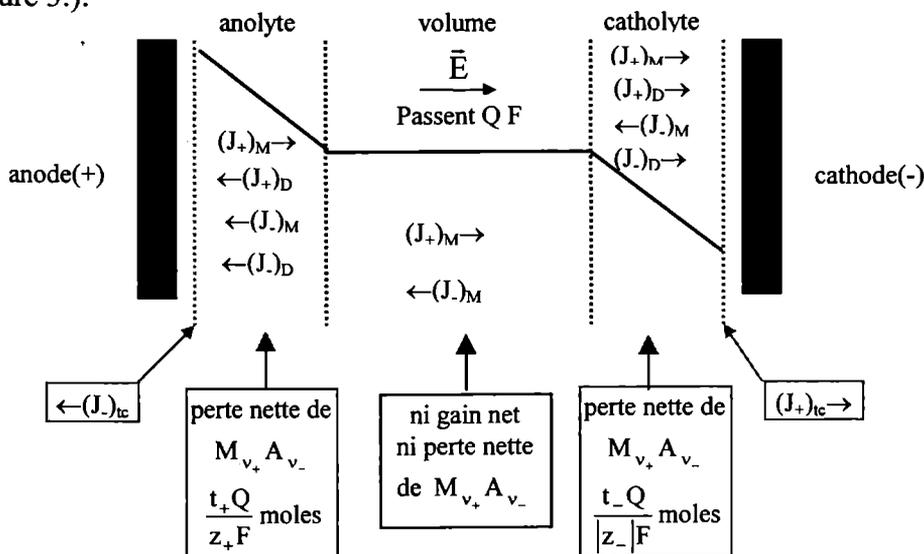


Figure 3.

Dans l'anolyte la perte nette dépend de  $t^+$ , parce qu'à la réaction d'électrode participe l'anion et dans le catholyte la perte nette dépend de  $t^-$ , parce qu'à la réaction d'électrode participe le cation.

Dans ce cas la concentration des ions décroît aussi bien dans l'anolyte que dans le catholyte. Avec les notations antérieures on peut écrire:

$$c_a = c_0 - \frac{t_+ Q}{z_+ F V_a} \quad (III.63) \quad c_c = c_0 - \frac{t_- Q}{|z_-| F V_c} \quad (III.63')$$

d'où on obtient les nombres de transport cherchés:

$$t_+ = -\frac{z_+ F (c_a - c_0) V_a}{Q} \quad (III.64) \quad t_- = -\frac{|z_-| F (c_c - c_0) V_c}{Q} \quad (III.64')$$

Etant donné que:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (III.59)$$

on peut déduire des expressions (III.64) et (III.64') que:

$$-\left(\frac{z_+ F (c_a - c_0) V_a}{Q} + \frac{|z_-| F (c_c - c_0) V_c}{Q}\right) = 1 \quad (III.65)$$

d'où il en résulte:

$$Q = -[z_+ F (c_a - c_0) V_a + |z_-| F (c_c - c_0) V_c] \quad (III.65')$$

En conséquence les nombres de transport pour ce cas peuvent être déterminés sans avoir à recourir au coulomètre, mais en partant de données expérimentales relatives à la variation de la concentration en électrolytes dans l'anolyte et dans le catholyte:

$$t_+ = \frac{z_+ (c_c - c_0) V_a}{z_+ (c_a - c_0) V_a + |z_-| (c_c - c_0) V_c} \quad (III.66)$$

$$t_- = \frac{|z_-| (c_c - c_0) V_c}{z_+ (c_a - c_0) V_a + |z_-| (c_c - c_0) V_c} \quad (III.66')$$

La détermination expérimentale des nombres de transport par la méthode de Hittorf suppose une cellule électrochimique à trois compartiments et un circuit de mesure spécifique à la coulométrie. Par le circuit on fait passer un courant d'environ 10-20 mA pendant un temps d'environ 1-2 heures. Après l'arrêt de l'électrolyse on prélève des échantillons de l'anolyte ou/et du catholyte qui sont étudiés par des méthodes d'analyse chimique.

### III.3.2 Méthode de la frontière mobile

Evidemment le nombre de transport peut être écrit aussi par l'intermédiaire des vitesses de déplacement des ions dans le champ électrique créé:

$$t_j = \frac{i_j}{\sum_{j=1}^n i_j} = \frac{|z_j| c_{m,j} u_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} u_j} = \frac{|z_j| c_{m,j} v_j}{\sum_{j=1}^n |z_j| c_{m,j} v_j} \quad (III.51')$$

La méthode de la frontière mobile est basée sur les vitesses de déplacement observées des ions dans le champ électrique créé par une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes utilisés. Cette vitesse de déplacement est substituée par la vitesse de déplacement d'une frontière mobile et nette qui existe entre les deux solutions électrolytiques différentes ayant soit un anion commun soit un cation commun. L'existence de la frontière nette résulte soit du fait que les deux solutions électrolytiques sont différemment colorées, soit du fait que leurs indices de réfraction sont sensiblement différents (au cas où les deux solutions sont incolores), mais dans les deux cas il faut exister une différence de densité entre les deux solutions. Pour que la frontière reste nette il est nécessaire que le rapport des deux concentrations soit environ d'une certaine valeur (relation régulatrice de Kohlrausch).

La condition d'avoir l'effet de déplacement d'une frontière nette est que les mobilités des ions non communs soient différentes, ce qui fait que leurs vitesses soient aussi différentes. L'ion qui se déplace dans le sens de déplacement de la frontière mobile et qui se trouve devant la frontière doit avoir une mobilité plus grande que la mobilité de l'ion qui se déplace dans le sens de déplacement de la frontière mobile mais qui se trouve derrière la frontière mobile.

Le principe expérimental est illustré plus bas (la figure 4):

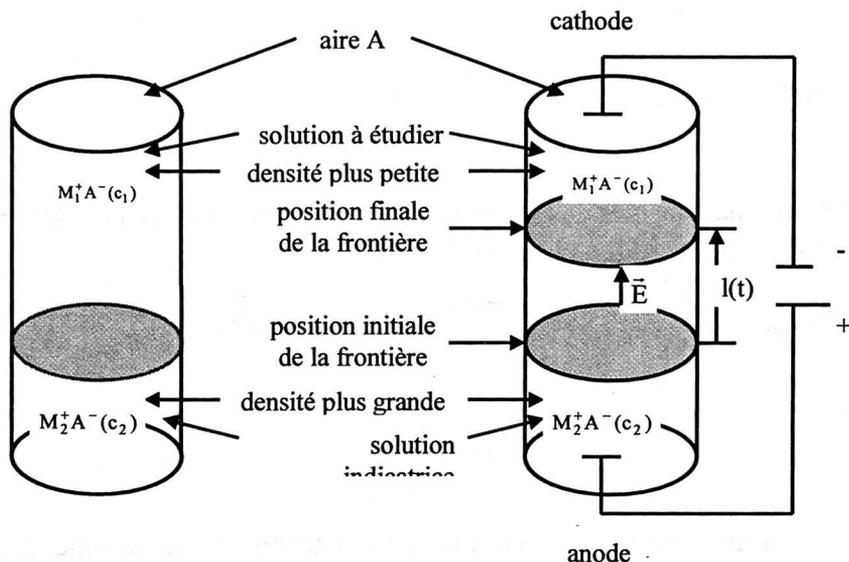


Figure 4.

L'anion est commun et, en conséquence, le nombre de transport recherché est celui d'un cation qui ici est  $M_1^+$ , l'électrolyte  $M_1^+A^-$  étant considéré comme électrolyte indicateur. Il est nécessaire d'avoir accomplie la condition suivante pour les mobilités des cations:

$$u_{M_2^+} < u_{M_1^+} \quad (\text{III.67})$$

pour déterminer en effet le nombre de transport  $t_{M_1^+}$ .

Sous le champ  $\vec{E}$  appliqué (les cations se déplacent vers la cathode et l'anions vers l'anode) on fait passer une quantité d'électricité  $It$  qui est transportée dans la solution de  $M_1^+A^-$  par le cation  $M_1^+$  et par l'anion  $A^-$  et dans la solution de  $M_2^+A^-$  par le cation  $M_2^+$  et par l'anion  $A^-$ . Pour que la frontière reste nette il est nécessaire que l'ion indicateur  $M_2^+$  se déplace plus lentement que l'ion étudié  $M_1^+$  (ou, autrement dit, il faut que l'électrolyte indicateur  $M_2^+A^-$  substitue totale l'électrolyte étudié  $M_1^+A^-$  dans le volume  $Sl(t)$ ; il est essentiel que dans ce volume n'existe que  $M_2^+$  et pas du tout  $M_1^+$ ).

Comme au passage de  $It$ , le nombre de moles d'ions  $M_1^+$  déplacés du volume  $Sl(t)$  est  $c_1Sl(t)$  et la quantité d'électricité transportée par les ions  $M_1^+$  est  $c_1Sl(t)F$  (parce que  $z_{M_1^+}=1$ ), il résulte:

$$t_{M_1^+} = \frac{c_1Sl(t)}{It} \quad (\text{III.68})$$

Le rapport optimale des concentrations peut être déterminé dans la manière suivante:

- évidemment pour l'ion  $M_2^+$  on a aussi:

$$t_{M_2^+} = \frac{c_2Sl(t)}{It} \quad (\text{III.68'})$$

- donc

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{t_{M_1^+}}{t_{M_2^+}} \quad (\text{III.69})$$

qui s'appelle la relation régulatrice de Kohlrausch montrant que le rapport des concentrations est fortement liée à celui des nombres de transport.

Comme la densité de courant dépend de l'intensité du champ électrique:

$$i = \sigma |\bar{E}| \quad (\text{III.70}) \quad |\bar{E}| = \frac{1}{\sigma} i \quad (\text{III.70}')$$

ou, en tenant compte de la signification de la densité de courant:

$$|\bar{E}| = \frac{1}{\sigma} \frac{I}{A} \quad (\text{III.71})$$

on peut écrire pour chacune des les deux solutions électrolytiques la relation propre entre l'intensité de son champ électrique et sa conductivité:

$$|\bar{E}|_{M_1A} = \frac{1}{\sigma_{M_1A}} \frac{I}{A} \quad (\text{III.71}') \quad |\bar{E}|_{M_2A} = \frac{1}{\sigma_{M_2A}} \frac{I}{A} \quad (\text{III.71}'')$$

d'où en résulte:

$$\frac{|\bar{E}|_{M_1A}}{|\bar{E}|_{M_2A}} = \frac{\sigma_{M_2A}}{\sigma_{M_1A}} \quad (\text{III.72})$$

En tenant compte que la conductivité de l'électrolyte est la somme des conductivités ioniques des ions composantes:

$$\sigma_{M_1A} = \sigma_{M_1^+} + \sigma_{A^-} \quad (\text{III.73})$$

$$\sigma_{M_2A} = \sigma_{M_2^+} + \sigma_{A^-} \quad (\text{III.73}')$$

on obtient:

$$\frac{|\bar{E}|_{M_1A}}{|\bar{E}|_{M_2A}} = \frac{\sigma_{M_2^+} + \sigma_{A^-}}{\sigma_{M_1^+} + \sigma_{A^-}} \quad (\text{III.74})$$

et, en considérant la condition (III.67), il en résulte que le champ électrique créé dans la solution à étudier est plus faible que le champ électrique créé dans la solution indicatrice:

$$|\bar{E}|_{M_1A} < |\bar{E}|_{M_2A} \quad (\text{III.75})$$

(autrement dit, le gradient de potentiel dans la solution d'électrolyte étudié est plus petit que celui dans la solution d'électrolyte indicateur.

En conclusion(à voir la figure 5):

- dans la solution indicatrice,  $M_2^+$  (avec une mobilité plus petite) se déplace sous son propre gradient de potentiel et  $M_1^+$  ( avec une mobilité plus grande), s'il existe encore dans le volume  $Sl(t)$  après l'application du gradient de potentiel, est accéléré étant poussé de l'autre côté de la frontière(pour lui  $\bar{E}$  est plus grande ici que celui propre qui agit dans la solution étudiée);
- d'une manière analogue, dans la solution étudiée,  $M_1^+$  ( avec une mobilité plus grande) se déplace sous son propre gradient de potentiel,  $M_2^+$  (avec une mobilité plus petite) se déplace sous son propre gradient de potentiel et  $M_1^+$  ( avec une mobilité plus grande), s'il existe déjà(est déjà arrivé)dans le volume  $Sl(t)$  après l'application du gradient de potentiel, est décéléré étant poussé de ce côté-ci de la frontière(pour lui  $\bar{E}$  est plus petit ici que celui propre qui agit dans la solution indicatrice);

C'est ainsi que la frontière est maintenue nette.

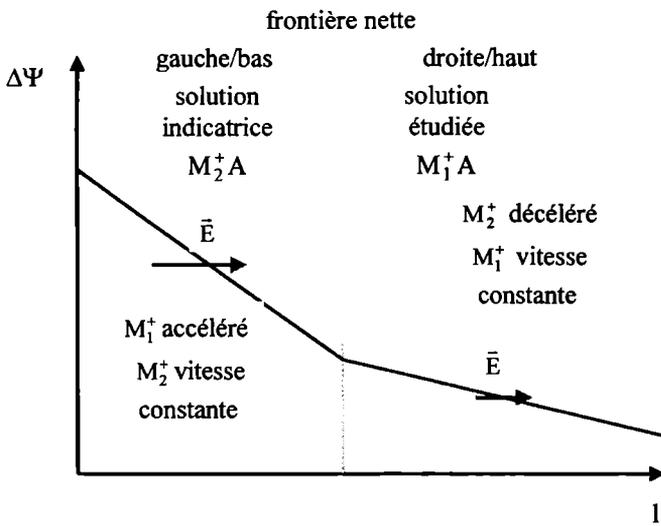
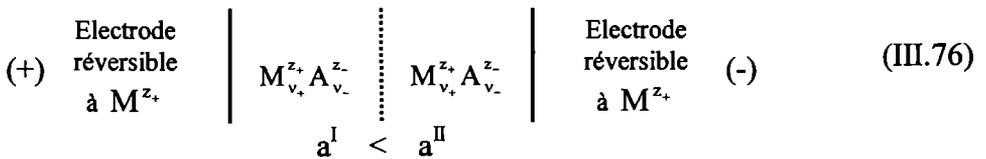


Figure 5.

Evidemment, l'anode et la cathode sont choisies en matériaux correspondants, l'anode en fonction de l'électrolyte  $M_2^+A$  et la cathode en fonction de l'électrolyte  $M_1^+A$ . D'habitude l'anode est en Cu ou en Cd et la cathode en métal  $M_1$ .

### III.3.3 Méthode de mesurage de la tension des piles de concentration avec et sans transport

Pour une pile de concentration à transport(t) et à jonction liquide de type cationique:

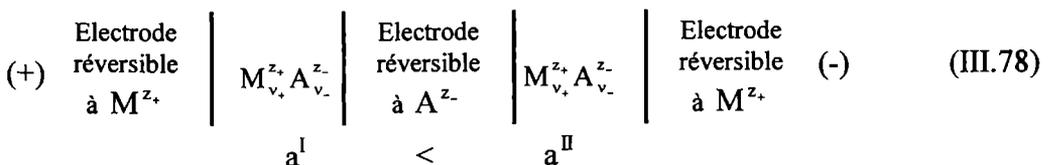


la tension électromotrice est donné par la relation:

$$E_{pile}^{cat,t} = \frac{t_- v_-}{v_+} \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{II}}{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^I}; \quad v = v_+ + v_- \quad (III.77)$$

et elle dépend du nombre de transport de l'anion.

Pour une pile de concentration sans transport(t) et sans jonction liquide de type cationique:



la tension électromotrice est donné par la relation:

$$E_{pile}^{cat,f} = \frac{v}{v_+} \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{II}}}{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{I}}} v = v_+ + v_- \quad (\text{III.79})$$

et elle ne dépend pas du nombre de transport de l'anion ou du cation.

Si dans les deux cellules (III.76) et (III.78) on utilise des concentrations correspondantes égales, alors le rapport des relations (III.77) et (III.79) donne le nombre de transport de l'anion:

$$t_- = \frac{E_{pile}^{cat,t}}{E_{pile}^{cat,f}} \quad (\text{III.80})$$

évidemment, le nombre de transport du cation s'obtient de relation:

$$t_+ = 1 - t_- \quad (\text{III.59}')$$

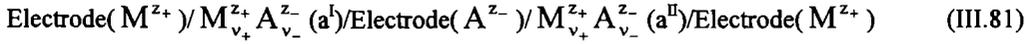
D'une manière analogue on fait la comparaison des tensions électromotrice  $E_{pile}^{an,t}$  et  $E_{pile}^{an,f}$  d'une pile anionique à transport et à jonction liquide et d'une pile anionique sans transport, avec le même électrolyte et avec des concentrations correspondantes égales.

Les nombres de transport sont en fait des valeurs moyennes et sont obtenus établissant les activités  $a^{\text{I}}$  et  $a^{\text{II}}$  les plus proches possible pour que la valeur de la tension électromotrice de la cellule soit encore valable pour les deux types de cellules.

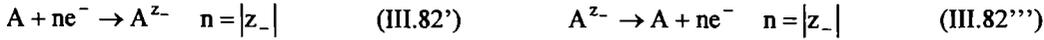
**Justification 2. Déduction des équations générales pour les piles de concentration sans et avec transport.**

**Pile cationique sans transport**

Pour obtenir l'équation générale de la fem de la pile cationique sans transport on doit considéré le schéma de la pile suivante:



où:



Ici on utilise une autre manière pour déduire la fem, en utilisant la notion du potentiel d'électrode et, aussi la liaison entre l'expression de la fem et les potentiels d'électrodes. On a alors l'équation (III.83):

$$\begin{aligned} E_{pile}^{cat,f} &= \Phi_{dr} - \Phi_{ga} \\ &= \Phi_{dr} - \Phi_{S,\text{II}} + \Phi_{S,\text{II}} - \Phi_{dr,b} + \Phi_{dr,b} - \Phi_{S,\text{I}} + \Phi_{S,\text{I}} - \Phi_{ga} \\ &= E_{dr} - E_{dr,b} + E_{ga,b} - E_{ga} \\ &= E_{dr}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\text{II}}^{z_+}} - (E_{dr,b}^{\circ} + \frac{RT}{z_- F} \ln a_{A_{\text{II}}^{z_-}}) + E_{ga,b}^{\circ} + \frac{RT}{z_- F} \ln a_{A_{\text{I}}^{z_-}} - (E_{ga}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\text{I}}^{z_+}}) \\ &= \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\text{II}}^{z_+}} - \frac{RT}{z_- F} \ln a_{A_{\text{II}}^{z_-}} + \frac{RT}{z_- F} \ln a_{A_{\text{I}}^{z_-}} - \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\text{I}}^{z_+}} \\ &= \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{M_{\text{II}}^{z_+}})^{v_+} - \frac{RT}{z_- v_- F} \ln(a_{A_{\text{II}}^{z_-}})^{v_-} + \frac{RT}{z_- v_- F} \ln(a_{A_{\text{I}}^{z_-}})^{v_-} - \frac{RT}{z_+ F} \ln(a_{M_{\text{I}}^{z_+}})^{v_+} \\ &= \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{M_{\text{II}}^{z_+}})^{v_+} + \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{A_{\text{II}}^{z_-}})^{v_-} - \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{A_{\text{I}}^{z_-}})^{v_-} - \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{M_{\text{I}}^{z_+}})^{v_+} \\ &= \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{M_{\text{II}}^{z_+}})^{v_+} (a_{A_{\text{II}}^{z_-}})^{v_-} - \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln(a_{M_{\text{I}}^{z_+}})^{v_+} (a_{A_{\text{I}}^{z_-}})^{v_-} \\ &= \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln a_{M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{II}} - \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln a_{M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{I}} \\ &= \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln \frac{a_{M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{II}}}{a_{M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{I}}} = \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln \frac{(a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{II}})^{v_+}}{(a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{I}})^{v_+}} = \frac{v_+ RT}{z_+ v_+ F} \ln \frac{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{II}}}{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\text{I}}} > 0 \end{aligned} \quad (\text{III.83})$$

(parce que on a les égalités suivantes entre les potentiels standard d'électrode:  $E_{dr}^{\circ} = E_{ga}^{\circ}$  ;  $E_{dr,b}^{\circ} = E_{ga,b}^{\circ}$ , le solvant étant la même).

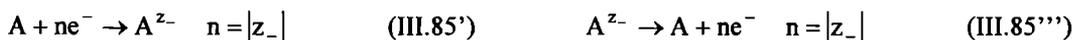
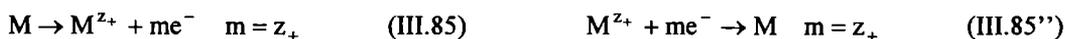
Donc la fem de la pile cationique sans transport est donnée par l'équation générale(III.79):

$$E_{pile}^{cat,t} = \frac{\nu RT}{z_+ \nu_+ F} \ln \frac{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^I} > 0; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-; \quad \Phi_{dr} < \Phi_{ga} \quad (III.79)$$

### Pile anionique sans transport

En procédant de la même manière pour la pile anionique sans transport on obtient aussi l'équation générale de la fem.

$$\text{Electrode}(A^{z-})/M_{\nu_+}^{z+} A_{\nu_-}^{z-} (a^{\Pi})/\text{Electrode}(M^{z+})/M_{\nu_+}^{z+} A_{\nu_-}^{z-} (a^I)/\text{Electrode}(A^{z-}) \quad (III.84)$$



$$E_{pile}^{an,t} = -\frac{\nu RT}{z_- \nu_- F} \ln \frac{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^I} > 0; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-; \quad \Phi_{dr} < \Phi_{ga} \quad (III.86)$$

### Pile cationique avec transport

Pour obtenir l'équation générale de la fem de la pile cationique avec transport on doit considéré le schéma de la pile suivante:

$$\text{Electrode}(M^{z+})/M_{\nu_+}^{z+} A_{\nu_-}^{z-} (a^I)//M_{\nu_+}^{z+} A_{\nu_-}^{z-} (a^{\Pi})/\text{Electrode}(M^{z+}) \quad (III.87)$$

où:



Ici on utilise une autre manière pour déduire la fem, en utilisant la notion du potentiel d'électrode et la notion du potentiel de jonction liquide(mais écrit dans une manière simplifiée; à voir la justification 8 de "Piles de concentration"). On utilise aussi la liaison entre l'expression de la fem et les potentiels d'électrodes. On a alors l'équation (III.89):

$$\begin{aligned} E_{pile}^{cat,t} &= \Phi_{dr} - \Phi_{ga} \\ &= \Phi_{dr} - \Phi_{II} + \Phi_{II} - \Phi_I + \Phi_I - \Phi_{ga} \\ &= E_{dr} - E_D - E_{ga} \\ &= E_{dr}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\nu_+}^{z+}} - \frac{1}{F} \sum_{i=1}^2 \frac{t_i}{z_i} \mu_i - (E_{ga}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M_{\nu_+}^{z+}}) \\ &= \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M^{z+}}^I} - \frac{RT}{F} \left( \frac{t_+}{z_+} \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}} + \frac{t_-}{z_-} \ln \frac{a_{A_{\nu_-}^{z-}}}{a_{A_I^{z-}}} \right) \\ &= \frac{RT}{z_+ F} (1 - t_+) \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}} - \frac{RT}{z_- F} t_- \ln \frac{a_{A_{\nu_-}^{z-}}}{a_{A_I^{z-}}} \\ &= \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_+} \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}} - \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_-} \ln \frac{a_{A_{\nu_-}^{z-}}}{a_{A_I^{z-}}} = \frac{RT}{F} \left( \frac{t_-}{z_+} \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}} - \frac{t_-}{z_-} \ln \frac{a_{A_{\nu_-}^{z-}}}{a_{A_I^{z-}}} \right) \\ &= \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_+ \nu_+} \left( \nu_+ \ln \frac{a_{M_{\nu_+}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}} + \nu_- \ln \frac{a_{A_{\nu_-}^{z-}}}{a_{A_I^{z-}}} \right) = \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_+ \nu_+} \ln \frac{(a_{M_{\nu_+}^{z+}})^{\nu_+} (a_{A_{\nu_-}^{z-}})^{\nu_-}}{(a_{M_I^{z+}})^{\nu_+} (a_{A_I^{z-}})^{\nu_-}} \quad (III.89) \\ &= \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_+ \nu_+} \ln \frac{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^I} = \frac{RT}{F} \frac{t_-}{z_+ \nu_+} \ln \frac{(a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^{\Pi})^{\nu}}{(a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^I)^{\nu}} = \frac{t_- \nu}{z_+ \nu_+} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{\nu_+} A_{\nu_-}}^I} > 0 \end{aligned}$$

(parce que on a l'égalité suivante entre les potentiels standard d'électrode:  $E_{dr}^{\circ} = E_{ga}^{\circ}$  ;, le solvant étant la même).

Donc la fem de la pile cationique sans transport est donnée par l'équation générale(III.77):

$$E_{pile}^{cat,t} = \frac{t_- v}{z_+ v_+} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^I} > 0; \quad v = v_+ + v_-; \quad \Phi_{dr} < \Phi_{ga} \quad (III.77)$$

### Pile anionique avec transport

En procédant de la même manière pour la pile anionique avec transport on obtient aussi l'équation générale de la fem.

$$\text{Electrode}(A^{z-})/M_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z-} (a^{\Pi})//M_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z-} (a^I)/\text{Electrode}(A^{z-}) \quad (III.90)$$



$$E_{pile}^{an,t} = -\frac{t_+ v}{z_- v_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{\Pi}}{a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^I} > 0; \quad v = v_+ + v_-; \quad \Phi_{dr} < \Phi_{ga} \quad (III.92)$$

# IV. LA REACTION D'ELECTRODE ET L'ELECTRODE

## IV.1 La réaction chimique rédox et la réaction d'électrode

### IV.1.1 Comparaison

La réaction chimique rédox(ou d'oxydo-réduction):



qui se déroule dans le volume d'une phase électrolytique et la réaction d'électrode:

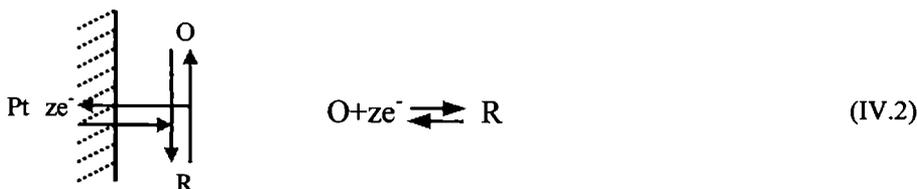


Figure 1.

qui se déroule à l'interface électrode/électrolyte(sur le métal inerte, le platine) entre l'oxydant ou la forme oxydée, O, et le réducteur ou la forme réduite, R, (toujours la réaction d'électrode doit être écrite dans le sens de la réduction) ont les caractères distinctifs suivants:

-du point de vue thermodynamique:

*l'effet énergétique* de la réaction chimique rédox (IV.1) se manifeste prépondérante sous la forme d'effet thermique(de chaleur) et non d'énergie électrique tandis que pour la réaction d'électrode (IV.2) se manifeste en fonction de la nature de la cellule électrochimique en question;

-du point de vue cinétique:

*l'énergie d'activation* de la réaction chimique rédox (IV.1) est fonction de la nature des particules réagissantes et de la température tandis que pour la réaction d'électrode (IV.2) est fonction non seulement de la nature des particules réagissantes et de la température mais aussi de la nature de l'électrode(en raison des ses propriétés catalytiques) et du champ électrique engendré à l'interface électrode/électrolyte(qui à son tour est fonction du potentiel d'électrode).

La réaction chimique rédox (IV.1) a les caractéristiques ou particularités suivantes:

- il est nécessaire qu'il existe une "collision" entre les particules réagissantes(elles s'approchent l'une de l'autre de très près pour apparaître la possibilité d'un transfert d'électrons d'une particule à l'autre);
- le parcours de l'électron est très court;
- les collisions(par conséquent les transferts d'électrons) se produisent dans toutes les directions de l'espace ayant un caractère chaotique, désordonné.

Les particularités décrites sont à l'origine du fait que les effets énergétiques des processus chimiques se manifestent sous forme de chaleur.

La réaction d'électrode (IV.2) a les caractéristiques ou particularités suivantes:

- les collisions entre les particules réagissantes se voit remplacer par la "collision" de l'une des espèces participantes à cette réaction avec l'électrode; le parcours de l'électron est suffisamment long et, en conséquence, dans les processus d'électrode le transfert des électrons d'une entité à une autre s'effectue suivant un trajet

suffisamment long(les particules réagissantes ne doivent pas être en contact l'une avec l'autre);

- le transfert d'électron doit être unidirectionnel, c'est-à-dire les électrons doivent être perdus par  $R_1$  pour être cédés, suivant un trajet qui est le même pour tous, à  $O_2$ .

#### IV.1.2 Transformation de la réaction chimique rédox en une réaction d'électrode

Pour réaliser cette transformation(à voir la figure 2):

- les entités réagissantes  $R_1$  et  $O_2$  sont séparées du point de vue spatial; chaque système rédox  $O_1/R_1$  et  $O_2/R_2$  se trouve dans des compartiments différents;
- entre les deux solutions, la solution de  $R_1$  et la solution de  $O_2$  est interposé un pont salin; les ions résultés par la dissociation électrolytique assurent la circulation du courant électrique; le pont salin contient une solution concentrée d'un électrolyte dont les cations et les anions ont des mobilités proches: d'une part l'électrolyte, par ses ions, assure la circulation du courant électrique et, d'autre part, par la condition des mobilités peu différentes les unes des autres, assure un potentiel de diffusion minime;
- dans chaque compartiment est introduite une électrode adéquate qui ensemble avec la solution électrolytique engendre l'interface électrode; la solution électrolytique contient l'espèce électroactive, c'est-à-dire l'espèce qui réagit à l'interface électrode;
- entre les deux électrodes des conducteurs métalliques assurent la circulation du courant entre celles-ci; il existe aussi des appareils électroniques adéquats à la technique électrochimique utilisé pour l'étude; c'est le circuit extérieur.

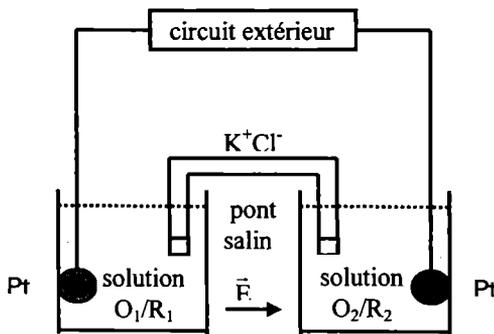


Figure 2.

Le passage d'un courant d'intensité  $I$  est assuré:

- par le déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques;
- par le déplacement des ions dans la solution électrolytique: les anions  $Cl^-$  circulent dans le même sens que les électrons  $e^-$  (les deux particules ayant le même charge électrique), et les cations  $K^+$  circulent dans le sens inverse(phénomène de migration des ions qui se produit sous l'action du champ électrique);par l'échange, à l'interface métal/électrolyte, des électrons  $e^-$ -libres dans les conducteurs- entre le métal et certaines espèces en solution électrolytique: cet échange caractérise ce que l'on appelle une réaction d'électrode:



- \* réduction dans le sens direct;
- \* oxydation dans le sens inverse.

Ces réactions d'électrode consistent donc en l'échange d'électrons entre deux espèces O et R(existant dans la solution électrolytique) grâce à l'électrode de Pt. L'électron ne peut pas être échangé directement entre les espèces appartenant au même couple rédox. Il doit exister un autre système qui puisse céder ou accepter des électrons. Pour la réaction chimique rédox cet autre système est aussi un autre couple rédox mais pour la réaction d'électrode cet autre système est l'électrode.

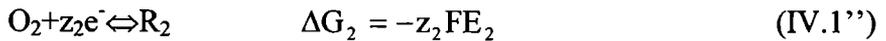
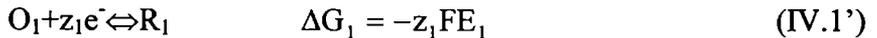
#### IV.1.3 Thermodynamique de la réaction globale $R_1+O_2\leftrightarrow R_1+O_2$

La réaction(chimique rédox) globale, totale:



peut se dérouler soit dans le volume d'une phase électrolytique comme une réaction chimique rédox usuelle, soit dans une cellule électrochimique qui est le siège de cette réaction.

Il est possible d'écrire cette réaction(IV.1) comme la somme algébrique de deux réactions individuelles, partielles(IV.1') et (IV.1'') (à condition que leur somme satisfait à l'équation de la réaction(chimique rédox) globale):



caractérisées par les enthalpies libres respectives et par les tensions(potentiels) d'électrode respectives si ces deux couples rédox peuvent réagir l'un sur l'autre.

On a donc pour la réaction(chimique rédox) globale qui se déroule dans le sens direct(de gauche à droite) l'enthalpie libre Gibbs:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -z_2\Delta G_1 + z_1\Delta G_2 = -z_1z_2F(E_2 - E_1) \\ &= -z_1z_2F\Delta E_{\text{cell}} \end{aligned} \quad (IV.3)$$

où:

$$\Delta E_{\text{cell}} = E_2 - E_1 \quad (IV.4)$$

et elle correspond à la réduction de  $O_2$  et à l'oxydation de  $R_1$  si  $\Delta G < 0$  ou  $E_{\text{cell}} > 0$  (donc  $E_2 > E_1$ ). On voit que le couple rédox 1( $O_1/R_1$ ) réduit le couple rédox 2( $O_2/R_2$ ) ou, autrement dit, le couple rédox 2( $O_2/R_2$ ) oxyde le couple rédox 1( $O_1/R_1$ ). Donc le couple ayant le potentiel d'électrode plus positif réagit comme oxydant et le couple ayant le potentiel rédox plus négatif réagit comme réducteur.

**Justification 1. La prévision du sens de déroulement d'une réaction rédox.** Donc le couple ayant le potentiel d'électrode plus positif réagit comme oxydant(le potentiel chimique standard d' $O_1$  est plus grand que le potentiel chimique standard de  $R_1$  et, en conséquence,  $O_1$  est plus réactif que  $R_1$  ( $O_1$  étant, dans le même temps, plus instable que  $R_1$ ) et le couple ayant le potentiel rédox plus négatif réagit comme réducteur(le potentiel chimique standard d' $O_2$  est plus petit que le potentiel chimique standard de  $R_2$  et, en conséquence,  $R_2$  est plus réactif que  $O_2$  ( $R_2$  étant, dans le même temps, plus instable que  $O_2$ )). Pour comprendre cette affirmation il est nécessaire d'examiner le terme potentiel standard d'électrode existant dans la loi de Nernst et de considérer l'énergie d'électrons comme nulle(le cas particulière envisagé d'une énergie nulle pour l'électrons n'a aucune conséquence sur la légitimité de l'interprétation).

**Justification 2. La prévision du sens de déroulement d'une réaction rédox.** On peut aussi prévoir le sens de déroulement d'une réaction rédox à la condition de connaître les potentiels d'électrode pour les réactions individuelles(ou les potentiels standards et les activités ou les potentiels normaux et les concentrations et puis d'appliquer la loi de Nernst:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \\ &= E^{\circ'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O}{c_R} \end{aligned} \quad (IV.5)$$

La loi de Nernst explique l'évolution de  $E_{\text{rev}}$ . Si  $a_{\text{O}}$  croît et/ou  $a_{\text{R}}$  décroît alors  $E_{\text{rev}}$  croît aussi. Si  $a_{\text{O}}$  décroît et/ou  $a_{\text{R}}$  croît alors  $E_{\text{rev}}$  décroît aussi. Les évolutions des activités des espèces rédox sont dictées par le sens de déroulement spontané de la réaction globale.

**Justification 3.** La prévision du sens de déroulement d'une réaction rédox. Série des potentiels d'électrode (à voir la figure 3).

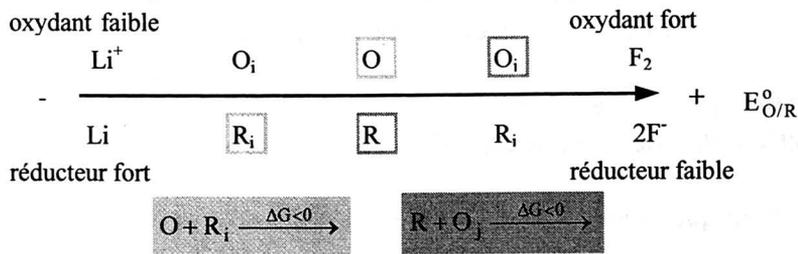


Figure 3.

La réaction d'électrode s'écrit toujours dans le sens de réduction:  $\text{O} + z\text{e}^- \rightarrow \text{R}$  et le potentiel d'électrode et le potentiel standard d'électrode décrit aussi cette réaction d'électrode:  $E_{\text{O/R}}$  ou  $E^{\circ}_{\text{O/R}}$ .

Il est facile de prévoir, du point de vue thermodynamique, le sens du déroulement d'une réaction rédox si on considère l'état standard thermodynamique pour les activités des espèces impliquées dans la réaction d'électrode (les activités égales à 1).

- Plus la valeur du potentiel standard d'électrode est élevée plus le pouvoir oxydant du couple rédox est élevé, c'est-à-dire, plus la forme oxydée est un oxydant fort et plus la forme réduite est un réducteur faible.
- Plus la valeur du potentiel standard d'électrode est faible plus le pouvoir oxydant du couple rédox est faible, c'est-à-dire, plus la forme oxydée est un oxydant faible et plus la forme réduite est un réducteur fort.

Il est aussi facile de prévoir, du point de vue thermodynamique, le sens du déroulement d'une réaction rédox si les activités des espèces impliquées dans la réaction d'électrode ne sont pas égales à 1.

- Plus la valeur du potentiel d'électrode est élevée plus le pouvoir oxydant du couple rédox est élevé, c'est-à-dire, plus la forme oxydée est un oxydant fort et plus la forme réduite est un réducteur faible.
- Plus la valeur du potentiel d'électrode est faible plus le pouvoir oxydant du couple rédox est faible, c'est-à-dire, plus la forme oxydée est un oxydant faible et plus la forme réduite est un réducteur fort.

Mais dans ce cas il est nécessaire d'utiliser l'équation décrivant la loi de Nernst (la relation quantitative entre le potentiel d'électrode et le rapport  $\frac{a_{\text{O}}^{\text{vo}}}{a_{\text{R}}^{\text{vr}}}$ ):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\text{vo}}}{a_{\text{R}}^{\text{vr}}} \quad (\text{IV.6})$$

la valeur du rapport indiqué peut décider sur la valeur du potentiel rédox, donc sur le pouvoir oxydant ou réductrice d'un couple rédox:

- si  $\frac{a_{\text{O}}^{\text{vo}}}{a_{\text{R}}^{\text{vr}}}$  croît alors  $E$  croît aussi;
- si  $\frac{a_{\text{O}}^{\text{vo}}}{a_{\text{R}}^{\text{vr}}}$  décroît alors  $E$  décroît aussi.

Par conséquent,

- l'action d'un oxydant quelconque est toujours orientée vers tout réducteur dont la forme conjuguée (c'est-à-dire la forme oxydée) se trouve devant l'oxydant considéré:



- l'action d'un réducteur quelconque est toujours orientée vers tout oxydant dont la forme conjuguée (c'est-à-dire la forme réduite) se trouve derrière le réducteur considéré:



Si dans une solution il existe plusieurs couples rédox qui peuvent réagir alors la question qui se pose est de savoir dans quel ordre ces couples rédox réagissent:

- l'action d'un oxydant quelconque est toujours orientée en premier lieu vers le plus fort des réducteurs présents dans la solution;
- l'action d'un réducteur quelconque est toujours orientée en premier lieu vers le plus fort des oxydants présents dans la solution.

En conséquence, la réaction rédox qui se déroule initialement est la réaction qui a lieu entre les couples rédox situés le plus à droite (il est l'oxydant, il a le potentiel d'électrode le plus élevé) et le plus à gauche (il est le réducteur, il a le potentiel d'électrode le moins élevé). La réaction qui se déroule initialement correspond à la plus grande différence des potentiels d'électrode.

Si, au contraire,  $\Delta G > 0$  ou  $E_{\text{cell}} < 0$  (donc  $E_2 < E_1$ ) la réaction ne se déroule pas spontanément dans le sens direct mais dans le sens inverse (de droite à gauche).

Si  $\Delta G = 0$  ou  $E_{\text{cell}} = 0$  (donc  $E_2 = E_1$ ) la réaction globale se trouve à l'équilibre, les potentiels d'électrode étant égaux.

Si pour la réaction directe  $\Delta G < 0$  elle ne se trouve pas à l'état d'équilibre et elle se déroule dans le sens direct tant que  $\Delta G$  reste négative; quand la réaction a atteint son état d'équilibre  $\Delta G = 0$ . Autrement dit, si pour la réaction directe  $E_{\text{cell}} > 0$  (ou  $E_2 > E_1$ ) elle ne se trouve pas à l'état d'équilibre et elle se déroule dans le sens direct tant que  $E_{\text{cell}}$  reste positive ( $E_2$  décroît et  $E_1$  croît); quand la réaction a atteint son état d'équilibre  $E_{\text{cell}} = 0$  (ou  $E_2 = E_1$ ).

## IV.2 Réaction d'électrode

Une électrode est souvent formée d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur) au contact avec un conducteur ionique ou électrolyte.

Une réaction qui met en jeu un transfert d'électrons entre le métal d'électrode et une espèce de l'électrolyte est une réaction d'électrode (ou une réaction électrochimique). Il s'agit donc d'une réaction en phase hétérogène dont les produits et les réactifs peuvent être, outre les électrons, le métal lui-même, un sel peu soluble, un oxyde ou à l'inverse des espèces dissoutes, ions ou molécules de la solution électrolytique, ou encore, une espèce en phase gazeuse, etc.

### IV.2.1 L'étude de la réaction d'électrode

Il n'est pas possible d'observer des réactions d'électrode à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant si à l'interface électrode/électrolyte se déroule une seule réaction d'électrode. L'interface électrode se trouve à l'équilibre et le potentiel établi est le potentiel d'équilibre. Pour observer une réaction qui se déroule seule à l'interface électrode un courant doit traverser l'interface. Pour étudier la réaction d'électrode le potentiel d'électrode est déplacé, par rapport au potentiel d'équilibre, vers des valeurs plus positives ou plus négatives. Il est aussi possible, dans des conditions appropriées, d'observer des réactions d'électrode à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant si à l'interface électrode/électrolyte se déroulent deux ou plusieurs réactions d'électrode. Il s'agit des réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique qui conduisent à l'établissement d'un potentiel mixte. Pour étudier les réactions d'électrode le potentiel d'électrode est déplacé, par rapport au potentiel mixte, vers des valeurs plus positives ou plus négatives.

L'étude de la réaction d'électrode est réalisée à l'aide des diverses techniques électrochimiques.

## IV.2.2 Ensemble de deux étapes

Soit la réaction d'électrode rédox(mécanisme appelé E pour électrochimique)



ou O est la forme oxydée ou l'oxydant et R est la forme réduite ou le réducteur d'un couple rédox, toutes deux dissoutes dans l'eau ou dans un solvant organique et z est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode. N'importe quelle réaction d'électrode met en jeu deux processus physiques élémentaires:

- \* le transfert électronique interfacial entre l'électrode et les espèces du couple rédox(il s'agit, en général, de *réaction de transfert de charge*);
- \* le transport des espèces du couple rédox au sein de la solution électrolytique par l'intermédiaire d'un moyen ou de plusieurs moyens entre: *diffusion, conduction et convection*. (Il s'agit, en général, de transport de matière par *diffusion, conduction et convection*).

Le cas de réaction d'électrode le plus étudié est celui de transfert de charge électronique et de transport de matière par diffusion.

## IV.2.3 Classification

Si la réaction d'électrode est un ensemble de transfert de charge électronique et de transport de matière par diffusion, alors deux cas extrêmes sont intéressants.

Si la réaction de transfert de charge électronique peut s'effectuer à l'interface électrode sans entraîner une variation de concentration des espèces rédox dans la voisinage de l'électrode(dans l'électrochimie on dit que la vitesse de transfert électronique est très lente et la vitesse de diffusion est très rapide, évidemment, si chaque étape se déroulerait seule, mais les deux étapes étant en série(consécutives) les deux vitesses sont strictement égales) on dit que la *réaction d'électrode est lente* (ou *irréversible*);(on dit aussi que la réaction d'électrode se déroule sous une *surtension pure de transfert de charge* ou encore sous un *contrôle cinétique de transfert de charge*).

Si la réaction de transfert de charge électronique peut s'effectuer à l'interface électrode mais entraînant de variation de concentration des espèces rédox dans la voisinage de l'électrode(dans l'électrochimie on dit que la vitesse de transfert électronique est très lente et la vitesse de diffusion est très rapide, évidemment, si chaque étape se déroulerait seule, mais les deux étapes étant en série(consécutives) les deux vitesses sont strictement égales) on dit que la *réaction d'électrode est rapide* (ou *réversible*);(on dit aussi que la réaction d'électrode se déroule sous une *surtension pure de diffusion* ou encore sous un *contrôle cinétique de diffusion*).

Si les deux vitesses sont proches on dit que la réaction d'électrode est quasi-réversible;(on dit aussi que la réaction d'électrode se déroule sous une *surtension combinée de transfert de charge électronique et de transport de matière par diffusion* ou encore sous un *contrôle mixte*).

## IV.2.4 Oxidation et réduction

Revenant à la réaction d'électrode rédox initiale:

- \* la réaction partielle d'électrode qui se déroule dans le sens direct(de gauche à droite)est la réaction de réduction; l'électrode cède les électrons aux entités O (l'électrode s'oxyde):



La réaction de réduction s'appelle aussi réaction cathodique. Quand à l'électrode se déroule une réaction cathodique l'électrode s'appelle cathode et elle est traversée par un courant cathodique (consommation d'électrons à l'interface électrode-**électronation**).

- \* la réaction partielle d'électrode qui se déroule dans le sens inverse (de droite à gauche) est la réaction d'oxydation; l'électrode gagne les électrons cédés par les entités R (l'électrode se réduit):



La réaction d'oxydation s'appelle aussi réaction anodique. Quand à l'électrode se déroule une réaction anodique l'électrode s'appelle anode et elle est traversée par un courant anodique (production d'électrons à l'interface électrode-de-électrolyte).

#### IV.2.5 Convention sur la surtension/polarisation

À la cathode la réduction se déroule sous une surtension/polarisation cathodique (qui est toujours négative).

À l'anode l'oxydation se déroule sous une surtension/polarisation anodique (qui est toujours positive).

La surtension est la différence entre le potentiel d'électrode quand l'électrode est traversée par un courant et le potentiel réversible d'électrode, c'est-à-dire quand l'électrode n'est pas traversée par un courant (à condition que la chute ohmique  $RI$  dans la solution électrolytique soit nulle):

$$\begin{aligned} \eta &= E_{I \neq 0} - E_{I=0} \\ &= E - E_{rev} \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

si à l'interface se déroule une réaction unique. (C'est le cas de l'uniélectrode qui est dotée à une seule réaction d'électrode.)

La polarisation est la différence entre le potentiel d'électrode quand l'électrode est traversée par un courant et le potentiel mixte d'électrode, c'est-à-dire quand l'électrode n'est pas traversée par un courant (à condition que la chute ohmique  $RI$  dans la solution électrolytique est nulle):

$$\begin{aligned} P &= E_{I \neq 0} - E_{I=0} \\ &= E - E_{mixte} \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

si à l'interface se déroule simultanément plusieurs réactions. (C'est le cas de la multiélectrode qui est dotée à plusieurs réactions d'électrode.)

On voit donc que la surtension/polarisation traduit la variation de potentiel d'électrode due au passage du courant électrique. Les deux potentiels d'électrode  $E$  et  $E_{rev}$  sont mesurables par rapport à une électrode de référence appropriée qui expose un potentiel d'électrode constant. Le mesurage est réalisée dans une cellule électrochimique par la méthode potentiométrique.

#### IV.2.6 Potentiel d'électrode

On appelle potentiel relatif d'électrode, ou simplement potentiel d'électrode,  $E$ , la différence des potentiels électriques internes (Galvani) de la phase conductrice électronique et de la phase conductrice ionique quand l'électrode est traversée par un courant non nul:

$$E = E_{I \neq 0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I \neq 0} \quad (\text{IV.11})$$

Ce potentiel d'électrode est intimement lié à la valeur du courant qui parcourt l'interface et, bien entendu, de la nature de l'interface électrode et de la réaction d'électrode associée.

## IV.2.7 Potentiel d'électrode à l'abandon

On appelle potentiel relatif d'électrode à l'abandon, ou simplement potentiel d'électrode à l'abandon,  $E$ , la différence des potentiels électriques internes (Galvani) de la phase conductrice électronique et de la phase conductrice ionique sous courant nul, donc quand aucun courant ne traverse l'électrode.

Ce potentiel d'électrode à abandon peut être

- soit un potentiel d'équilibre ou réversible (le cas de l'uniélectrode);
- soit un potentiel mixte (le cas de la multiélectrode) (ce dernier type de potentiel à l'abandon est un potentiel d'état stationnaire).

### IV.2.7.1 Potentiel d'équilibre (ou réversible)

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode le potentiel d'électrode à l'abandon est un *potentiel d'équilibre (ou réversible)*. Un potentiel de cette façon est réalisé dans le cas de l'uniélectrode sous un courant nul.

On appelle potentiel réversible (d'équilibre) d'électrode,  $E_{rev}$ , la différence des potentiels électriques internes (Galvani) de la phase conductrice électronique et de la phase conductrice ionique quand l'électrode n'est pas traversée par un courant et quand sur l'électrode se déroule une réaction unique entre des espèces appartenant au même couple rédox. Dans ce cas l'électrode et la réaction d'électrode qui se déroule constituent l'uniélectrode.

$$E_{rev} = E_{I=0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I=0} \quad (IV.12)$$

Si un courant traverse l'interface alors la réaction d'électrode se déroule sous sa propre surtension non nulle:

$$\begin{aligned} \eta &= E_{I \neq 0} - E_{I=0} \\ &= E - E_{rev} \end{aligned} \quad (IV.13)$$

### IV.2.7.2 Potentiel mixte

Lorsqu'un équilibre électrochimique n'est pas réalisé à l'interface électrode mais le courant est nul le potentiel d'électrode à l'abandon est un *potentiel mixte* qui n'est pas un potentiel d'équilibre (ou réversible). Un potentiel de cette façon est réalisé dans le cas de la multiélectrode sous un courant nul. C'est donc le cas d'une électrode à laquelle des espèces appartenant à des couples rédox différents participent à une (ou des) réaction(s) d'oxydoréduction spontanée(s).

On appelle potentiel mixte d'électrode,  $E_{mixte}$ , la différence des potentiels électriques internes (Galvani) de la phase conductrice électronique et de la phase conductrice ionique quand l'électrode n'est pas traversée par un courant et quand sur l'électrode se déroule, sous courant nul, plusieurs réactions d'électrode, au moins une (ou des) réaction(s) rédox spontanée(s) entre des espèces appartenant à des différents couples rédox.

$$E_{mixte} = E_{I=0} = (\Phi_M - \Phi_S)_{I=0} \quad (IV.14)$$

Dans ce cas l'électrode et les réactions d'électrode qui se déroulent constituent la multiélectrode. Chaque réaction individuelle d'électrode se déroule sous sa propre surtension non nulle:

$$\eta_j = E_{\text{mxte}} - E_{\text{rev},j} \quad (\text{IV.15})$$

même si aucun courant ne traverse l'interface.

Si un courant traverse l'interface (qui, alors, travaille sous une polarisation nonnulle, donc sous un potentiel d'électrode,  $E$ , qui diffère de la valeur du potentiel mixte,  $E_{\text{mixte}}$ ) alors chaque réaction individuelle d'électrode se déroule sous sa propre surtension, en général, nonnulle:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_j &= E - E_{\text{rev},j} \\ &= E - E_{\text{mxte}} + E_{\text{mxte}} - E_{\text{rev},j} \\ &= P + \eta_j \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

#### IV.2.8 Convention sur le courant

Dans une pile galvanique

- *l'anode* est parcourue par un courant anodique qui est pris (considéré) comme positif;
- *la cathode* est parcourue par un courant cathodique qui est pris (considéré) comme négatif.

À chaque électrode, dans une pile galvanique, le produit entre la surtension et la densité de courant est toujours positif. Ce produit exprime la production d'entropie par une réaction d'électrode spontanée. Dans ce cas à chaque électrode a lieu simultanément une réaction d'électrode spontanée et, bien sûr, la réaction globale est aussi spontanée.

Dans une cellule d'électrolyse

- *l'anode* est parcourue par un courant anodique qui est pris comme négatif;
- *la cathode* est parcourue par un courant cathodique qui est pris comme positif.

À chaque électrode, dans une cellule d'électrolyse, le produit entre la surtension et la densité de courant est toujours négatif. Ici ce produit ne peut pas exprimer la production d'entropie parce qu'ici n'existe pas une telle production. Dans ce cas aux deux électrodes ont lieu simultanément des réactions d'électrodes non spontanées nécessitant la consommation d'énergie venant de l'extérieur (et, bien sûr, la réaction globale est aussi non spontanée).

#### IV.2.9 Convention sur le potentiel

Dans une cellule électrochimique parcourue par un courant l'électrode dont le potentiel est plus élevé est le pôle positif(+) et l'électrode dont le potentiel est plus baissé est le pôle négatif(-).

Dans une pile galvanique

- l'anode est le pôle négatif(-);
- la cathode est le pôle positif(+).

Dans une cellule d'électrolyse

- l'anode est le pôle positif(+);
- la cathode est le pôle négatif(-).

Il est aussi important de noter que les termes d'anode et de cathode ne sont pas liés aux polarités des électrodes dans une cellule électrochimique mais au sens de passage du courant dans cette cellule.

Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode. Sous l'effet du champ électrique l'anode est donc

également l'électrode vers laquelle migrent les ions chargés négativement(anions) et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les ions chargés positivement(cations).

## IV.3 Courbes de polarisation

### IV.3.1 Définition

La courbe de polarisation étudie la variation de la densité de courant ou du courant en fonction du potentiel d'électrode

$$i=f(E), I=f(E)$$

ou réciproquement

$$E=f(i), E=f(I)$$

Les courbes  $i=f(\eta)$ ,  $I=f(\eta)$  et  $\eta=f(i)$ ,  $\eta=f(I)$  sont également appelées courbes de polarisation de la réaction d'électrode en question. Elles passent par l'origine et ne diffèrent que par une translation des courbes  $i=f(E)$ ,  $I=f(E)$  et  $E=f(i)$ ,  $E=f(I)$ .

L'intensité du courant est une grandeur extensive(est un flux thermodynamique) et le potentiel d'électrode est une grandeur intensive(est un force thermodynamique).

### IV.3.2 Dispositif expérimental

#### IV.3.2.1 Montage potentiostatique

Pour tracer une courbe expérimentale de polarisation  $i=f(E)$  il faut utiliser un dispositif expérimental potentiostatique(figure 4):

- le potentiostat (P) qui:
  - \* permet d'imposer à l'électrode de travail(ET) un potentiel déterminé par rapport à une électrode de référence(ER)(*circuit de mesure* du potentiel d'électrode de travail);
  - \* permet aussi le passage d'un courant à travers l'électrode de travail (ET) et de la contre-électrode(CE)(*circuit de polarisation* par lequel le potentiel d'électrode de travail est contrôlé et, en conséquence, le courant traversant ce circuit);
- le millivoltmètre électronique(mV) à très, très haute impédance(c'est-à-dire fonctionnant avec un courant pratiquement nul);
- la résistance étalonné(R);
- l'enregistreur X-Y qui suit la valeur de courant par l'électrode de travail en fonction du potentiel de l'électrode de travail appliqué;
- la cellule à trois électrodes(ou à deux électrodes si la chute ohmique est très, très faible) (C).

La cellule électrochimique contient l'électrode de travail(ET), l'électrode de référence(ER), la contre-électrode(CE) et la solution électrolytique avec l'espèce électroactive et l'électrolyte indifférent.

À l'aide du potentiostat, par son circuit de polarisation, le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par l'application d'une tension adéquat entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Par son circuit de mesure, contenant l'électrode de travail et l'électrode de référence, le potentiostat mesure la tension entre ces deux électrodes et, comme seulement le

potentiel de l'électrode de travail varie tandis que celui de l'électrode de référence reste constant, le millivoltmètre électronique suit cette variation.

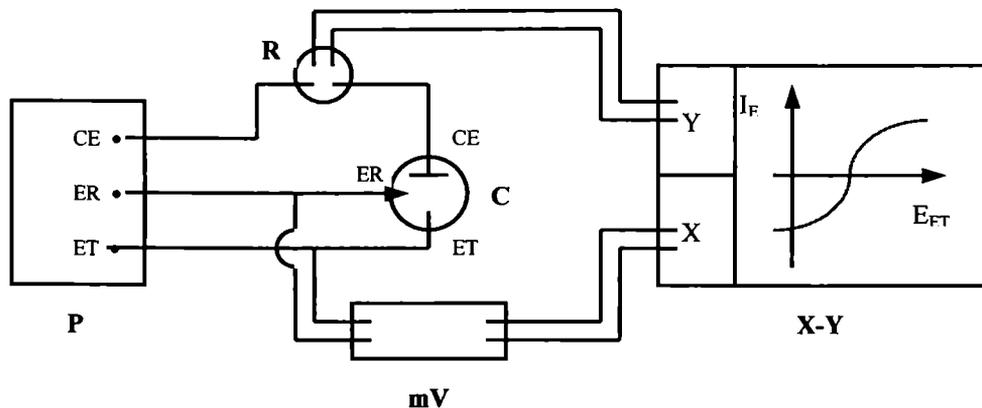


Figure 4. Montage potentiostatique:

- la perturbation est la variation de façon contrôlée (discontinue ou continue) de la tension entre l'ET et la CE;
- la réponse est la variation du courant à travers l'ET. Il en résulte la courbe de polarisation  $I=f(E)$ .

#### IV.3.2.2 Montage galvanostatique

Pour tracer une courbe expérimentale de polarisation  $E=f(I)$  il faut utiliser un dispositif expérimental galvanostatique (figure 5):

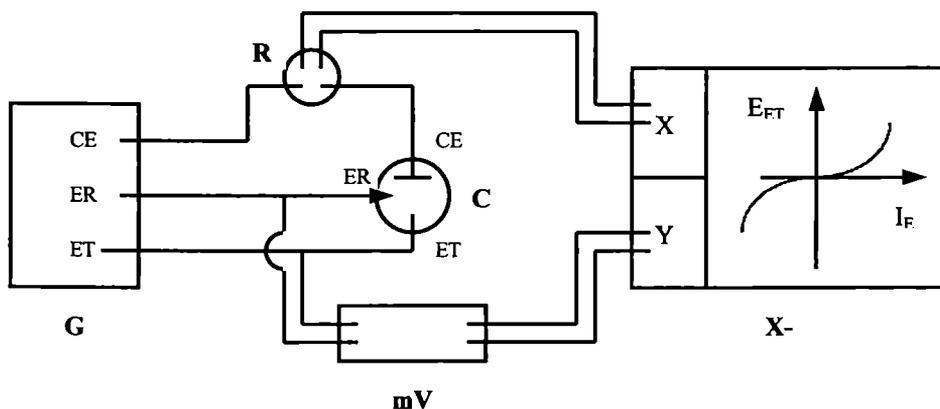


Figure 5. Montage galvanostatique:

- la perturbation est la variation de façon contrôlée (discontinue ou continue) du courant entre l'ET et la CE;
- la réponse est la variation de la tension entre l'ET et l'ER. Il en résulte la courbe de polarisation  $E=f(I)$ .
- le potentiostat (P), fonctionnant comme un galvanostat (G), qui permet d'imposer à l'électrode de travail une intensité contrôlée et qui passe par le circuit formé de l'électrode de travail et de la contre-électrode (pour faire passer cette intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode il doit exister une certaine tension, autrement dit l'électrode de travail prend un certain potentiel d'électrode);
- l'enregistreur X-Y qui suit la valeur de potentiel d'électrode de travail en fonction de la valeur du courant imposé par l'électrode de travail;
- le millivoltmètre électronique (mV) à très, très haute impédance (c'est-à-dire fonctionnant avec un courant pratiquement nul);
- la résistance étalonnée (R);
- la cellule à trois électrodes (ou à deux électrodes si la chute ohmique est très, très faible) (C).

### IV.3.3 Allure des courbes de polarisation

#### IV.3.3.1 Génération des courbes de polarisation

Soit le cas d'une solution électrolytique qui ne contient que R (figure 6a). La seule réaction possible c'est la réaction d'oxydation de R. Soit que le potentiel d'électrode croît progressivement. Tout d'abord, rien ne se passe. Mais, à partir d'un certain potentiel,  $E_a$ , dit potentiel critique anodique, un courant anodique est généré dont l'intensité augmente (en valeur absolue) en fonction du potentiel de l'électrode qui croît.

Soit le cas d'une solution électrolytique qui ne contient que O (figure 6b). La seule réaction possible c'est la réaction de réduction de O. Soit que le potentiel d'électrode décroît progressivement. Tout d'abord, rien ne se passe. Mais, à partir d'un certain potentiel,  $E_c$ , dit potentiel critique cathodique, un courant cathodique est généré dont l'intensité augmente en fonction du potentiel de l'électrode qui décroît.

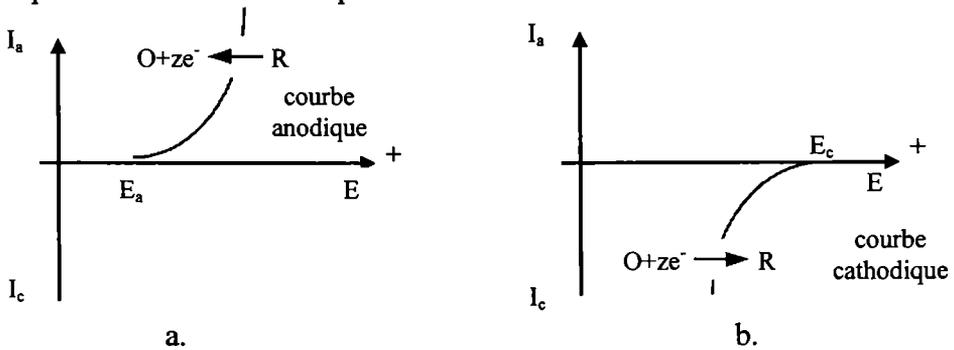


Figure 6.

#### IV.3.3.1.1 La réaction d'électrode rapide (réversible)

Si la réaction de transfert de charge électronique est très rapide dans les deux sens mais le transport de matière par diffusion est très lente et si dans la solution électrolytique existent O et R alors la réaction d'électrode est sous contrôle diffusionnel. La courbe de polarisation est présentée dans la figure 7.

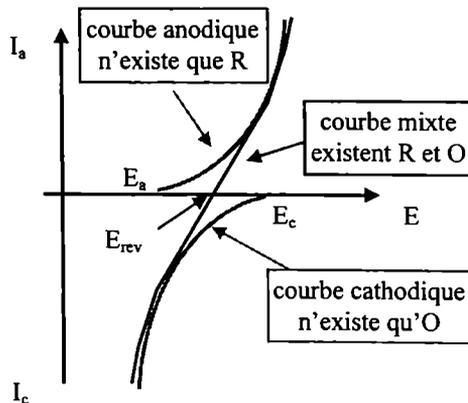


Figure 7.

Elle a les caractéristiques suivantes:

- Entre les deux potentiels critiques anodique et cathodique existe la relation

$$E_a < E_c$$

- La pente de la courbe de polarisation est grande

$$\frac{di}{dE} \rightarrow \infty \quad \text{ou} \quad \frac{di}{d\eta} \rightarrow \infty$$

autrement dit une faible surtension anodique (positive) ou cathodique (négative) provoque le passage d'un courant très grand. La courbe est presque verticale.

- Pour des potentiels inférieurs à  $E_a$  (à gauche de  $E_a$ ) seule existe la réduction de O. Au contraire, pour des potentiels supérieurs à  $E_c$  (à gauche de  $E_c$ ) seule existe l'oxydation de R.

Pour des potentiels situés entre les deux potentiels critiques les deux processus, réduction de O et oxydation de R, coexistent.

- Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  est très bien défini. Il se trouve entre les deux potentiels critiques.
- Au potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  les deux densités de courant sont égales mais de signe différent, leur valeur commune étant la densité de courant d'échange (qui est très élevée)

$$i^0 = (-i_a)_{E=E_{rev}} = (i_c)_{E=E_{rev}}$$

- Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  s'installe immédiatement.
- Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  est donné par la loi de Nernst.

#### IV.3.3.1.2 La réaction d'électrode lente (irréversible)

Si la réaction de transfert de charge électronique est très lente dans les deux sens mais le transport de matière par diffusion est très rapide alors la réaction d'électrode est sous contrôle de transfert de charge électronique. La courbe de polarisation est présentée dans la figure 8.

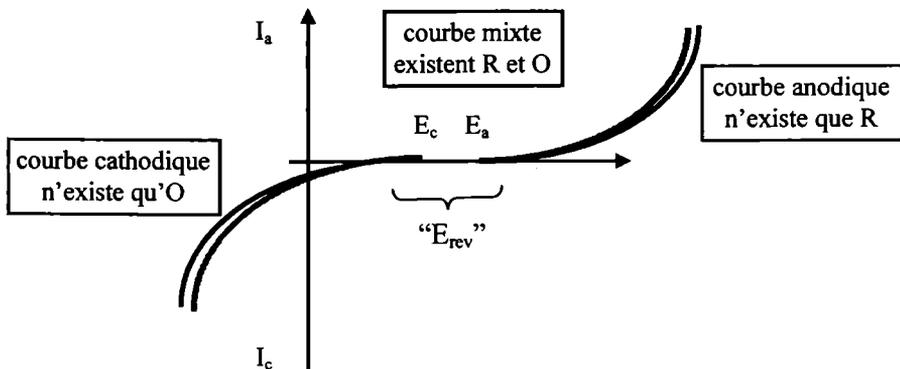


Figure 8.

Elle a les caractéristiques suivantes:

- Entre les deux potentiels critiques anodique et cathodique existe la relation

$$E_c < E_a$$

- La pente de la courbe de polarisation est petite

$$\frac{di}{dE} \rightarrow 0 \quad \text{ou} \quad \frac{di}{d\eta} \rightarrow 0$$

autrement dit une forte surtension anodique(positive) ou cathodique (négative) provoque le passage d'un courant très faible. La courbe est presque horizontale.

- Pour des potentiels inférieurs à  $E_c$  (à gauche de  $E_c$ ) seule existe la réduction de O. Au contraire, pour des potentiels supérieurs à  $E_a$  (à gauche de  $E_a$ ) seule existe l'oxydation de R.

Pour des potentiels compris entre les deux potentiels critiques les deux processus, réduction de O et oxydation de R, ne coexistent pas.

- Le potentiel d'équilibre " $E_{eq}$ " est très mal défini. Il se trouve entre les deux potentiels critiques.
- Au potentiel d'équilibre " $E_{eq}$ " les deux densités de courant sont égales mais de signe différent, leur valeur commune étant la densité de courant d'échange (qui est très faible)

$$i^0 = (-i_a)_{E=E_{rev}} = (i_c)_{E=E_{rev}}$$

- Le potentiel d'équilibre " $E_{eq}$ " ne s'installe pas immédiatement.
- Le potentiel d'équilibre " $E_{eq}$ " n'est pas donné par la loi de Nernst. La loi de Nernst, dans sa forme bien connue, ne s'applique pas.

#### IV.3.3.2 Courbes de polarisation dans les solutions aqueuses

Dans l'électrochimie le solvant est choisi en fonction de:

- ses propriétés dissolvantes pour les molécules inorganiques ou organiques;
- son moment dipolaire(pour dissocier les "molécules" de l'électrolyte indifférent en paires d'ions le moment dipolaire doit être grande);
- sa constante diélectrique(pour ioniser les paires d'ions de l'électrolyte indifférent la constante diélectrique doit être grande).

mais, bien sur, de son domaine d'électroactivité(c'est-à-dire du domaine de potentiels à l'intérieur duquel le solvant ne participe pas aux réactions d'électrode: ni à l'oxydation, ni à la réduction), Ce domaine est connu sous le nom de "fenêtre de potentiel".

En conséquence, il est possible d'étudier, de point de vue électrochimique, une substance chimique qui est électroactive dans cette "fenêtre de potentiel".

Pour assurer une conductance élevée(donc une chute ohmique faible) dans les solutions aqueuses il faut utiliser aussi un électrolyte indifférent. Les ions du électrolyte indifférent peuvent influencer les limites anodique et/ou cathodique de la "fenêtre de potentiel".

Dans le cas de l'eau les réactions qui peuvent se dérouler aux électrodes sont:

- à l'anode:
  - \* soit l'oxydation de la molécule de l'eau:
 
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- (E^0 = 1,229 \text{ V})$$
  - \* soit l'oxydation de l'ion oxhydyle:
 
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^- (E^0 = -0,828 \text{ V})$$
- à la cathode:
  - \* soit la réduction de la molécule de l'eau:
 
$$4HO^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- (E^0 = 0,401 \text{ V})$$
  - \* soit la réduction de l'ion proton:
 
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 (E^0 = 0,000 \text{ V})$$

Les réactions possibles dépendent de l'acidité de la solution aqueuse et, par conséquent, la "fenêtre de potentiel" dépende aussi de ces réactions d'électrode, comme on le voit dans la figure 9:

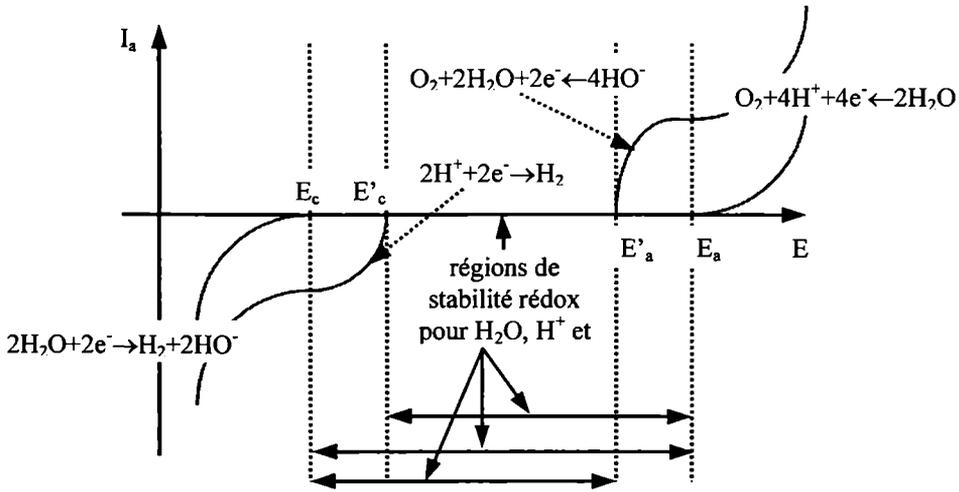


Figure 9.

Les réactions d'électrode qui sont possibles dans les solutions aqueuses doivent avoir les courbes de polarisations dans les régions de stabilité rédox du milieu:

- acide:  $E'_c - E_a$
- neutre:  $E_c - E_a$
- basique:  $E_c - E'_a$ .

Les réactions d'électrode qui ne sont pas possibles dans les solutions aqueuses doivent avoir les courbes de polarisations au dehors des régions de stabilité rédox du milieu.

**Justification 4.** Pourquoi sur les courbes de polarisation il n'existe pas les courants limites anodiques ou cathodiques pour l'eau? L'eau est en très grande concentration dans les solutions aqueuses en comparaison avec les concentrations des  $H^+$  et  $HO^-$  et les courants limites pour l'oxydation et la réduction des molécules de l'eau n'apparaissent pas sur les courbes de polarisation.

**Justification 5.** Pourquoi sur les courbes de polarisation il existe les courants limites anodiques ou cathodiques pour les ions de l'eau? Les ions  $H^+/HO^-$  sont en concentrations très faibles même que dans les solutions très acides/basiques et, par conséquent, il est possible d'apparaître des limitations de diffusion.

## IV.4 Loi de Nernst

### IV.4.1 Condition d'équilibre thermodynamique

La condition d'équilibre thermodynamique d'une espèce ionique demande l'égalité des potentiels électrochimiques décrivant l'état énergétique de l'ion dans les deux phases dans lesquelles l'ion se trouve:

$$\tilde{\mu}_i^{\varphi_1} = \tilde{\mu}_i^{\varphi_2} \quad (IV.17)$$

La liaison entre le potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i^{\varphi}$  et le potentiel chimique  $\mu_i^{\varphi}$  est donnée par la relation suivante:

$$\tilde{\mu}_i^{\varphi} = \mu_i^{\varphi} + z_i F \Phi^{\varphi} \quad (IV.18)$$

ou le terme  $z_i F \Phi^{\varphi}$  représente l'énergie potentielle électrostatique de l'ion  $i$  dans la phase  $\varphi$  ayant le potentiel électrique interne (Galvani)  $\Phi^{\varphi}$ .

À son tour, le potentiel chimique est reliée à l'activité thermodynamique de l'ion  $i$  par la relation

$$\mu_i^\varphi = \mu_i^{\circ,\varphi} + RT \ln a_i^\varphi \quad (\text{IV.19})$$

ou  $\mu_i^{\circ,\varphi}$  est le potentiel chimique standard de l'ion  $i$  dans la phase  $\varphi$ .

#### IV.4.2 Déduction thermodynamique de la loi de Nernst pour la réaction d'électrode rapide(réversible)

Soit l'électrode Pt/O/R à laquelle se déroule la réaction d'électrode infiniment rapide dans les deux sens(donc réversible), pour qu'un vrai équilibre puisse s'établir:



où la relation de conservation de charge pour la réaction d'électrode s'écrit

$$\nu_O z_O - z = \nu_R z_R \quad (\text{IV.20}')$$

La condition d'équilibre thermodynamique (IV.17) pour la réaction d'électrode (IV.20) s'écrit(à voir la justification 6):

$$\nu_O \tilde{\mu}_O + z \tilde{\mu}_{e^-} = \nu_R \tilde{\mu}_R \quad (\text{IV.21})$$

**Justification 6.** Pourquoi la condition d'équilibre thermodynamique (IV.21) est correcte? La condition d'équilibre thermodynamique (IV.21) est évidemment correcte. Mais pour accepter l'existence des différentes phases(M et S) dans la même égalité il faut considérer:

- la condition d'équilibre thermodynamique pour l'électron entre les deux phases(l'électron est ici la seule espèce qui peut être transféré par l'interface électrode tandis que les espèces O et R ne peuvent pas être transférées):



$$\tilde{\mu}_{e^-} (\text{M}) = \tilde{\mu}_{e^-} (\text{S}) \quad (\text{IV.23})$$

- et, aussi, la condition d'équilibre thermodynamique dans la phase S pour la réaction:



$$\nu_O \tilde{\mu}_O (\text{S}) + z \tilde{\mu}_{e^-} (\text{S}) = \nu_R \tilde{\mu}_R (\text{S}) \quad (\text{IV.25})$$

En combinant les deux conditions précédentes (IV.23) et (IV.25) d'équilibre thermodynamique on obtient la condition cherchée(mais ayant M au lieu de Pt):

$$\nu_O \tilde{\mu}_O (\text{S}) + z \tilde{\mu}_{e^-} (\text{M}) = \nu_R \tilde{\mu}_R (\text{S}) \quad (\text{IV.26})$$

Evidemment, la réaction d'électrode se déroule entre les espèces O et R qui existent dans le PHE(plan de Helmholtz externe) et l'électron qui existe initial dans le métal M. Donc la phase S est précisément le PHE mais dans la condition d'équilibre thermodynamique qui, de point de vue électrochimique, signifie un potentiel d'électrode ayant la valeur du potentiel réversible d'électrode(donc une surtension nulle) et, aussi, un courant nul par l'électrode, les potentiels chimiques des espèces O et R sont les mêmes partout dans la solution électrolytique( $\forall x$ ,  $x$ =la distance dans la solution électrolytique, de l'électrode vers le volume de la solution électrolytique):

$$\tilde{\mu}_O (x) = \text{cons tan te}, \quad \forall x \quad (\text{IV.27})$$

$$\tilde{\mu}_R (x) = \text{cons tan te}, \quad \forall x \quad (\text{IV.28})$$

Puis, en explicitant la relation (IV.21) par les relations de  $\tilde{\mu}_i^\varphi$ (IV.18) et de  $\mu_i^\varphi$ (IV.19) on obtient:

$$\nu_O \mu_O^\circ + \nu_O RT \ln a_O + \nu_O z_O F \Phi_S + z (\mu_{e^-} - F \Phi_M) = \nu_R \mu_R^\circ + \nu_R RT \ln a_R + \nu_R z_R F \Phi_S \quad (\text{IV.29})$$

En regroupant les termes en  $\mu_O^\circ, \mu_R^\circ, \mu_{e^-}, a_O, a_R$  et en  $\Phi_M, \Phi_S$  la relation précédente devient:

$$z F \Phi_M - (\nu_O z_O - \nu_R z_R) \Phi_S = \nu_O \mu_O^\circ + z \mu_{e^-} - \nu_R \mu_R^\circ + RT \ln \frac{a_O^{\nu_O}}{a_R^{\nu_R}} \quad (\text{IV.30})$$

qui, compte tenu de la relation de conservation de charge de la réaction d'électrode(IV.20'), devient:

$$zF(\Phi_M - \Phi_S) = v_O\mu_O^\circ + z\mu_{e^-} - v_R\mu_R^\circ + RT \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}} \quad (IV.31)$$

Compte tenu de la signification de la différence des potentiels électriques internes (Galvani) pour une électrode qui n'est pas traversé par un courant et qui n'est autre que le potentiel d'équilibre

$$E_{rev} = (\Phi_M - \Phi_S)_{i=0} \quad (IV.32)$$

on a

$$E_{rev} = \frac{v_O\mu_O^\circ + z\mu_{e^-} - v_R\mu_R^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}} \quad (IV.33)$$

Si on considère l'état standard thermodynamique pour les activités:

$$a_O = a_R = 1 \quad (IV.34)$$

on obtient le potentiel standard d'électrode:

$$E^\circ = (E_{rev})_{a_O=a_R=1} = \frac{v_O\mu_O^\circ + z\mu_{e^-} - v_R\mu_R^\circ}{zF} \quad (IV.35)$$

qui a la nature d'un potentiel d'équilibre(réversible) et qui, contenant le potentiel chimiques standard, des espèces électroactives O et R et le potentiel chimique de l'électron dans le métal de l'électrode, exprime simultanément les caractéristique du couple rédox et du métal.

On arrive ainsi à l'expression:

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}} \quad (IV.36)$$

qui décrit la loi de Nernst valable pour des réactions d'électrode rapides(réversibles) quand elles se déroulent à l'équilibre. Elle exprime aussi la variation du potentiel d'équilibre(réversible) en fonction de l'activité. Pour être respectée il faut que les phénomènes se produisent à l'électrode toujours de façon réversible.

Pour toute électrode et pour toute réaction d'électrode il y a une valeur limite de l'activité, au dessous de laquelle l'équation thermodynamique du potentiel réversible d'électrode cesse d'être en accord avec l'expérience.

Si on tient compte de l'expression de l'activité:

$$a_i = c_i f_i \quad (IV.37)$$

comme produit de la concentration par le coefficient d'activité, alors la loi de Nernst (IV.36) peut être écrite dans une autre manière dans laquelle le potentiel d'électrode est une fonction des concentrations des espèces électroactives et le potentiel standard d'électrode est remplacé par le potentiel formel d'électrode:

$$\begin{aligned} E_{rev} &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_O^{v_O}}{f_R^{v_R}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O^{v_O}}{c_R^{v_R}} \\ &= E^{\circ'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O^{v_O}}{c_R^{v_R}} \end{aligned} \quad (IV.38)$$

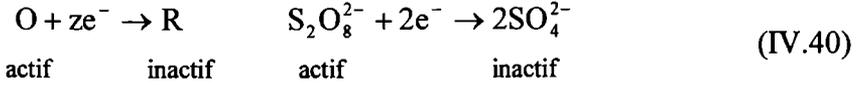
où le potentiel formel d'électrode est donné par l'équation suivante:

$$E^{\circ'} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_O^{v_O}}{f_R^{v_R}} \quad (IV.39)$$

### IV.4.3 Extension de la loi de Nernst pour la réaction d'électrode lente(irréversible)

Pour l'électrode rédox Pt/O/R à laquelle se déroule la réaction d'électrode lente(irréversible), c'est-à-dire que soit la vitesse anodique soit la vitesse cathodique est nulle ou pratiquement nulle, la condition d'équilibre thermodynamique pour la réaction d'électrode ne peut pas être appliquée parce qu'un vrai équilibre ne puisse pas s'établir.

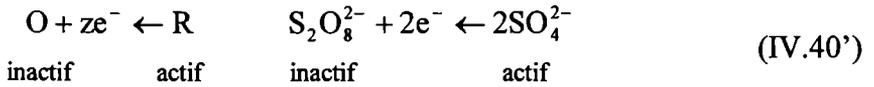
La vitesse anodique est nulle ou pratiquement nulle si le réducteur R est électroinactive et l'oxydant O est électroactive:



et, en conséquence, la loi de Nernst exprime la variation du potentiel d'une électrode sous courant nul en fonction de l'activité de l'oxydant O (qui est électroactive seule)

$$E_{I=0} = A + \frac{RT}{zF} \ln a_O \quad (IV.41)$$

La vitesse cathodique est nulle ou pratiquement nulle si l'oxydant O est électroinactive et le réducteur R est électroactive:



et, en conséquence, la loi de Nernst exprime la variation du potentiel d'une électrode sous courant nul en fonction de l'activité du réducteur R (qui est électroactive seule)

$$E_{I=0} = B + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_R} \quad (IV.41')$$

Les constantes A et B n'ont aucun rapport avec les potentiels standards  $E^\circ$  des réactions considérées. En outre le coefficient prélogarithmique est parfois supérieur à  $RT/zF$ .

# V. ELECTRODES

## V.1 Polarisabilité des électrodes

Si sur une électrode agit une excitation extérieure consistant dans une surtension  $\eta$  (la surtension est une force thermodynamique) alors elle répond par une densité de courant  $i$  (la densité de courant est un flux thermodynamique).

Considérant la valeur d'excitation et la valeur de réponse, les électrodes peuvent être classifiées comme suit:

- polarisable:
  - \* avec le cas limite de l'électrode idéalement polarisable ou l'interface idéalement polarisable (IIP) ou électrode idéalement polarisée (EIP);
  - \* à cette électrode aucun transfert de charge il ne peut avoir lieu (or il n'existe pas de réaction d'électrode) (à voir la figure 1a);
- non polarisable:
  - \* avec le cas limite de l'électrode idéalement non polarisable ou l'interface idéalement non polarisable (IInonP) ou électrode idéalement non polarisée (EInonP);
  - \* à cette électrode peut avoir lieu un transfert de charge (or il existe de réaction d'électrode) (à voir la figure 1b).

En coordonnées ordinaires I-E les courbes de polarisation ont les allures suivantes:

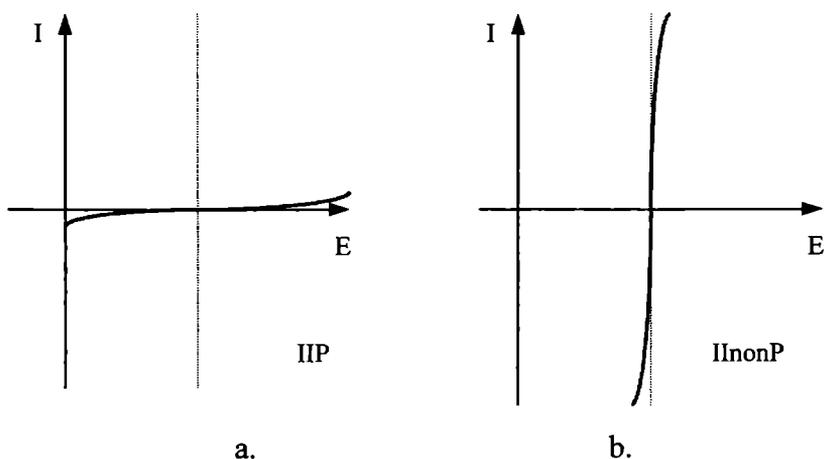


Figure 1.

D'habitude chaque électrode (réel) est dans une certaine mesure polarisable (c'est-à-dire elle s'oppose en quelque sorte au passage d'un courant) et dans une certaine mesure non polarisable (c'est-à-dire elle permet en quelque sorte le passage d'un courant). Autrement dit, elle est dotée avec une réaction d'électrode ayant la constante cinétique standard,  $k^0$ , ou la densité de courant de échange,  $i^0$ , ou la densité standard de courant de échange,  $i^{00}$ , de valeurs intermédiaires (ni tendant vers zéro ni tendant vers l'infini). Pour provoquer la réaction d'électrode à une électrode de cette sorte, donc pour faire passer un courant de valeur fini par l'électrode, il est nécessaire d'utiliser une certaine surtension, qui a une valeur fini aussi.

	<b>II non P</b>	<b>III P</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>réaction électrochimique</li> <li>transfert de charge</li> <li>diffusion</li> </ul>	rapide(réversible) rapide lente	lente(irréversible) lent rapide
<ul style="list-style-type: none"> <li>constante cinétique standard, densité de courant d'échange, densité standard de courant d'échange</li> </ul>	très fortes (tendent vers infini)	très faibles (tendent vers zéro)
<ul style="list-style-type: none"> <li>résistance de transfert de charge</li> </ul>	très faible (tend vers zéro)	très forte (tend vers infini)
<ul style="list-style-type: none"> <li>potentiel réversible d'électrode</li> </ul>	bien défini obtenu instantanément écoutant de la loi de Nernst	mal défini non obtenu non écoutant de la loi de Nernst
<ul style="list-style-type: none"> <li>relation entre <math>\eta</math> et <math>i</math></li> </ul>	$\eta$ faible produit $i$ fort	$\eta$ forte produit $i$ faible
<ul style="list-style-type: none"> <li>réversibilité</li> </ul>	une perturbation faible maintient la réaction d'électrode dans la zone de coexistence de la réaction partielle anodique et de la réaction partielle cathodique; quand la perturbation cesse la réaction d'électrode revient à l'état d'équilibre;	une perturbation faible ne produit pas un effet observable; une perturbation forte extrait la réaction d'électrode de "l'état d'équilibre" et elle est portée dans la zone d'irréversibilité où il n'existe que une seule réaction partielle anodique ou cathodique; quand la perturbation cesse la réaction d'électrode ne revient pas à "l'état d'équilibre";
<ul style="list-style-type: none"> <li>densité de courant total, densité de courant faradique, densité de courant capacitif</li> </ul>	$i \approx i_f, i_c \approx 0$	$i \approx i_c, i_f \approx 0$
<ul style="list-style-type: none"> <li>processus prépondérant</li> </ul>	faradique et non capacitif	capacitif et non faradique
<ul style="list-style-type: none"> <li>position de la courbe de polarisation</li> </ul>	presque verticale	presque horizontale
<ul style="list-style-type: none"> <li>pente de la courbe de polarisation</li> </ul>	très élevée(tend vers infini)	très baissée(tend vers zéro)
<ul style="list-style-type: none"> <li>passage d'un courant</li> </ul>	signifie l'existence d'une réaction d'électrode; est accompli d'une réaction d'électrode;	charge la capacité de la double couche électrochimique existant à l'interface électrode; n'est pas accompli d'une réaction d'électrode;

## V.2 Le schéma électrique équivalente de l'électrode

La réaction de transfert de charge signifie le passage d'une charge électrique à travers l'interface électrode qui oppose une résistance appelée résistance de transfert de charge.

Le chargement de la double couche électrochimique existant à l'interface électrode est assimilée au chargement d'une capacité du conducteur.

La résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche électrochimique, liées en parallèle, représente le modèle le plus simple, du point de vue électrique, pour l'interface électrode(les figures 2 et 3).

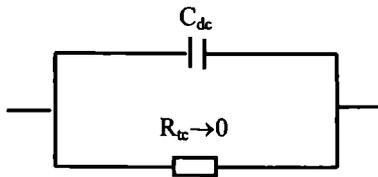


Figure 2.

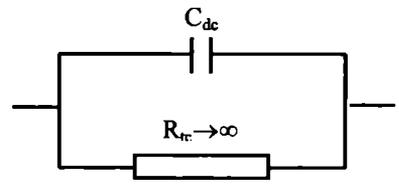


Figure 3.

### Pour une réaction d'électrode rapide(réversible):

- résistance de transfert de charge tend vers zéro;
- processus faradique plutôt que non faradique(capacitif);
- lorsque une quantité de charge électrique traverse l'interface idéalement non polarisable alors elle est pratiquement entièrement utilisée dans la réaction de transfert de charge(processus faradique) et pratiquement pas du tout pour le chargement de la double couche (processus non faradique, capacitif);
- le courant passe entièrement par la résistance et ne charge pas la capacité;
- il existe réaction d'électrode;
- le potentiel d'électrode ne varie pas au passage d'un courant, c'est donc une électrode de potentiel fixe.

### Pour une réaction d'électrode lente(irréversible):

- résistance de transfert de charge tend vers infini;
- processus non faradique(capacitif) plutôt que faradique;
- lorsque une quantité de charge électrique traverse l'interface idéalement non polarisable alors elle est pratiquement pas du tout utilisée dans la réaction de transfert de charge(processus faradique) et pratiquement entièrement pour le chargement de la double couche (processus non faradique, capacitif);
- le courant passe entièrement par la résistance et ne charge pas la capacité;
- il n'existe pas réaction d'électrode;
- le potentiel d'électrode varie par le passage d'un courant, le passage d'un courant infinitésimal change considérablement le potentiel d'électrode.

## V.3 Classification des électrodes d'après leurs fonction

### V.3.1 Electrodes de référence

Une électrode de référence est constituée par des phases ayant une composition constante et, en partant de ce fait, elle expose un potentiel d'électrode "connu" et constant(indépendant de la nature et de l'activité de l'espèce électroactive qui est l'analyte et de la nature et de la composition de la matrice). Evidemment, une électrode de référence universelle n'existe pas.

Une électrode de référence doit être une IIonP or aussi proche que possible.

Il est à noter que le but de l'utilisation de l'électrode de référence est de permettre la monitorisation de la tension d'entre l'électrode de travail et l'électrode de référence or, parce que le potentiel de l'électrode de référence reste constant, la monitorisation du potentiel de l'électrode de travail.

Si la composition chimique de la solution électrolytique(et aussi l'évolution possible de celle-ci) ne périlite pas son intégrité, alors l'électrode de référence peut être utilisée dans

la même cellule électrochimique; sinon on utilise soit une électrode de référence à double jonction soit un pont de sel entre la cellule électrochimique à étudier et la cellule dans laquelle l'électrode de référence est immergée.

### V.3.1.1 Electrode au calomel saturée(ECS)

La formule est la suivante:  $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\geq 3,8\text{M})$ . Quelques remarques:

- elle existe sous forme de demi-cellule à simple jonction ou à double jonction;
- elle est influencée, si est à simple jonction, des ions qui peuvent altérer l'activité de  $\text{Hg}_2^{2+}$  ;
- utilisable plutôt dans des solutions aqueuses;
- électrode de deuxième espèce réversible par rapport à l'anion  $\text{Cl}^-$  mais pour préserver son potentiel d'électrode il est nécessaire d'avoir la concentration de  $\text{Cl}^-$  constante(cette condition est assurée si la solution de  $\text{KCl}$  est sursaturée).

À l'électrode a lieu la réaction d'électrode:



pour laquelle la condition d'équilibre thermodynamique s'écrit:

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}_2^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{e^-} = 2\tilde{\mu}_{\text{Hg}} \quad (\text{V.2})$$

Compte tenu de l'expression du potentiel électrochimique et puis de l'expression du potentiel chimique on a successivement:

$$\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + RT \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} + 2F\Phi_S + 2(\mu_{e^-} - F\Phi_M) = 2(\mu_{\text{Hg}}^\circ + RT \ln a_{\text{Hg}} + 0 \cdot F\Phi_M) \quad (\text{V.3})$$

$$2F(\Phi_M - \Phi_S) = \mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + 2\mu_{e^-} - 2\mu_{\text{Hg}}^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}} \quad (\text{V.4})$$

$$\Phi_M - \Phi_S = \frac{\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + 2\mu_{e^-} - 2\mu_{\text{Hg}}^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}} \quad (\text{V.5})$$

La différence  $\Phi_M - \Phi_S$  est le potentiel réversible d'électrode et, en conséquence, on a:

$$E_{\text{rev, Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = \frac{\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + 2\mu_{e^-} - 2\mu_{\text{Hg}}^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}} \quad (\text{V.6})$$

Pour l'état standard thermodynamique des activités:

$$a_{\text{Hg}} = 1; \quad a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1 \quad (\text{V.7})$$

on obtient le potentiel standard d'électrode:

$$(E_{\text{rev, Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}})_{a_{\text{Hg}}=a_{\text{Hg}_2^{2+}}=1} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ = \frac{\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + 2\mu_{e^-} - 2\mu_{\text{Hg}}^\circ}{2F} \quad (\text{V.8})$$

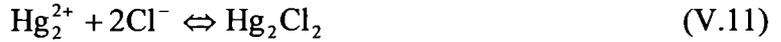
et puis en introduisant cette relation dans l'expression du potentiel d'électrode on a:

$$E_{\text{rev, Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}^2} \quad (\text{V.9})$$

et finalement on obtient la relation de Nernst dans sa forme bien connue:

$$E_{\text{rev, Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{V.10})$$

parce que l'activité d'une substance pure est égale à l'unité ( $a_{\text{Hg}} = 1$ ). Donc le potentiel de cette électrode est déterminé par l'activité de  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Mais les ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  participent aussi à une réaction chimique:



pour laquelle la condition d'équilibre thermodynamique:

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}_2^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (\text{V.12})$$

conduit à:

$$K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} = \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \quad (\text{V.13})$$

où la constante thermodynamique produit de solubilité est donnée par l'expression:

$$K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} = e^{\frac{\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + 2\mu_{\text{Cl}^-}^\circ - \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ}{RT}} \quad (\text{V.14})$$

et où le potentiel électrique interne (Galvani) de la solution électrolytique ne joue aucun rôle parce que les ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  se trouvent dans cette solution et où aussi le potentiel électrique interne (Galvani) de la phase  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ne joue aucun rôle parce que la charge électrique de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  est zéro.

En conséquence l'activité de  $\text{Hg}_2^{2+}$  est:

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (\text{V.15})$$

et en substituant cette activité dans l'expression du potentiel réversible d'électrode on a:

$$\begin{aligned} {}^{\circ}E_{\text{rev,Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} &= E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} \end{aligned} \quad (\text{V.16})$$

(à voir la justification 1 et 2).

Comme l'activité d'une substance pure est égale à l'unité ( $a_{\text{Hg}} = 1, a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ ), on obtient l'équation de Nernst pour cette électrode:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

ou simplement:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \\
 &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}
 \end{aligned}
 \tag{V.18}$$

ou encore:

$$E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}
 \tag{V.19}$$

La relation entre les deux potentiels standard d'électrode est la suivante:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2}
 \tag{V.20}$$

Cette relation a été obtenue en considérant l'état standard thermodynamique:

$$a_{\text{Hg}} = 1, a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1, a_{\text{Cl}^-} = 1
 \tag{V.21}$$

**Justification 1. Pourquoi on fait la notation:** " $E_{\text{rev,Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}$ " =  $E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}$ ? L'électrode  $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$  est une électrode de première espèce ayant le potentiel d'électrode donné par l'équation (V.10). Lorsque cette électrode est dotée à une réaction chimique de précipitation à laquelle participe l'ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  elle devient une électrode de deuxième espèce  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-$  qui expose un autre potentiel d'électrode donné par l'équation (V.19).

**Justification 2. Pourquoi on peut obtenir l'expression du potentiel d'électrode au calomel saturée en utilisant une autre réaction d'électrode.** Au lieu d'expliquer le fonctionnement de l'électrode au calomel saturée par les réactions d'électrode (V.1) et chimique de précipitation (V.11) on peut utiliser une autre réaction d'électrode:



qui est la somme des réactions précédentes. En appliquant à cette réaction d'électrode la condition d'équilibre thermodynamique:

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\tilde{\mu}_{e^-} = 2\tilde{\mu}_{\text{Hg}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}
 \tag{V.23}$$

et en explicitant tout d'abord les potentiels électrochimiques et puis les potentiels chimique on obtient successivement:

$$\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 0F\Phi_S + 2(\mu_{e^-} - 1F\Phi_M) = 2(\mu_{\text{Hg}} + 0F\Phi_M) + 2(\mu_{\text{Cl}^-} - 1F\Phi_S)
 \tag{V.24}$$

$$\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2(\mu_{e^-} - F\Phi_M) = 2(\mu_{\text{Hg}}^\circ + RT \ln a_{\text{Hg}}) + 2(\mu_{\text{Cl}^-}^\circ + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - F\Phi_S)
 \tag{V.25}$$

$$\Phi_M - \Phi_S = \frac{\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ + 2\mu_{e^-} - (2\mu_{\text{Hg}}^\circ + 2\mu_{\text{Cl}^-}^\circ)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}
 \tag{V.26}$$

Compte tenu que la différence entre les deux potentiels électriques internes (Galvani) pour le cas d'équilibre n'est autre chose que le potentiels réversible d'électrode on a la relation suivante:

$$E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}
 \tag{V.27}$$

où le potentiel standard d'électrode:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^\circ = \frac{\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ + 2\mu_{e^-} - (2\mu_{\text{Hg}}^\circ + 2\mu_{\text{Cl}^-}^\circ)}{2F}
 \tag{V.28}$$

est défini pour l'état standard thermodynamique décrit dans la relation (V.21).

On voit que l'électrode au calomel est réversible par rapport à l'anion  $\text{Cl}^-$  ayant un potentiel réversible d'électrode déterminé par l'activité des ions  $\text{Cl}^-$ .

L'électrode au calomel fonctionne tant que les phases conservent leurs caractéristiques, autrement dit, tant que les phases existent dans leurs formes initiales. Il est important à noter que la valeur très faible de  $K_{\text{ps,Hg}_2\text{Cl}_2}$  est essentielle pour l'existence de la phase  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Lorsque un courant anodique passe par l'ECS, l'activité de  $\text{Hg}_2^{2+}$  croît et donc  $\text{Hg}_2^{2+}$  précipite et la concentration de  $\text{Hg}_2^{2+}$  en solution reste constante. Pour précipiter  $\text{Hg}_2^{2+}$  réagit avec  $\text{Cl}^-$  provenant de la solution électrolytique où sa concentration reste constante (3,8 M) par dissolution de  $\text{KCl}$  provenant de la phase solide.

Lorsque un courant cathodique passe par l'ECS, l'activité de  $\text{Hg}_2^{2+}$  décroît et donc  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  dissocie pour redresser la concentration initiale de  $\text{Hg}_2^{2+}$  (et donc tant que  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  existe comme une phase distincte la concentration 3,8 M de  $\text{Cl}^-$  est conservée dans la solution).

En conséquence,  $a_{\text{Cl}^-} = \text{constante}$  et, aussi,  $E_{\text{rev,ECS}} = E_{\text{rev,Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-} = \text{constante}$ .

### V.3.2 Electrodes de travail

Une électrode de travail(ou indicatrice) est constituée par des phases qui n'ont pas une composition chimique constante est, par conséquent, elle expose un potentiel d'électrode "connu" mais variable(dépendant de la nature et de l'activité de l'espèce électroactive qui est l'analyte et dans certain cas de la nature et de la composition chimique de la matrice). Evidemment, une électrode de travail doit être une interface polarisable.

Le potentiel d'électrode de travail est décrit par la loi de Nernst qui est valable pour des réactions d'électrode rapides est n'est pas décrit par la loi de Nernst pour des réactions d'électrode lentes.

La nature chimique de la phase conductrice électronique influe la réaction d'électrode et même la réaction chimique qui peut être associée à la réaction d'électrode.

La géométrie de la phase conductrice électronique, de même que celle de la cellule électrochimique, influe le processus de diffusion:

<u>géométrie</u>	<u>diffusion</u>
plane	plane
cylindrique	cylindrique
sphérique	sphérique.

Le but d'une électrode de travail est celui de permettre le déroulement d'une réaction d'électrode pour l'étudier. Evidemment, l'électrode de travail est choisie en fonction de la réaction étudiée.

L'électrode de travail doit avoir une fenêtre de potentiel aussi grande que possible dans les deux sens anodique et cathodique dans lesquels une d'une réaction d'électrode est étudiée. Si la fenêtre de potentiel est grande dans les deux sens alors la réaction d'électrode étudiée n'interfère pas avec d'autres réactions d'électrode possible qui ont lieu avec la participation du matériel électrode.

La forme physique de la phase conductrice électronique est aussi importante:

- microélectrodes(Pt, Au, C etc.)
  - \* peuvent être utilisées dans des volumes petites de solution électrolytique;
  - \* peuvent être utilisées "in vitro" et aussi "in vivo";
  - \* la chute ohmique est faible;
  - \* le courant utilisé est faible et, en conséquence, elles sont utilisées dans des milieux à résistance électrique élevée est sans électrolyte indifférent(qui introduit des impuretés agaçant parce que l'électrolyte indifférent est très concentré);
  - \* dans la voltampérométrie à balayage il est possible d'utiliser des vitesses de balayage élevées;
  - \* assurent une diffusion augmentée;
  - \* ressuscitent l'intérêt pour la cellule électrochimique à deux électrodes;
  - \* conduisent à une concentration plus efficace dans la méthode de redissolution anodique par voltampérométrie;
- (macro)électrodes(Pt, Au, Ag, Hg, C etc.)

- \* peuvent être utilisées dans des volumes grandes de solution électrolytique;
- \* la chute ohmique est élevée;
- \* le courant utilisé est élevé et, en conséquence, elles sont utilisées dans des milieux à résistance électrique faible est avec électrolyte indifférent(contenant donc des impuretés agaçant parce que l'électrolyte indifférent est très concentré);
- \* dans la voltampérométrie à balayage il n'est pas possible d'utiliser que des vitesses de balayage faibles;
- \* assurent une diffusion normale, habituelle;
- \* sont utilisées dans des cellules électrochimiques à trois électrodes.

### V.3.2.1 Quelques électrodes de travail

Comme il ressort de l'équation exprimant la loi de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_{O_i}^{v_i}}{\prod_{j=1}^m a_{R_j}^{v_j}} \quad (V.29)$$

écrite pour la réaction d'électrode suivante si est en équilibre électrochimique:



le potentiel de toute électrode est déterminé, à une température et une pression données, par la valeur du potentiel standard  $E^{\circ}$  et par les activités des substances(réactifs et produits) intervenant dans la réaction d'électrode.

Le potentiel standard est donné par l'expression:

$$E^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n v_{O_i} \mu_{O_i}^{\circ} + z \mu_{e^{-}} - \sum_{j=1}^m v_{R_j} \mu_{R_j}^{\circ}}{zF} \quad (V.31)$$

étant une constante propre à chaque électrode considérée par le potentiel chimique d'électron et à chaque réaction d'électrode par les potentiels chimiques standards des espèces impliquées et, aussi, par  $z$ .

En ce qui concerne l'influence des activités, ces activités peuvent être très différentes et dépendantes de la composition chimique du milieu réactionnel.

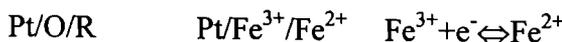
Le caractère de l'influence qu'exercent les activités sur le potentiel d'électrode est un rapport intime avec la nature de la réaction d'électrode.

#### V.3.2.1.1 Electrodes rédox ou électrodes d'espèce zéro

Elles ne contiennent pas de phase solide électroactive mais une phase inerte(Pt, Au) qui serve uniquement au transport(et au transfert) des électrons et qui est plongée dans une solution électrolytique contenant les espèces électroactives O et R( $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ ,  $Ce^{4+}$  et  $Ce^{3+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  et  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  etc.) ou O, R et  $H^{+}$  ou  $OH^{-}$ ( $MnO_4^{-}$ ,  $H^{+}$  et  $Mn^{2+}$ ,  $C_6H_4O_2$  et  $C_6H_4(OH)_2$  etc.).

*Electrode rédox*

*-simple*



- \* supposant un changement de valence des ions sans pour cela provoquer une modification de leur composition;

- \* le potentiel d'électrode rédox simple étant déterminé par le rapport entre les activités des ions à deux degrés d'oxydation différents:

$$E_{\text{rev,Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{V.32})$$

-complexe



- \* supposant un changement de valence des ions et, aussi, un changement de leur composition;
- \* le potentiel d'électrode rédox complexe étant déterminé non seulement par les activités des particules oxydés et réduits mais aussi par l'activité des ions  $\text{H}^+$ :

$$E_{\text{rev,MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (\text{V.33})$$

C'est pourquoi l'étude de la relation entre le potentiel d'électrode et le pH de la solution électrolytique peut donner des informations sur la nature de la réaction d'électrode.

### V.3.2.1.2 Electrodes de première espèce

Elles peuvent être soit électrodes métalliques  $\text{M}/\text{M}^{z+}$  avec le potentiel d'électrode déterminé par les cations métal:

$$E_{\text{rev,M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \quad \text{M}^{z+} + z\text{e}^- \Leftrightarrow \text{M} \quad (\text{V.34})$$

(parce que  $a_{\text{M}}=1$  pour une phase pure) soit électrodes métalloïdiques  $\text{Me}/\text{Me}^{z-}$  avec le potentiel d'électrode déterminé par les anions métalloïde:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev,Me}^{z-}/\text{Me}} &= E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Me}^{z-}}} \\ &= E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z-}} \end{aligned} \quad \text{Me} + z\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Me}^{z-} \quad (\text{V.35})$$

(parce que  $a_{\text{M}}=1$  pour une phase pure).

Les électrodes en métal de première espèce ont une grande importance pratique et sont plus facilement réalisables que celles en métalloïde. Dans le cas de ces dernières, lorsqu'il s'agit de mesurer la valeur du potentiel, on est, en règle générale, amené à introduire dans le système métalloïde-anions métalloïde un élément conducteur fait en métal chimiquement passif ou noble.

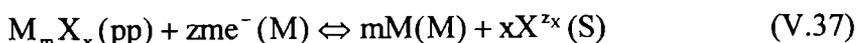
### V.3.2.1.3 Electrodes de deuxième espèce

Elles sont constituées d'un métal recouvert d'une couche de son composé difficilement soluble(sel, oxyde ou hydroxyde) et plongé dans une solution électrolytique contenant le même anion que le composé difficilement soluble du métal formant l'électrode. Evidemment, la phase métallique est en équilibre avec la phase du composé difficilement soluble.

L'électrode s'écrit:



la réaction d'électrode étant la suivante:



et le potentiel d'électrode ayant l'expression suivante:

$$E_{\text{rev}, M_m X_x / m M, x X^{z_x}} = E_{M_m X_x / m M, x X^{z_x}}^{\circ} + \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_{M_m X_x}}{a_M^m a_{X^{z_x}}^x} \quad (\text{V.38})$$

et comme pour une phase pure  $a_M=1$ ,  $a_{M_m X_x}=1$ , on a alors:

$$E_{\text{rev}, M_m X_x / m M, x X^{z_x}} = E_{M_m X_x / m M, x X^{z_x}}^{\circ} - \frac{xRT}{zmF} \ln a_{X^{z_x}}^x \quad (\text{V.39})$$

Le potentiel d'électrode d'une électrodes de deuxième espèce est donc déterminé par l'activité des anions du composé difficilement soluble formant l'électrode. Les valeurs des potentiels des électrodes de deuxième espèce sont stables et facilement reproductibles. Ces électrodes sont fréquemment utilisées comme demi-cellules standard ou électrodes de référence, par rapport auxquelles on mesure les potentiels des autres électrodes. La condition qui transforme l'électrode de deuxième espèce dans une électrode de référence est: la solution électrolytique qui contient l'anion  $X^{z_x}$  doit être sursaturée pour que l'activité de l'anion soit constante.

Le potentiel standard de l'électrode d'une électrodes de deuxième espèce est:

$$E_{M_m X_x / m M, x X^{z_x}}^{\circ} = \frac{\mu_{M_m X_x}^{\circ} + zm\mu_{e^-} - (m\mu_M^{\circ} + x\mu_{X^{z_x}}^{\circ})}{zmF} \quad (\text{V.40})$$

Comme le potentiel standard de l'électrode d'une électrodes de première espèce est donné par l'équation:

$$E_{M^{z_M} / M}^{\circ} = \frac{\mu_{M^{z_M}}^{\circ} + z\mu_{e^-} - \mu_M^{\circ}}{zF} \quad (\text{V.41})$$

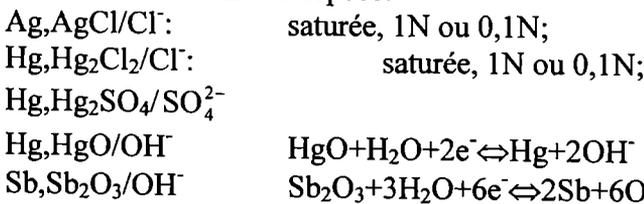
il en résulte l'égalité suivante entre les deux potentiels standard d'électrode:

$$\begin{aligned} E_{M_m X_x / m M, x X^{z_x}}^{\circ} &= E_{M^{z_M} / M}^{\circ} + \frac{\mu_{M_m X_x}^{\circ} - (m\mu_M^{\circ} + x\mu_{X^{z_x}}^{\circ})}{zmF} \\ &= E_{M^{z_M} / M}^{\circ} + \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_{M^{z_M}}^m a_{X^{z_x}}^x}{a_{M_m X_x}} \\ &= E_{M^{z_M} / M}^{\circ} + \frac{RT}{zmF} \ln a_{M^{z_M}}^m a_{X^{z_x}}^x \\ &= E_{M^{z_M} / M}^{\circ} + \frac{RT}{zmF} \ln K_{ps, M_m X_x} \end{aligned} \quad (\text{V.42})$$

parce que la constant produit de solubilité a l'expression:

$$K_{ps, M_m X_x} = e^{\frac{\mu_{M_m X_x}^{\circ} - (m\mu_M^{\circ} + x\mu_{X^{z_x}}^{\circ})}{RT}} = e^{\frac{zmF(E_{M_m X_x / m M, x X^{z_x}}^{\circ} - E_{M^{z_M} / M}^{\circ})}{RT}} \quad (\text{V.43})$$

Exemples des électrodes de deuxième espèce:

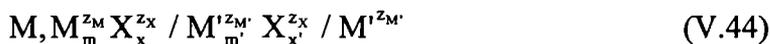


ces deux dernières électrodes étant réversibles non seulement par rapport aux ions oxydant mais aussi vis-à-vis des ions hydrogène (du fait que le produit ionique de l'eau doit être respecté pour toute solution aqueuse d'électrolyte) et même des ions du métal formant l'électrode comme est le cas pour toute électrode de deuxième espèce.

### V.3.2.1.4 Electrodes de troisième espèce

Elles sont constituées d'un métal recouvert d'une couche de son composé difficilement soluble, puis d'un autre composé difficilement soluble ayant l'anion commun avec le premier, le métal formant l'électrode étant plongé dans une solution électrolytique contenant le même cation que le deuxième composé difficilement soluble de ce deuxième métal. Evidemment, la phase métallique est en équilibre avec les deux phases solides de composés difficilement solubles.

L'électrode s'écrit:



la réaction d'électrode étant la suivante:

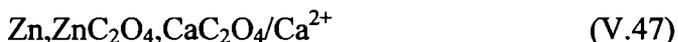


et le potentiel d'électrode ayant l'expression suivante:

$$\begin{aligned} E_{rev} &= E^0 + \frac{RT}{z m x' F} \ln a_{M_m^{z_M'}}^{x m'} \\ &= E^0 + \frac{x m' RT}{z m x' F} \ln a_{M_m^{z_M'}} \end{aligned} \quad (V.46)$$

montrant que le potentiel d'électrode est déterminé par rapport aux cations  $M_m^{z_M'}$ .

Les électrodes de troisième espèce sont donc utilisées, en général, comme électrodes indicatrices d'un cation dont le métal est très électropositif, étant un réducteur très fort. Un exemple est l'électrode:



Une telle électrode réagit, on le voit, aux ions  $Ca^{2+}$  comme le ferait une électrode  $Ca/Ca^{2+}$ , mais cette dernière n'est pas réalisable pratiquement puisque le calcium réduit l'eau. Le Ca a une potentiel standard d'électrode, écrit dans le sens de réduction, très négatif, étant donc un réducteur très fort.

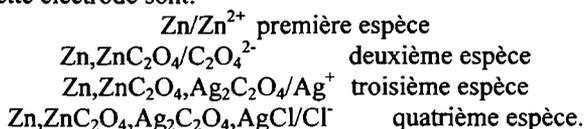
### V.3.2.1.5 Electrodes de n<sup>ème</sup> espèce

Sont d'un intérêt spéculatif. Un exemple d'électrode de cinquième espèce est le suivant (réversible par rapport aux ions  $Tl^+$ ):



Elle a un premier anion commun ( $C_2O_4^{2-}$ ), puis un cation commun ( $Ag^+$ ) et, en fin, un deuxième anion commun ( $Cl^-$ ). Elle peut fonctionner comme électrode de diverses espèces.

**Justification 3.** Les espèces par rapport auxquelles l'électrode est réversible. Les espèces qui peuvent déterminer le potentiel de cette électrode sont:



### V.3.2.2 Electrodes ion-sélectives

Les électrodes sont différentes des sélectives des électrodes classiques même si elles contiennent une électrode de deuxième espèce comme électrode de référence interne.

Pour une configuration conventionnelle, les électrodes sélectives sont demi-cellule électrochimiques constituées:

- d'une membrane sélective perméable à un seul type d'ion  $i$ ;

- d'une solution électrolytique interne de remplissage d'activité constante  $a_i = \text{constante}$ ;
- d'une électrode de référence interne.

La membrane est:

- une phase aqueuse liquide ou solide séparant la solution électrolytique interne de remplissage et la solution électrolytique à étudier; dans la membrane l'activité de l'ion  $i$ , par rapport auquel la membrane est sélective, est constante et, en conséquence, le potentiel chimique de cet ion est, aussi, constant;
- est dotée avec certains degrés de restriction, c'est-à-dire elle n'est pas perméable à tous les ions ou à toutes les molécules;
- caractérisée d'un potentiel de membrane  $E_M$ .

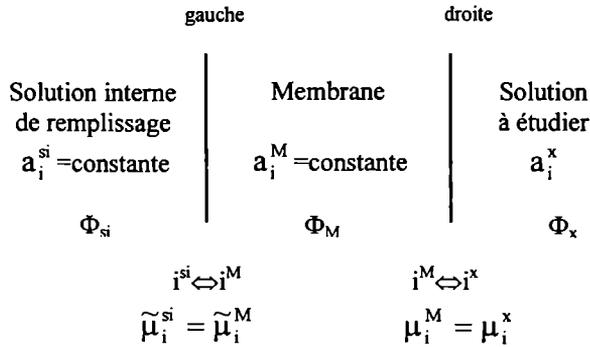
### V.3.2.2.1 Potentiel de membrane en absence d'un ion $j$ interférent

Soit une membrane idéale sélective vis-à-vis de l'ion  $i$ :

dans laquelle sont indiqué(e)s (si-solution interne, x-solution étudiée, M-membrane):

- \* les activités d'ion  $i$  dans chaque phase;
- \* l'équilibre ioniques à chaque interface pour l'ion transférable  $i$ ;
- \* les potentiels électriques internes (Galvani) pour chaque phase.

En explicitant les deux conditions d'équilibre régissant les équilibres de transfert aux interfaces, on obtient les deux potentiels d'électrode développés d'une part entre la face de gauche de la membrane et la solution électrolytique interne de remplissage (donc à l'interface de gauche (ga) de la



membrane) et d'autre part entre la face de droite de la membrane et la solution électrolytique étudiée (donc à l'interface de droite (dr) de la membrane):

$$E_{Mga,i} = \Phi_M - \Phi_{si} = E_{Mga,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^M} \quad (V.48)$$

où 
$$E_{Mga,i}^o = \frac{\mu_i^{o,si} - \mu_i^{o,M}}{z_i F} \quad (V.48')$$

$$E_{Mdr,i} = \Phi_M - \Phi_x = E_{Mdr,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^x}{a_i^M} \quad (V.49)$$

où 
$$E_{Mdr,i}^o = \frac{\mu_i^{o,x} - \mu_i^{o,M}}{z_i F} \quad (V.49')$$

En conséquence le potentiel de membrane:

$$E_{M,i} = \Phi_{si} - \Phi_x \quad (V.50)$$

écrit dans une forme équivalente, par l'addition et la soustraction du même terme  $\Phi_M$ , comme une différence des deux potentiels obtenus ci-dessus:

$$\begin{aligned}
 E_{M,i} &= \Phi_{si} - \Phi_x \\
 &= \Phi_{si} - \Phi_M + \Phi_M - \Phi_x \\
 &= -E_{Mga,i} + E_{Mdr,i}
 \end{aligned}
 \tag{V.51}$$

peut être écrit comme suit:

$$\begin{aligned}
 E_{M,i} &= -E_{Mga,i} + E_{Mdr,i} \\
 &= -E_{Mga,i}^\circ - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^M} + E_{Mdr,i}^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^x}{a_i^M} \\
 &= -\frac{RT}{z_i F} \ln a_i + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^x
 \end{aligned}
 \tag{V.52}$$

parce que les deux potentiels standard sont égaux,  $E_{Mga,i}^\circ = E_{Mdr,i}^\circ$  étant définis en solutions aqueuses. Si les deux potentiels standard sont égaux et si on note le premier terme de droite, qui est une constante tant que l'activité  $a_i$  est constante aussi dans la solution interne de remplissage, comme suit:

$$E_{M,si} = -\frac{RT}{z_i F} \ln a_i \tag{V.53}$$

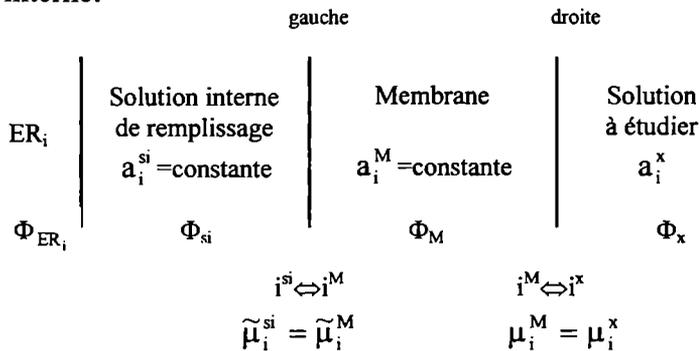
on obtient l'expression finale pour le potentiel de membrane:

$$E_{M,i} = E_{M,si} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^x \tag{V.54}$$

qui exprime un comportement de type Nernst par rapport à l'activité de l'ion  $i$  si cette membrane est sélective par rapport à l'ion  $i$ . Evidemment, le terme constant  $E_{M,si}$  contient seulement le terme associé ci-dessus si les deux potentiels sont égaux ou, au contraire, le terme respectif ainsi que toute les autre termes constants intervenant. On évalue ce terme constant en "étalonnant" l'électrode, c'est-à-dire en mesurant  $E$  pour une solution étalon, dans laquelle l'ion  $i$  a une activité connue.

### V.3.2.2.2 Potentiel d'électrode pour une électrode sélective en absence d'un ion $j$ interférent

Soit la demi-cellule contenant une membrane idéale sélective vis-à-vis d'ion  $i$  et une électrode de référence interne:



Le potentiel d'électrode est la différence entre le potentiel électrique interne (Galvani) de l'électrode de référence interne et le potentiel électrique interne (Galvani) de la solution à étudier:

$$E_{ES,i} = \Phi_{ER_i} - \Phi_x \tag{V.55}$$

et qui peut être écrit dans une forme équivalente, par l'addition et la soustraction de même terme  $\Phi_M$ :

$$\begin{aligned}
 E_{ES,i} &= \Phi_{ER_i} - \Phi_x \\
 &= \Phi_{ER_i} - \Phi_M + \Phi_M - \Phi_x \\
 &= E_{ER_i} + E_{M,i}
 \end{aligned}
 \tag{V.56}$$

comme une somme entre le potentiel de l'électrode de référence interne et le potentiel de membrane.

Compte tenu de l'expression du potentiel de membrane obtenue ci-dessus, le potentiel d'électrode pour une électrode sélective devient:

$$\begin{aligned}
 E_{ES,i} &= E_{ER_i} + E_{M,i} \\
 &= E_{ER_i} + E_{M,si} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^x \\
 &= E_{ES,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^x
 \end{aligned}
 \tag{V.57}$$

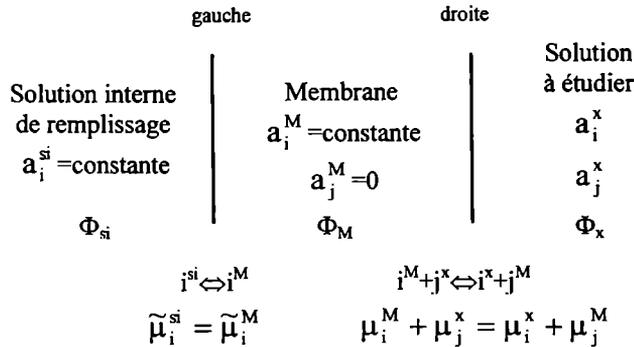
où les termes constants sont réunis dans un autre terme constant:

$$E_{ES,i}^o = E_{ER_i} + E_{M,si} \tag{V.58}$$

L'expression obtenue pour le potentiel d'électrode de l'électrode sélective est valable lorsque la membrane est idéalement sélective, c'est-à-dire n'existe pas un ion interférent.

### V.3.2.2.3 Potentiel de membrane en présence d'un ion j interférent

Soit une membrane non idéale sélective perméable à un ion principal i et à un ion secondaire j interférent(et soit que  $z_i=z_j$ ):



En explicitant la condition d'équilibre régissant l'équilibre à l'interface on obtient:

$$\frac{a_i^x a_j^M}{a_i^M a_j^x} = e^{\frac{\mu_i^{0M} - \mu_i^{0x} - (\mu_i^{0M} - \mu_i^{0x})}{RT}} = K_{ij} \tag{V.59}$$

où  $K_{ij}$  est une constante connue sous le nom de coefficient de sélectivité potentiométrique et elle doit être inférieure à l'unité pour que l'équilibre d'échange ionique engage des quantités minimales de l'ion i et de l'ion j existant dans la membrane. Ce fait assure l'intégrité de la membrane et sa multiple utilisation.

En conformité avec la supposition que la somme de l'activité  $a_i^M$  et de l'activité  $a_j^M$  dans la membrane est constante dans l'état d'équilibre:

$$a_i^M + a_j^M = a = \text{constante} \tag{V.60}$$

il en résulte que

$$K_{ij} = \frac{a_i^x (a - a_i^M)}{a_i^M a_j^x} \tag{V.61}$$

d'où on obtient le rapport:

$$\frac{a_i^x}{a_i^M} = \frac{a_i^x + K_{ij}a_j^x}{a} \quad (V.62)$$

qui est nécessaire dans l'expression du potentiel agissant à l'interface de droite:

$$\begin{aligned} E_{Mdr,i} &= \Phi_M - \Phi_x = E_{Mdr,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^x}{a_i^M} \\ &= E_{Mdr,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^x + K_{ij}a_j^x}{a} \\ &= E_{Mdr,i}^o - \frac{RT}{z_i F} \ln a + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij}a_j^x) \end{aligned} \quad (V.63)$$

À l'interface de gauche, on considère que le potentiel agissant ici reste le même:

$$E_{Mdr,i} = \Phi_M - \Phi_x = E_{Mdr,i}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^x}{a_i^M} \quad (V.64)$$

En conséquence, le potentiel de membrane devient:

$$\begin{aligned} E_{M,ij} &= -E_{Mga,i} - E_{Mdr,ij} \\ &= -E_{Mga,i}^o - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^M} + E_{Mdr,i}^o - \frac{RT}{z_i F} \ln a + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij}a_j^x) \\ &= E_{M,ij}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij}a_j^x) \end{aligned} \quad (V.65)$$

où le potentiel standard de membrane vaut:

$$E_{M,ij}^o = -E_{Mga,i}^o - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^M} + E_{Mdr,i}^o - \frac{RT}{z_i F} \ln a \quad (V.66)$$

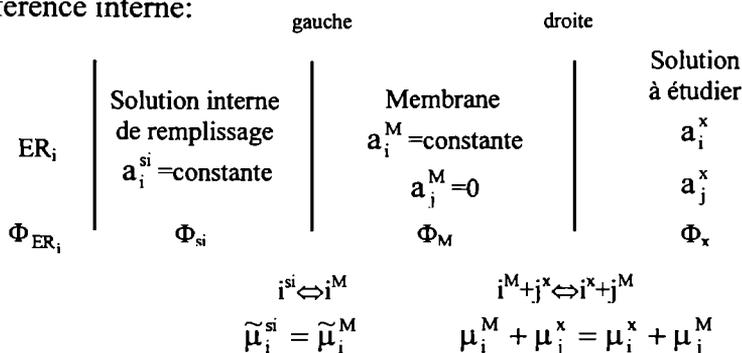
L'équation obtenue ci-dessus est l'équation de Nikolski-Eisenmann:

$$E_{M,ij} = E_{M,ij}^o + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij}a_j^x) \quad (V.67)$$

Si  $K_{ij}=10^{-n}$  pour que l'activité de j,  $a_j^x$ , soit sentie ainsi que l'activité de i,  $a_i^x$ , est sentie il faut que le rapport entre les deux activités soit  $a_j^x/a_i^x=10^n$ .

### V.3.2.2.4 Potentiel d'électrode pour une électrode sélective en présence d'une ion j interférent

Soit la demi-cellule contenant une membrane non idéalement sélective perméable à un ion principal i et à un ion secondaire j interférent(et soit que  $z_i=z_j$ ) et contenant aussi une électrode de référence interne:



pour laquelle le potentiel d'électrode est donné par l'expression:

$$\begin{aligned} E_{ES,ij} &= \Phi_{ER_i} - \Phi_x = \Phi_{ER_i} - \Phi_{si} + \Phi_{si} - \Phi_x \\ &= E_{ER_i} + E_{M,ij} = E_{ER_i} + E_{M,ij}^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij} a_j^x) \\ &= E_{ES,ij}^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij} a_j^x) \end{aligned} \quad (V.68)$$

qui est l'équation de Nikolski-Eisenmann pour une électrode sélective:

$$E_{ES,ij} = E_{ES,ij}^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^x + K_{ij} a_j^x) \quad (V.69)$$

#### V.3.2.2.4.1 Signification du coefficient de sélectivité potentiométrique

Tant que  $K_{ij}$  est plus faible tant la sélectivité de l'électrode sélective est plus élevée par rapport à l'ion  $i$ . Pour que l'électrode sélective réponde dans un même degré à l'activité de l'ion  $j$  et à l'activité de l'ion  $i$  la relation suivante doit être respectée:

$$a_i^x = K_{ij} a_j^x K_{ij} \ll 1 \quad (V.70)$$

#### V.3.2.2.4.2 Détermination du coefficient de sélectivité potentiométrique

1. En partant de l'équation de Nikolski-Eisenmann pour une électrode sélective et en mesurant le potentiel d'électrode pour l'électrode sélective dans deux solutions à étudier:

- la première contenant seulement l'ion principal  $i$  avec l'activité  $a_i^x$

$$E_{ES,i} = E_{ES,i}^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^x \quad (V.71)$$

- la deuxième contenant seulement l'ion secondaire  $j$  avec l'activité  $a_j^x = a_i^x$

$$E_{ES,j} = E_{ES,j}^{\circ} + \frac{RT}{z_j F} \ln K_{ij} a_j^x \quad (V.72)$$

Si  $E_{ES,i}^{\circ} = E_{ES,j}^{\circ}$ , parce que le potentiel standard de l'électrode sélective dépend essentiellement des caractéristiques de la membrane, on peut évaluer le coefficient de sélectivité potentiométrique:

$$K_{ij} = e^{\frac{z_j F}{RT} (E_{ES,j} - E_{ES,i})} \quad (V.73)$$

2. En partant de l'équation de Nikolski-Eisenmann pour une électrode sélective et en mesurant les potentiels d'électrode pour l'électrode sélective pour

- solutions à étudier des activités différents  $a_i^x$  ;
- solutions à étudier des activités différents  $a_j^x$  ;

on trace le graphique d'étalonnage  $E_{ES}-a^x$  (la figure 4). Pour une même  $E_{ES}$  on trouvent les activités  $a_i^x$  et  $a_j^x$  correspondantes et on calcule le rapport entre les deux activités qui est, en fait, le coefficient de sélectivité potentiométrique cherché:

$$K_{ij} = \frac{a_i^x}{a_j^x} \quad (V.74)$$

On procède de cette manière pour  $E_{ES}$  différents.

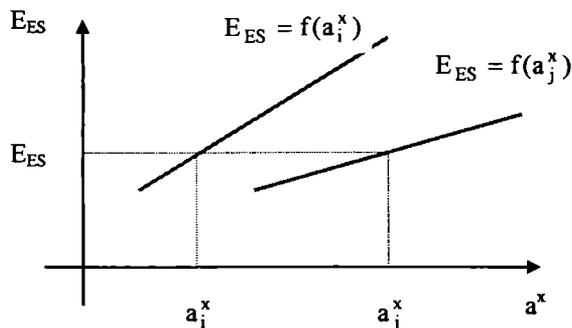


Figure 4.

3. En partant de l'équation de Nikolski-Eisenmann pour une électrode sélective et en mesurant les potentiels d'électrode pour l'électrode sélective pour

- une série de solutions à étudier ayant  $a_j^x = \text{constante}$  et  $a_i^x$  variable on obtient la dépendance illustrée dans la figure 5.

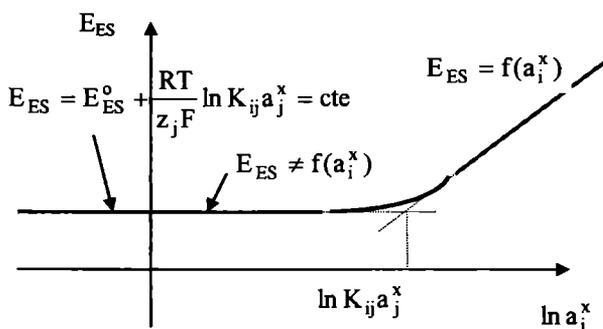


Figure 5.

On calcule  $K_{ij}$  en partant de l'égalité

$$\ln a_i^x = \ln(K_{ij} a_j^x) \quad (\text{V.74}')$$

obtenue par la méthode de deux tangents. Celle-ci consiste à tracer d'abord les deux tangents, respectivement au palier horizontal et à la partie ascendante. Du point d'intersection de ces deux tangents on descend sur l'axe  $\ln a_i^x$  et on trouve la valeur de  $a_i^x$  minimale à laquelle l'électrode répond à l'activité de l'ion  $i$ .

L'exemple le plus illustre et connu est l'électrode de verre réversible par rapport aux ions d'hydrogène et qui est utilisée pour mesurer le pH et l'activité des ions alcalins.

### V.3.3 Electrodes auxiliaires (Contre-électrode)

Une contre-électrode (ou une électrode auxiliaire) est utilisée dans le but de compléter le circuit de polarisation et de permettre le passage du courant électrique entre l'électrode de travail où a lieu la réaction d'électrode étudiée) et la contre-électrode.

La géométrie, les dimensions, le placement et la nature de la contre-électrode;

- n'ont aucune importance dans des solutions électrolytiques ayant une concentration faible d'espèce électroactive ou dans des cellules avec des volumes grandes;
- ont importance dans des solutions électrolytiques ayant une concentration forte d'espèce électroactive ou dans des cellules à petit volume;

En règle générale une contre-électrode doit accomplir quelques conditions:

- l'aire grande, beaucoup plus grande que celle de l'électrode de travail, si elle est une interface à un degré élevé de polarisabilité, de telle sorte que la réaction d'électrode soit provoquée par des surtensions faibles;
- l'interface électrode doit être autant non polarisable que possible ainsi que la réaction d'électrode découlant à l'électrode soit provoquée par des surtensions faibles;
- si les produits de la réaction d'électrode interfèrent avec les réactifs de la réaction d'électrode découlant à l'électrode de travail alors la contre-électrode est isolée dans une demi-cellule liée à la cellule principale par un pont salin.

On utilise comme électrode auxiliaires Pt, Au, C sous forme de plaque ou de réseau.

### V.3.4 Addenda

Dans les cellules électrochimiques à deux électrodes (figure 6a), les électrodes de référence et auxiliaire sont une seule et même électrode ayant deux objectifs contraire:

- comme électrode de référence, elle doit conserver un potentiel d'électrode constant pendant le déroulement de la polarisation électrique de la cellule électrochimique;
- comme électrode auxiliaire, elle doit permettre le passage du courant s'écartant du potentiel d'équilibre.

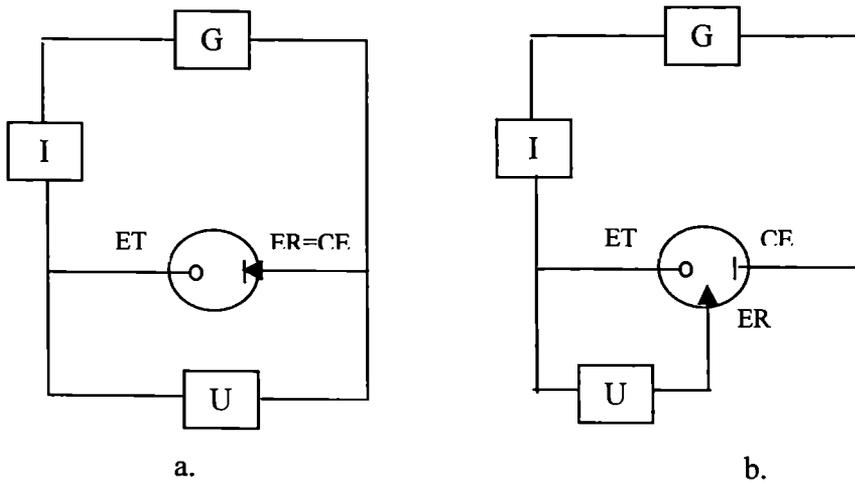


Figure 6. (G: générateur; I: milliampèremètre; U: millivoltmètre.)

Dans les cellules électrochimiques à trois électrodes (figure 6b), les électrodes de référence et auxiliaire sont séparées chacune d'elles exerçant son propre rôle.

### V.3.5 Diagramme tension-pH de l'eau.

#### La stabilité des électrodes dans les solutions aqueuses.

Le diagramme simple E-pH de l'eau fait appel aux deux réactions rédox suivantes:

- oxydation de l'eau:



$$\begin{aligned}
 E_{\text{rev}, \text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} &= E^\circ_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\
 &= E^\circ_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.76}) \\
 &= E^\circ_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} + 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \\
 &= 1,23 - 0,059\text{pH}
 \end{aligned}$$

parce que on prend:  $p_{\text{O}_2} = 1, a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

- réduction de l'eau:



$$\begin{aligned}
 E_{\text{rev}, 2\text{H}^+ / \text{H}_2} &= E^\circ_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \\
 &= E^\circ_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.79}) \\
 &= E^\circ_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \\
 &= 0,00 - 0,059\text{pH}
 \end{aligned}$$

parce que on prend:  $p_{\text{H}_2} = 1$

Les droites correspondantes sont reportées sur la figure 7 suivante:

Les lignes (1) et (2) du diagramme délimitent les domaines de stabilité de:

- *l'eau*: le domaine compris entre les deux lignes;

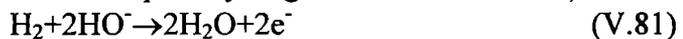
- ♦ il y a la formation de l'eau à partir de:

- l'oxygène (à condition que l'oxygène existe dans l'eau)



Cette réaction est plus importante pour de pH faible que pour de pH élevé (la concentration de  $\text{H}^+$  décroît avec l'augmentation de pH)

- l'hydrogène (à condition que l'hydrogène existe dans l'eau)

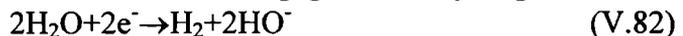


Cette réaction est plus importante pour de pH élevé que pour de pH faible (la concentration de  $\text{HO}^-$  décroît avec la diminution de pH)

En l'absence de ces gaz, les électrodes dont le potentiel d'électrode se trouve dans la zone comprise entre les deux lignes sont thermodynamiquement instables.

- *l'hydrogène*: au-dessous de la ligne (2) représentant l'évolution du potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène avec le pH;

- ♦ il y a la décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène:



Cette réaction est plus importante pour de pH faible que pour de pH élevé (le  $\text{HO}^-$  étant ici un produit de réaction qui consomme le  $\text{H}^+$ )

- *l'oxygène*: au-dessus de la ligne (1) représentant l'évolution du potentiel d'équilibre de l'électrode à oxygène avec le pH;

- ♦ il y a la décomposition de l'eau avec dégagement d'oxygène:



Cette réaction est plus importante pour de pH élevé que pour de pH faible (le  $\text{H}^+$  étant ici un produit de réaction qui consomme le  $\text{HO}^-$ ).

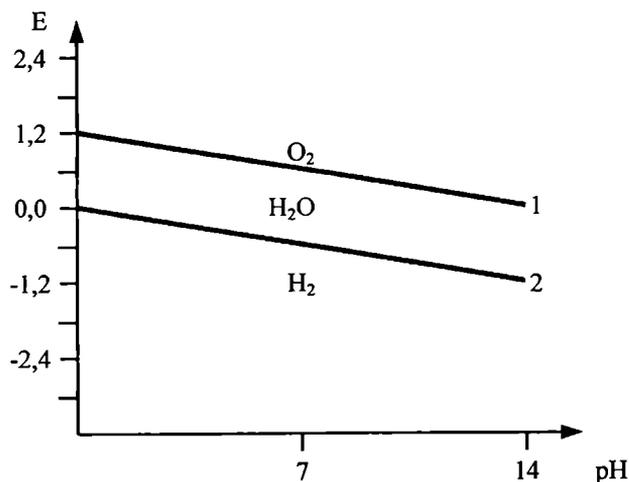


Figure 7.

Les électrodes ayant des potentiels plus négatifs que le potentiel de l'électrode à hydrogène équilibrée sont thermodynamiquement instables et doivent décomposer l'eau en dégageant de l'hydrogène gazeux.

Les électrodes ayant des potentiels plus positifs que le potentiel de l'électrode à hydrogène équilibrée sont thermodynamiquement stables et ne doivent pas décomposer l'eau avec le dégagement de l'hydrogène gazeux. L'hydrogène gazeux n'existe pas dans les solutions aqueuses et, en conséquence, la réaction d'oxydation d' $H_2$  n'est pas possible.

Les électrodes ayant des potentiels moins négatifs que l'électrode à oxygène sont thermodynamiquement instables au contact de l'air et de l'eau. On observe une réduction spontanée de l'oxygène soit en  $H_2O$  soit en  $H_2O_2$  avec oxydation simultanée du métal

Les électrodes ayant des potentiels plus positifs que le potentiel de l'électrode à hydrogène mais moins négatifs que l'électrode à oxygène sont thermodynamiquement stables et ne doivent pas décomposer l'eau avec le dégagement de l'hydrogène gazeux ou avec le dégagement de l'oxygène gazeux. Mais l'oxygène gazeux existe dans les solutions aqueuses et, en conséquence, la réaction de réduction d' $O_2$  est possible.

Les électrodes ayant des potentiels plus positifs que le potentiel de l'électrode à oxygène équilibrée sont thermodynamiquement instables et doivent décomposer l'eau en dégageant de l'oxygène gazeux.

Parce que l'oxygène existe toujours dans une solution aqueuse, la réaction de réduction de l'oxygène reste toujours possible et, par conséquent, elle est thermodynamiquement instable en présence de l'eau et de l'air. Si la solution aqueuse est dégazée et au-dessus de cette solution existe une atmosphère inerte, la réduction de l'oxygène est alors exclue et l'électrode est thermodynamiquement stable.

Si on considère le diagramme E-pH de l'eau (à voir la figure 8) en tenant compte aussi des réactions suivantes:



$$\begin{aligned} E_{\text{rev}, O_3, 2H^+ / O_2, H_2O} &= E^\circ_{O_3, 2H^+ / O_2, H_2O} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_3} a_{H^+}^2}{p_{O_2} a_{H_2O}} \\ &= E^\circ_{O_3, 2H^+ / O_2, H_2O} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (V.85) \\ &= E^\circ_{O_3, 2H^+ / O_2, H_2O} + 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} \\ &= 2,07 - 0,059 \text{pH} \end{aligned}$$

parce que on prend:  $p_{O_3} = 1, p_{O_2} = 1, a_{H_2O} = 1$



$$E_{rev, H_2/2H^-} = E^\circ_{H_2/2H^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{a_{H^-}^2} \quad (V.87)$$

$$= -2,24$$

parce que on prend:  $p_{H_2} = 1, a_{H^-} = 1.$

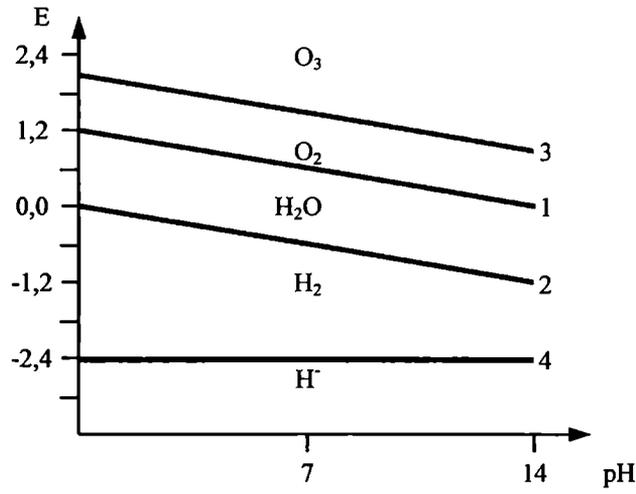


Figure 8.

Dans la zone comprise entre les lignes (1) et (3) l'oxygène est stable en présence de l'eau ou en présence de l'eau et de l'ozone, les réactions qui ont lieu étant:



Au-dessus de la ligne (3) l'ozone est stable en présence de l'eau et de l'oxygène, la réaction qui a lieu étant:



Dans la zone comprise entre les lignes (1) et (3) l'oxygène est stable en présence de l'eau ou en présence de l'eau et de l'ozone, les réactions qui ont lieu étant:



Dans la zone comprise entre les lignes (2) et (4) l'hydrogène est stable en présence de l'eau ou en présence de l'ion H<sup>-</sup>, les réactions qui ont lieu étant:



Au-dessous de la ligne (4) l'hydrure est stable en présence de l'eau et de l'hydrogène, la réaction qui a lieu étant:



En considérant le diagramme E-pH de l'eau il est possible de savoir si une réaction impliquant les espèces existant dans le diagramme peut se produire ou non. Par exemple, on peut connaître si la réaction d'oxydation directe de l'eau en ozone selon l'équation:



et ayant:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev}, \text{O}_3, 6\text{H}^+ / 3\text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_3, 6\text{H}^+ / 3\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{6F} \ln \frac{p_{\text{O}_3} a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{H}_2\text{O}}^3} \\ &= E_{\text{O}_3, 6\text{H}^+ / 3\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \\ &= E_{\text{O}_3, 6\text{H}^+ / 3\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \\ &= 1,51 - 0,059\text{pH} \end{aligned} \quad (\text{V.97})$$

est possible. La ligne (5) décrivant l'évolution de E avec le pH se trouve dans la zone comprise entre les lignes (1) et (3) mais en dehors des domaines de stabilité de l'oxydant( $\text{O}_3$  et  $\text{H}^+$ ) et du réducteur( $\text{H}_2\text{O}$ ) correspondants. De même, pour la réaction directe de  $\text{H}^+$  en ion hydrure:



ayant

$$\begin{aligned} E_{\text{rev}, \text{H}^+ / \text{H}^-} &= E_{\text{H}^+ / \text{H}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^-}} \\ &= E_{\text{H}^+ / \text{H}^-}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} \\ &= E_{\text{H}^+ / \text{H}^-}^\circ + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg a_{\text{H}^+} \\ &= -1,12 - 0,0295\text{pH} \end{aligned} \quad (\text{V.99})$$

Il en résulte aussi la possibilité de prédiction si une réaction peut être réalisée et dans lesquelles conditions.

Ainsi, pour obtenir l'ozone à partir de l'eau par la réaction:



il est nécessaire à trouver une électrode adéquate(par essais) et en portant cette électrode à une tension aussi élevée que possible, plus élevée que la ligne (3) indique. De même, pour obtenir l'ion hydrure à partir de l'eau(ou de  $\text{H}^+$ ).

Donc, à l'aide de ce diagramme il est possible de présager:

- le comportement probable de n'importe quelle électrode dans les solutions aqueuses, à condition de connaître la valeur de son potentiel pour un pH donné;
- le déroulement d'une réaction d'électrode quelconque électrode dans les solutions aqueuses;
- les conditions de tension et de pH, plus ou moins qualitatif, pour produire une réaction d'électrode à l'électrode électrode dans les solutions aqueuses.

Mais il ne faut pas perdre de vue que les conclusions qui en découlent sont les plus probables au point de vue thermodynamique seulement; elles se bornent à indiquer la possibilité ou l'impossibilité thermodynamique de telle ou telle réaction.

# VI. RÉACTION D'ÉLECTRODE ET CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

## VI.1 Cellules électrochimiques productrices d'énergie électrique et productrices d'énergie chimique

Compte tenu de la nature de la réaction à l'électrode (il y a deux types de réactions électrochimiques au point de vue thermodynamique: réaction spontanée et réaction nonspontanée) on distingue deux types fondamentaux de cellules électrochimiques:

- la pile galvanique:  
qui engendre l'énergie électrique à la faveur de l'énergie chimique par suite du déroulement spontané de deux réactions électrochimiques, une pour chaque électrode;
- la cellule d'électrolyse:  
qui engendre l'énergie chimique à la faveur de l'énergie électrique par suite du déroulement nonspontané de deux réactions électrochimiques, une pour chaque électrode.

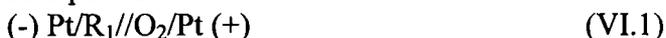
### VI.1.1 Pile galvanique ou générateur électrochimique en décharge

La pile galvanique est une cellule électrochimique dont la  $t_{em}$  (tension électromotrice) n'est pas nulle (au contraire elle est positive) et qui, en conséquence, peut débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur.

Des réactions électrochimiques spontanées ont lieu simultanément aux deux électrodes:

- réaction d'oxydation à la surface de l'anode qui est le pôle négatif (-);
- réaction de réduction à la surface de la cathode qui est le pôle positif (+).

La schéma de la pile galvanique proposée pour l'étude est la suivante:



et elle est dotée avec la réaction globale suivante:



entre le réducteur  $\text{R}_1$  et l'oxydant  $\text{O}_2$ ; cette réaction globale est spontanée dans ce sens, c'est-à-dire  $\Delta G < 0$ ,  $E_{\text{cell}} > 0$  ( $E_2 > E_1$ ).

Pour comprendre le fonctionnement de la pile la figure 1 est importante.

À l'électrode de gauche, parce que la solution électrolytique ne contient que  $\text{R}_1$ , la seule réaction d'électrode possible c'est l'oxydation.  $\text{R}_1$  cède les électrons. En conséquence, l'électrode de Pt se réduit, c'est-à-dire elle gagne des électrons qui se déplacent, dans le circuit extérieur, de gauche à droite. Elle devient l'anode.

Les électrons arrivent à l'électrode de droite. Ici, parce que la solution électrolytique ne contient que  $\text{O}_2$ , la seule réaction d'électrode possible c'est la réduction.  $\text{O}_2$  gagne les électrons. Par conséquent, l'électrode de Pt s'oxyde, c'est-à-dire elle cède des électrons qui se déplacent, dans le circuit extérieur, de gauche à droite. Elle devient la cathode.

Dans chaque solution électrolytique le courant est transporté par les ions positifs dans le sens du champ électrique et par les ions négatifs dans le sens contraire du champ électrique.

Dans le pont salin le cation  $\text{K}^+$  migre vers la cathode et l'anion  $\text{Cl}^-$  migre vers l'anode sous l'action du champ électrique.

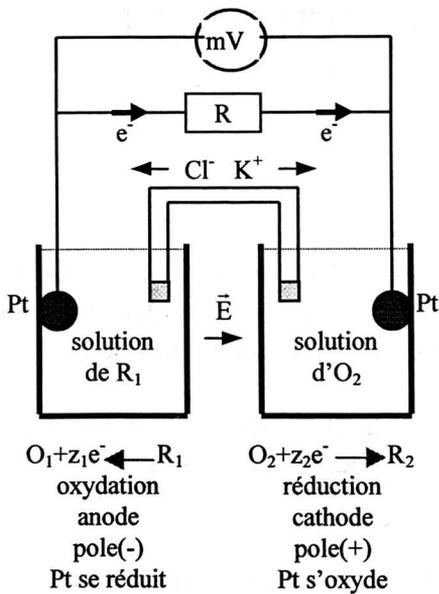


Figure 1.

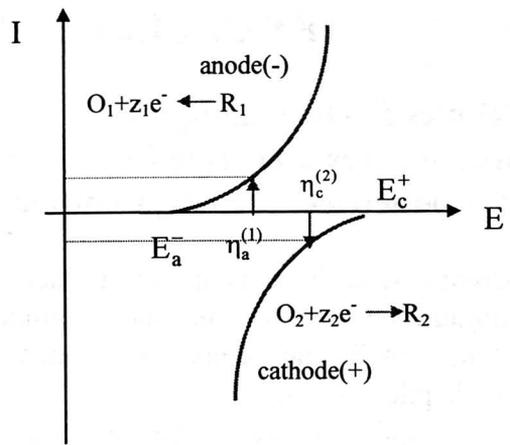


Figure 2.

De cette manière, une pile galvanique ou un accumulateur en décharge convertit l'enthalpie libre de la réaction en énergie électrique. À la fin de déchargement il en résulte une cellule d'électrolyse:



incapable de fournir l'énergie électrique spontanément.

Les allures des courbes de polarisation (à voir la figure 2) expliquent le fonctionnement de chaque réaction d'électrode. La courbe anodique décrit l'oxydation et la courbe cathodique décrit la réduction.

Quand par la pile ne passe pas un courant, la tension d'abandon qui est la tem de la pile, vaut:

$$E_{I=0,\text{pile}} = (E_c^+ - E_a^-)_{I=0} \quad (\text{VI.4})$$

Hors d'équilibre, quand la pile débite un courant, aux électrodes se déroulent des réactions d'électrode qui pour se dérouler consomment une partie d'énergie pour produire la réaction anodique (il s'agit de la surtension anodique  $\eta_a^{(1)} > 0$ ) et la réaction cathodique (il s'agit de la surtension cathodique  $\eta_c^{(2)} < 0$ ) et une autre partie d'énergie pour surmonter la chute ohmique RI. On a donc la tension de la pile en décharge:

$$\begin{aligned} E_{I \neq 0,\text{pile}} &= E_{I=0,\text{pile}} - P_{\text{pile}} \\ &= E_{I=0,\text{pile}} - RI - P_\eta \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

où, évidemment, la polarisation  $P_{\text{pile}}$ , représentant la variation totale, globale de la tension électrique de la pile en décharge, est la somme entre la variation totale,  $P_\eta$ , des potentiels d'électrode (d'anode et de cathode), et la chute ohmique, RI:

$$P_{\text{pile}} = RI + P_\eta \quad (\text{VI.6})$$

La variation totale,  $P_\eta$ , des potentiels d'électrode est, à sa tour, la somme algébrique des variations des potentiels d'électrode (d'anode et de cathode) qui sont, en fait, les surtensions sous lesquelles se déroulent les deux réactions d'électrode

$$P_\eta = \eta_a^{(1)} - \eta_c^{(2)} \quad (\text{VI.7})$$

Donc quand la pile galvanique fonctionne on a:

$$E_{I \neq 0,\text{pile}} < E_{I=0,\text{pile}} \quad (\text{VI.8})$$

parce que une partie de la tem est dépensée pour vaincre la résistance à l'intérieur de la pile elle-même( $RI > 0$ ) et une autre partie pour produire les deux réactions d'électrode ( $P_{\eta} > 0$ ).

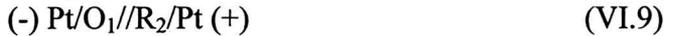
### VI.1.2 Cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge

La cellule d'électrolyse est une cellule électrochimique dont la t<sub>cem</sub>(tension contre-électromotrice) est négative et qui, en conséquence, ne peut pas débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur.

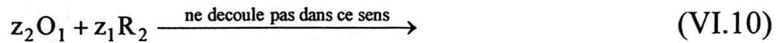
La réaction globale de l'électrolyseur et, aussi, les réactions d'électrode ne sont pas spontanées(c'est-à-dire  $\Delta G > 0$ ,  $E_{\text{cell}} < 0 (E_2 < E_1)$ ). En imposant, aux électrodes d'un électrolyseur, une tension électrique supérieure à sa tension d'abandon, à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions d'électrode à l'interface électrodique(c'est-à-dire  $\Delta \tilde{G} < 0$ ;  $\Delta \tilde{G} = \Delta G + zFE$  étant l'enthalpie libre électrochimique définie comme suit:  $\tilde{G} = G + zF\Phi$ ). Les réactions électrochimiques au commencement nonspontanées deviennent possibles et ont lieu simultanément aux deux électrodes:

- réaction d'oxydation à la surface de l'anode qui est le pole positif(+);
- réaction de réduction à la surface de la cathode qui est le pole négatif(-).

La schéma de la pile galvanique proposée pour l'étude est la suivante:



ayant comme réaction globale une réaction nonspontanée entre les deux réactifs initiaux  $\text{O}_1$  et  $\text{R}_2$ :



La réaction globale reste nonspontanée dans ce sens tant que, ayant  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta \tilde{G}$  elle même reste nonnégative.

Pour comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur la figure 3 est importante.

En imposant, aux électrodes d'un électrolyseur, une tension électrique supérieure à sa tension d'abandon, les potentiels d'électrode prennent les valeurs nécessaires pour que les réactions d'électrode se produise.

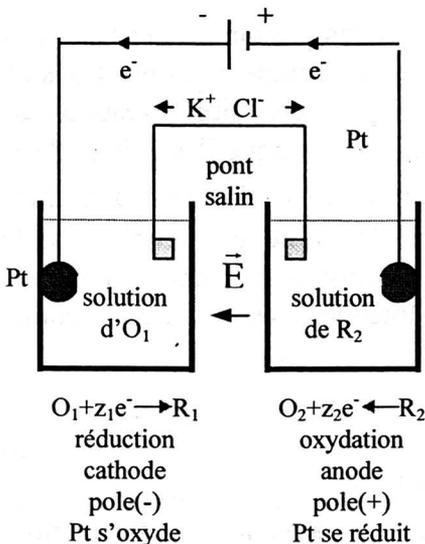


Figure 3.

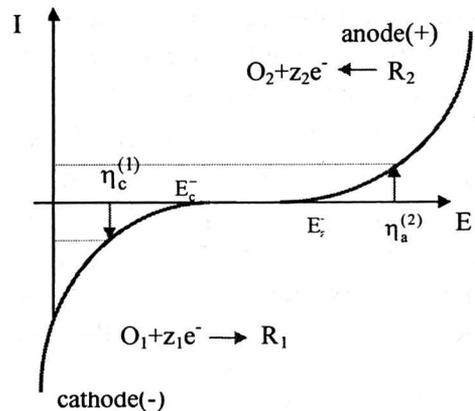


Figure 4.

À l'électrode de gauche, parce que la solution électrolytique ne contient que  $\text{O}_1$ , la seule réaction d'électrode possible c'est la réduction.  $\text{O}_1$  gagne les électrons. En conséquence,

l'électrode de Pt s'oxyde, c'est-à-dire elle cède des électrons qui sont envoyés par la source d'énergie électrique, par le circuit extérieur, vers l'électrode de gauche. Elle devient la cathode.

À l'électrode de droite, parce que la solution électrolytique ne contient que  $R_2$ , la seule réaction d'électrode possible c'est l'oxydation.  $R_2$  cède les électrons (les électrons sont extraits par la source d'énergie électrique de l'électrode de droite). Par conséquent, l'électrode de Pt se réduit, c'est-à-dire elle gagne des électrons qui se déplacent, dans le circuit extérieur, de droite à gauche. Elle devient l'anode.

Dans chaque solution électrolytique le courant est transporté par les ions positifs dans le sens du champ électrique et par les ions négatifs dans le sens contraire du champ électrique.

Dans le pont salin le cation  $K^+$  migre vers la cathode et l'anion  $Cl^-$  migre vers l'anode sous l'action du champ électrique.

De cette manière, une cellule d'électrolyse ou un accumulateur en charge convertit l'énergie électrique venant de l'extérieur en énergie chimique (donc en produits de la réaction, ici  $R_1$  et  $O_2$ ). À la fin de chargement il en résulte ainsi une pile galvanique:



apte à fournir l'énergie électrique spontanément.

Les allures des courbes de polarisation (à voir la figure 4) expliquent le fonctionnement de chaque réaction d'électrode. La courbe anodique décrit l'oxydation et la courbe cathodique décrit la réduction.

Quand par l'électrolyseur ne passe pas de courant, la tension d'abandon qui est la  $t_{cem}$  de la pile, vaut:

$$E_{I=0, \text{électrolyseur}} = (E_c^- - E_a^+)_{I=0} < 0 \quad (VI.12)$$

**Justification.** Cette tension d'abandon est nommée aussi tension contre-électromotrice ( $t_{cem}$ ), étant la tension minimale mais de signe changé qui doit être appliquée à l'électrolyseur pour que aux électrodes se produisent les réactions d'électrode (sous l'effet du champ électrique créé, par son sens et son valeur, à chaque interface électrode à l'aide du potentiel d'électrode,  $E$ , chaque réaction d'électrode devient spontanée, parce que maintenant  $\Delta \tilde{G} < 0$  (où  $\Delta \tilde{G} = \Delta G + zFE$ , on voit donc que  $E$  doit être plus négative qu'une certaine valeur ( $E = -\Delta G/zF$ ) pour avoir  $\Delta \tilde{G} < 0$  parce que  $\Delta G > 0$ ), à la différence de situation dans laquelle le champ électrique n'existe pas ou n'a pas le sens approprié et la valeur nécessaire pour le déroulement de chaque réaction d'électrode quand  $\Delta G > 0$  ou, de plus, on a encore  $\Delta \tilde{G} > 0$ ).

Hors d'équilibre, quand l'électrolyseur engendre les produits  $R_1$  et  $O_2$  à la faveur de l'énergie électrique venant de l'extérieur, aux électrodes se déroulent des réactions d'électrode qui pour se dérouler consomment une partie d'énergie pour produire la réaction anodique (il s'agit de la surtension anodique  $\eta_a^{(2)} > 0$ ) et la réaction cathodique (il s'agit de la surtension cathodique  $\eta_c^{(1)} < 0$ ) et une autre partie d'énergie pour surmonter la chute ohmique  $RI$ . On a donc la tension d'un accumulateur en charge qui s'exprime en fonction de la tension d'abandon, de la somme des chutes ohmique (dans l'électrolyseur la chute ohmique agit dans le (ou les) solution(s) électrolytique(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et, éventuellement, les électrodes si elles sont peu conductrices):

$$\begin{aligned} E_{I \neq 0, \text{électrolyseur}} &= E_{I=0, \text{électrolyseur}} + P_{\text{électrolyseur}} \\ &= E_{I=0, \text{électrolyseur}} + RI + P_{\eta} \end{aligned} \quad (VI.13)$$

où, évidemment, la polarisation  $P_{\text{électrolyseur}}$ , représentant la variation totale, globale de la tension électrique de l'électrolyseur en charge, est la somme entre la variation totale,  $P_{\eta}$ , des potentiels d'électrode (d'anode et de cathode), et la chute ohmique,  $RI$ :

$$P_{\text{électrolyseur}} = RI + P_{\eta} \quad (VI.14)$$

La variation totale,  $P_\eta$ , des potentiels d'électrode est, à sa tour, la somme algébrique des variations des potentiels d'électrode(d'anode et de cathode) qui sont, en fait, les surtensions sous lesquelles se déroulent les deux réactions d'électrode

$$P_\eta = \eta_c^{(1)} - \eta_a^{(2)} \quad (VI.15)$$

Donc quand l'électrolyseur fonctionne on a ( $E_{I \neq 0, \text{electrolyseur}}$  étant plus négative que  $E_{I=0, \text{electrolyseur}}$ ):

$$E_{I \neq 0, \text{electrolyseur}} < E_{I=0, \text{electrolyseur}} \quad (VI.16)$$

parce que une partie de la tem est dépensée pour vaincre la résistance totale à l'intérieur de l'électrolyseur lui-même( $RI < 0$ ) et une autre partie pour produire les deux réactions d'électrode autrement non possibles( $P_\eta < 0$ ).

### VI.1.3 Synthèse

Soit la cellule électrochimique représentée par le schéma:



pour laquelle on choisit l'ordre suivant pour les potentiels réversibles d'électrode(pour fixer la discussion):

$$E_{\text{rev}, \text{O}_1/\text{R}_1} < E_{\text{rev}, \text{O}_2/\text{R}_2} \quad (VI.18)$$

Pour chaque réaction d'électrode la courbe de polarisation correspondante a les deux branches(à voir la figure 5):

- anodique-parce qu'il existe l'espèce réduite pour couple rédox;
- cathodique-parce qu'il existe l'espèce oxydée pour couple rédox.

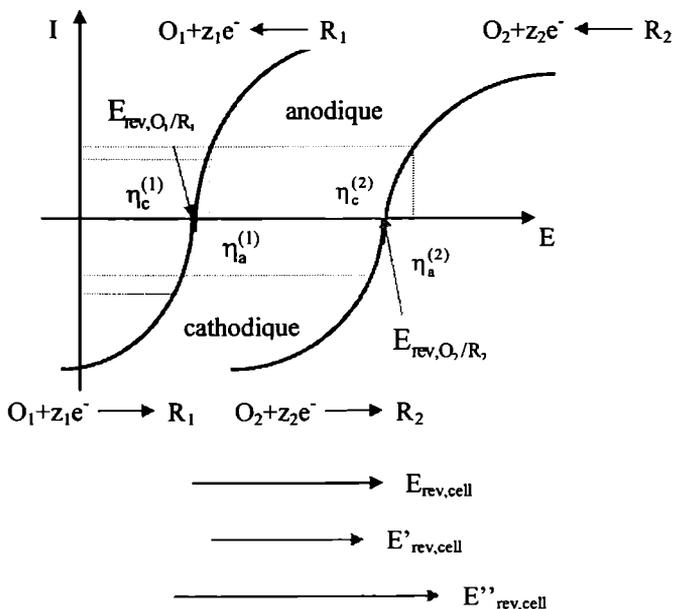


Figure 5.

À l'état d'équilibre, quand par la cellule ne passe pas de courant la tension d'équilibre est:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev}, \text{cell}} &= E_{\text{dr}} - E_{\text{ga}} \\ &= E_{\text{rev}, \text{O}_2/\text{R}_2} - E_{\text{rev}, \text{O}_1/\text{R}_1} \end{aligned} \quad (VI.19)$$

Si on impose à la cellule un tension plus petite que la tension réversible:

$$E'_{\text{cell}} < E_{\text{rev, cell}} \quad (\text{VI.20})$$

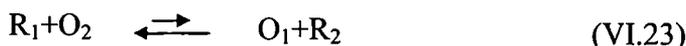
alors le couple rédox  $O_1/R_1$  travaille anodiquement et l'électrode de gauche devient une anode sous une surtension anodique  $\eta_a^{(1)}$  et le couple rédox  $O_2/R_2$  travaille cathodiquement et l'électrode de droite devient une cathode sous une surtension cathodique  $\eta_c^{(2)}$ . Il en résulte que la réaction globale est:



Si on impose à la cellule un tension plus grande que la tension réversible:

$$E''_{\text{cell}} > E_{\text{rev, cell}} \quad (\text{VI.22})$$

alors le couple rédox  $O_1/R_1$  travaille cathodiquement et l'électrode de gauche devient une cathode sous une surtension cathodique  $\eta_c^{(1)}$  et le couple rédox  $O_2/R_2$  travaille anodiquement et l'électrode de droite devient une anode sous une surtension anodique  $\eta_a^{(2)}$ . Il en résulte que la réaction globale est:



Observations:

- S'il n'existe que  $R_1$  et  $O_2$ , alors la cellule électrochimique se comporte comme une pile galvanique (réaction entre  $R_1$  et  $O_2$  est spontanée). Les courbes de polarisation n'ont que:
  - \* la branche anodique de la première;
  - \* la branche cathodique de la deuxième.
- S'il n'existe que  $O_1$  et  $R_2$ , alors la cellule électrochimique se comporte comme une cellule d'électrolyse (réaction entre  $O_1$  et  $R_2$  n'est pas spontanée). Les courbes de polarisation n'ont que:
  - \* la branche cathodique de la première;
  - \* la branche anodique de la deuxième.

Hors d'équilibre, quand la cellule est traversée par de courant, la tension est:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{rev, cell}} + P_{\text{cell}} \\ &= E_{\text{rev, cell}} + \eta_{O_2/R_2} - \eta_{O_1/R_1} \end{aligned} \quad (\text{VI.24})$$

pour laquelle la discussion suivante est valable:

- Si la polarisation  $P$  est nulle alors les deux surtensions sont nulles aussi et chaque réaction se trouve à l'état d'équilibre:

$$P=0 \quad \eta_{O_2/R_2}=0 \quad \eta_{O_1/R_1}=0 \quad (\text{VI.25})$$

- Si la polarisation  $P$  est négative alors les deux surtensions ne sont pas nulles et, alors, le couple rédox  $O_1/R_1$  travaille sous une surtension anodique et le couple rédox  $O_2/R_2$  travaille sous une surtension cathodique (la réaction se déroule dans le sens  $R_1 + O_2 \rightarrow$ ):

$$P < 0 \quad \eta_{O_2/R_2} < 0 \quad \eta_{O_1/R_1} > 0 \quad (\text{VI.25}')$$

- Si la polarisation  $P$  est positive alors les deux surtensions ne sont pas nulles et, alors, le couple rédox  $O_1/R_1$  travaille sous une surtension cathodique et le couple rédox  $O_2/R_2$  travaille sous une surtension anodique (la réaction se déroule dans le sens  $O_1 + R_2 \rightarrow$ ):

$$P > 0 \quad \eta_{O_2/R_2} > 0 \quad \eta_{O_1/R_1} < 0 \quad (\text{VI.25}'')$$

## VI. 2 Thermodynamique des piles galvanique

### VI.2.1 Variation de la tension d'abandon avec la température. Dédution des grandeurs thermodynamiques

La tension électrique réversible (ou la tension d'abandon ou la tem) d'une pile galvanique qui travaille réversiblement est une grandeur mesurable en valeur absolue. Il est aussi possible d'étudier sa variation avec la température, on obtient donc une dépendance entre la tension réversible  $E_{\text{rev,pile}} = E_{I=0,\text{pile}}$  et la température d'où on peut obtenir la dérivée

$\left(\frac{dE_{\text{rev,pile}}}{dT}\right)_{P,n_i}$  qui constitue le coefficient de température de la pile galvanique. Le terme

$zFT\left(\frac{dE_{\text{rev,pile}}}{dT}\right)_{P,n_i}$  représente une énergie échangée entre le système électrochimique (la pile) et le milieu extérieur pour maintenir la température constante pour le système au cours de son fonctionnement.

Ayant ces grandeurs et en utilisant des relations thermodynamiques correspondantes on peut obtenir les grandeurs thermodynamiques suivantes:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  caractérisant la réaction globale de la pile.

Ainsi, l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , est donnée par la formule:

$$\Delta G = -zFE \quad (\text{VI.26})$$

la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  est donnée par la formule:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S \\ &= \Delta G - T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,n_i} \\ &= -zFE - T\left[\frac{\partial(-zFE)}{\partial T}\right]_{P,n_i} \\ &= -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i} \end{aligned} \quad (\text{VI.27})$$

et, finalement, la variation de l'entropie est donnée par la formule:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \\ &= zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i} \end{aligned} \quad (\text{VI.28})$$

Donc l'énergie électrique générée par la réaction globale de la pile est donnée par la formule suivante:

$$zFE = -\Delta H + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i} \quad (\text{VI.29})$$

- Pour la plupart des piles galvaniques, le coefficient de température est positif et, en conséquence, la pile absorbe de la chaleur de l'extérieur au cours de son fonctionnement (c'est-à-dire elle tend à se refroidir, donc la température du système tend à baisser, si la pile fonctionne dans les conditions d'une isolation calorifique (l'échange de chaleur avec le milieu extérieur n'étant pas possible)) et l'énergie électrique fournie est supérieure à l'énergie chimique consommée). Donc:

$$\frac{dE}{dT} > 0 \quad \Rightarrow \quad zFE > -\Delta H \quad (\Delta G > \Delta H) \quad (\text{VI.30})$$

et le système transforme en énergie électrique, non seulement la quantité de chaleur correspondant à l'effet thermique de la réaction globale(-ΔH) mais aussi une chaleur supplémentaire égale à  $zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i}$  et empruntée au milieu extérieur.

- \* si ΔH<0, c'est-à-dire la réaction globale est exothermique alors le refroidissement du système n'est pas très sensible;
- \* si ΔH>0, c'est-à-dire la réaction globale est endothermique alors le refroidissement du système est très sensible.

- Pour les piles galvaniques ayant le coefficient de température négatif, la pile dissipe une partie de la chaleur produite au cours de la réaction globale au milieu extérieur au cours de son fonctionnement (c'est-à-dire elle tend à se réchauffer, donc la température du système tend à croître, si la pile fonctionne dans les conditions d'une isolation calorifuge(l'échange de chaleur avec le milieu extérieur n'étant pas possible)) et l'énergie électrique fournie est inférieure à l'énergie chimique consommée). Donc:

$$\frac{dE}{dT} < 0 \quad \Rightarrow \quad zFE < -\Delta H \quad (\Delta G < \Delta H) \quad (VI.31)$$

et le système transforme en énergie électrique seulement une partie( $-\Delta H + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i}$ ) de la quantité de chaleur correspondant à l'effet thermique de la réaction globale(-ΔH) et l'autre partie égale à  $zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i}$  et dissipée dans le milieu extérieur.

- Pour les piles galvaniques ayant le coefficient de température zéro, la pile transforme d'une manière équivalente l'effet thermique de la réaction globale en énergie électrique. Donc:

$$\frac{dE}{dT} = 0 \quad \Rightarrow \quad zFE = -\Delta H \quad (\Delta G = \Delta H) \quad (VI.32)$$

et le système transforme en énergie électrique l'entière énergie chimique; il n'existe aucun transfert thermique entre le système et le milieu extérieur.

## VI.2.2 Loi de Nernst.

### Déduction thermodynamique de la loi de Nernst pour la cellule électrochimique Pt/O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>//O<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>/Pt

Soit la cellule électrochimique:



dans laquelle existe aussi les ions provenant de l'électrolyte support(indifférent ou spectateur) qui minimisent l'effet du champ électrique dans les deux phases électrochimiques.

Si se trouve à l'état d'équilibre(le courant étant nul par la cellule) alors la tension réversible de la cellule est:

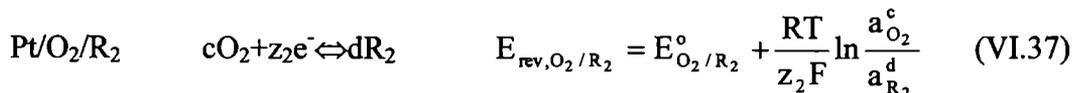
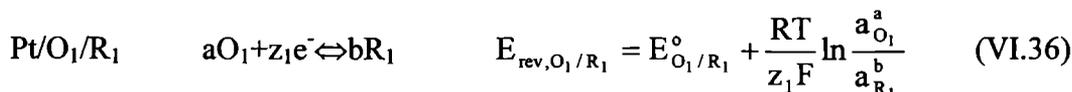
$$\begin{aligned} E_{rev, cell} &= (\Phi_{Pt_{dr}} - \Phi_{Pt_{ga}})_{I=0} \\ &= (\Phi_{Pt_{dr}} - \Phi_{sol,2} + \Phi_{sol,2} - \Phi_{sol,1} + \Phi_{sol,1} - \Phi_{Pt_{ga}})_{I=0} \\ &= E_{rev, O_2/R_2} + E_{jl} - E_{rev, O_1/R_1} \\ &= E_{rev, O_2/R_2} - E_{rev, O_1/R_1} \end{aligned} \quad (VI.34)$$

où parce que dans les deux solutions électrolytiques les concentrations de l'électrolyte indifférent sont très élevées le potentiel de jonction liquide a été considéré nul:

$$E_{jl} = (\Phi_{sol,2} - \Phi_{sol,1})_{I=0} \quad (VI.35)$$

De toute façon cette différence est très faible(elle a la nature d'un potentiel de diffusion entre les deux phases dans lesquelles l'électrolyte support se trouve en forte concentration).

Compte tenu des réactions d'électrode(considérées comme rapides) et des potentiels d'électrode correspondantes:



la tension réversible est donnée par la relation:

$$\begin{aligned} E_{rev,cell} &= E_{rev,O_2/R_2} - E_{rev,O_1/R_1} = E_{O_2/R_2}^{\circ} - E_{O_1/R_1}^{\circ} + \frac{RT}{z_2F} \ln \frac{a_{O_2}^c}{a_{R_2}^d} - \frac{RT}{z_1F} \ln \frac{a_{O_1}^a}{a_{R_1}^b} \\ &= E_{O_2/R_2}^{\circ} - E_{O_1/R_1}^{\circ} + \frac{RT}{z_1z_2F} \ln \left[ \left( \frac{a_{O_2}^c}{a_{R_2}^d} \right)^{z_1} \left( \frac{a_{O_1}^a}{a_{R_1}^b} \right)^{z_2} \right] \\ &= E_{cell}^{\circ} + \frac{RT}{z_1z_2F} \ln \left[ \left( \frac{a_{O_2}^c}{a_{R_2}^d} \right)^{z_1} \left( \frac{a_{O_1}^a}{a_{R_1}^b} \right)^{z_2} \right] \end{aligned} \quad (VI.38)$$

ou la tension standard de la cellule vaut:

$$E_{cell}^{\circ} = E_{O_2/R_2}^{\circ} - E_{O_1/R_1}^{\circ} \quad (VI.39)$$

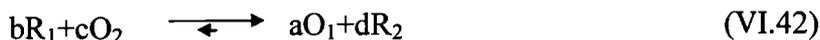
Si la cellule électrochimique fonctionne comme une pile galvanique alors à l'électrode de gauche a lieu une réaction nette d'oxydation:



et à l'électrode de droite a lieu une réaction nette de réduction:



et, par conséquent, la réaction globale devient:



Cette réaction globale se déroule spontanément de gauche à droite(dans le sens direct) ayant  $\Delta G < 0$ ,  $E_{cell} > 0$  ( $E_2 > E_1$ ). La loi de Nernst s'écrit alors:

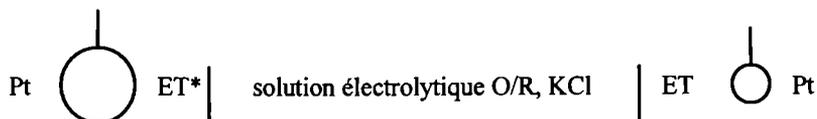
$$E_{rev,pile} = E_{pile}^{\circ} - \frac{RT}{z_1z_2F} \ln \left[ \left( \frac{a_{O_2}^c}{a_{R_2}^d} \right)^{z_1} \left( \frac{a_{O_1}^a}{a_{R_1}^b} \right)^{z_2} \right] \quad (VI.43)$$

Pour fixer la discussion  $E_{O_2/R_2}^{\circ} > E_{O_1/R_1}^{\circ}$ .

### VI.3. Cellule électrochimique à deux électrodes sous polarisation

#### VI.3.1 Cellule électrochimique à deux électrodes polarisables sous polarisation électrique

Soit la cellule électrochimique d'électrolyse suivante:



dans laquelle les deux interfaces électrodiodes sont polarisables et les deux électrodes de travail ont la phase conductrice électronique de Pt ayant les aires très différents  $A^* > A$ . Dans la solution électrolytique il existe, outre les deux espèces oxydée, O, et réduite, R, du couple rédox participant aux deux réactions d'électrode, un électrolyte indifférent, KCl, qui a le rôle de minimisée la chute ohmique de tension(RI) lorsque un courant passe par la cellule.

Vu que dans le circuit électrique de la cellule électrochimique les deux électrodes de travail sont en série on a (si un courant I passe par la cellule):

$$|I| = |I_{ET^*}| = |I_{ET}| \quad \text{(VI.44)}$$

or:

$$|i_{ET^*} \cdot A^*| = |i_{ET} A| \quad \text{(VI.45)}$$

et compte tenu de la relation entre les deux aires ( $A^* > A$ ) il en résulte que:

$$|i_{ET^*}| < |i_{ET}| \quad \text{(VI.46)}$$

et, en conséquence, entre les deux surtensions qui contrôlent le déroulement des réactions d'électrode existe l'inégalité suivante:

$$|\eta_{ET^*}| < |\eta_{ET}| \quad \text{(VI.47)}$$

**Justification 1. Pourquoi la condition (47) peut être déduite facilement?**

Parce que à chaque électrode a lieu la même réaction d'électrode et parce que les deux électrodes sont construites de la même sorte de Pt, les densités de courant sont contrôlées par la même équation Butler-Volmer (c'est-à-dire,  $i^0$  est  $\beta$  sont les mêmes pour les deux réactions):

$$i = i^0 (e^{(1-\beta)zfn} - e^{-\beta zfn}) \quad f = \frac{F}{RT} \quad \text{(VI.48)}$$

est donc pour obtenir une densité de courant  $i_{ET}$  plus grande que  $i_{ET^*}$  il faut que  $\eta_{ET}$  soit plus grande que  $\eta_{ET^*}$ .

Par la suite de la discussion antérieure, il en résulte qu'une et même courbe de polarisation  $i=f(E)$  (montrée dans la figure 6) décrit les deux cas de passage du courant par les électrodes, mais les courbes de polarisation  $I=f(E)$  sont différents (figure 7).

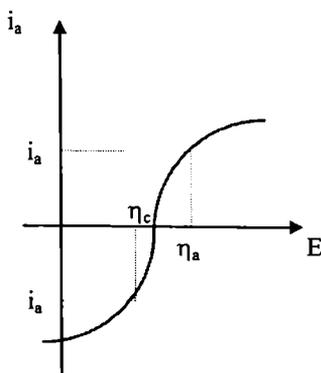


Figure 6.

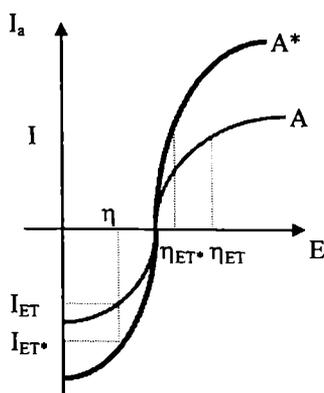


Figure 7.

**Justification 2. Pourquoi les courbes de polarisation  $I=f(\eta)$  sont différentes pour les deux électrodes?**

Autrement dit, pour la même surtension  $\eta$  agissant à chaque électrode sur la réaction qui se déroule à lui, conformément au équation de Butler-Volmer, la même densité de courant  $i$  est développée sur chaque électrode(à condition que  $\beta \approx 1/2$ , comme est le cas pour la plupart des réactions d'électrode sur les métaux); en conséquence, comme  $I=iA$  et  $A < A^*$ , il résulte que  $|I_{ET}| < |I_{ET^*}|$ . Pour avoir  $|I_{ET}| = |I_{ET^*}| = |I|$  au cas où  $A < A^*$  il faut que  $|\eta_{ET}| > |\eta_{ET^*}|$ .

Les deux courbes de polarisation passent par le même potentiel d'équilibre parce que, en principe, le potentiel d'équilibre est le résultat d'une condition d'équilibre thermodynamique qui n'est pas sensible à la dimension de l'aire de l'électrode(à voir la figure 7).

La tension de la cellule lorsque par la cellule électrochimique ne passe pas de courant vaut:

$$\begin{aligned} E_{rev,cell} &= (\Phi_{dr} - \Phi_{ga})_{I=0} \\ &= (\Phi_{dr} - \Phi_S + \Phi_S - \Phi_{ga})_{I=0} \\ &= (\Phi_{dr} - \Phi_S)_{I=0} - (\Phi_S + \Phi_{ga})_{I=0} \\ &= E_{rev,ET} - E_{rev,ET^*} \end{aligned} \quad (VI.49)$$

et lorsque par la cellule électrochimique passe un courant vaut:

$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{cell,appl} (I \neq 0) \\ &= E_{rev,cell} + P_{cell} \\ &= E_{rev,ET} - E_{rev,ET^*} + P + RI \\ &= E_{rev,ET} - E_{rev,ET^*} + \eta_{ET} - \eta_{ET^*} + RI \\ &= E_{rev,ET} + \eta_{ET} - E_{rev,ET^*} - \eta_{ET^*} + RI \\ &= E_{ET} - E_{ET^*} + RI \end{aligned} \quad (VI.50)$$

où la différence entre  $E_{cell}$  et  $E_{rev,cell}$  représente la polarisation  $P_{cell}$ , c'est-à-dire la variation de tension qui engendre le courant qui traverse la cellule. La polarisation  $P_{cell}$  est la somme algébrique des surtensions qui produisent les réactions d'électrode(cette somme étant notée avec P) et de la chute ohmique, RI, si cette dernière existe encore:

$$\begin{aligned} P_{cell} &= E_{cell} - E_{rev,cell} \\ &= E_{cell,appl} (I \neq 0) - E_{rev,cell} \\ &= P + RI \\ &= \eta_{ET} - \eta_{ET^*} + RI \end{aligned} \quad (VI.51)$$

Si par ET passe un courant anodique(sous  $\eta_{ET} > 0$ ) et par ET\* passe un courant cathodique(sous  $\eta_{ET^*} < 0$ ) alors la polarisation est positive:

$$\begin{aligned} P_{cell} &= \eta_{ET} - \eta_{ET^*} + RI \\ &= \eta_{a,ET} - \eta_{c,ET^*} + RI > 0 \end{aligned} \quad (VI.52)$$

(dans le circuit extérieur de la cellule d'électrolyse le courant positif passe de l'électrode ET\* vers l'électrode ET, avec  $I > 0$ ; dans la solution électrolytique le courant d'électrons passe aussi de l'électrode ET\*, où se déroule la réduction d'O, vers l'électrode ET, où se déroule l'oxydation de R).

Si par ET passe un courant cathodique(sous  $\eta_{ET} < 0$ ) et par ET\* passe un courant anodique(sous  $\eta_{ET^*} > 0$ ) alors la polarisation est négative:

$$\begin{aligned} P_{cell} &= \eta_{ET} - \eta_{ET^*} + RI \\ &= \eta_{c,ET} - \eta_{a,ET^*} + RI < 0 \end{aligned} \quad (VI.53)$$

(dans le circuit extérieur de la cellule d'électrolyse le courant positif passe de l'électrode ET vers l'électrode ET\*, avec  $I < 0$ ; dans la solution électrolytique le courant d'électrons passe

aussi de l'électrode ET, où se déroule la réduction d'O, vers l'électrode ET\*, où se déroule l'oxydation de R).

Si dans la cellule électrochimique d'électrolyse, la chute ohmique de tension est très faible(s'il existe l'électrolyte indifférent en très grand excès), donc  $RI \rightarrow 0$ , alors la polarisation de la cellule est distribuée seulement entre les deux surtensions:

$$P_{\text{cell}} \approx P = \eta_{\text{ET}} - \eta_{\text{ET}^*} \quad (\text{VI.54})$$

mais la façon dans laquelle se distribue sur chaque électrode n'est pas connue si les deux électrodes ne sont pas identiquement polarisables, quand:

$$|\eta_{\text{ET}}| = |\eta_{\text{ET}^*}| = \frac{|P|}{2} = \frac{|P_{\text{cell}}|}{2} \quad (\text{VI.55})$$

(dans ce cas les deux courbes de polarisation  $I=f(E)$  sont identiques).

Si ET\* est un électrode de référence(or si son aire devient très, très grande  $A^* \rightarrow \infty$ ) alors:

$$\eta_{\text{ET}^*} = \eta_{\text{ER}} \rightarrow 0 \quad (\text{VI.56})$$

et donc l'entière polarisation agit seulement sur l'électrode de travail ET:

$$P_{\text{cell}} \approx P \approx \eta_{\text{ET}} \quad (\text{VI.57})$$

Si l'on applique à la cellule une polarisation positive l'électrode de travail agit comme anode et si l'on applique une polarisation négative l'électrode de travail agit comme cathode. Par conséquent, le schéma de la cellule devient:

ER/solution électrolytique, O/R, KCl/ET

ayant un électrode non polarisable, ER, et une électrode polarisable, ET.

### Extension vers l'électrochimie analytique

Si les deux électrodes de travail ont des aires égales, donc si elles sont identiques(et surtout la courbe de polarisation est aussi symétrique que possible) ou non, alors il est possible d'utiliser la cellule à deux électrodes identiquement polarisables pour réaliser le titrage bipotentiométrique(le titrage potentiométrique à deux électrodes polarisables(de travail)) et le titrage biamperométrique(le titrage amperométrique à deux électrodes polarisables(de travail)) dans le but d'analyse chimique.

### Titration potentiométrique à deux électrodes polarisable

On peut aussi travailler avec deux électrodes de travail, identique ou non, à courant imposé(non nul). L'une est parcourue par le courant +I(étant la cathode) et l'autre est parcourue par le courant -I(étant l'anode). On mesure la tension entre les deux électrodes qui n'est autre chose que la différence entre les potentiels de l'électrode parcourue par le courant +I et de l'électrode parcourue par le courant -I. La courbe obtenue présente un pic. Le sommet du pic correspond au point d'équivalence. D'après la vitesse de chaque couple rédox il peut exister trois cas de titrage potentiométrique à deux électrodes polarisables. Ces cas sont présentés dans la figure 8.

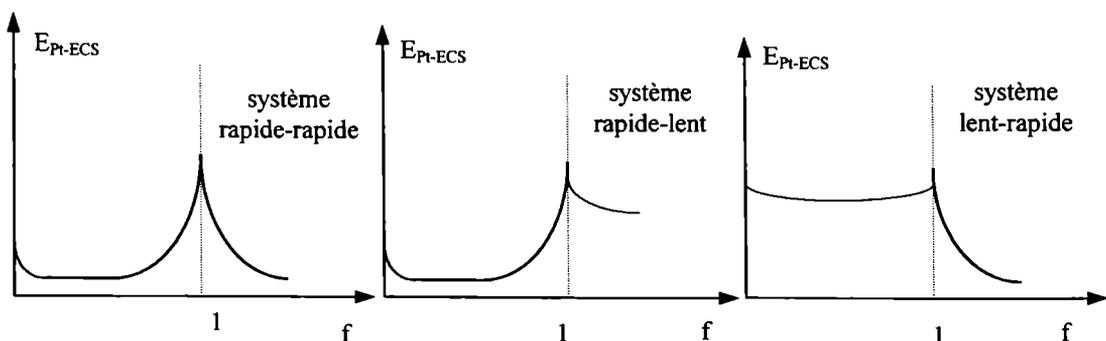


Figure 8.

## Titrage amperométrique à deux électrodes polarisables

On peut aussi travailler avec deux électrodes de travail, identique, entre lesquelles on applique une tension constante. Les électrodes sont parcourues par des courants des valeurs différentes selon le degré d'avancement mais, pour chaque  $f$ , égaux et de signes contraires. L'une est parcourue par le courant  $+I$  (étant la cathode) et l'autre est parcourue par le courant  $-I$  (étant l'anode). A l'anode correspond la moitié anodique et à la cathode la moitié cathodique du même faisceau des courbes de polarisation. La tension appliquée est très faible (quelques dizaines mV) et, par conséquent, les potentiels d'électrode ne correspondent pas aux paliers de diffusion. On mesure la variation du courant en fonction du degré d'avancement. Pour le point d'équivalence cette variation de courant s'annule. D'après la vitesse de chaque couple rédox il peut exister trois cas de titrage potentiométrique à deux électrodes polarisables. Ces cas sont présentés dans la figure 9.

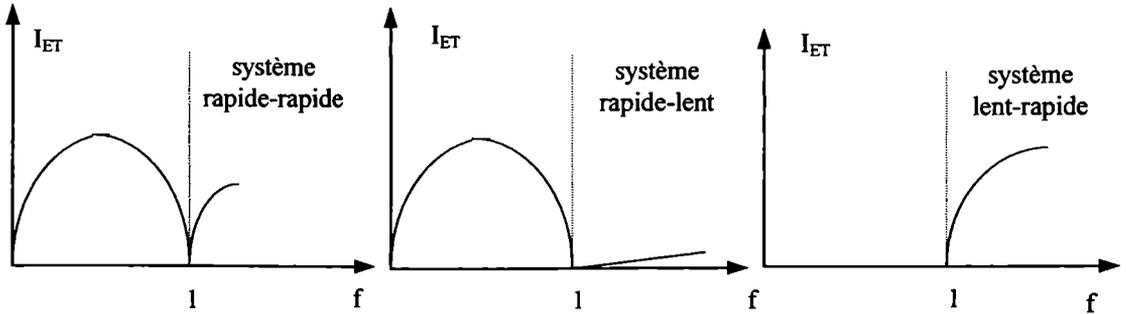


Figure 9.

### VI.3.2 Cellule électrochimique ayant une électrode polarisable et une autre électrode non polarisable sous polarisation électrique

Soit la cellule électrochimique:



dans laquelle l'interface électrochimique de l'électrode de référence est une interface idéalement non polarisable (INONP) et l'interface électrochimique de l'électrode de travail est une interface idéalement polarisable (IIP) or, de toute façon, plus polarisable que celle de l'électrode de référence. Les courbes de polarisation (montrées dans la figure 10) ont les allures suivantes (on considère que  $E_{rev,O/R} > E_{rev,ER}$ , pour fixer les deux courbes de polarisation sur l'axe de potentiel).

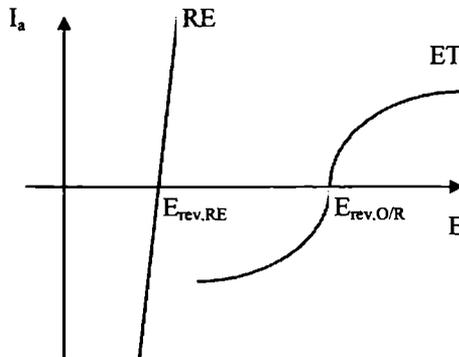


Figure 10.

La tension d'équilibre pour la cellule électrochimique qui n'est pas parcourue par un courant vaut:

$$\begin{aligned}
E_{rev,cell} &= (\Phi_{dr} - \Phi_{ga})_{I=0} \\
&= (\Phi_{dr} - \Phi_S + \Phi_S - \Phi_{ga})_{I=0} \\
&= (\Phi_{dr} - \Phi_S)_{I=0} - (\Phi_S + \Phi_{ga})_{I=0} \\
&= E_{rev,ET} - E_{rev,ER}
\end{aligned} \tag{VI.59}$$

et lorsque par la cellule électrochimique passe un courant la tension vaut:

$$\begin{aligned}
E_{cell} &= E_{cell,appl} (I \neq 0) \\
&= E_{rev,cell} + P_{cell} \\
&= E_{rev,ET} - E_{rev,ER} + P + RI \\
&= E_{rev,ET} - E_{rev,ER} + \eta_{ET} + RI \\
&= E_{rev,ET} + \eta_{ET} - E_{rev,ER} + RI \\
&= E_{ET} - E_{rev,ER} + RI
\end{aligned} \tag{VI.60}$$

parce que sur l'électrode de référence agit une surtension nulle  $\eta_{ER} \approx 0$ .

La relation suivante peut être écrite:

$$\begin{aligned}
E_{cell} &= E_{cell,appl} (I \neq 0) \\
&= E_{rev,cell} + P_{cell} \\
&= E_{rev,cell} + P + RI \\
&= E_{rev,cell} + \eta_{ET} + RI
\end{aligned} \tag{VI.61}$$

et donc elle s'exprime en fonction de la tension d'équilibre de la cellule électrochimique, de la surtension sous laquelle l'électrode de travail fonctionne et de la chute ohmique.

Evidemment,  $E_{ER} = E_{rev,ER}$  parce que l'électrode de référence est une interface idéalement non polarisable (elle est caractérisé par très grande densité de courant d'échange et, en conséquence, pour faire passer une densité de courant qui n'est pas très élevée il ne faut qu'une surtension très faible).

La différence entre  $E_{cell}$  et  $E_{rev,cell}$  représente la polarisation  $P_{cell}$ , c'est-à-dire la variation de tension qui est appliquée de plus et qui engendre le courant traversant la cellule d'une part et qui peut vaincre la chute ohmique totale dans la cellule d'autre part. Par conséquent cette polarisation est la somme de la surtension qui produit la réaction d'électrode à l'électrode de travail avec la chute ohmique:

$$\begin{aligned}
P_{cell} &= E_{cell} - E_{rev,cell} \\
&= E_{cell,appl} (I \neq 0) - E_{rev,cell} \\
&= P + RI \\
&= \eta_{ET} + RI
\end{aligned} \tag{VI.62}$$

Si par ET passe un courant anodique alors  $\eta_{ET}$  est positive (c'est-à-dire aussi anodique) et donc la polarisation appliquée à la cellule est positive:

$$P_{cell} = P = \eta_{a,ET} + RI > 0 \tag{VI.63}$$

(dans le circuit extérieur de la cellule d'électrolyse le courant positif passe de l'électrode ET vers l'électrode ER, avec  $I < 0$ ; dans la solution électrolytique le courant d'électrons passe aussi de l'électrode ET, où se déroule l'oxydation de R, vers l'électrode ER, où se déroule une réaction de réduction impliquant les espèces par rapport auxquelles elle est réversible).

Si par ET passe un courant cathodique alors  $\eta_{ET}$  est négative (c'est-à-dire aussi cathodique) et donc la polarisation est négative:

$$P_{\text{cell}} = P = \eta_{c,ET} + RI < 0 \quad (\text{VI.64})$$

(dans le circuit extérieur de la cellule d'électrolyse le courant positif passe de l'électrode ER vers l'électrode ET, avec  $I > 0$ ; dans la solution électrolytique le courant d'électrons passe aussi de l'électrode ER, où se déroule l'oxydation impliquant les espèces par rapport auxquelles elle est réversible, vers l'électrode ET, où se déroule la réduction d'O).

Si dans la cellule électrochimique d'électrolyse, la chute ohmique de tension est très faible (s'il existe l'électrolyte indifférent en très grand excès), donc  $RI \rightarrow 0$ , alors l'entière polarisation de la cellule agit seulement sur l'électrode de travail:

$$P_{\text{cell}} \approx P \approx \eta_{ET} \quad (\text{VI.65})$$

et si l'on applique une polarisation positive sur la cellule alors l'électrode de travail agit comme anode et si l'on applique une polarisation négative sur la cellule alors l'électrode de travail agit comme cathode.

### Extension vers l'électrochimie analytique

La cellule électrochimique ayant une électrode de travail(ou indicatrice) appropriée à la réaction d'électrode impliquant l'espèce électroactive qui est l'analyte suivie(du point de vue qualitative ou du point de vue quantitative ou tant quantitative que qualitative) et, aussi, une électrode de référence appropriée permet de réaliser le titrage potentiométrique ou le titrage amperométrique à une seule électrode polarisable. Il peut être aussi utilisée pour des mesurages potentiométrique ou amperométrique. Dans ce cas la courbe de polarisation de l'électrode de travail est la seule qui compte. Le titrage potentiométrique et le titrage amperométrique sont réalisés dans le but d'analyse chimique.

#### Titrage potentiométrique à une électrode polarisable

On peut suivre la variation du potentiel d'électrode à courant nul ou non nul(à voir la figure 11 pour le cas de deux couples rédox rapides).

Pour travailler à courant non nul, on impose à l'électrode de travail un courant très faible  $\pm I$  (quelques  $\mu\text{A}$ ). La courbe de titrage,  $I$ - $f$ , s'obtient du faisceau des courbes de polarisation  $I=f(E)$  en faisant l'intersection des courbes avec la droite  $+I$  ou  $-I$  (en fonction du courant cathodique ou anodique qui passe par l'électrode de travail).

- Pour un courant  $-I$  (anodique) le point d'inflexion de la courbe de titrage se situe avant le point d'équivalence (donc dans la solution il reste de réactif qui n'est pas encore titré, il s'agit d'espèce  $R_1$ ).
- Pour un courant  $+I$  (cathodique) le point d'inflexion de la courbe de titrage se situe après le point d'équivalence (donc dans la solution il apparaît déjà de réactif de titrage, il s'agit d'espèce  $O_2$ ).

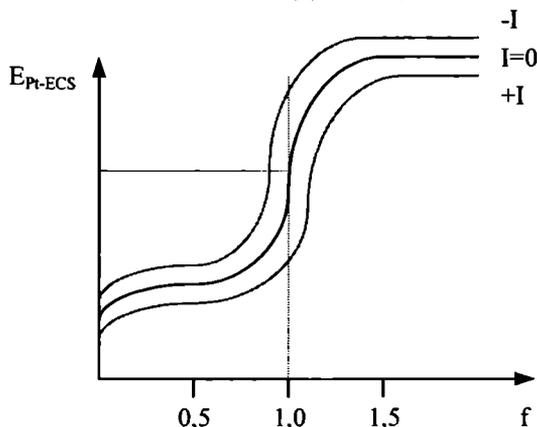


Figure 11.

En conséquence, pour utiliser cette méthode il est nécessaire de faire un étalonnage préalable. La méthode est appliquée pour des réactions de titrage impliquant au moins un couple rédox irréversible(lent) pour

lequel un potentiel réversible n'est pas obtenu légèrement mais un potentiel d'état stationnaire est obtenu légèrement si par l'électrode passe un courant très faible.

**Titration amperométrique  
à une électrode polarisable**

On peut suivre la variation du courant à une tension constante appliquée entre les deux électrodes de travail.

On choisit, d'après les courbes de polarisation, un potentiel d'électrode correspondant au palier de diffusion de l'espèce à doser.

**VI.3.3 Cellule électrochimique  
ayant une électrode polarisable  
et une autre électrode non polarisable  
sous "polarisation" chimique  
(à voir la justification 3).**

**VI.3.3.1 Titration  
potentiométrique**

Dans ce cas il s'agit d'une réaction chimique rédox de titrage qui a lieu dans la solution électrolytique quand dans cette solution se trouve, par exemple, la forme réduite seule  $R_1$  d'un couple rédox  $O_1/R_1$  et dans la burette se trouve la forme oxydée seule  $O_2$  appartenant à un autre couple rédox  $O_2/R_2$ . Evidemment la réaction chimique rédox de titrage entre  $R_1$  et  $O_2$  est spontanée. L'évolution de la réaction de titrage est suivie électrochimique par la méthode de la potentiométrie à courant nul. L'électrode de travail doit prendre un signal soit en fonction du couple rédox  $O_1/R_1$  avant le point d'équivalence, soit en fonction du couple rédox  $O_2/R_2$  après le point d'équivalence un signal. Ce signal n'est autre chose que le potentiel d'électrode de travail.

Le schéma de la cellule électrochimique peut être vu dans la figure 12:

ER/solution électrolytique,  $R_1/ET$

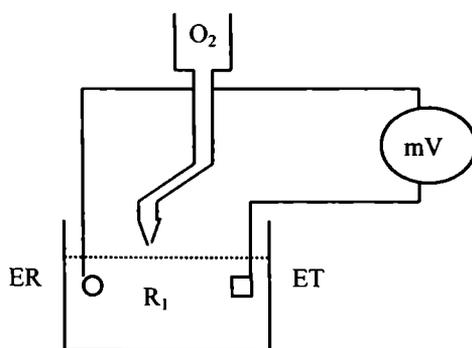


Figure 12.

et la réaction chimique rédox de titrage est:



elle se déroulant dans le volume de la solution électrolytique.

L'électrode de travail prend un potentiel d'électrode qui suit l'évolution des activités des espèces électroactives appartenant au couple rédox:

- $O_1/R_1$  avant du point d'équivalence; la réaction d'électrode étant:
$$O_1 + ze^- \rightleftharpoons R_1 \tag{VI.67}$$
- $O_2/R_2$  après le point d'équivalence; la réaction d'électrode étant:



Les deux réactions d'électrode ne se déroulent pas simultanément mais successivement (à voir la justification 4).

Les courbes de polarisation évoluent pendant le titrage potentiométrique rédox comme montre la figure 13. Le potentiel d'équilibre de l'électrode de travail est donné par la loi de Nernst qui suit l'évolution des activités:

- si  $a_{\text{O}}$  croît et/ou  $a_{\text{R}}$  décroît alors  $E$  croît;
- si  $a_{\text{O}}$  décroît et/ou  $a_{\text{R}}$  croît alors  $E$  décroît.

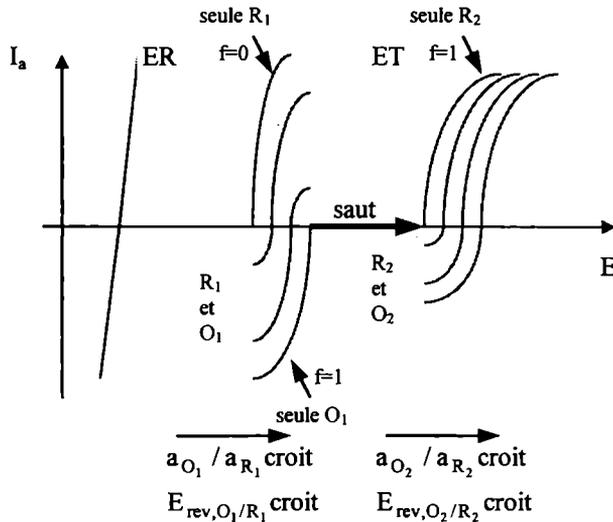


Figure 13

La tension d'équilibre de la cellule est:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev,cell},i} &= (\Phi_{\text{dr}}(f) - \Phi_{\text{ga}})_{I=0} \\ &= (\Phi_{\text{dr}}(f) - \Phi_{\text{S}} + \Phi_{\text{S}} - \Phi_{\text{ga}})_{I=0} \\ &= (\Phi_{\text{dr}}(f) - \Phi_{\text{S}})_{I=0} + (\Phi_{\text{S}} - \Phi_{\text{ga}})_{I=0} \\ &= E_{\text{rev,ET},i}(f) - E_{\text{rev,ER}} \\ &= E_{\text{ET},i}^{\circ} + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_{\text{O}_1}(f)}{c_{\text{R}_1}(f)} - E_{\text{rev,ER}} \end{aligned} \quad (\text{VI.69})$$

où  $i=1$  (pour  $\text{O}_1/\text{R}_1$ ) or  $i=2$  (pour  $\text{O}_2/\text{R}_2$ ) et  $f$  est le degré d'avancement de la réaction chimique de titrage.

Jusqu'au point d'équivalence ( $f < 1$ ), quand les deux espèces du couple rédox  $\text{O}_1/\text{R}_1$  existent mais il n'existe que l'espèce réduite  $\text{R}_2$  du couple rédox  $\text{O}_2/\text{R}_2$ , la tension réversible de la cellule est décidée par l'évolution des activités (ou des concentrations si la solution est très diluée) du couple 1, et alors  $i=1$ , au fur et à mesure que la réaction chimique rédox avance:

$$\begin{aligned} E_{\text{rev,cell},1} &= E_{\text{rev,ET},1}(f) - E_{\text{rev,ER}} \\ &= E_{\text{ET},1}^{\circ} + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_{\text{O}_1}(f)}{c_{\text{R}_1}(f)} - E_{\text{rev,ER}} \end{aligned} \quad (\text{VI.70})$$

et parce que le rapport  $c_{\text{O}_1}(f)/c_{\text{R}_1}(f)$  croît au cours du titrage il en résulte que  $E_{\text{rev,cell},1}$  devient de plus en plus positive.

Après le point d'équivalence ( $f > 1$ ), quand les deux espèces du couple rédox  $\text{O}_2/\text{R}_2$  existent mais il n'existe que l'espèce oxyde  $\text{O}_1$  du couple rédox  $\text{O}_1/\text{R}_1$ , la tension réversible de

la cellule est décidée par l'évolution des activités(ou des concentrations si la solution est très diluée) du couple 2, et alors  $i=2$ , au fur et à mesure que la réaction chimique rédox avance:

$$E_{\text{rev,cell},2} = E_{\text{rev,ET},2}(f) - E_{\text{rev,ER}}$$

$$= E_{\text{ET},2}^{\circ} + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{c_{\text{O}_2}(f)}{c_{\text{R}_2}(f)} - E_{\text{rev,ER}} \quad (\text{VI.71})$$

et parce que le rapport  $c_{\text{O}_2}(f)/c_{\text{R}_2}(f)$  croît au cours du titrage il en résulte que  $E_{\text{rev,cell},2}$  devient de plus en plus positive.

Au point d'équivalence( $f=1$ ), quand  $a_{\text{R}_1}(f)=a_{\text{O}_2}(f) \rightarrow 0$  et, aussi,  $a_{\text{R}_2}(f)=a_{\text{O}_1}(f)$  la tension réversible de la cellule est décidée par la relation:

$$E_{\text{rev,cell}} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{O}_1}(f=1)}{c_{\text{R}_1}(f=1)} - E_{\text{rev,ER}}$$

$$= E_2^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{O}_2}(f=1)}{c_{\text{R}_2}(f=1)} - E_{\text{rev,ER}} \quad (\text{VI.72})$$

d'où on obtient la relation finale:

$$E_{\text{rev,cell}}(f=1) = E_{\text{rev,ET}}(f=1) - E_{\text{rev,ER}}$$

$$= \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} - E_{\text{rev,ER}} \quad (\text{VI.73})$$

le potentiel d'électrode de travail étant donné par la relation:

$$E_{\text{rev,ET}}(f=1) = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} \quad (\text{VI.74})$$

Le saut de tension au point d'équivalence( $f=1$ ) est contrôlé, principalement, par la différence de les deux potentiels standard d'électrode  $\Delta E^{\circ}$ (la relation suivante montre aussi l'importance de cette différence pour pouvoir réaliser le titrage potentiométrique) et, secondement, par les concentrations initiales de  $\text{R}_1$  et d' $\text{O}_2$ :

$$\Delta E_{\text{saut}} = E_{\text{rev,cell},2}(f=0,999) - E_{\text{rev,cell},1}(f=1,001)$$

$$= E_2^{\circ} - E_1^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{R}_2}} \right)_{f=1,001} \left( \frac{c_{\text{R}_1}}{c_{\text{O}_1}} \right)_{f=0,999}$$

$$\approx E_2^{\circ} - E_1^{\circ} - 0,348$$

$$\approx \Delta E^{\circ} - 0,348 \quad (\text{VI.75})$$

L'évolution de la tension réversible de la cellule à mesure que le titrage avance est indiquée dans la figure 14.

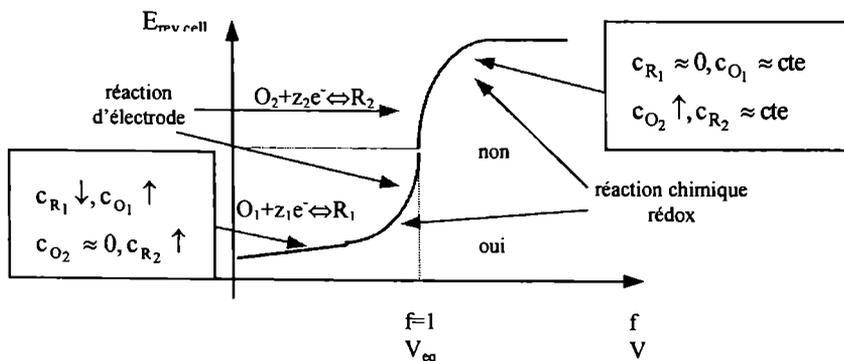


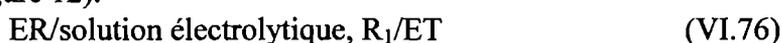
Figure 14.

En procédant de la sorte, on peut examiner des titrages fondés sur les réactions de précipitation, de complexation ou acido-basique. Il est à noter que l'électrode de travail, dans n'importe lequel de titrage est considéré, doit répondre par rapport à l'une des ions ou des molécules impliquées dans la réaction de titrage.

### VI.3.3.2 Titrage amperométrique

Dans ce cas il s'agit d'une réaction chimique rédox de titrage qui a lieu dans la solution électrolytique quand dans cette solution se trouve, par exemple, la forme réduite seule  $R_1$  d'un couple rédox  $O_1/R_1$  et dans la burette se trouve la forme oxydée seule  $O_2$  appartenant à un autre couple rédox  $O_2/R_2$ . Evidemment la réaction chimique rédox de titrage entre  $R_1$  et  $O_2$  est spontanée. L'évolution de la réaction de titrage est suivie électrochimique par la méthode de la amperométrie à un potentiel d'électrode qui place la réaction d'électrode, qui a lieu à l'électrode de travail, directement sur le plateau de diffusion. L'électrode de travail doit prendre un signal soit en fonction du couple rédox  $O_1/R_1$  (avant le point d'équivalence), soit en fonction du couple rédox  $O_2/R_2$  (après le point d'équivalence). Ce signal n'est autre chose que le courant qui passe par l'électrode de travail au potentiel d'électrode choisi pour le déroulement de la réaction d'électrode.

Le schéma de principe de la cellule électrochimique est le même que pour le titrage potentiométrique (à voir la figure 12).



et la réaction chimique rédox de titrage est:



elle se déroulant dans le volume de la solution électrolytique.

Au potentiel d'électrode choisi (et maintenu fixe par rapport à l'électrode de référence au fur et à mesure que le titrage avance) pour le déroulement de la réaction d'électrode par l'électrode de travail passe un courant qui est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive ou aux concentrations des espèces électroactives existant à mesure que le titrage avance. Il est nécessaire à connaître les courbes de polarisation des deux couples rédox pour choisir correctement le potentiel d'électrode auquel on travaille et pour interpréter le titrage. Soit que les courbes de polarisation des deux couples rédox ont les allures montrées dans figure (15).

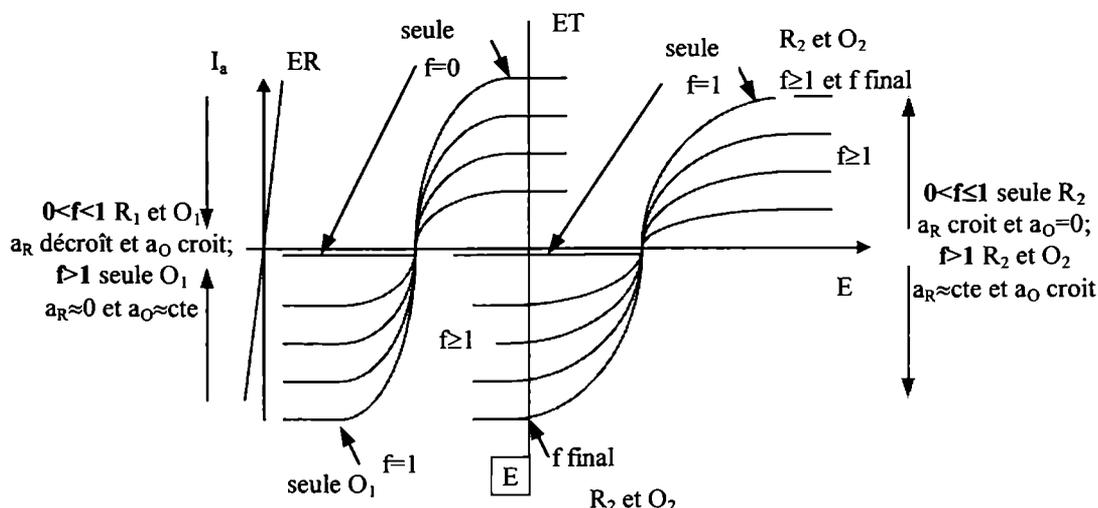


Figure 15.

Au fur et à mesure que la réaction chimique de titrage avance si on prélève des solutions pour différentes valeurs de  $f$  et si on tracent les courbes de polarisation alors on observent les caractéristiques suivantes:

- pour  $f=0$  n'existe que la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $O_1/R_1$  parce qu'existe  $R_1$  seule;

- pour  $0 < f < 1$ 
  - ◆ les deux branches de la courbe de polarisation du couple  $O_1/R_1$  existent parce qu'existent tant  $R_1$  qu' $O_1$ ;
    - \* la branche anodique décroît parce que la concentration de  $R_1$  décroît;
    - \* la branche cathodique croît parce que la concentration de  $O_1$  croît;
  - ◆ n'existe que la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $O_2/R_2$  parce que n'existe que  $R_2$ ;
    - \* la branche anodique croît parce que la concentration de  $R_2$  croît;
- pour  $f = 1$ 
  - ◆ n'existe que la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $O_1/R_1$  parce qu'existe  $O_1$  seule;
  - ◆ n'existe que la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $O_2/R_2$  parce qu'existe  $R_2$  seule;
- pour  $f > 1$ 
  - ◆ n'existe que la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $O_1/R_1$  parce qu'existe  $O_1$  seule;
  - ◆ les deux branches de la courbe de polarisation du couple  $O_2/R_2$  existent parce qu'existent tant  $R_2$  qu' $O_2$ ;
    - \* la branche anodique est pratiquement constante parce que la concentration de  $R_2$  reste pratiquement constante;
    - \* la branche cathodique croît parce que la concentration de  $O_2$  croît (par la suite d'adjonction de  $O_2$ );

À noter que entre le courant de diffusion limite et la concentration de l'espèce électroactive il y a une relation linéaire (à voir la justification 5).

Si on choisit pour l'électrode de travail le potentiel d'électrode  $E$  (à condition que  $E$  se trouve sur les deux plateaux de diffusion) alors les espèces électroactives à ce potentiel sont  $R_1$  et  $O_2$  qui réagissent toutes les deux sur le plateau de diffusion comme suit:

- $R_1$  avant le point d'équivalence, la réaction d'électrode étant l'oxydation qui découle sur le plateau anodique de diffusion:



- $O_2$  après le point d'équivalence, la réaction d'électrode étant la réduction qui découle sur le plateau cathodique de diffusion:



Les deux réactions d'électrode ne se déroulent pas simultanément (à voir la justification 4) mais successivement sur l'électrode de travail parce qu'avant le point d'équivalence la concentration de  $O_2$  est pratiquement zéro et après le point d'équivalence la concentration de  $R_1$  est pratiquement zéro (la réaction chimique de titrage étant totale).

La courbe de titrage amperométrique pour le potentiel  $E$  représentant la variation du courant  $I$  avec le degré d'avancement  $f$  de la réaction chimique de titrage a l'allure linéaire (à voir la justification 5) montrée dans la figure 16.

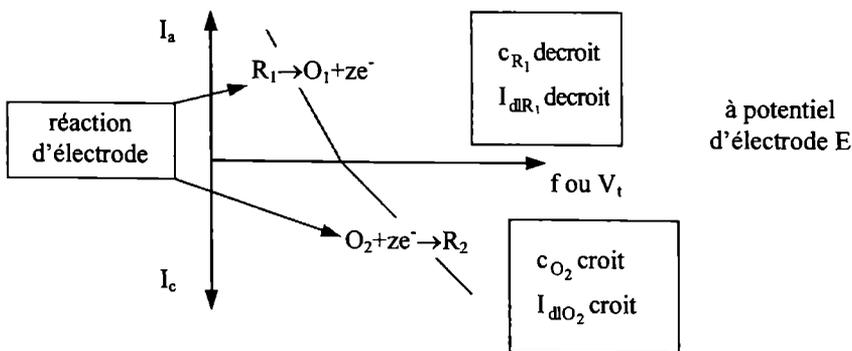


Figure 16.

**Justification 3. Pourquoi "polarisation" chimique?** Le terme de "polarisation" est, en quelque sorte, forcé ici et peut être déplacé. Mais il existe une explication. Soit une solution électrolytique contenant  $O(a_O)$  et  $R(a_R)$  et dans laquelle sont immergées une électrode de travail réversible par rapport aux activités d' $O$  et de  $R$  et aussi une

électrode de référence et une contre-électrode. Pour cette solution il y a un niveau de Fermi pour le couple rédox O/R ayant l'énergie Fermi  $E_{F,\text{rédox}}$  et on peut aussi tracer une courbe de polarisation propre qui a l'intersection avec l'axe des potentiels en  $E_{\text{rev}}$ . Si on ajoute à cette solution électrolytique O et R ainsi que les activités sont maintenant  $a_{\text{O}}+da_{\text{O}}$  et  $a_{\text{R}}+da_{\text{R}}$  alors le niveau de Fermi pour le couple rédox a l'énergie Fermi  $E_{F,\text{rédox}}+dE_{F,\text{rédox}}$  et on peut aussi tracer une courbe de polarisation propre qui a l'intersection avec l'axe des potentiels en  $E_{\text{rev}}+dE_{\text{rev}}$ . Par conséquent, il a lieu un déplacement sur l'axe du potentiel (donc pour un courant zéro) pour le potentiel d'électrode d'une courbe de polarisation ( $a_{\text{O}}$  et  $a_{\text{R}}$ ) à une autre courbe de polarisation ( $a_{\text{O}}+da_{\text{O}}$  et  $a_{\text{R}}+da_{\text{R}}$ ).

Si par l'intermédiaire d'un potentiostat on maintient le potentiel d'électrode de travail à la valeur  $E_{\text{rev}}$  de devant d'adjonction et on fait l'adjonction sous le contrôle du potentiostat, alors pour compenser l'effet de cette adjonction le potentiostat passe un courant par l'interface soit pour réduire l'espèce O (si  $E_{\text{rev}}+dE_{\text{rev}} > E_{\text{rev}}$ ) soit pour oxyder l'espèce R (si  $E_{\text{rev}}+dE_{\text{rev}} < E_{\text{rev}}$ ). Donc il en résulte l'existence d'un courant par l'interface électrode associée avec l'existence de la "polarisation" chimique, c'est-à-dire avec la modification de l'énergie du niveau de Fermi du couple rédox existant dans la solution électrolytique par la suite soit du déroulement d'une réaction chimique soit de l'adjonction des espèces O et R (à voir: "Distribution des électrons en métal et en solution électrolytique" et aussi "Influence des activités  $a_{\text{O}}$  et  $a_{\text{R}}$  pour  $i^{\infty}$  donné et pour  $\beta$  donné (ici  $\beta=0,5$ )")

**Justification 4. Pourquoi l'électrode de travail ne soit pas une diélectrode à mesure que le titrage avance?** À noter que dans la solution électrolytique on trouve jusqu'au point d'équivalence les espèces  $R_1$ ,  $O_1$  et  $O_2$  ( $R_2$  n'existe pas parce que la réaction chimique de titrage est considérée totale et, en conséquence,  $R_2$  ajoutée est immédiatement est en totalité consommé par la réaction chimique de titrage) et après le point d'équivalence les espèces  $O_1$ ,  $R_2$  et  $O_2$  ( $R_1$  n'existe pas parce que la réaction chimique de titrage est considérée totale et, en conséquence,  $R_1$  est en totalité consommé par la réaction chimique de titrage).

Pourquoi l'électrode de travail en Pt prend avant le point d'équivalence un signal (qui est le potentiel d'électrode) en fonction du couple rédox  $O_1/R_1$  et après le point d'équivalence un signal en fonction du couple rédox  $O_2/R_2$ ?

Pourquoi l'électrode de travail en Pt ne prend pas un potentiel mixte d'électrode au fur et à mesure que le titrage potentiométrique avance? (à voir: "Cas de diélectrode rédox" et "Potentiel mixte").

Supposons (sans démonstration) que le potentiel mixte d'électrode est donné à l'abandon, donc sous courant zéro (c'est-à-dire sous polarisation nulle  $P=0$ ), par la relation:

$$E_{\text{mixte},I=0} = \omega_1 E_{\text{rev},1} + \omega_2 E_{\text{rev},2} \quad (\text{VI.80})$$

et sous courant non zéro (c'est-à-dire sous polarisation non nulle  $P \neq 0$ ) par la relation:

$$E_{\text{mixte},I \neq 0} = \omega_1 E_1 + \omega_2 E_2 \quad (\text{VI.81})$$

où les poids  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les nombre de transport de réaction d'électrode pour la réaction impliquant le couple rédox  $O_1/R_1$  (1) et, respectivement,  $O_2/R_2$  (2). Ces poids sont définis par les relations:

$$\omega_1 = \frac{|i_1|}{|i_1| + |i_2|}, \quad \omega_2 = \frac{|i_2|}{|i_1| + |i_2|} \quad (\text{VI.82})$$

où  $i_1$  et  $i_2$  sont les densités de courant associées avec les réactions d'électrode 1 et, respectivement, 2. Elles sont données par l'équation de Butler-Volmer. Lorsqu'à l'électrode de travail en Pt se déroule seulement la réaction impliquant le couple 1 alors  $\omega_1=1$  et  $\omega_2=0$  et évidemment  $E_{\text{mixte},I \neq 0} = E_1$  et, au contraire, lorsqu'à l'électrode de travail en Pt se déroule seulement la réaction impliquant le couple 2 alors  $\omega_1=0$  et  $\omega_2=1$  et évidemment  $E_{\text{mixte},I \neq 0} = E_2$ . La discussion suivante est édifiante:

- jusqu'au point d'équivalence ( $f < 1$ ) dans la solution électrolytique existent les espèces  $R_1$ ,  $O_1$  et  $O_2$  et, en conséquence:

$$i_1 \neq 0 \text{ parce que } i_1^0 \neq 0 (a_{O_1}(f) \neq 0 \text{ et } a_{R_1}(f) \neq 0),$$

$$i_2 = 0 \text{ parce que } i_2^0 = 0 (a_{O_2}(f) \neq 0 \text{ et } a_{R_2}(f) = 0 \text{ ou } \rightarrow 0),$$

il en résulte que  $\omega_1=1$  et  $\omega_2=0$  et alors l'électrode de travail poursuit l'évolution des activités  $a_{O_1}(f)$  et  $a_{R_1}(f)$ , le potentiel d'électrode étant égal au potentiel d'électrode

$E_1$ ;

- après le point d'équivalence ( $f > 1$ ) dans la solution électrolytique existent les espèces  $O_1$ ,  $R_2$  et  $O_2$  et, en conséquence:

$$i_1 = 0 \text{ parce que } i_1^0 = 0 (a_{O_1}(f) \neq 0 \text{ et } a_{R_1}(f) = 0 \text{ ou } \rightarrow 0),$$

$$i_2 \neq 0 \text{ parce que } i_2^0 \neq 0 (a_{O_2}(f) \neq 0 \text{ et } a_{R_2}(f) \neq 0),$$

il en résulte que  $\omega_1=0$  et  $\omega_2=1$  et alors l'électrode de travail poursuit l'évolution des activités  $a_{O_2}(f)$  et  $a_{R_2}(f)$ , le potentiel d'électrode étant égal au potentiel

d'électrode  $E_2$ ;

Pour mieux comprendre il doit être écrite et, bien sûr, suivie la relation suivante entre la densité de courant d'échange et les activités: (à voir: "Densité standard du courant d'échange")

$$i^{\circ} = i^{\circ\circ} a_O^{1-\beta} a_R^{\beta} \quad (\text{VI.83})$$

où  $i^{\circ\circ}$  est la densité standard de courant d'échange et  $\beta$  le facteur de symétrie(en général non nul).

**Justification 5. Pourquoi le courant de diffusion limite(donc sur le plateau de diffusion) est proportionnel à la concentration de l'espèce électrochimique active?** La relation qui décrit la liaison entre la densité de courant de diffusion limite et la concentration de l'espèce électrochimique active est: (à voir: "Réaction d'électrode rapide(réversible)").

- pour le cas anodique(donc pour l'espèce R):

$$i_{\text{dla}} = i_{\text{dlR}} = -zF \frac{D_R}{\delta} c_R \quad (\text{VI.84})$$

$$I_{\text{dla}} = I_{\text{dlR}} = A_{\text{ET}} i_{\text{dla}} = A_{\text{ET}} i_{\text{dlR}} \quad (\text{VI.84}')$$

- pour le cas cathodique(donc pour l'espèce O):

$$i_{\text{dlc}} = i_{\text{dlO}} = zF \frac{D_O}{\delta} c_O \quad (\text{VI.85})$$

$$I_{\text{dlc}} = I_{\text{dlO}} = A_{\text{ET}} i_{\text{dlc}} = A_{\text{ET}} i_{\text{dlO}} \quad (\text{VI.85}')$$

est, en conséquence, entre la densité de courant de diffusion limite(ou le courant de diffusion limite) et la concentration de l'espèce électrochimique active il y a une relation linéaire.

## VI.4.1 Piles de concentration

### VI.4.1.1 Piles de concentration sans transport sans jonction liquide)

Une pile de concentration sans transport a les caractéristiques suivantes:

- elle est constituée de deux demi-piles ayant des électrodes identiques (à l'extérieur se trouvent deux électrodes réversibles par rapport à la même réaction d'électrode et à l'intérieur se trouvent aussi deux électrodes réversibles par rapport à une autre même réaction d'électrode) immergées dans des solutions électrolytiques contenant le même électrolyte électroactive mais différant par l'activité de l'électrolyte,  $a^I < a^{II}$  ;
- les deux demi-piles sont connectées à l'aide d'une électrode bipolaire à l'intérieur et par un circuit caractéristique pour une pile galvanique à l'extérieur;
- grâce à la connexion par l'électrode bipolaire entre les deux demi-piles il n'existe pas de transport de matière par diffusion; pour cette raison une telle pile est souvent appelée pile sans transport ou pile sans jonction liquide;
- à cause de l'inégalité des activités de l'électrolyte, le système électrochimique, dans l'ensemble, ne se trouve pas à l'état d'équilibre: on a tout d'abord:

$$a^I < a^{II} \quad (VI.86)$$

$$RT \ln a^I < RT \ln a^{II}$$

d'où après l'addition du potentiel chimique standard qui est le même dans les deux phases on a:

$$\mu^{o,I} + RT \ln a^I < \mu^{o,II} + RT \ln a^{II}$$

et compte tenu de la relation de définition du potentiel chimique on a donc la relation d'inégalité cherchée:

$$\mu^I < \mu^{II} \quad (VI.87)$$

et, par conséquent, il doit évoluer vers l'équilibre pouvant débiter un courant sur une résistance extérieure jusqu'à ce que les activités de l'électrolyte dans les deux solutions deviennent égales;

l'équilibre thermodynamique est atteint si les potentiels chimiques de l'électrolyte dans les deux solutions électrolytiques sont les mêmes:

$$\mu^I(\text{ech}) = \mu^{II}(\text{ech})$$

ou, autrement dit, les potentiels électrochimiques pour chaque ion dans les deux solutions électrolytiques doivent être égaux:

$$\tilde{\mu}_{M^+}^I(\text{ech}) = \tilde{\mu}_{M^+}^{II}(\text{ech}) \quad \tilde{\mu}_{A^-}^I(\text{ech}) = \tilde{\mu}_{A^-}^{II}(\text{ech})$$

Ces deux conditions imposent l'égalité des activités pour chaque ion dans les deux solutions électrolytiques:

$$a_{M^+}^I(\text{ech}) = a_{M^+}^{II}(\text{ech}) \quad a_{A^-}^I(\text{eq}) = a_{A^-}^{II}(\text{eq})$$

et des potentiels d'électrode intervenant (or des potentiels électriques internes (Galvani)) selon que suit:

$$E_{\text{anode,ga}} = E_{\text{cathode,dr}} \quad E_{\text{cathode,ga}} = E_{\text{anode,dr}}$$

$$\Phi_{\text{anod,st}} = \Phi_{\text{catod,dr}} \quad \Phi_{\text{catod,dr}} = \Phi_{\text{anod,st}}$$



$$\Delta G = \mu_{M_1^+}^{\circ} + RT \ln a_{M_1^+} + \mu_{A_1^-}^{\circ} + RT \ln a_{A_1^-} - (\mu_{M_2^+}^{\circ} + RT \ln a_{M_2^+} + \mu_{A_2^-}^{\circ} + RT \ln a_{A_2^-}) \quad (\text{VI.93})$$

et en regroupant les potentiels chimiques standard pour le cation et pour l'anion (les deux solutions électrolytiques étant aqueuses on a  $\mu_{M_1^+}^{\circ} = \mu_{M_2^+}^{\circ}$  et  $\mu_{A_1^-}^{\circ} = \mu_{A_2^-}^{\circ}$ ) d'une part et les termes en activités d'une autre part, on arrive à l'expression de l'enthalpie libre de la pile cationique sans transport et sans jonction liquide:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{M_1^+} a_{A_1^-}}{a_{M_2^+} a_{A_2^-}} \quad (\text{VI.94})$$

et la fem de la pile cationique est (la charge transportée étant 1F C):

$$E_{\text{pile}}^{\text{cat.f}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_2^+} a_{A_2^-}}{a_{M_1^+} a_{A_1^-}} > 0 \quad (\text{VI.95})$$

la fem standard  $E_{\text{pile}}^{\text{o,cat.f}}$  étant nulle, car dans les deux demi-piles se produit une même réaction mais en sens contraires. On le voit que la fem de la pile cationique sans transport est positive dans le sens considéré:

$$E_{\text{pile}}^{\text{cat.f}} = \Phi_{\text{dr}} - \Phi_{\text{ga}} > 0 \quad (\text{VI.96})$$

et, en conséquence, l'électrode extérieure de gauche fonctionne comme anode (étant le pôle (-)) et l'électrode extérieure de droite fonctionne comme cathode (étant le pôle (+)).

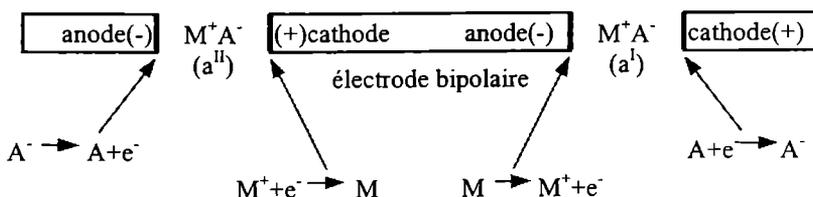
Evidemment, la polarité des électrodes extérieures est en concordance avec le résultat obtenu.

La relation décrivant la fem de la pile cationique peut être écrite sous des formes successives (en remplaçant les produits des activités ioniques individuelles par les activités de l'électrolyte dans les deux demi-piles; puis en remplaçant ces activités par leurs expressions en activités moyennes; finalement, en utilisant les propriétés des logarithmes), et, finalement, en résultant l'expression pour la fem d'une pile cationique sans transport:

$$\begin{aligned} E_{\text{pile}}^{\text{cat.f}} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_2^+} a_{A_2^-}}{a_{M_1^+} a_{A_1^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MA}^{\text{II}}}{a_{MA}^{\text{I}}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm MA}^{\text{II}})^2}{(a_{\pm MA}^{\text{I}})^2} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{\text{II}}}{a_{\pm MA}^{\text{I}}} \end{aligned} \quad (\text{VI.97})$$

#### VI.4.1.2 Pile anionique

Les schémas de la pile anionique sont les suivantes:



La fem de la pile anionique est donné par l'expression:

$$E_{pile}^{an,f} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} > 0 \quad (VI.99)$$

la réaction globale de la pile étant:



La fem de la pile peut être aussi écrit sous la forme:

$$\begin{aligned} E_{pile}^{an,f} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MA}^{II}}{a_{MA}^I} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm MA}^{II})^2}{(a_{\pm MA}^I)^2} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I} \end{aligned} \quad (VI.101)$$

### VI.4.1.3 Comparaison

1. Si les activités  $a^I$  et  $a^{II}$  sont les mêmes dans les deux piles, évidemment on a aussi:

$$E_{pile}^{cat,f} = E_{pile}^{an,f} \quad (VI.102)$$

alors il est indifférent quelles électrodes se trouvent à l'extérieur et quelles à l'intérieur. Il e à noter que les seules qui comptent sont les valeurs des activités  $a^I$  et  $a^{II}$  décidant la valeur du rapport des activités.

2. En ce qui concerne les potentiels d'électrode exposés par les électrodes situées à l'extérieur, leur valeurs sont:

- pour la pile cationique sans transport et sans jonction liquide:

\* anode  $-x$  mV;

$$E_{pile}^{cat,f} = -y - (-x) = x - y > 0$$

\* cathode  $-y$  mV;

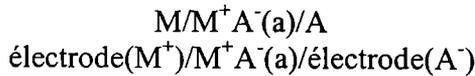
- pour la pile anionique sans transport et sans jonction liquide:

\* anode  $y$  mV;

$$E_{pile}^{an,f} = x - y > 0$$

\* cathode  $x$  mV;

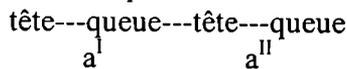
3. Si on note la pile simple:



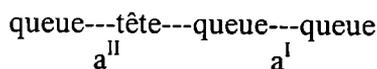
de la manière suivante:

- \* l'interface électrodique de gauche tête
- \* l'interface électrodique de droite queue

on peut observer que la pile cationique a la formule:



et la pile anionique a la formule:



### VI.4.2 Piles de concentration à transport (à jonction liquide)

Une pile de concentration à transport a les caractéristiques suivantes:

- elle est constituée de deux demi-piles ayant des électrodes identiques (à l'extérieur se trouvent deux électrodes réversibles par rapport à la même réaction d'électrode) immergées dans des solutions électrolytiques contenant le même électrolyte électroactive mais différant par l'activité de l'électrolyte,  $a^I < a^{II}$  (l'électrolyte donne, par dissolution et dissociation, l'espèce électroactive);
- les deux demi-piles sont connectées, à l'intérieur, par l'intermédiaire d'une jonction liquide à travers laquelle s'effectue le transport des ions et où se localise le potentiel de diffusion; pour cette raison une telle pile est souvent appelée pile à transport ou à jonction liquide; à l'extérieur il y a un circuit caractéristique pour
- une pile galvanique;
- à cause de l'inégalité des activités de l'électrolyte, le système électrochimique, dans l'ensemble, ne se trouve pas à l'état d'équilibre: on a tout d'abord:

$$a^I < a^{II} \quad (VI.86)$$

$$RT \ln a^I < RT \ln a^{II}$$

d'où après l'addition du potentiel chimique standard qui est le même dans les deux phases on a:

$$\mu^{o,I} + RT \ln a^I < \mu^{o,II} + RT \ln a^{II}$$

et compte tenu de la relation de définition du potentiel chimique on a donc la relation d'inégalité cherchée:

$$\mu^I < \mu^{II} \quad (VI.87)$$

et, par conséquent, il doit évoluer vers l'équilibre pouvant débiter un courant sur une résistance extérieure jusqu'à ce que les activités de l'électrolyte dans les deux solutions deviennent égales;

l'équilibre thermodynamique est atteint si les potentiels chimiques de l'électrolyte dans les deux solutions électrolytiques sont les mêmes:

$$\mu^I(\text{ech}) = \mu^{II}(\text{ech})$$

ou, autrement dit, les potentiels électrochimiques pour chaque ion dans les deux solutions électrolytiques doivent être égaux:

$$\tilde{\mu}_{M^+}^I(\text{ech}) = \tilde{\mu}_{M^+}^{II}(\text{ech}) \quad \tilde{\mu}_{A^-}^I(\text{ech}) = \tilde{\mu}_{A^-}^{II}(\text{ech})$$

Ces deux conditions imposent l'égalité des activités pour chaque ion dans les deux solutions électrolytiques:

$$a_{M^+}^I(\text{ech}) = a_{M^+}^{II}(\text{ech}) \quad a_{A^-}^I(\text{eq}) = a_{A^-}^{II}(\text{eq})$$

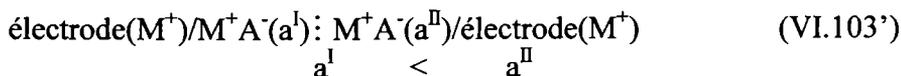
et des potentiels d'électrode intervenant (ou des potentiels électriques internes (Galvani) selon que suit:

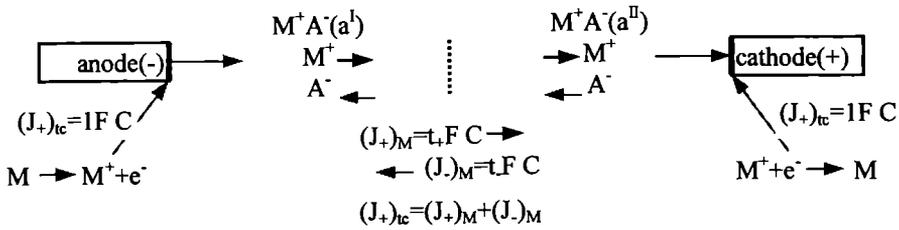
$$E_{\text{anode,ga}} = E_{\text{cathode,dr}}$$

$$\Phi_{\text{anode,ga}} = \Phi_{\text{cathode,dr}}$$

#### VI.4.2.1 Pile cationique

Les schémas de la pile cationique sont les suivantes:





Les électrodes situées à l'extérieur sont le siège d'une même réaction d'électrode mais se déroulent pourtant en sens contraires. Ces électrodes sont réversibles par rapport au cation  $M^+$ .

Soit que 1F C d'électricité positive passe par la pile de gauche à droite:

- à l'électrode de gauche a lieu la réaction anodique d'électrode:



qui donne naissance à 1 ion-g de  $M^+$  ( $M^+$  traverse l'interface électrode de gauche arrivant dans la solution électrolytique de gauche);

- dans le compartiment de gauche le passage de 1F C d'électricité est assuré:
  - d'une partie par la migration de  $M^+$  qui transporte  $t_+ F C$  d'électricité dans le sens de gauche à droite; cette quantité d'électricité est transportée par  $t_+$  ion-g de  $M^+$ ;
  - d'une autre partie par la migration de  $A^-$  qui transporte  $t_- F C$  d'électricité dans le sens de droite à gauche; cette quantité d'électricité est transportée par  $t_-$  ion-g de  $A^-$ ;

par la suite du déroulement de la réaction d'électrode et de la migration de  $M^+$  et de  $A^-$  dans le compartiment de gauche existent dans le voisinage immédiat de l'électrode:

- un gain de  $M^+$  valant  $(1-t_+)$  ion-g de  $M^+$  ou  $t_-$  ion-g de  $M^+$ ;
- un gain de  $A^-$  valant  $t_+$  ion-g de  $A^-$ ;

Il existe donc dans le voisinage immédiat de l'électrode de gauche une augmentation valant  $t_+$  moles de  $M^+ A^-$ .

- à l'électrode de droite a lieu la réaction cathodique d'électrode:



qui consomme 1 ion-g de  $M^+$  ( $M^+$  traverse l'interface électrode de droite partant dans la solution électrolytique de droite);

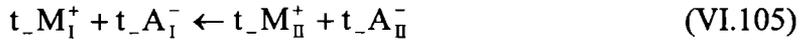
- dans le compartiment de droite le passage de 1F C d'électricité est assuré:
  - d'une partie par la migration de  $M^+$  qui transporte  $t_+ F C$  d'électricité dans le sens de gauche à droite; cette quantité d'électricité est transportée par  $t_+$  ion-g de  $M^+$ ;
  - d'une autre partie par la migration de  $A^-$  qui transporte  $t_- F C$  d'électricité dans le sens de droite à gauche; cette quantité d'électricité est transportée par  $t_-$  ion-g de  $A^-$ ;

par la suite du déroulement de la réaction d'électrode et de la migration de  $M^+$  et de  $A^-$  dans le compartiment de droite existent dans le voisinage immédiat de l'électrode:

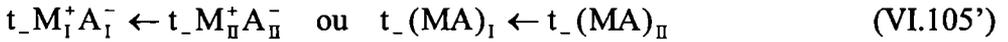
- un perte de  $M^+$  valant  $-(1-t_+)$  ion-g de  $M^+$  ou  $-t_-$  ion-g de  $M^+$ ;
- un perte de  $A^-$  valant  $-t_+$  ion-g de  $A^-$ ;

Il existe donc dans le voisinage immédiat de l'électrode de droite une diminution valant  $-t$  moles de  $M^+A^-$ .

En conséquence, dans la pile cationique a lieu la réaction globale suivante:



et on voit donc que a lieu le transport de  $t$ - moles de  $M^+A^-$  à partir de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée, ce transport est réalisé à travers la jonction liquide(ce transport est aussi la source d'énergie électrique):



Pour la réaction globale de la pile cationique à transport on peut calculer  $\Delta G_{pile}^{cat,t}$  comme différence entre les sommes des produits *nombre de transport \* potentiel chimique* pour les produits de réaction et pour les réactifs(en explicitant le potentiel chimique après le définition déjà donné et en regroupant les potentiels chimiques standard pour le cation et pour l'anion d'une part et les termes en activités d'une autre part on arrive à l'expression de l'enthalpie libre de la pile cationique à transport et à jonction liquide):

$$\begin{aligned} \Delta G_{pile}^{cat,t} &= t_- \mu_{M_I^+} + t_- \mu_{A_I^-} - (t_- \mu_{M_{II}^+} + t_- \mu_{A_{II}^-}) \\ &= t_- (\mu_{M_I^+}^{\circ} - \mu_{M_{II}^+}^{\circ}) + t_- (\mu_{A_I^-}^{\circ} - \mu_{A_{II}^-}^{\circ}) + t_- RT \ln \frac{a_{M_I^+}}{a_{M_{II}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{A_I^-}}{a_{A_{II}^-}} \quad (VI.106) \\ &= t_- RT \ln \frac{a_{M_I^+} a_{A_I^-}}{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}} \end{aligned}$$

En partant de cette équation on déduit l'expression suivante pour la fem d'une pile cationique à transport(attention, on transporte à travers la pile  $1F$  C d'électricité positive de gauche à droite):

$$E_{pile}^{cat,t} = t_- \frac{RT}{+1F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} > 0 \quad (VI.107)$$

la fem standard  $E_{pile}^{o,cat,t}$  étant nulle, car dans les deux demi-piles se produit une même réaction mais en sens contraires. On le voit que la fem de la pile cationique à transport est positive dans le sens considéré:

$$E_{pile}^{cat,t} = \Phi_{dr} - \Phi_{ga} > 0 \quad (VI.108)$$

et, en conséquence, l'électrode de gauche fonctionne comme anode(étant le pole(-)) et l'électrode de droite fonctionne comme cathode(étant le pole(+)).

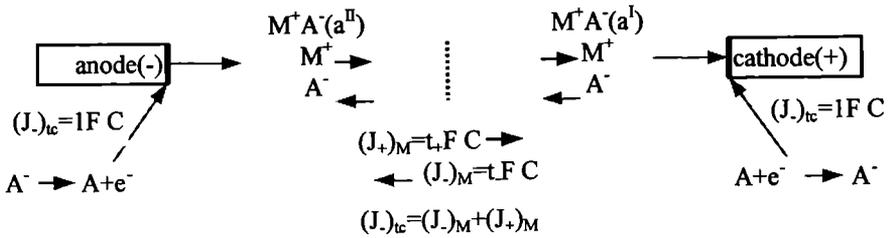
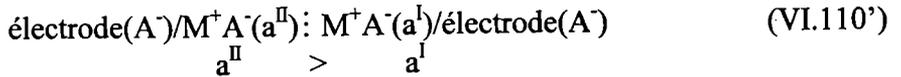
Evidemment, la polarité des électrodes extérieures est en concordance avec le résultat obtenu. La relation décrivant la fem de la pile cationique peut être écrite sous des formes successives(en remplaçant les produits des activités ioniques individuelles par les activités de l'électrolyte dans les deux demi-piles; puis en remplaçant ces activités par leurs expressions en activités moyennes; finalement, en utilisant les propriété des logarithmes), et, finalement, en résultant l'expression pour la fem d'une pile cationique à transport:

$$E_{pile}^{cat,t} = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MA}^{II}}{a_{MA}^I} \quad (VI.109)$$

$$= t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm MA}^{II})^2}{(a_{\pm MA}^I)^2} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I}$$

### VI.4.2.2 Pile anionique

Les schémas de la pile anionique sont les suivantes:



La fem de la pile anionique est donné par l'expression:

$$E_{pile}^{an,t} = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} \quad (VI.111)$$

la réaction globale de la pile étant:



La fem de la pile peut être écrit sous la forme:

$$E_{pile}^{an,t} = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+} a_{A_{II}^-}}{a_{M_I^+} a_{A_I^-}} = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MA}^{II}}{a_{MA}^I} \quad (VI.113)$$

$$= t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm MA}^{II})^2}{(a_{\pm MA}^I)^2} = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I}$$

### VI.4.2.3 Comparaison

1. Si les activités  $a^I$  et  $a^{II}$  sont les mêmes dans les deux piles, on a en général:

$$E_{pile}^{cat,t} \neq E_{pile}^{an,t}$$

si, évidemment, la condition suivante est respectée:

$$t_- \neq t_+; \quad u_- \neq u_+$$

2. Si les activités  $a^I$  et  $a^{II}$  sont les mêmes dans les deux piles, on a:

$$E_{pile}^{cat,t} = E_{pile}^{an,t}$$

si, évidemment, la condition suivante est respectée:

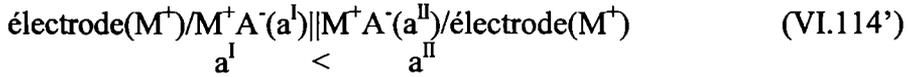
$$t_- = t_+; \quad u_- = u_+$$

Par conséquent, il n'a aucune importance la réaction laquelle se déroule aux électrodes dans les deux piles de concentration à transport (à jonction liquide). Evidemment, à condition que les deux piles soient les schémas montrés ci-dessus.

### VI.4.3 Piles de concentration à potentiel de jonction liquide éliminé

#### VI.4.3.1 Pile cationique

Soit la pile cationique ayant un pont salin entre les deux solutions(entre les deux demi-piles):



différant de la pile cationique à transport et à jonction liquide par la voie dans laquelle le contact électrique est réalisé à voir la figure 17). On utilise un pont de sel contenant une solution d'électrolyte fort et en haute concentration qui forme, par dissolution et dissociation, deux ions ayant les mobilités électrochimiques égales. En conséquence, les deux potentiels de jonction liquide développés entre le pont salin et chacune des solutions électrolytiques dans lesquelles il est immergé sont minimisés. Ces ions transportent le courant dans le pont salin.

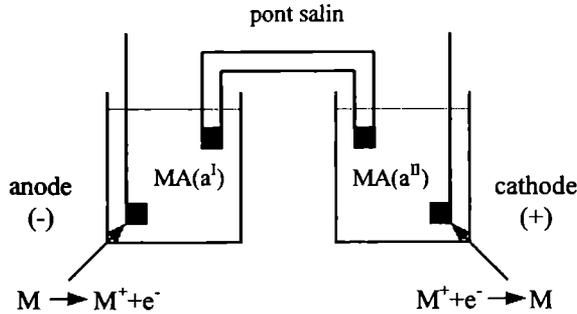


Figure 17.

La fem de cette pile cationique à jonction liquide mais à potentiel de jonction liquide éliminé vaut:

$$\begin{aligned} E_{pile}^{cat} &= \Phi_c^+ - \Phi_a^- \\ &= \Phi_c^+ - \Phi_{II} + \Phi_{II} - \Phi_p + \Phi_p - \Phi_I + \Phi_I - \Phi_a^- \\ &= E_c^+ - E_{jI,II} + E_{jI,I} - E_a^- \end{aligned} \quad (VI.115)$$

mais compte tenu que les potentiels de jonction liquide sont minimisés:

$$E_{jI,II} \rightarrow 0, \quad E_{jI,I} \rightarrow 0 \quad (VI.116)$$

il en résulte la fem de la pile comme la différence de deux potentiels d'électrode:

$$E_{pile}^{cat} = E_c^+ - E_a^- \quad (VI.117)$$

où les potentiels sont donnés de la relation de Nernst:

$$E_c^+ = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{M^{II}^+} \quad (VI.118)$$

$$E_a^- = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{M^I^+} \quad (VI.119)$$

Par conséquent, la fem d'une pile cationique à potentiel de jonction liquide éliminé devient:

$$E_{pile}^{cat} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_{II}^+}}{a_{M_I^+}} \quad (VI.120)$$

Compte tenu que les activités ioniques individuelles sont inaccessibles du point de vue expérimental, il faut qu'elles soient exprimées par les activités ioniques moyennes, qui sont accessibles expérimentalement:

$$\frac{a_+^{II} a_-^{II}}{a_+^I a_-^I} = \frac{(a_{\pm}^{II})^2}{(a_{\pm}^I)^2} \quad (VI.121)$$

En supposant que:

$$\frac{a_+^{II}}{a_+^I} \approx \frac{a_-^{II}}{a_-^I} \quad (VI.122)$$

on obtient la relation attendue:

$$\frac{a_{\pm}^{II}}{a_{\pm}^I} \approx \frac{a_{\pm}^{II}}{a_{\pm}^I} \quad (VI.123)$$

et, évidemment, on a aussi la fem de la pile cationique à jonction liquide mais à potentiel de jonction liquide éliminé:

$$E_{pile}^{cat} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^{II}}{a_{\pm}^I} \quad (VI.124)$$

#### VI.4.3.2 Pile anionique

Pour la pile anionique à jonction liquide mais à potentiel de jonction liquide éliminé:

$$A/M^+A^-(a^{II})||M^+A^-(a^I)/A \quad (VI.125)$$

$$\text{électrode}(A^-)/M^+A^-(a^{II})||M^+A^-(a^I)/\text{électrode}(A^-) \quad (VI.125')$$

$a^{II} < a^I$

on obtient tout d'abord:

$$E_{pile}^{an} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{A_{II}^-}}{a_{A_I^-}} \quad (VI.126)$$

et après la transformation:

$$E_{pile}^{an} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^{II}}{a_{\pm}^I} \quad (VI.127)$$

#### VI.4.3.3 Comparaison

Si les activités  $a^I$  et  $a^{II}$  sont les mêmes dans les deux piles, on a en général:

$$E_{pile}^{cat} = E_{pile}^{an}$$

et, évidemment, il n'a aucune importance la réaction laquelle se déroule aux électrodes dans les deux piles de concentration à jonction liquide mais à potentiel de jonction liquide éliminé. Evidemment, à condition que les deux piles soient les schémas montrés ci-dessus.

**VI.4.4 Piles de concentration  
avec et sans transport  
(avec et sans jonction liquide)  
Comparaison**

Dans les piles de concentration sans transport le potentiel de diffusion et, en conséquence, les complications qu'il entraîne n'ont plus lieu.

Dans les piles de concentration à transport le potentiel de diffusion existe, en conséquence, les complications qu'il entraîne ont lieu aussi.

On observe que  $E_{pile}^{cat,t} > E_{pile}^{cat,f}$  (et aussi  $E_{pile}^{an,t} > E_{pile}^{an,f}$ ) parce que  $t_+ < 1$  (et aussi  $t_- < 1$ ). L'explication est que une partie de la fem est utilisée pour réaliser la diffusion à partir de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée dans les piles de concentration à jonction liquide.

La confrontation de la fem d'une pile de concentration avec transport avec celle d'une pile de concentration sans transport contenant le même électrolyte et dans les mêmes concentrations permet de déterminer le nombre de transport du cation ou de l'anion:

$$t_- = \frac{E_{pile}^{cat,t}}{E_{pile}^{cat,f}} \quad t_+ = \frac{E_{pile}^{an,t}}{E_{pile}^{an,f}} \quad (VI.128)$$

parce que l'équation de  $E_{pile}^{cat,t}$  ou  $E_{pile}^{an,t}$ , à la différence de l'équation de  $E_{pile}^{cat,f}$  ou  $E_{pile}^{an,f}$ , inclut le nombre de transport de l'anion ou du cation dans le facteur prélogarithmique. Puis on peut déterminer l'autre nombre de transport parce que dans les cas étudiés on trouvent seulement deux ions.

**VI.4.5 Piles de concentration à jonction liquide  
à potentiel de jonction liquide et  
à potentiel de jonction liquide éliminé  
Comparaison**

Dans les piles de concentration à jonction liquide et à transport le potentiel de jonction liquide(ou de diffusion) existe.

Dans les piles de concentration à jonction liquide et à potentiel de jonction liquide(ou de diffusion) éliminé le potentiel de jonction liquide(ou de diffusion) n'existe pas or il est réduit à minimum.

La confrontation de la fem d'une pile de concentration à jonction liquide et à transport avec celle d'une pile de concentration à jonction liquide et à potentiel de jonction liquide(ou de diffusion) éliminé, contenant le même électrolyte et dans les mêmes concentrations, permet de déterminer le à potentiel de jonction liquide,  $E_{jl}$ , (ou de diffusion,  $E_D$ ):

$$\begin{aligned} E_{jl} = E_D &= E_{pile}^{cat,t} - E_{pile}^{cat,f} \\ &= (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I} \quad (VI.129) \\ &= (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{jl} = E_D &= E_{pile}^{an,t} - E_{pile}^{an,f} \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I} \quad (VI.129') \\ &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm MA}^{II}}{a_{\pm MA}^I} \end{aligned}$$

## VI.5 Potentiel de diffusion

Un potentiel de diffusion apparaît à l'endroit de contact de deux solutions I et II qui diffèrent l'une de l'autre aussi bien quantitativement que qualitativement à condition que les mobilités des ions constituant les électrolytes soient inégales et qu'il existe un gradient de potentiel chimique(ou de concentration).

Il n'est pas un potentiel d'équilibre(parce qu'il est due au fait que la diffusion est un processus irréversible du point de vue physique) bien que sa valeur, pour une diffusion stationnaire, puisse rester invariable(à voir la justification 1). L'explication est que le phénomène de diffusion correspond à un écart peu important à l'état d'équilibre. C'est pourquoi on appelle à une interprétation thermodynamique.

À la frontière de ces deux solutions électrolytiques il apparaît une couche de transition complexe où la composition varie de celle de la solution I à celle de la solution II ou vice versa et qui, si les deux phases ne sont pas séparées, s'élargit constamment. Dans cette même couche de transition est localisé le potentiel de diffusion.

Le potentiel de diffusion ne produit pas un travail électrique extérieure car le travail électrique nécessaire au passage des cations à travers la jonction liquide est égal et de signe contraire à celui produit par le passage dans la même direction des anions à travers la jonction liquide mais en circuit ouvert(à voir la justification 2).

Bien que les potentiels de diffusion sont faibles, lorsqu'on mesure des tensions électriques à l'aide de piles galvaniques constituées de l'électrode de travail à étudier et d'une électrode de référence, il est nécessaire soit de réduire au maximum les potentiels de diffusion soit de le calculer avec une approximation suffisante. Dans une pile galvanique le potentiel de diffusion s'additionne algébriquement aux potentiels d'électrode caractérisant les deux électrodes de la pile galvanique. Pour réduire le potentiel de diffusion il est nécessaire d'utiliser des ponts salin contenant un sel constitué des ions(un cation et un anion) ayant les mobilités plus proches que possible(à voir l'équation () et la justification 3 et 7) et en concentrations très élevées(pour expliquer cette condition il est nécessaire d'analyser la formule de Henderson pour le potentiel de diffusion, à voir la justification 7).

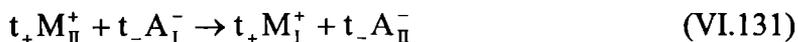
Pour calculer le potentiel de diffusion on appelle à des différentes théories.

### VI.5.1 Cas d'un électrolyte de type 1:1 (démonstration par la thermodynamique d'équilibre)

Soit deux solutions électrolytiques différant seulement du point de vue quantitatif( $c_1 < c_2$ ):

$$\frac{M^+A^-(c_1)}{\Phi_I} / \frac{M^+A^-(c_2)}{\Phi_{II}} \quad (VI.130)$$

Les deux ions, c'est-à-dire tant les cations que les anions, diffusent de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée. Lorsqu'on laisse la cellule entrer spontanément en fonction(donc à la fermeture de circuit) la "réaction chimique" décrivant la diffusion devient réversible et les deux ions se déplacent en sens opposés. De plus, la différence entre les activités est tant petite que possible pour assurer un quasi-équilibre thermodynamique. Mais du point de vue électrique si on choisi comme sens positif le déplacement d'une charge électrique positive de gauche à droite, alors le déplacement d'une charge électrique négative de gauche à droite équivaut à un courant négatif. Par conséquent, la "réaction chimique" équivalente décrivant le processus de diffusion devient:



Cette réaction produit une variation globale de l'enthalpie libre électrochimique (pour calculer cette variation globale de l'enthalpie électrochimique on considère que les deux espèces ioniques diffusent indépendamment l'une de l'autre) qui vaut:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{G} &= t_+ (\tilde{\mu}_{M_I^+} - \tilde{\mu}_{M_{II}^+}) + t_- (\tilde{\mu}_{A_{II}^-} - \tilde{\mu}_{A_I^-}) \\ &= t_+ \Delta \tilde{G}_{M^+} - t_- \Delta \tilde{G}_{A^-} \end{aligned} \quad (VI.132)$$

où les variations de l'enthalpie libre électrochimique individuelle sont définies comme suit (en tenant compte de l'expression du potentiel électrochimique et puis de celle du potentiel chimique):

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{G}_{M^+} &= \tilde{\mu}_{M_I^+} - \tilde{\mu}_{M_{II}^+} \\ &= \mu_{M_I^+}^\circ + RT \ln c_{M_I^+} + F\Phi_I - (\mu_{M_{II}^+}^\circ + RT \ln c_{M_{II}^+} + F\Phi_{II}) \\ &= RT \ln \frac{c_{M_I^+}}{c_{M_{II}^+}} + F(\Phi_I - \Phi_{II}) \end{aligned} \quad (VI.133)$$

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{G}_{A^-} &= \tilde{\mu}_{A_I^-} - \tilde{\mu}_{A_{II}^-} \\ &= \mu_{A_I^-}^\circ + RT \ln c_{A_I^-} - F\Phi_I - (\mu_{A_{II}^-}^\circ + RT \ln c_{A_{II}^-} - F\Phi_{II}) \\ &= RT \ln \frac{c_{A_I^-}}{c_{A_{II}^-}} - F(\Phi_I - \Phi_{II}) \end{aligned} \quad (VI.133')$$

parce que les deux solutions électrolytiques sont faites dans le même solvant et donc:

$$\mu_{M_I^+}^\circ = \mu_{M_{II}^+}^\circ \quad \mu_{A_I^-}^\circ = \mu_{A_{II}^-}^\circ \quad (VI.134)$$

En utilisant ces expressions dans l'expression initiale on a:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{G} &= t_+ RT \ln \frac{c_{M_I^+}}{c_{M_{II}^+}} - t_- RT \ln \frac{c_{A_I^-}}{c_{A_{II}^-}} + t_+ F(\Phi_I - \Phi_{II}) + t_- F(\Phi_I - \Phi_{II}) \\ &= t_+ RT \ln \frac{c_{M_I^+}}{c_{M_{II}^+}} - (1 - t_+) RT \ln \frac{c_{A_I^-}}{c_{A_{II}^-}} + t_+ F(\Phi_I - \Phi_{II}) + (1 - t_+) F(\Phi_I - \Phi_{II}) \\ &= t_+ RT \ln \frac{c_1}{c_2} - (1 - t_+) RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\Phi_I - \Phi_{II}) \\ &= (2t_+ - 1) RT \ln \frac{c_1}{c_2} + F(\Phi_I - \Phi_{II}) \end{aligned} \quad (VI.135)$$

en tenant compte que pour un électrolyte  $M^+A^-$ :

$$t_+ + t_- = 1 \quad (VI.136)$$

$$c_{M_I^+} = c_{A_I^-} = c_1 \quad (VI.137)$$

$$c_{M_{II}^+} = c_{A_{II}^-} = c_2 \quad (VI.137')$$

Comme la différence entre les deux potentiels électriques internes (Galvani) est ici considérée le potentiel de diffusion:

$$E_D = \Phi_{II} - \Phi_I \quad (VI.138)$$

il en résulte que (à voir la justification 4):

$$\Delta \tilde{G} = (2t_+ - 1) RT \ln \frac{c_1}{c_2} - FE_D \quad (VI.139)$$

Comme dans l'état d'équilibre ou très proche de l'état d'équilibre (la différence entre les activités étant tant petite que possible) la variation de l'enthalpie libre électrochimique est nulle:

$$\Delta\tilde{G} = 0 \quad (\text{VI.140})$$

on a alors l'expression du potentiel de diffusion:

$$\begin{aligned} E_D &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \\ &= (1 - 2t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \\ &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \end{aligned} \quad (\text{VI.141})$$

Discussion (évidemment pour la condition  $c_1 < c_2$ ) (pour comprendre du point de vue phénoménologique, à voir la justification 5):

- en fonction de  $t_+$ :
  - \* si  $t_+ < 1/2$  alors  $E_D > 0$  et  $\Phi_I < \Phi_{II}$ ;
  - \* si  $t_+ = 1/2$  alors  $E_D = 0$  et  $\Phi_I = \Phi_{II}$ ;
  - \* si  $t_+ > 1/2$  alors  $E_D < 0$  et  $\Phi_I > \Phi_{II}$ ;
- en fonction de  $t_-$ :
  - \* si  $t_- > 1/2$  alors  $E_D > 0$  et  $\Phi_I < \Phi_{II}$ ;
  - \* si  $t_- = 1/2$  alors  $E_D = 0$  et  $\Phi_I = \Phi_{II}$ ;
  - \* si  $t_- < 1/2$  alors  $E_D < 0$  et  $\Phi_I > \Phi_{II}$ ;

### VI.5.2 Equation générale

L'expression générale décrivant le potentiel de diffusion peut être aussi obtenue dans la manière suivante:

- soit deux solutions électrolytiques I et II en contact direct différant l'une de l'autre aussi bien quantitativement que qualitativement (le solvant étant le même);
- soit à l'intérieur de la couche de transition une couche élémentaire d'épaisseur  $dx$  ayant à gauche de frontière de gauche les activités  $a_i$  et à droite de frontière de droite les activités  $a_i + d a_i$ ;
- soit que  $1F C$  d'électricité positive passe d'une façon réversible et isotherme de gauche à droite.

La variation d'enthalpie libre électrochimique correspondante,  $d\tilde{G}$ , à température et pression constantes, qui accompagne le passage de  $1F C$  d'électricité à travers la couche d'épaisseur  $dx$  est:

$$\begin{aligned} d\tilde{G} &= \sum_{i=1}^n \nu_i d\tilde{\mu}_i = \sum_{i=1}^n \nu_i (d\mu_i + z_i F dE_D) \\ &= \sum_{i=1}^n \nu_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \nu_i z_i F dE_D \end{aligned} \quad (\text{VI.142})$$

en tenant compte premièrement que le courant est transporté à l'aide des ions existant dans les solutions électrolytiques on a premièrement la condition de conservation de charge:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i z_i = 1 \quad (\text{VI.143})$$

et, secondement, que le courant est transporté par chaque ion proportionnellement à son nombre de transport, c'est-à-dire (à voir la justification 6):

$$v_i = \frac{t_i}{z_i} \quad (\text{VI.144})$$

on a puis une autre expression pour le  $d\tilde{G}$  :

$$d\tilde{G} = \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d\mu_i + FdE_D \quad (\text{VI.145})$$

Cette variation d'enthalpie libre électrochimique, à température et pression constantes, dans un processus conduit dans une manière réversible, est nulle:

$$d\tilde{G} = 0 \quad (\text{VI.146})$$

et, en conséquence:

$$0 = \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d\mu_i + FdE_D \quad (\text{VI.147})$$

d'où on obtient le potentiel élémentaire de diffusion:

$$dE_D = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad (\text{VI.148})$$

(à voir aussi la justification 8).

En tenant compte que les deux solutions électrolytiques sont faites dans le même solvant on a alors:

$$\begin{aligned} d\mu_i &= d(\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= RT d \ln a_i \end{aligned} \quad (\text{VI.149})$$

est donc:

$$dE_D = -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (\text{VI.150})$$

Pour obtenir l'expression du potentiel de diffusion il faut intégrer dans toute la couche de transition(  $E_D$  varie de 0 à  $E_D$  lorsque la couche de transition varie de la composition de la solution électrolytique I(activités  $a_i^I$ ) à la composition de la solution électrolytique II( $a_i^II$ )).

On obtient donc:

$$E_D = \int_0^{E_D} dE_D = -\frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad (\text{VI.151})$$

and aussi:

$$E_D = \int_0^{E_D} dE_D = -\frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i = -\frac{RT}{F} \int_{a_i^I}^{a_i^{II}} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (\text{VI.152})$$

### VI.5.3 La formule de Henderson

Soit le système formé de deux solutions en contact direct(la figure 18):



Figure 18.

Pour obtenir la formule de Henderson il est nécessaire de faire quelques hypothèses:

- l'activité est égale à la concentration, c'est-à-dire les solutions électrolytiques sont diluées;

$$a_i = c_i f_i = 1 \quad (\text{VI.153})$$

- la concentration dans la couche de transition varie de façon suivante:

$$c_i(x) = c_i^I + (c_i^II - c_i^I)y \quad y = \frac{x}{l} \quad (\text{VI.154})$$

- le nombre de transport varie aussi avec la concentration à l'intérieure de la couche de transition parce que:

$$t_i = \frac{c_i u_i}{\sum_{i=1}^n c_i u_i} \quad (\text{VI.155})$$

En conséquence, la formule du potentiel de diffusion peut être écrite comme suit:

$$E_D = -\frac{RT}{F} \int_{x=0}^{x=l} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} \frac{1}{c_i} \frac{dc_i}{dx} dx \quad (\text{VI.156})$$

et finalement(à voir la justification 9):

$$E_D = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i^{II} u_i}{z_i} - \sum_{i=1}^n \frac{c_i^I u_i}{z_i}}{\sum_{i=1}^n c_i^{II} u_i - \sum_{i=1}^n c_i^I u_i} \ln \frac{\sum_{i=1}^n c_i^{II} u_i}{\sum_{i=1}^n c_i^I u_i} \quad (\text{VI.157})$$

parce que pour  $x=0$  on a  $y=0$ (et évidemment  $c_i(x=0) = c_i^I$ ), pour  $x=l$  on a  $y=1$ (et évidemment  $c_i(x=l) = c_i^{II}$ ), et aussi:

$$\frac{dc_i(x)}{dx} = (c_i^{II} - c_i^I) \frac{dy}{dx} \quad (\text{VI.158})$$

Donc la formule de Henderson est donnée par l'expression:

$$E_D = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i^{II} u_i}{z_i} - \sum_{i=1}^n \frac{c_i^I u_i}{z_i}}{\sum_{i=1}^n c_i^{II} u_i - \sum_{i=1}^n c_i^I u_i} \ln \frac{\sum_{i=1}^n c_i^{II} u_i}{\sum_{i=1}^n c_i^I u_i} \quad (\text{VI.159})$$

le potentiel de diffusion étant décidé seulement des compositions des les deux solutions électrolytiques qui sont en contact. Tant que ces compositions restent inchangées(or très proches des valeurs initiales donc pour moments proches de zéro) le potentiel de diffusion reste inchangé aussi(à voir aussi la justification 7).

**Justification 1.** Pourquoi les potentiel de diffusion reste invariable pour une diffusion stationnaire pendant que la diffusion découle? Les mobilités inégales maintiennent le champ électrique et aussi le potentiel de diffusion tant que le processus de diffusion a lieu.

**Justification 2.** Pourquoi le potentiel de diffusion ne produit pas un travail électrique extérieure en circuit ouvert? En tenant compte de la relation de définition du travail électrique:

$$L_{el} = q_{ion} |\vec{E}| \quad (\text{VI.160})$$

et vu que ici  $q_{cation} = -q_{anion}$  on a  $L_{el,cation} = -L_{el,anion}$  et, donc,  $L_{el,cation} + L_{el,anion} = 0$ .

**Justification 3.** Pourquoi le potentiel de diffusion s'annule si les deux mobilités sont égales,  $u_+ = u_-$ ? Tout d'abord il doit être utilisée la relation entre le nombre de transport et les mobilités. L'équation 141 montre que si  $u_+ = u_-$  alors  $E_D = 0$ . À voir aussi la justification 5.

**Justification 4.** Pourquoi dans l'expression du potentiel de diffusion n'apparaissent pas les coefficients de diffusion? Si on considère premièrement la relation entre le nombre de transport et les mobilités pour une électrolyte de type 1:1 et secondement la relation d'Einstein entre le coefficient de diffusion et la mobilité électrochimique:

$$u_j = \frac{z_j F}{RT} D_j \quad (\text{VI.161})$$

alors le potentiel de diffusion peut être écrit sous la forme:

$$E_D = \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{VI.162})$$

qui montre aussi qu'il est possible d'analyser le signe du potentiel de diffusion en fonction des coefficients de diffusion des cation et d'anion, pour des concentrations données.

**Justification 5.** Pourquoi les mobilités inégales jouent un rôle assez important pour exister le champ électrique et, aussi, le potentiel de diffusion? Quel est le sens du champ électrique? Comment est orientée la chute de potentiel de diffusion? Tout d'abord il doit être utilisée la relation entre le nombre de transport et les mobilités pour une électrolyte de type 1:1:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (\text{VI.163})$$

- Si  $t_+ > t_-$ , alors le cation est plus mobile que l'anion et, en conséquence, le cation avance plus vite que l'anion; il en résulte ainsi une séparation de charge(+ à gauche et - à droite) donc un champ électrique orienté dans le sens contraire au déplacement des ions(de gauche à droite,  $\rightarrow$ ). Il existe un potentiel de diffusion, la chute de potentiel de diffusion ayant lieu de droite à gauche. Ce champ électrique:

- \* décélère le cation;
- \* accélère l'anion;

et, en réalité les deux ions, le cation et l'anion, se déplacent ensemble et la condition d'électroneutralité dans toutes les plans parallèles à la frontière est respectée.

- Si  $t_+ = t_-$  alors le cation et l'anion ont la même vitesse et, en conséquence, les deux ions se déplacent ensemble dès le début(la condition d'électroneutralité dans toutes les plans parallèles à la frontière est aussi respectée); il n'en résulte pas même une séparation de charge, donc ne résulte pas un champ électrique, il n'existe aussi un potentiel de diffusion:

- Si  $t_+ < t_-$  alors le cation est plus lent que l'anion et, en conséquence, le cation avance moins vite que l'anion; il en résulte ainsi une séparation de charge(- à gauche et + à droite) donc un champ électrique orienté dans le sens de déplacement des ions(de droite à gauche,  $\leftarrow$ ). Il existe un potentiel de diffusion, la chute de potentiel de diffusion ayant lieu de gauche à droite. Ce champ électrique:

- \* accélère le cation;
- \* décélère l'anion;

et, en réalité les deux ions, le cation et l'anion, se déplacent ensemble et la condition d'électroneutralité dans toutes les plans parallèles à la frontière est respectée.

**Justification 6.** Pourquoi  $v_i = t_i/z_i$ ? Si dans la solution électrolytique l'ion  $i$  existerait seule(fait impossible) alors  $1F C$  d'électricité serait transportée de  $1/z_i$  moles d'ions  $i$  ayant la charge électrique  $z_i$ (loi de Faraday). Comme l'ion  $i$  n'existe pas seule dans la solution électrolytique alors il transporte  $t_i F C$  d'électricité par le déplacement de  $t_i/z_i$  moles d'ions  $i$  de charge électrique  $z_i$ .

**Justification 7.** Pourquoi dans le pont salin il faut utiliser un sel(électrolyte forte) en concentration élevée en comparaison avec les concentration dans les demi-piles dans lesquelles le pont est immergé? Si on considère la formule de Henderson écrite pour le cas suivante(la figure 19):

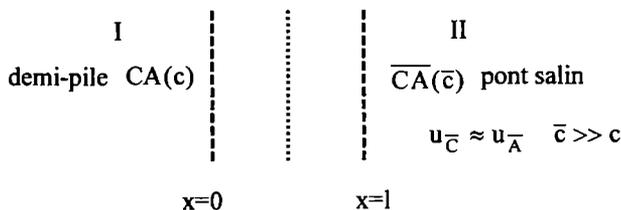


Figure 19.

où la solution électrolytique I(contenant  $CA$ ) se trouve dans n'importe laquelle des deux demi-piles et la solution électrolytique II(contenant  $\overline{CA}$ ) se trouve dans le pont de sel, on obtient alors une équation pour le potentiel de diffusion développé à la jonction liquide d'entre les deux solutions en contact:

$$E_D = - \frac{RT}{F} \frac{(\overline{u}_+ - \overline{u}_-) \overline{c} - (u_+ - u_-) c}{(\overline{u}_+ + \overline{u}_-) \overline{c} - (u_+ + u_-) c} \ln \frac{(\overline{u}_+ + \overline{u}_-) \overline{c}}{(u_+ + u_-) c} \quad (\text{VI.164})$$

qui permet d'expliquer le rôle d'un pont salin(c'est-à-dire de minimiser le potentiel de diffusion). Un pont salin contient un électrolyte  $\overline{CA}$  qui doit accomplir quelques conditions:

- \* électrolyte fort dans le solvant choisi;
- \* concentration élevée( $\bar{c} \gg c$ );
- \* mobilités égales pour le cation et l'anion( $\bar{u}_+ \approx \bar{u}_-$ ).

Premièrement, la condition d'inégalité des concentrations simplifie l'équation:

$$E_D = -\frac{RT}{F} \frac{\bar{u}_+ - \bar{u}_-}{\bar{u}_+ + \bar{u}_-} \ln \frac{(\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \bar{c}}{(u_+ + u_-) c} \quad (VI.165)$$

dans le terme prélogarithmique restant seulement la concentration et les mobilités concernant l'électrolyte  $\overline{CA}$ .

Secondement, la condition pour les deux ions d'avoir des mobilités très proches minimise le potentiel de diffusion(le terme prélogarithmique tendent vers zéro parce que le numérateur tend vers zéro) et donc:

$$E_D \rightarrow 0 \quad (VI.166)$$

(on sait que  $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln \frac{1}{x} = 0$ ).

Puis, il en résulte la nécessité d'effectuer la mesure de la tension de la cellule électrochimique pour des instants très proches de zéro pour que la diffusion ne vienne modifier le concentration initiale  $c$  dans la demi-pile. La diffusion existe parce que initial  $\bar{c} \neq c$  et  $\overline{CA} \neq CA$  et puis elle continue tant que les concentrations et les compositions d'une partie et de l'autre partie de la couche de transition sont différentes.

**Justification 8. Une équation simplifiée pour le potentiel de diffusion.** Pour les cas simples de diffusion, au lieu

de l'équation  $dE_D = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$ , on peut utilisée l'équation suivante pour le potentiel de diffusion:

$E_D = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} \mu_i$ . C'est le cas décrit pour un électrolyte de type 1:1(démonstration par la thermodynamique d'équilibre).

**Justification 9. La déduction de la formule de Henderson.**

Tout d'abord on a la relation (III.167):

$$\begin{aligned} E_D &= -\frac{RT}{F} \int_{x=0}^x \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} \frac{1}{c_i} dc_i dx = -\frac{RT}{F} \int_0^1 \sum_{i=1}^n \frac{u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{z_i \sum_{i=1}^n [c_i^{\text{I}} + (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})y] u_i} dy \\ &= -\frac{RT}{F} \int_0^1 \sum_{i=1}^n \frac{u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{z_i \sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i + z_i \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i y} dy \\ &= -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^n \frac{u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{z_i \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i} \int_0^1 \frac{d[\sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i + \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i]}{z_i \sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i + z_i \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i y} dy \end{aligned} \quad (VI.167)$$

et puis:

$$\begin{aligned} E_D &= -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^n \frac{u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{z_i \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i} \ln \sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i + \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i \Big|_0^1 \\ &= -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^n \frac{u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{z_i \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) u_i} \ln \frac{\sum_{i=1}^n c_i^{\text{II}} u_i}{\sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i^{\text{II}} u_i}{z_i} - \sum_{i=1}^n \frac{c_i^{\text{I}} u_i}{z_i}}{\sum_{i=1}^n c_i^{\text{II}} u_i - \sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i} \ln \frac{\sum_{i=1}^n c_i^{\text{II}} u_i}{\sum_{i=1}^n c_i^{\text{I}} u_i} \end{aligned} \quad (VI.168)$$

# VII. CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE EN RÉGIME STATIONNAIRE

## VII.1 Généralités

### VII.1 Notion d'état stationnaire

L'état stationnaire d'équilibre(ou état d'équilibre) d'un système électrochimique se caractérise par la nullité de la densité de courant, de toutes les vitesses des étapes électrochimiques et chimique possibles et des flux de diffusion auxquels les espèces électroactives et les espèces chimique existants dans la solution électrolytique participent. Les concentrations des espèces sont constants, invariantes dans le temps et ne dépendent pas de la distance à l'interface.

L'état ou le régime stationnaire de non équilibre se caractérise par l'invariance dans le temps des variables d'entrée et de sortie du système(tension, courant ou l'inverse) ainsi que des ses variables internes(concentration des espèces électroactives). Les concentrations des espèces adsorbées sur l'électrode sont constantes, celles des espèces volumiques ne dépendent que de la distance à l'interface. Les vitesses de transformation des espèces volumiques sont constantes mais non nuls. Les vitesses des étapes électrochimiques et chimique sont constantes mais non nuls, les flux de diffusion sont constantes mais non nuls.

### VII.1.2 Electrode immobile dans un fluide en mouvement. Modèle de Nernst

Le modèle simplifié de Nernst suppose l'existence, au contact de l'électrode avec la solution électrolytique, d'une couche mince d'électrolyte immobile d'épaisseur  $\delta$  où seule la diffusion assure le transport de l'espèce électroactive. Au delà de cette couche, la solution électrolytique est supposée uniformément agitée et la concentration de l'espèce électroactive indépendante de la distance à l'interface. À l'intérieur de cette couche, nommée la couche de diffusion-convection de Nernst, la concentration de l'espèce électroactive varie selon une loi linéaire de la distance à l'électrode(la figure 1 et aussi les figures 2a et 2b).

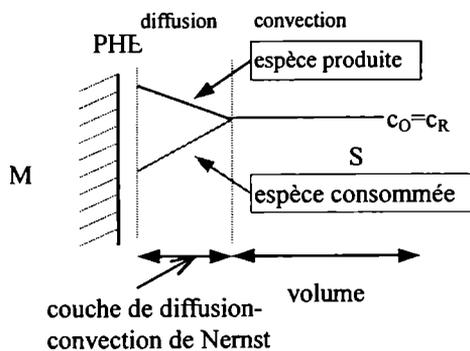


Figure 1.

Les profils stationnaires de concentration des espèces électroactives en fonction de la distance  $x$  à l'interface de l'électrode.

$$J_j(0) = -D_j \left. \frac{dc_j}{dx} \right|_{x=0} = -D_j \frac{c_j - \bar{c}_j}{\delta} = -m_j(c_j - \bar{c}_j)$$

où:

- $m_j$  est la constante de vitesse de transport de matière par diffusion de l'espèce  $j$  ( $\text{cm s}^{-1}$ );
- $J_j(0)$  est le flux de diffusion de l'espèce  $j$  à la distance  $x=0$  de l'électrode ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ );
- $D_j$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $j$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

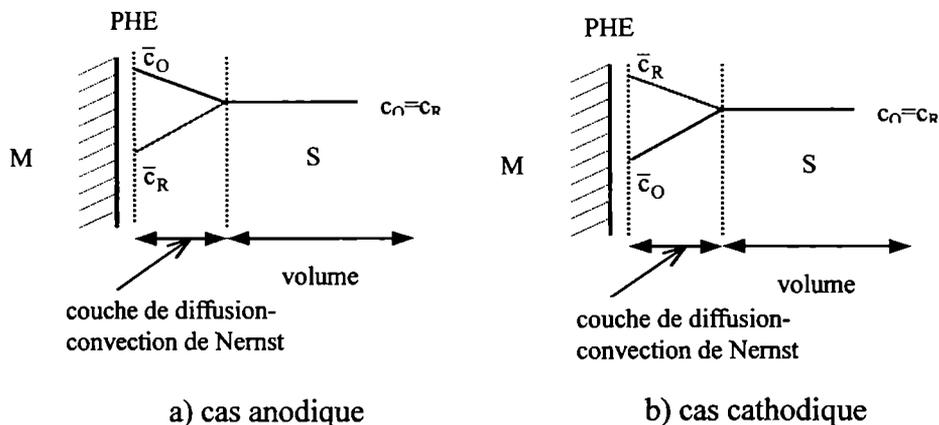


Figure 2

Le modèle de Nernst est peu satisfaisante d'un point de vue physique. Le paramètre  $\delta_j$  a la dimension d'une longueur caractéristique du transport de l'espèce  $j$  par diffusion. À  $x=\delta_j$  le modèle de Nernst(modèle de diffusion-convection de Nernst) introduit une discontinuité du mode de transport de matière qui est peu satisfaisante d'un point de vue physique. Le transport de matière par diffusion est remplacé brusquement par un autre mode de transport: convection et/ou migration.

### VII.1.3 Rapidité et réversibilité

Les termes de rapidité et de réversibilité cinétique utilisés en cinétique électrochimique sont parfois confondus. Ils sont liés mais non synonymes comme on peut le montrer sur l'exemple de la réaction rédox d'électrode.

#### VII.1.3.1 Réaction rapide-lente

Une réaction rédox d'électrode(constituée d'une étape de transfert de charge électronique) à une interface électrodique est dite rapide lorsque la valeur de sa constante de vitesse standard  $k^0$  est grande. Inversement, une réaction rédox d'électrode lente correspond à une faible valeur de  $k^0$ .

Pour un transfert électronique dans une réaction rédox simple d'électrode, une valeur  $k^0=1 \text{ cm s}^{-1}$  est considérée comme grande et une valeur  $k^0=10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  est considérée comme petite.

#### VII.1.3.2 Réaction réversible-irréversible

Une réaction rédox d'électrode(constituée d'une étape de transfert de charge électronique) à une interface électrodique est dite réversible lorsque la vitesse de cette réaction est très petite devant chaque de ses vitesses partielles d'oxydation  $i_a$  et de réduction  $i_c$ :

$$\begin{array}{l} |i| \ll |i_a| \\ \text{transfert réversible:} \quad |i_a| \approx |i_c| \\ |i| \ll |i_c| \end{array}$$

La réaction rédox d'électrode correspondant est alors dite nernstien puisque le potentiel d'électrode est lié par la loi de Nernst aux concentrations des espèces rédox à la surface de l'électrode dans le condition d'équilibre et également hors des conditions d'équilibre.

Une réaction rédox d'électrode (constituée d'une étape de transfert de charge électronique) à une interface électrode est dite irréversible lorsqu'une de ses vitesses partielles d'oxydation ou de réduction est négligeable devant l'autre.

La condition pour un transfert irréversible dans le sens de la réduction s'écrit:

$$\begin{array}{l} \text{transfert irréversible cathodique:} \quad |i_c| \gg |i_a| \\ |i| \approx |i_c| \\ |i| \gg |i_a| \end{array}$$

La condition pour un transfert irréversible dans le sens de l'oxydation s'écrit:

$$\begin{array}{l} \text{transfert irréversible anodique:} \quad |i_a| \gg |i_c| \\ |i| \approx |i_a| \\ |i| \gg |i_c| \end{array}$$

La réaction rédox d'électrode correspondant n'est pas alors nernstien, le potentiel de l'électrode n'étant pas lié par la loi de Nernst aux concentrations des espèces rédox à la surface de l'électrode ni à l'équilibre et ni hors d'équilibre.

#### VII.1.4 Contrôle cinétique de transfert de charge et de transport de matière par diffusion

Soit une réaction rédox d'électrode qui a (pour simplifier le problème) deux étapes obligatoires:

- le transfert de charge qui, pour une réaction rédox d'électrode, signifie un transfert électronique;
- le transport de matière par diffusion qui, pour une réaction rédox d'électrode, signifie la diffusion des espèces électroactives:
  - \* pour la réaction anodique:
    - R du côté de volume de la solution vers l'électrode;
    - O du côté de l'électrode vers le volume de la solution;
  - \* pour la réaction cathodique:
    - O du côté de volume de la solution vers l'électrode;
    - R du côté de l'électrode vers le volume de la solution.

On dit qu'une des étapes obligatoire de la réaction d'électrode contrôle la cinétique de la réaction d'électrode si la réponse de la réaction d'électrode à une perturbation dépend de la vitesse de cette étape. La vitesse globale de la réaction d'électrode est contrôlée par la vitesse d'étape limitante (rds pour rate determining step en anglais) qui ici peut être soit l'étape de transfert de charge (électronique) pour le contrôle cinétique par le transfert de charge (électronique) soit l'étape de transport de matière par diffusion pour le contrôle cinétique par le transport de matière par la diffusion (la figure 3).

Si les deux étapes contrôlent simultanément la vitesse globale de la réaction d'électrode alors la réponse de la réaction d'électrode à une perturbation dépend

simultanément des constantes de vitesse de ces étapes: c'est le cas d'un contrôle mixte (la figure 3).

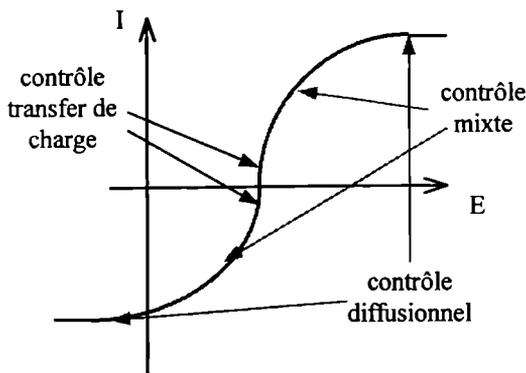


Figure 3.

Dire que la réaction d'électrode est contrôlée cinétiquement seulement d'une de deux étapes composantes ne signifie pas que l'autre étape ne joue aucun rôle. En réalité, en régime stationnaire, il y a égalité entre la vitesse de transfert de charge (électronique) et la vitesse de diffusion de O et de R:

\*pour la réaction anodique:

- vitesse d'apport de R à l'interface;
- vitesse d'éloignement de O de l'interface;

\*pour la réaction cathodique:

- vitesse d'apport de O à l'interface;
- vitesse d'éloignement de R de l'interface

par diffusion dans la couche de diffusion-convection de Nernst.

### VII.1.5 Electrode polarisée-dépolarisée

Une électrode est expérimentalement reconnue comme étant dépolarisée lorsqu'un changement faible de son potentiel d'électrode produit un changement appréciable de courant qui peut être observé facilement (à voir la figure 4a). En ce cas il y a un processus d'électrode, c'est-à-dire une réaction d'électrode (on peut dire que l'électrode est dotée à une réaction d'électrode soit à  $\bar{a}_R$  décroissante, soit à  $\bar{a}_O$  décroissante), qui peut se dérouler à l'interface électrode sous un contrôle cinétique par le transfert de charge ou un contrôle cinétique mixte par le transfert de charge et par le transport de matière par diffusion.

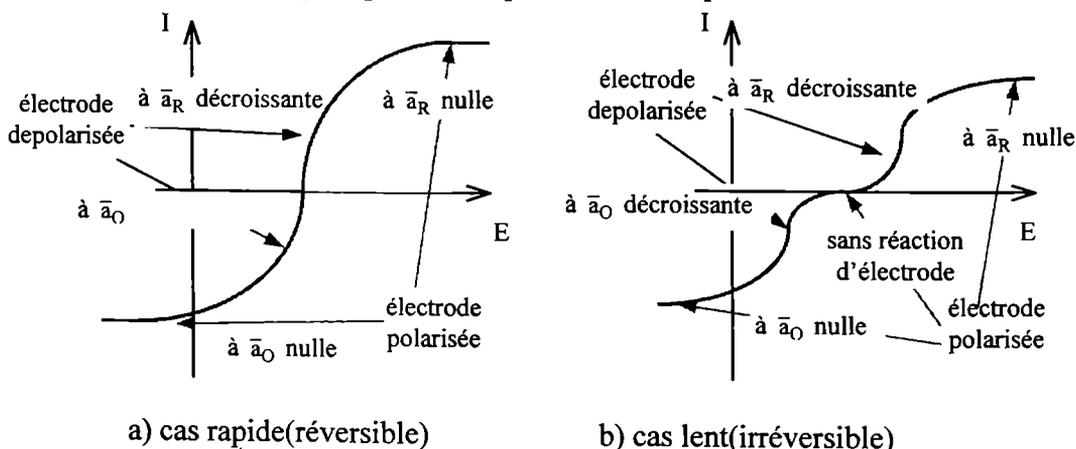


Figure 4.

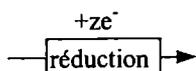
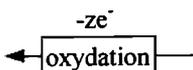
Une électrode est expérimentalement reconnue comme étant polarisée lorsque son potentiel d'électrode peut être changé volontairement sans qu'un changement appréciable de courant soit observé (à voir la figure 4b). En ce cas soit n'existe pas un processus d'électrode, c'est-à-dire une réaction d'électrode (on peut dire que l'électrode n'est pas dotée à une réaction d'électrode, c'est le cas d'une réaction lente d'électrode), qui peut se dérouler à l'interface électrode, soit existe un processus d'électrode sous un contrôle cinétique par le transport de matière par diffusion (la réaction d'électrode se déroule sur le plateau de diffusion, soit à  $\bar{a}_R$  nulle, soit à  $\bar{a}_O$  nulle).

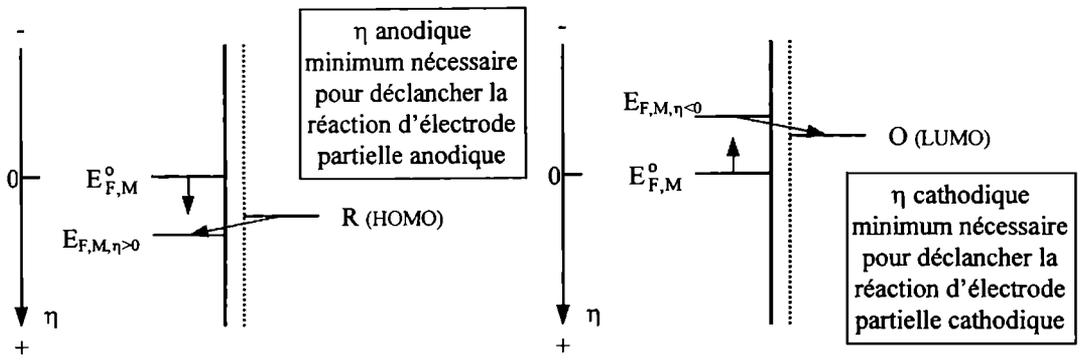
### VII.1.6 Distribution des électrons en métal et en solution électrolytique

Soit l'électrode Pt/O/R/KCl dotée avec la réaction d'électrode (à suivre la figure 5):



- en métal les électrons sont delocalisés formant un gas électronique appartenant au réseau métallique; les électrons sont disposés sur des niveaux énergétiques et le plus haut niveau occupé par des électrons s'appelle niveau Fermi et l'énergie de niveau Fermi est notée  $E_F^0$ ;
  - \* dans un processus anodique (d'oxydation), le métal gagne des électrons qui occupent les niveaux énergétiques situés immédiatement au-dessus de niveau de Fermi; les électrons sont cédés par les espèces R, les électrons quittent les niveaux HOMO de R;
  - \* dans un processus cathodique (de réduction), le métal cède des électrons qui occupent les niveaux énergétiques situés au niveau de Fermi et immédiatement au-dessous de niveau de Fermi et qui quittent ces niveaux; les électrons sont acceptés par les espèces O, les électrons arrivent sur les niveaux LUMO d'O;
- dans la solution électrolytique les électrons se trouvent dans les molécules de solvant, dans les ions formés par dissolution et dissociation des électrolytes (O, R, KCl et les contre-ions d'O et de R):
  - \* les espèces O sont caractérisées par la position d'un premier niveau incomplet occupé ou vacant qui est LUMO;
  - \* les espèces R sont caractérisées par la position d'un dernier niveau complet occupé qui est HOMO;
  - \* il y a aussi un niveau de Fermi dans la solution électrolytique noté  $E_{F,S}$  qui est déterminé par les énergie de HOMO et de LUMO et, bien entendu, par les concentrations d'O et de R;
  - \* dans un processus anodique (d'oxydation), les électrons quittent le niveau HOMO de R pour un niveau libre de Pt mais situé au-dessous de HOMO;
- \* dans un processus cathodique (de réduction) les électrons arrivent sur le niveau LUMO d'O venant d'un niveau occupé de Pt situé au-dessus de LUMO.





a) cas anodique

b) cas cathodique

Figure 5.

Plusieurs cas sont décrits par la suite:

- ◇ cas favorable spontané(dans la pile galvanique)(la figure 6);
- ◇ cas (de)favorable: réaction d'électrode rapide(réversible) (la figure 7);
- ◇ cas defavorable: réaction d'électrode lente(irréversible) (la figure 8);
  - ◇ cas défavorable-favorable: réaction d'électrode lente en sens anodique et rapide en sens cathodique(la figure 9);
  - ◇ cas favorable-défavorable: réaction d'électrode rapide en sens anodique et lente en sens cathodique(la figure 10).

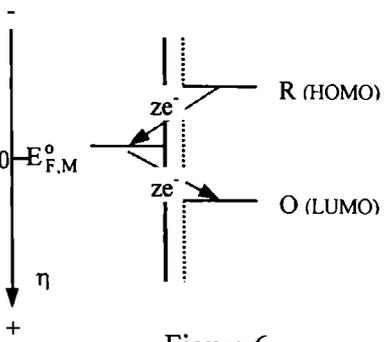


Figure 6.

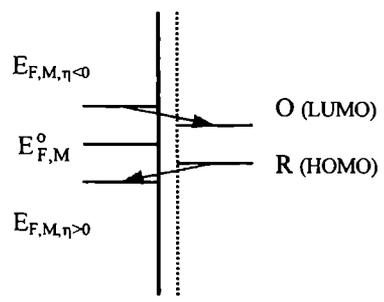


Figure 7.

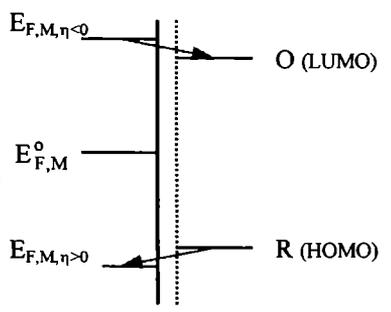


Figure 8.

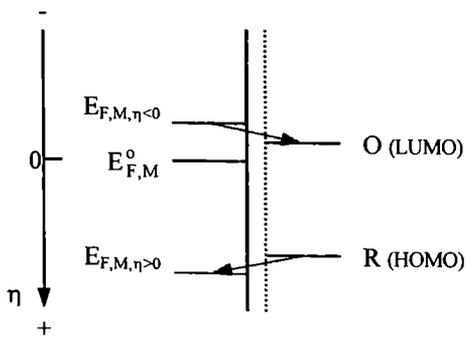


Figure 9.

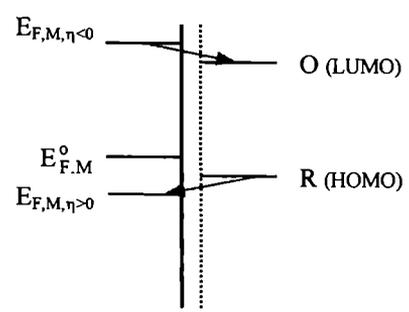


Figure 10.

- \* dans les espèces de  $K^+$  et de  $Cl^-$  (qui proviennent par la dissociation de l'électrolyte indifférent  $KCl$ ) il y a une bande interdite très large entre LUMO et HOMO( $K^+$  et  $Cl^-$  ont la structure électronique de l'Ar :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ):

Pour  $K^+$ :

- ◇ réduire  $K^+$  est très difficile, étant un oxydant très très faible;
- ◇ l'oxyder  $K^+$  c'est encore plus difficile;

Pour  $Cl^-$ :

- ◇ oxyder  $Cl^-$  est très difficile, étant un réducteur très très faible;
- ◇ le réduire  $Cl^-$  c'est encore plus difficile.

C'est pourquoi les espèces  $K^+$  et  $Cl^-$  ne participent pas aux réactions d'électrode (à voir la figure 11).

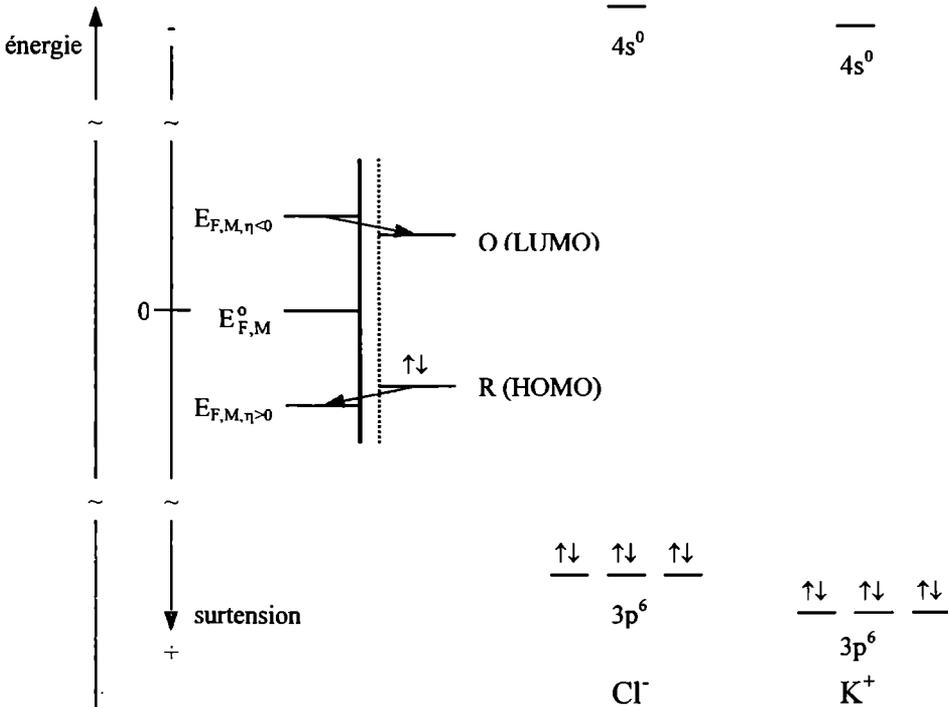


Figure 11.

## VII.2 Réaction d'électrode rapide(réversible)

Dans ce cas la réaction de transfert de charge serait très rapide par comparaison à la diffusion qui serait très lente si chaque d'entre elles se déroulerait seule. Comme les deux étapes sont consécutives elles se déroulent à une vitesse commune qui est la vitesse d'étape limitante de vitesse. Cette réaction d'électrode est connue aussi sous le nom de réaction d'électrode à surtension pure de diffusion parce que la vitesse globale est contrôlée par la vitesse de diffusion. En conséquence la diffusion agit comme une étape limitante de vitesse.

Le schéma global(la figure 12) et les schémas des variations des potentiels électriques internes(Galvani) et des activités(la figure 13) sont très suggestifs(sens antihoraire- l'oxydation, sens horaire- la réduction):

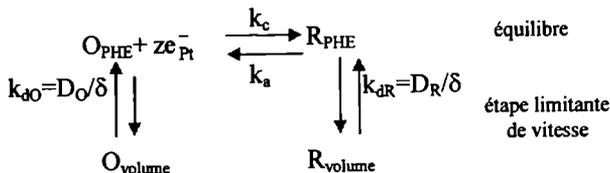


Figure 12.

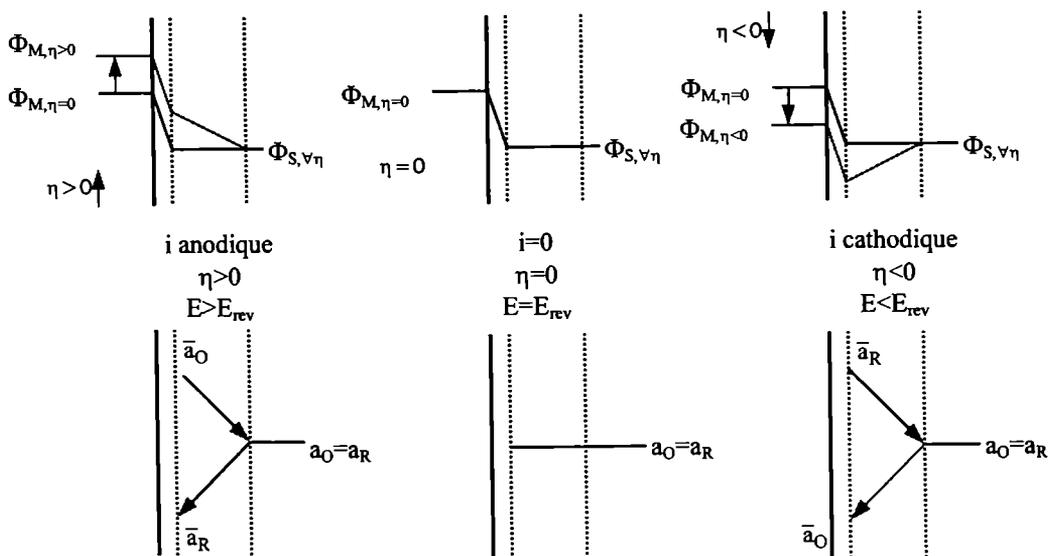


Figure 13.

### VII.2.1 Déduction de l'équation

$$i = i(\eta; i_{dl}, i_{dlc})$$

Lorsque par l'électrode il ne passe pas de courant( $i=0$ ,  $E=E_{rev}$  ou  $\eta=0$ ) le potentiel d'électrode a la valeur du potentiel réversible d'électrode,  $E=E_{rev}$ , ayant un comportement de type Nernst par rapport aux activités  $a_O$  et  $a_R$  volumiques:

$$E_{rev} = E(i = 0) = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (\text{VII.2})$$

Lorsque par l'électrode passe un courant( $i \neq 0$ ,  $E \neq E_{rev}$  ou  $\eta \neq 0$ ) le potentiel d'électrode n'a pas la valeur du potentiel réversible, par rapport aux activités volumiques  $a_O$  et  $a_R$  mais a une valeur de potentiel réversible d'électrode seulement par rapport aux activités  $\bar{a}_O$  et  $\bar{a}_R$  des espèces électroactives qui se trouvent sur l'électrode(à l'état d'équilibre elles sont aussi les activités volumiques d'O et de R):

$$E = E(i \neq 0) = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_O}{\bar{a}_R} \quad (\text{VII.3})$$

La différence entre les deux potentiels d'électrode n'est autre chose que la surtension:

$$E - E_{\text{rev}} = E(i \neq 0) - E(i = 0) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_O a_R}{\bar{a}_R a_O} \quad (\text{VII.4})$$

qui, en ce cas, est une surtension pure de diffusion (la réaction de transfert de charge se déroulant sous une surtension de transfert de charge pratiquement nulle).

La cause de l'existence d'un courant qui passe par l'électrode est l'existence des gradients de concentration pour les espèces électroactive. Ces gradients de concentration déterminent la valeur de la densité de courant à travers l'interface électrode.

En considérant l'approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst, la densité de courant qui traverse l'interface électrode peut être écrit en fonction de transport par diffusion d'O et de R à travers la couche de diffusion:

$$i = -zFk_{dR}(a_R - \bar{a}_R) = -zF \frac{D_R}{\delta} (a_R - \bar{a}_R) \quad (\text{VII.5})$$

$$i = -zFk_{dO}(a_O - \bar{a}_O) = -zF \frac{D_O}{\delta} (a_O - \bar{a}_O) \quad (\text{VII.5}')$$

Lorsque l'électrode est traversé par le courant maximum possible en sens anodique, l'activité  $\bar{a}_R$  tend vers zéro (ou sens cathodique l'activité  $\bar{a}_O$  tend vers zéro), c'est-à-dire l'espèce réduite R (ou l'espèce oxydée O) est consommée dans la réaction de transfert de charge instantanément et est apportée dans le plan de Helmholtz (PHE) à la vitesse de diffusion maximum possible correspondante à un gradient de concentration maximum possible. Les densités de courant atteignent leur valeur maximale possible connue sous le nom de densité de courant de diffusion limite anodique ou cathodique.

$$i_{dla} = (i)_{\bar{a}_R \rightarrow 0} = -zFk_{dR} a_R \quad (\text{VII.6})$$

$$i_{dlc} = (i)_{\bar{a}_O \rightarrow 0} = -zFk_{dO} a_O \quad (\text{VII.6}')$$

En conséquence les relations suivantes sont obtenues pour les rapports cherchés entre les activités dans le PHE et dans le volume de la solution tant pour O et que pour R:

$$\frac{i}{i_{dla}} = 1 - \frac{\bar{a}_R}{a_R}; \frac{\bar{a}_R}{a_R} = 1 - \frac{i}{i_{dla}} \quad (\text{VII.7})$$

$$\frac{i}{i_{dlc}} = 1 - \frac{\bar{a}_O}{a_O}; \frac{\bar{a}_O}{a_O} = 1 - \frac{i}{i_{dlc}} \quad (\text{VII.7}')$$

et en utilisant les rapports ainsi obtenus dans l'expression de la surtension on obtient finalement:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{dlc}}}{1 - \frac{i}{i_{dla}}} \quad (\text{VII.8})$$

Résolue en  $i$ , cette expression conduit à l'équation cherchée:

$$i = \frac{e^{\frac{zF}{RT}\eta} - 1}{\frac{1}{i_{dla}} e^{\frac{zF}{RT}\eta} - \frac{1}{i_{dlc}}} = \frac{1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}}{\frac{1}{i_{dla}} - \frac{1}{i_{dlc}} e^{-\frac{zF}{RT}\eta}} \quad (\text{VII.9})$$

dans laquelle il n'existe aucune paramètre cinétique (facteur de symétrie,  $\beta$ , densité de courant d'échange,  $i^0$  ou densité standard de courant d'échange,  $i^{00}$ ) mais seulement les paramètres de transport de matière par diffusion (densité de courant limite de diffusion anodique,  $i_{dla}$ , et

cathodique,  $i_{dc}$ , ou constantes de transport de matière par diffusion,  $k_{dR}$  et  $k_{dO}$ , ou coefficients de diffusion,  $D_R$  et  $D_O$ , et, évidemment, l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$ .

En conclusion, pour une réaction d'électrode idéale rapide (réversible) l'étude cinétique ne peut pas être réalisée.

## VII.2.2 Potentiel de demi-vague

Lorsque par l'électrode passe un courant qui est égal à la moyenne des densités de courant limite de diffusion anodique,  $i_{dla}$ , et cathodique,  $i_{dc}$ :

$$i = \frac{i_{dla} + i_{dc}}{2} \quad (\text{VII.10})$$

alors l'interface électrode travaille sous une surtension particulière (de demi-vague):

$$\eta_{1/2} = (\eta)_{i = \frac{i_{dla} + i_{dc}}{2}} \quad (\text{VII.11})$$

c'est-à-dire à un potentiel d'électrode particulier connu sous le nom de potentiel de demi-vague

$$E_{1/2}^{rev} = (E)_{i = \frac{i_{dla} + i_{dc}}{2}} \quad (\text{VII.12})$$

entre les deux grandeurs existant la relation:

$$\eta_{1/2} = E_{1/2}^{rev} - E_{rev} \quad (\text{VII.13})$$

En introduisant le courant  $i$  défini ci-dessus dans l'équation et en tenant compte que en ce cas à l'interface agit la surtension de demi-vague on a

$$\frac{i_{dla} + i_{dc}}{2} = \frac{e^{\frac{zF}{RT}\eta_{1/2}} - 1}{\frac{1}{i_{dla}} e^{\frac{zF}{RT}\eta_{1/2}} - \frac{1}{i_{dc}}} \quad (\text{VII.14})$$

d'où après calcul résulte:

$$e^{\frac{zF}{RT}\eta_{1/2}} = -\frac{i_{dla}}{i_{dc}} = \frac{|i_{dla}|}{i_{dc}} \quad (\text{VII.15})$$

et puis (si les deux épaisseurs des couches de diffusion  $\delta_O$  et  $\delta_R$  sont égales):

$$\begin{aligned} \eta_{1/2} &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{|i_{dla}|}{i_{dc}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_{dR} a_R}{k_{dO} a_O} \\ &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_R a_R}{D_O a_O} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_R}{D_O} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \end{aligned} \quad (\text{VII.16})$$

On a donc:

$$\begin{aligned} E_{1/2}^{rev} &= E_{rev} + \eta_{1/2} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_R}{D_O} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_R}{D_O} \end{aligned} \quad (\text{VII.17})$$

(pour la stoechiométrie choisie de la réaction d'électrode, le potentiel de demi-vague ne dépend pas des concentrations des espèces électrochimique active) et on voit que cette valeur de potentiel de demi-vague ne dépend pas des valeurs des activités des espèces O et R, étant dépendent de la nature des espèces et, en même temps, à la différence de  $E^\circ$ , des

caractéristiques du milieu(solvant, électrolyte support notamment). Si les deux épaisseurs de couche de diffusion  $\delta_O$  et  $\delta_R$  ne sont pas égaux alors le potentiel de demi-vague dépend aussi de l'agitation. En conséquence,  $E_{1/2}$  peut être utilisé pour identifier un système électrochimique(donc une détermination qualitative).

Compte tenu que les densités de courant limite de diffusion anodique,  $i_{dla}$ , et cathodique,  $i_{dlc}$  sont respectivement proportionnelles aux concentrations  $c_R$  et  $c_O$ , il est tout à fait naturel d'admettre que cette proportionnalité peut être utilisée pour détermination quantitative des concentrations(donc un dosage).

Il est aussi utile de souligner que pour une réaction d'électrode rapide(réversible) il n'existe qu'un seul potentiel de demi-vague pour la vague entière de polarisation.

Si les deux coefficients de diffusion sont égaux alors le potentiel de demi-vague vaut:

$$E_{1/2}^{rev} = E^{\circ} \tag{VII.18}$$

étant un paramètre strictement thermodynamique et n'étant pas un paramètre cinétique. Il est ainsi possible de trouver ce paramètre important qui est le potentiel standard d'électrode.

**Discussion**(à voir la figure 14):

- si  $i = \frac{i_{dla} + i_{dlc}}{2} = 0$  alors la relation  $\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{dlc}}}{1 - \frac{i}{i_{dla}}}$  conduit à  $\eta=0$ , et donc  $E_{1/2}^{rev} = E^{\circ} = E_{rev}$  et  $i=0$  à  $E_{1/2}^{rev}$  ;

- si  $i = \frac{i_{dla} + i_{dlc}}{2} < 0$  alors la relation  $\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{dlc}}}{1 - \frac{i}{i_{dla}}}$  conduit à  $\eta > 0$ , et donc  $E_{1/2}^{rev} > E_{rev}$  et  $i < 0$  à  $E_{1/2}^{rev}$  ;

- si  $i = \frac{i_{dla} + i_{dlc}}{2} > 0$  alors la relation  $\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{dlc}}}{1 - \frac{i}{i_{dla}}}$  conduit à  $\eta < 0$ , et donc  $E_{1/2}^{rev} < E_{rev}$  et  $i > 0$  à  $E_{1/2}^{rev}$  ;

où  $i_a < 0$  ( $i_{dla} < 0$ ) et  $i_c > 0$  ( $i_{dlc} > 0$ ) pour un électrolyseur.

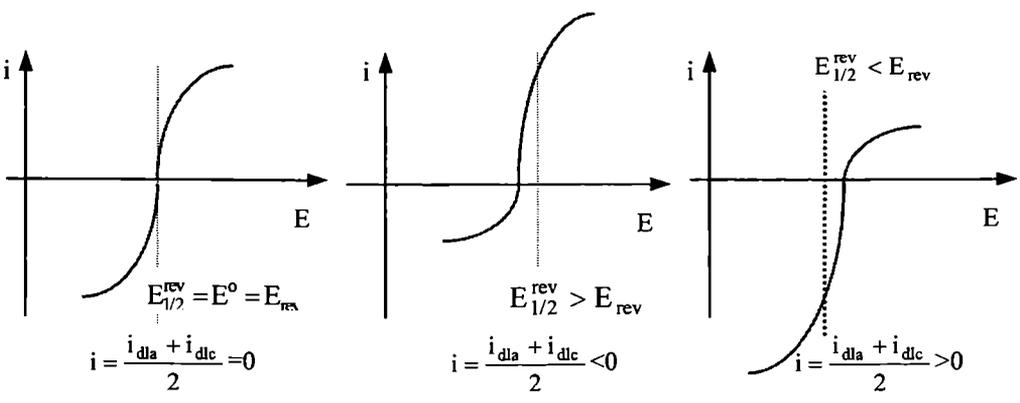


Figure 14.

### VII.2.3 Equation de la courbe de polarisation en fonction du potentiel de demi-vague

Compte tenu que les activités dans le PHE sont liées aux activités volumiques par les relations:

$$\bar{a}_R = \frac{i - i_{dla}}{i_{dla}} a_R \quad (\text{VII.19})$$

$$\bar{a}_O = \frac{i - i_{dlc}}{i_{dlc}} a_O \quad (\text{VII.20})$$

alors l'équation

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_O}{\bar{a}_R} \quad (\text{VII.21})$$

s'écrit:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\frac{i_{dlc} - i}{i_{dlc}} a_O}{\frac{i_{dla} - i}{i_{dla}} a_R} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{-i_{dla} a_O}{i_{dlc} a_R} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_{dR}}{k_{dO}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}} \end{aligned} \quad (\text{VII.22})$$

Lorsque  $i = \frac{i_{dla} + i_{dlc}}{2}$  alors  $E_{1/2}^{rev} = (E)_{i = \frac{i_{dla} + i_{dlc}}{2}}$  et, en conséquence

$$E = E_{1/2}^{rev} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}} \quad (\text{VII.23})$$

où:

$$\begin{aligned} E_{1/2}^{rev} &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_{dR}}{k_{dO}} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_R}{D_O} \end{aligned} \quad (\text{VII.24})$$

Cette équation peut être écrite sous la forme:

$$\frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}} = e^{\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2}^{rev})} \quad (\text{VII.25})$$

et puis comme une somme de deux termes, l'un anodique et l'autre cathodique, par résolution en  $i$ :

$$i = \frac{i_{dla}}{e^{-\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2}^{rev})} + 1} + \frac{i_{dlc}}{e^{\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2}^{rev})} + 1} \quad (\text{VII.26})$$

- le premier montrant que la densité de courant se dirige vers la densité de courant limite de diffusion anodique lorsque le potentiel devient de plus en plus anodique (positif):

$$E \rightarrow +\infty \qquad i \rightarrow i_{dla}$$

- le deuxième montrant que la densité de courant se dirige vers la densité de courant limite de diffusion cathodique lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique (négatif):

$$E \rightarrow -\infty \quad i \rightarrow i_{dlc}$$

Ecrivant la relation de  $\ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}}$  en fonction de E on obtient:

$$\ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}} = -\frac{zF}{RT} E_{1/2}^{rev} + \frac{zF}{RT} E \quad (\text{VII.27})$$

et en représentant  $\ln \frac{i_{dlc} - i}{i - i_{dla}}$  en fonction de E il en résulte une droite (la figure 15) ayant la pente égale à  $RT/zF$  d'où on peut obtenir z et dans le même temps est un diagnostic, un critère de réversibilité et ayant l'abscisse en origine égale à  $E_{1/2}^{rev}$ .

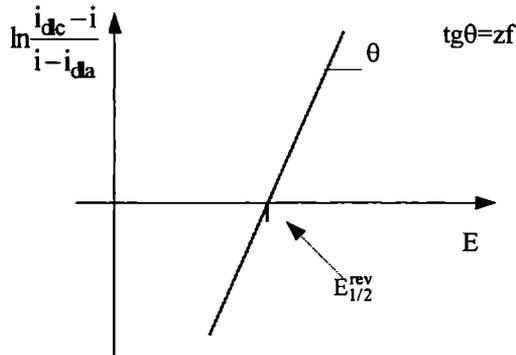


Figure 15.

### VII.3 Réaction d'électrode lente(irréversible)

Dans ce cas la réaction de transfert de charge est très lente par comparaison à la diffusion qui est très rapide si chaque d'entre elles se déroulerait seule. Comme les deux étapes sont consécutives elles se déroulent à une vitesse commune qui est la vitesse d'étape limitante de vitesse. Cette réaction d'électrode est connue aussi sous le nom de réaction d'électrode à surtension pure de transfert de charge parce que la vitesse globale est contrôlée par la vitesse de transfert de charge. En conséquence le transfert de charge agit comme une étape limitante de vitesse.

Le schéma global(la figure 16) et les schémas des variations des potentiels électriques internes et des activités(la figure 17) sont très suggestifs(sens horaire- la réduction, sens antihoraire- l'oxydation):

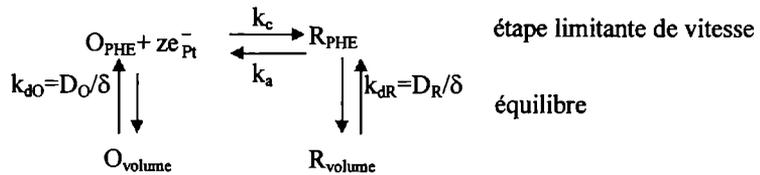


Figure 16.

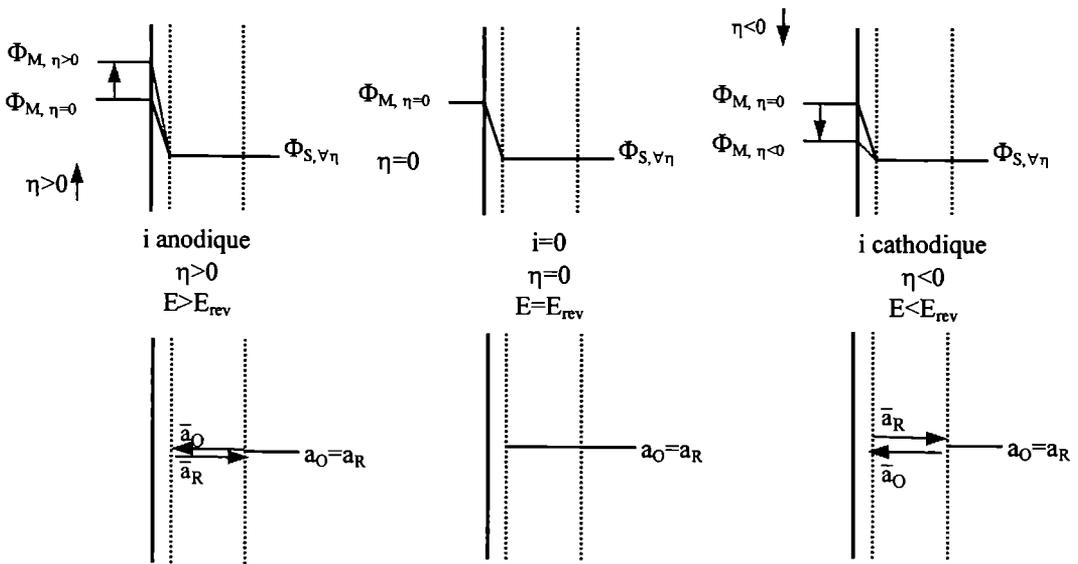


Figure 17.

### VII.3 Dédution des équations

$$i = i(E), i = i(E; E^0), i = i(E, E_{rev})$$

La densité du courant traversant l'interface électrode est donnée par la relation(pour le cas d'un électrolyseur)

$$i = -zF(k_a \bar{a}_R - k_c \bar{a}_O) \quad (\text{VII.28})$$

dans laquelle la densité du courant est liée aux activités des espèces électroactive qui se trouvent dans le PHE,  $\bar{a}_R, \bar{a}_O$  par l'intermédiaire des constantes cinétiques anodique,  $k_a$ , et cathodique,  $k_c$ .

La relation précédente peut être écrite en considérant les activités des espèces électroactive qui se trouvent dans le volume,  $a_R, a_O$ , c'est-à-dire les activités volumiques:

$$i = -zF(k_a a_R - k_c a_O) \quad (\text{VII.29})$$

parce que la diffusion, étant très rapide en comparaison au transfert de charge qui est très lent, assure instantanément l'espèce consommée à l'interface électrode ainsi que les activités dans le PHE sont pratiquement égales aux celles volumiques (la réaction de transfert de charge ne pouvant pas du tout produire une différence entre les activités des espèces électroactive qui se trouvent dans le PHE,  $\bar{a}_R, \bar{a}_O$ , et qui se trouvent dans le volume,  $a_R, a_O$ ).

L'état énergétique de l'électron dans le métal inerte et des espèces électroactives O et R dans la solution électrolytique est influencé par la différence de potentiel existante à l'interface électrode qui n'est pas autre chose que le potentiel d'électrode. À l'interface électrode il existe une barrière énergétique chimique, une barrière énergétique électrique, la première caractérisant la réaction en l'absence d'un champ électrique à l'interface (donc dans le cas où le potentiel électrique à l'interface est nul) et la deuxième caractérisant l'existence d'un potentiel électrique non nul à l'interface. Ces deux barrières donnent, par l'addition, une barrière énergétique électrochimique régissant le transfert de charge à travers l'interface. Pour obtenir l'expression de la densité de courant on utilise le modèle d'Eyring.

### VII.3.1 Modèle d'Eyring

La réaction de transfert de charge électronique:



peut être décrite par le modèle d'Eyring (théorie des vitesses absolues) utilisant les concentrations des espèces électrochimique actives existant dans le PHE (qui sont aussi égales avec celles volumiques). Comme dans la théorie du complexe activé on peut admettre que la réaction d'électrode peut être décomposée, tant pour le sens anodique que pour le sens cathodique, en deux étapes dont la première (entre l'état initial, R ou  $O+e^-$  et l'état de transition  $\neq$ ) est en équilibre thermodynamique tandis que la deuxième (entre l'état de transition  $\neq$  et l'état final,  $O+e^-$  ou R) détermine la vitesse électrochimique qui n'est autre chose que la densité de courant traversant l'interface électrode. Ici on considère que l'état de transition a une charge électrique située quelque part entre celles des espèces O et R, la valeur étant établie des charges  $z_O$  et  $z_R$ , de nombre des électrons échangés dans la réaction d'électrode  $z$  et aussi de la valeur du facteur de symétrie  $\beta$  de la barrière énergétique électrochimique:

$$z_R = z_{\neq} - (1 - \beta)z \quad (\text{VII.31})$$

$$z_O = z_{\neq} + \beta z \quad (\text{VII.31'})$$

La réaction partielle anodique de transfert de charge électronique peut être décomposée (suivant le modèle) en deux étapes:



la première se déroulant à l'état d'équilibre et la deuxième étant l'étape limitante de vitesse (donc se déroulant au dehors de l'état d'équilibre). La notation  $\neq$  est utilisée pour l'état de transition. On a aussi les relations suivantes entre les charges électriques des espèces:

La densité de courant partiel anodique,  $i_a$ , (qui est une vitesse électrochimique en sens anodique), lorsqu'un courant passe à travers l'interface électrode, est décidée par la densité de courant partiel anodique de la deuxième étape (qui est limitante de vitesse) et est donnée par la relation suivante:

$$i_a = -zF\bar{v}_a \quad (\text{VII.34})$$

où  $\bar{v}_a$  est la vitesse chimique en sens anodique et elle a l'expression:

$$\bar{v}_a = \frac{\kappa T}{h} \chi_a \bar{c}_\neq \quad (\text{VII.35})$$

Par conséquent, la densité de courant partiel anodique sous un courant non nul par l'électrode est:

$$\begin{aligned} i_a &= -zF \frac{\kappa T}{h} \chi_a \bar{c}_\neq \\ &= -zF k_{a,\text{irrev}} \bar{c}_\neq \end{aligned} \quad (\text{VII.36})$$

où on utilise les notations suivantes:

$$k_{a,\text{irrev}} = \frac{\kappa T}{h} \chi_a \quad (\text{VII.37})$$

En ce qui concerne l'expression pour la concentration de l'état de transition, elle peut être obtenue en appliquant la condition d'équilibre thermodynamique pour l'étape qui a lieu à l'équilibre (la première):

$$\tilde{\mu}_R = \tilde{\mu}_\neq + (1-\beta)z\tilde{\mu}_{e^-} \quad (\text{VII.38})$$

Cette relation peut être explicitée en tenant compte de l'expression du potentiel électrochimique et puis de l'expression du potentiel chimique:

$$\begin{aligned} \mu_R^\circ + RT \ln \bar{c}_R + z_R F \Phi_S &= \\ &= \mu_\neq^\circ + RT \ln \bar{c}_\neq + [z_R + (1-\beta)z] F \Phi_S + (1-\beta)z(\mu_{e^-} - \Phi_M) \end{aligned} \quad (\text{VII.39})$$

En regroupant les termes potentiels chimiques standard de R et de  $\neq$ , potentiel chimique d'électron et aussi les termes potentiels électriques internes (Galvani), et bien entendu en remplaçant leur différence, qui n'est autre chose que le potentiel d'électrode, par la notation E, on obtient l'équation décrivant la concentration de l'état de transition:

$$\bar{c}_\neq = \bar{c}_R e^{\frac{\mu_R^\circ - \mu_\neq^\circ - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \quad (\text{VII.40})$$

En utilisant cette expression dans l'équation donnant la densité de courant partiel anodique on obtient:

$$\begin{aligned} i_a &= -zF k_{a,\text{irrev}} e^{\frac{\mu_R^\circ - \mu_\neq^\circ - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} \bar{c}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \\ &= -zF k_a^\circ \bar{c}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \\ &= -zF k_a \bar{c}_R \end{aligned} \quad (\text{VII.41})$$

où on a la notation suivante:

$$k_a^\circ = k_{a,\text{irrev}} e^{\frac{\mu_R^\circ - \mu_\neq^\circ - (1-\beta)z\mu_{e^-}}{RT}} \quad (\text{VII.42})$$

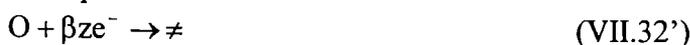
$$k_a = k_a^\circ e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \quad (\text{VII.43})$$

$$k_a^\circ = (k_a)_{E=0} = k_a e^{-\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \quad (\text{VII.44})$$

En conséquence, la densité de courant partiel anodique est donnée par l'expression suivante:

$$i_a = -zF k_a^\circ \bar{c}_R e^{\frac{(1-\beta)zF}{RT} E} \quad (\text{VII.45})$$

La réaction partielle cathodique de transfert de charge électronique peut être décomposée (suivant le modèle) en deux étapes:



$$\neq + (1 - \beta)ze^- \rightarrow O \quad (\text{VII.33}')$$

la première se déroulant à l'état d'équilibre et la deuxième étant l'étape limitante de vitesse(donc se déroulant au dehors de l'état d'équilibre). La notation  $\neq$  est utilisée pour l'état de transition.

La densité de courant partiel cathodique,  $i_c$ , (qui est une vitesse électrochimique en sens cathodique), lorsqu'un courant passe à travers l'interface électrode, est décidée par la densité de courant partiel cathodique de la deuxième étape (qui est limitante de vitesse) et est donnée par la relation suivante:

$$i_c = zF\bar{v}_c \quad (\text{VII.34}')$$

où  $\bar{v}_c$  est la vitesse chimique en sens cathodique et elle a l'expression:

$$\bar{v}_c = \frac{\kappa T}{h} \chi_c \bar{c}_{\neq} \quad (\text{VII.35}')$$

Par conséquent, la densité de courant partiel cathodique sous un courant non nul par l'électrode est:

$$\begin{aligned} i_c &= zF \frac{\kappa T}{h} \chi_c \bar{c}_{\neq} \\ &= zFk_{c,irrev} \bar{c}_{\neq} \end{aligned} \quad (\text{VII.36}')$$

où a été utilisée la notation:

$$k_{c,irrev} = \frac{\kappa T}{h} \chi_c \quad (\text{VII.37}')$$

En ce qui concerne l'expression pour la concentration de l'état de transition, elle peut être obtenue en appliquant la condition d'équilibre thermodynamique pour l'étape qui a lieu à l'équilibre (la première):

$$\tilde{\mu}_O + \beta z \tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{\neq} \quad (\text{VII.38}')$$

Cette relation peut être explicitée en tenant compte de l'expression du potentiel électrochimique et puis de l'expression du potentiel chimique:

$$\begin{aligned} \mu_O^0 + RT \ln \bar{c}_O + z_O F \Phi_S + \beta z (\mu_{e^-} - F \Phi_M) &= \\ = \mu_{\neq}^0 + RT \ln \bar{c}_{\neq} + (z_O - \beta z) F \Phi_S \end{aligned} \quad (\text{VII.39}')$$

En regroupant les termes potentiels chimiques standard de O et de  $\neq$ , potentiel chimique d'électron et aussi les termes potentiels électriques internes (Galvani), et bien sûr en remplaçant leur différence, qui n'est autre chose que le potentiel d'électrode, par la notation E, on obtient l'équation décrivant la concentration de l'état de transition:

$$\bar{c}_{\neq} = \bar{c}_O e^{\frac{\mu_O^0 - \mu_{\neq}^0 + \beta z \mu_{e^-}}{RT}} e^{-\frac{\beta z F E}{RT}} \quad (\text{VII.40}')$$

En utilisant cette expression dans l'équation donnant la densité de courant partiel cathodique on obtient:

$$\begin{aligned} i_c &= zFk_{c,irrev} e^{\frac{\mu_O^0 - \mu_{\neq}^0 + \beta z \mu_{e^-}}{RT}} \bar{c}_O e^{-\frac{\beta z F E}{RT}} \\ &= zFk_c^0 \bar{c}_O e^{-\frac{\beta z F E}{RT}} \\ &= zFk_c \bar{c}_O \end{aligned} \quad (\text{VII.41}')$$

où on utilise les notations suivantes:

$$k_c^0 = k_{c,irrev} e^{\frac{\mu_O^0 - \mu_{\neq}^0 + \beta z \mu_{e^-}}{RT}} \quad (\text{VII.42}')$$

$$k_c = k_c^{\circ} e^{-\frac{\beta z F}{RT} E} \quad (\text{VII.43}')$$

$$k_c^{\circ} = (k_c)_{E=0} = k_c^{\circ} e^{+\frac{\beta z F}{RT} E} \quad (\text{VII.44}')$$

En conséquence, la densité de courant partiel cathodique est donnée par l'expression suivante:

$$i_c = z F k_c^{\circ} \bar{c}_O e^{-\frac{\beta z F}{RT} E} \quad (\text{VII.45}')$$

La densité totale de courant est donnée par la somme des densités de courant partiel anodique et cathodique:

$$i = i_a + i_c \quad (\text{VII.46})$$

donc:

$$i = -z F (k_a^{\circ} \bar{c}_R e^{+\frac{(1-\beta)z F}{RT} E} - k_c^{\circ} \bar{c}_O e^{-\frac{\beta z F}{RT} E}) \quad (\text{VII.47})$$

Les expressions ci-dessous relient les constantes de vitesse utilisées dans l'expression de la densité du courant en fonction des activités volumiques de O et de R au potentiel d'électrode.

$$k_a = k_a^{\circ} e^{\frac{(1-\beta)z F}{RT} E} \quad (\text{VII.48})$$

$$k_c = k_c^{\circ} e^{-\frac{\beta z F}{RT} E} \quad (\text{VII.49})$$

En remplaçant les constantes cinétiques par leurs expressions on obtient aussi:

$$i = -z F (k_a^{\circ} a_R e^{(1-\beta)z F E} - k_c^{\circ} a_O e^{-\beta z F E}) \quad (\text{VII.50})$$

et, en conséquence, si E croît alors i devient de plus en plus anodique parce que le premier terme exponentiel croît tandis que le deuxième décroît, et si, au contraire, E décroît alors i devient de plus en plus cathodique parce que le premier terme exponentiel décroît tandis que le deuxième croît. Pourtant, le courant anodique ne peut pas augmenter indéfiniment. Lorsque l'activité de R dans le PHE devient nulle le courant anodique prend sa valeur limite nommée le courant de diffusion limite anodique. De même que le courant anodique, le courant cathodique ne peut pas augmenter indéfiniment. Lorsque l'activité de O dans le PHE devient nulle le courant cathodique prend sa valeur limite nommée le courant de diffusion limite cathodique.

Une autre expression peut être obtenue si les activités volumiques des espèces électroactive sont unitaires:

$$a_O = a_R = 1 \quad (\text{VII.51})$$

Et si le potentiel d'électrode est un potentiel réversible d'électrode:

$$E = E_{rev} \quad (\text{VII.52})$$

alors le potentiel réversible d'électrode prend la valeur du potentiel standard d'électrode:

$$(E_{rev})_{a_O = a_R = 1} = E^{\circ} \quad (\text{VII.53})$$

et le courant(ou la densité de courant) par l'interface électrode est nul. Tout d'abord on a:

$$0 = -z F (k_a^{\circ} e^{(1-\beta)z F E^{\circ}} - k_c^{\circ} e^{-\beta z F E^{\circ}}) \quad (\text{VII.54})$$

et puis on obtient l'égalité:

$$k^{\circ} = k_a^{\circ} e^{(1-\beta)z F E^{\circ}} = k_c^{\circ} e^{-\beta z F E^{\circ}}$$

où l'on a utilisée une nouvelle constante cinétique connue sous le nom de constante standard de vitesse ou constante cinétique standard. Les expressions des constantes cinétiques standard en sens anodique et en sens cathodique en fonction de constante cinétique standard sont:

$$k_a^{\circ} = k^{\circ} e^{-(1-\beta)z F E^{\circ}}; k_c^{\circ} = k^{\circ} e^{\beta z F E^{\circ}} \quad (\text{VII.55})$$

et donc la densité du courant à travers l'interface électrode est donnée par l'expression:

$$i = -zFk^o(a_R e^{(1-\beta)zf(E-E^o)} - a_O e^{-\beta zf(E-E^o)}) \quad (\text{VII.56})$$

Compte tenu que le produit  $zFk^o$  est connu sous le nom de densité standard de courant d'échange  $i^{oo}$ :

$$zFk^o = i^{oo} \quad (\text{VII.57})$$

l'expression antérieure peut être écrite dans la forme suivante:

$$i = -i^{oo}(a_R e^{(1-\beta)zf(E-E^o)} - a_O e^{-\beta zf(E-E^o)}) \quad (\text{VII.58})$$

Une autre expression peut être obtenue si le potentiel d'électrode prend la valeur d'équilibre(est donc un potentiel réversible d'électrode):

$$E = E_{rev} \quad (\text{VII.59})$$

et le courant(ou la densité de courant) par l'interface électrode est nul. En conséquence on obtient l'égalité:

$$0 = -zF(k_a^o a_R e^{(1-\beta)zfE_{rev}} - k_c^o a_O e^{-\beta zfE_{rev}}) \quad (\text{VII.60})$$

et puis:

$$i^o = zFk_a^o e^{(1-\beta)zfE_{rev}} a_R = zFk_c^o e^{-\beta zfE_{rev}} a_O \quad (\text{VII.61})$$

ou la valeur commune des densités de courant anodique et cathodique est connue sous le nom de densité de courant d'échange  $i^o$ . Les deux constantes ont les expressions:

$$k_a^o = \frac{i^o}{zF} e^{-(1-\beta)zfE_{rev}} a_R ; k_c^o = \frac{i^o}{zF} e^{\beta zfE_{rev}} a_O \quad (\text{VII.70})$$

et, en conséquence, on obtient la suivante expression pour la densité du courant:

$$i = -i^o(e^{(1-\beta)zf(E-E_{rev})} - e^{-\beta zf(E-E_{rev})}) \quad (\text{VII.71})$$

### VII.3.2 Equation Butler-Volmer $i=i(\eta; i^{oo})$

Compte tenu que la différence entre le potentiel d'électrode sous un courant non nul et le potentiel réversible d'électrode(c'est-à-dire sous un courant nul) n'est autre chose que la surtension

$$\eta = E - E_{rev} \quad (\text{VII.72})$$

l'expression de la densité du courant est donnée par l'expression:

$$i = -i^o(e^{(1-\beta)zf\eta} - e^{-\beta zf\eta}) \quad (\text{VII.73})$$

qui est la loi fondamentale de la surtension en régime stationnaire et pour un régime pur de transfert de charge. C'est la loi de Butler-Volmer.

#### VII.3.2.1 Lois limites de la surtension

##### VII.3.2.1.1 Cas d'équilibre. Dédution cinétique de la loi d'Ohm

À l'état d'équilibre,  $E = E_{rev}$  et  $i = 0$ , les deux densités partielles de courant anodique et cathodique sont égales, leur valeur commune étant la densité de courant d'échange d'où on peut obtenir tout d'abord l'égalité:

$$k_a^o e^{(1-\beta)zfE_{rev}} a_R = k_c^o e^{-\beta zfE_{rev}} a_O \quad (\text{VII.74})$$

et puis l'expression du potentiel réversible d'électrode:

$$E_{\text{rev}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c^\circ}{k_a^\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (\text{VII.75})$$

Si les deux activités sont dans l'état thermodynamique standard  $a_O = a_R = 1$  alors le potentiel réversible d'électrode prend la valeur particulière de potentiel standard(réversible) d'électrode:

$$E^\circ = (E_{\text{rev}})_{a_O=a_R=1} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c^\circ}{k_a^\circ} \quad (\text{VII.76})$$

Compte tenu de cette dernière expression on obtient la loi de Nernst:

$$E_{\text{rev}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (\text{VII.77})$$

déduite ici par voie cinétique.

En ce qui concerne le terme potentiel standard d'électrode il peut être obtenu dans la manière suivante:

- ◇ les deux activités unitaires;
- ◇ le potentiel d'électrode à l'état d'équilibre.

donc au potentiel standard réversible où existe l'égalité:

$$k_a^\circ e^{(1-\beta)zE^\circ} = k_c^\circ e^{-\beta zE^\circ} \quad (\text{VII.78})$$

le potentiel standard d'électrode, qui peut être obtenu en explicitant le terme  $E^\circ$ , par l'application de logarithme naturel, est donné par l'expression:

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_c^\circ}{k_a^\circ} \quad (\text{VII.79})$$

et qui est l'une et même expression obtenue ci-dessus.

### VII.3.2.1.2 Cas des faibles surtensions. Approximations à l'origine

Si la surtension  $\eta$  est très faible, on peut développer en série les deux exponentielles en se limitant au premier ordre:

$$\begin{aligned} i &= -i^\circ (e^{(1-\beta)zF\eta} - e^{-\beta zF\eta}) \\ &= -i^\circ [1 + (1-\beta)zF\eta - (1 - \beta zF\eta)] \\ &= -i^\circ \frac{zF}{RT} \eta \end{aligned} \quad (\text{VII.80})$$

On obtient l'équation de la tangente à l'origine (la figure 18) de la courbe de polarisation et, en même temps, de la courbe de polarisation, c'est-à-dire la tangente et la courbe de polarisation se confondent pour des surtensions très faible.

Si on fait apparaître dans cette expression l'intensité  $I=iA$  traversant l'électrode de surface ayant l'aire  $A$ , on a la relation:

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{RT}{zF} \frac{1}{i^\circ A} I = -\frac{RT}{zF} \frac{1}{I^\circ} I \\ &= -R_{tc} I \end{aligned} \quad (\text{VII.81})$$

où on note

$$R_{tc} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{i^\circ A} \quad (\text{VII.82})$$

$R_{tc}$  étant la résistance de transfert de charge correspondant à une cinétique régie par le transfert de charge seul.

Cette approximation à l'origine n'est valable que dans un domaine très étroit pour lequel la courbe de polarisation et la tangente sont confondues.

Si l'interface électrode est une interface idéalement non polarisable,  $i^0 \rightarrow \infty$  et alors  $R_{tc} \rightarrow 0$  et donc l'interface électrode n'oppose aucune résistance au passage du courant.

Si l'interface électrode est une interface idéalement polarisable,  $i^0 \rightarrow 0$  et alors  $R_{tc} \rightarrow \infty$  et donc l'interface électrode oppose aucune résistance au passage du courant.

Obtenant la résistance de transfert de charge on peut évaluer la densité de courant d'échange  $i^0$  ou  $z$  en fonction de la grandeur déjà connue.

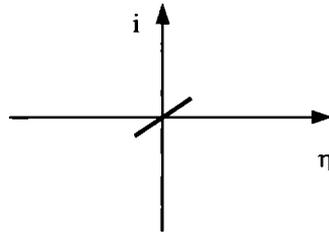


Figure 18.

### VII.3.2.1.3 Cas des fortes surtensions.

#### Approximation de Tafel

Si la surtension  $|\eta|$  est très élevée (très différente de zéro), de côté anodique ou de côté cathodique, un des deux termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

- Pour  $\eta$  positif assez grande ( $\eta \rightarrow +\infty$ ) on peut écrire (parce que le premier terme exponentiel est très grand en comparaison avec le deuxième):

$$i = -i^0 e^{(1-\beta)zF\eta} \quad (\text{VII.83})$$

et puis l'équation de droite de Tafel anodique en logarithme naturel ou en logarithme décimal:

$$\ln(-i) = \ln i^0 + (1-\beta)zF\eta \quad (\text{VII.84})$$

$$\lg(-i) = \lg i^0 + \frac{1}{2,303}(1-\beta)zF\eta \quad (\text{VII.85})$$

ou

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln i^0 + \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln i \quad (\text{VII.86})$$

$$\eta = -2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF} \lg i^0 + 2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF} \lg i \quad (\text{VII.87})$$

En représentant, en coordonnées semi-logarithmiques,  $\ln(-i)$  ou  $\lg(-i)$  en fonction de  $\eta$ , on obtient la droite de Tafel anodique (la figure 19) ayant

- \* la pente  $(1-\beta)zF$  d'où on trouve  $\beta$ ;
- \* l'ordonné à l'origine  $\ln(i^0)$  ou  $\lg(i^0)$  d'où on trouve  $i^0$ ;

ou en représentant, en coordonnées semi-logarithmiques,  $\eta$  en fonction de  $\ln(-i)$  ou  $\lg(-i)$ , on obtient la droite de Tafel anodique ayant:

- \* la pente  $-\frac{RT}{(1-\beta)zF}$  ou  $-2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF}$  d'où on trouve  $\beta$ ;
- \* l'ordonné à l'origine  $-\frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln i^0$  ou  $-2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF} \lg i^0$  d'où on trouve  $i^0$ .

L'approximation de Tafel est valable de côté anodique si  $|i_a| \geq 10^2 i_c$  ou  $\eta \geq 0,120/z(\text{mV})$ .

- Pour  $\eta$  négatif assez grande ( $\eta \rightarrow -\infty$ ) on peut écrire (parce que le premier terme exponentiel est très petit en comparaison avec le deuxième):

$$i = i^{\circ} e^{-\beta z f \eta} \quad (\text{VII.83}')$$

et puis l'équation de droite de Tafel cathodique en logarithme naturel ou en logarithme décimal:

$$\ln i = \ln i^{\circ} - \beta z f \eta \quad (\text{VII.84}')$$

$$\lg i = \lg i^{\circ} - \frac{1}{2,303} \beta z f \eta \quad (\text{VII.85}')$$

ou

$$\eta = \frac{RT}{\beta z F} \ln i^{\circ} - \frac{RT}{\beta z F} \ln i \quad (\text{VII.86}')$$

$$\eta = 2,303 \frac{RT}{\beta z F} \lg i^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{\beta z F} \lg i \quad (\text{VII.87}')$$

En représentant, en coordonnées semi-logarithmiques,  $\ln(i)$  ou  $\lg(i)$  en fonction de  $\eta$  cathodique, on obtient la droite de Tafel cathodique ayant

- \* la pente  $-\beta z f$  d'où on trouve  $\beta$ ;
- \* l'ordonné à l'origine  $\ln(i^{\circ})$  ou  $\lg(i^{\circ})$  d'où on trouve  $i^{\circ}$ ;

ou en représentant, en coordonnées semi-logarithmiques,  $\eta$  cathodique en fonction de  $\ln(i)$  ou  $\lg(i)$ , on obtient la droite de Tafel cathodique (la figure 19) ayant:

- \* la pente  $\frac{RT}{\beta z F}$  ou  $2,303 \frac{RT}{\beta z F}$  d'où on trouve  $\beta$ ;
- \* l'ordonné à l'origine  $\frac{RT}{\beta z F} \ln i^{\circ}$  ou  $2,303 \frac{RT}{\beta z F} \lg i^{\circ}$  d'où on trouve  $i^{\circ}$ .

L'approximation de Tafel est valable de côté cathodique si  $|i_a| \leq 10^{-2} i_c$  ou  $\eta \leq -0,120/z(\text{mV})$ .

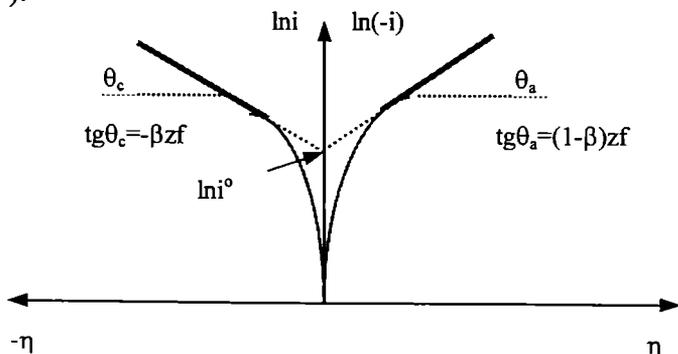


Figure 19.

### VII.3.3 Densité standard du courant d'échange

Pour l'état standard  $a_O = a_R = 1$ ,  $E = E_{rev} = E^{\circ}$  on obtient

$$(i^{\circ})_{a_O = a_R = 1} = i^{\circ} = z F k_a^{\circ} a_R e^{(1-\beta) z f E^{\circ}} = z F k_c^{\circ} a_O e^{-\beta z f E^{\circ}} \quad (\text{VII.88})$$

la densité standard du courant d'échange qui est la valeur absolue commune  $i^{\circ}$  des densités de courant anodique et cathodique à l'équilibre dans l'état particulier représentant l'état standard thermodynamique.

En partant de

$$i^{\circ} = z F k_a^{\circ} e^{(1-\beta) z f E_{rev}} a_R = z F k_c^{\circ} e^{-\beta z f E_{rev}} a_O \quad (\text{VII.89})$$

et en utilisant la loi de Nernst on obtient

$$\begin{aligned} i^{\circ} &= zFk_a^{\circ} e^{(1-\beta)zF(E^{\circ} + \frac{1}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R})} a_R = zFk_c^{\circ} e^{-\beta zF(E^{\circ} + \frac{1}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R})} a_O \\ &= zFk_a^{\circ} e^{(1-\beta)zFE^{\circ}} a_O^{1-\beta} a_R^{\beta} = zFk_c^{\circ} e^{-\beta zFE^{\circ}} a_O^{1-\beta} a_R^{\beta} \end{aligned} \quad (\text{VII.90})$$

et en tenant compte des relations des  $k_a^{\circ}$  et  $k_c^{\circ}$  en fonction de  $k^{\circ}$  et de la définition de  $i^{\infty}$  il en résulte la liaison entre les deux grandeurs

$$i^{\circ} = zFk^{\circ} a_O^{1-\beta} a_R^{\beta} = i^{\infty} a_O^{1-\beta} a_R^{\beta} \quad (\text{VII.91})$$

### VII.3.4 Potentiel de demi-vague

En revenant à l'expression:

$$i = -i^{\infty} (a_R e^{(1-\beta)zF(E-E^{\circ})} - a_O e^{-\beta zF(E-E^{\circ})}) \quad (\text{VII.92})$$

et en tenant compte des relations entre la densité du courant et les activités dans la couche de diffusion:

$$i = -zFk_{dR} (a_R - \bar{a}_R); i_{dla} = -zFk_{dR} a_R; \bar{a}_R = \frac{i - i_{dla}}{zFk_{dR}} \quad (\text{VII.93})$$

$$i = -zFk_{dO} (a_O - \bar{a}_O); i_{dlc} = -zFk_{dO} a_O; \bar{a}_O = \frac{-i + i_{dlc}}{zFk_{dO}} \quad (\text{VII.94})$$

on peut écrire la relation suivante:

$$i = -i^{\infty} \left( \frac{i - i_{dla}}{zFk_{dR}} e^{(1-\beta)zF(E-E^{\circ})} - \frac{-i + i_{dlc}}{zFk_{dO}} e^{-\beta zF(E-E^{\circ})} \right) \quad (\text{VII.95})$$

Observation: On utilise l'expression en  $\bar{a}_R$  et  $\bar{a}_O$  au lieu de  $a_O$  et  $a_R$  parce que dans des régions intermédiaires de la courbe de polarisation la contrôle est mixte pour la vitesse globale.

#### VII.3.4.1 Cas anodique

Pour surtensions anodiques grandes la densité du courant par l'interface électrode est seulement anodique:

$$i = -i^{\infty} \frac{i - i_{dla}}{zFk_{dR}} e^{(1-\beta)zF(E-E^{\circ})} \quad (\text{VII.96})$$

d'où on obtient:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{-i}{i^{\infty} \frac{i - i_{dla}}{zFk_{dR}}} \quad (\text{VII.97})$$

$$= E^{\circ} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i^{\infty}}{zFk_{dR}} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i_{dla} - i}{i}$$

Lorsqu'un courant égal à la moitié de la densité du courant de diffusion limite anodique:

$$i = \frac{i_{dla}}{2} \quad (\text{VII.98})$$

passé par l'interface électrode, le potentiel d'électrode prend la valeur du potentiel de demi-vague anodique, l'électrode travaillant sur une surtension de demi-vague anodique:

$$E_{1/2,a}^{ir} = (E)_{i=\frac{i_{dla}}{2}}; \eta_{1/2,a} = E_{1/2,a}^{ir} - E_{rev} \quad (VII.99)$$

et, en conséquence, on a :

$$\frac{i_{dla} - i}{i} = 1 \quad (VII.100)$$

et, finalement, on obtient le potentiel de demi-vague anodique :

$$\begin{aligned} E_{1/2,a}^{ir} &= E^\circ - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i^\infty}{zFk_{dR}} = E^\circ - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i^\infty}{i_{dla}^\circ} \\ &= E^\circ - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{zFk^\circ}{zFk_{dR}} = E^\circ - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{k^\circ}{k_{dR}} \end{aligned} \quad (VII.101)$$

qui n'est pas un paramètre thermodynamique mais cinétique parce que il dépend de  $k^\circ$  et de  $\beta$ . Pour la stoechiométrie choisie de la réaction d'électrode,  $E_{1/2,a}^{ir}$  ne dépend pas des concentrations des espèces électroactives.

En revenant à l'expression de  $E$  et en utilisant l'expression de  $E_{1/2,a}^{ir}$  on obtient l'équation de la courbe de polarisation contenant  $E_{1/2,a}^{ir}$  :

$$E = E_{1/2,a}^{ir} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i_{dla} - i}{i} \quad (VII.102)$$

En représentant la densité du courant  $i$  en fonction de potentiel d'électrode  $E$ , il en résulte la signification de demi-vague anodique. Toutes les valeurs de courant correspondant à la moitié de la densité du courant de diffusion limite anodique se trouvent (la figure 20) sur la droite d'équation  $E = E_{1/2,a}^{ir}$  (ou sur une verticale d'abscisse  $E_{1/2,a}^{ir}$ ).

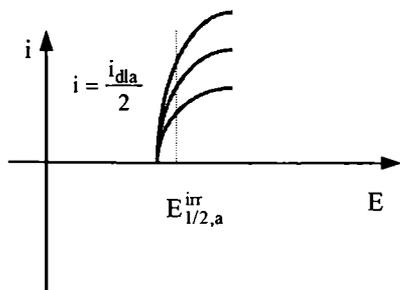


Figure 20.

### VII.3.4.2 Cas cathodique

Pour surtensions cathodiques grandes la densité du courant par l'interface électrode est seulement cathodique :

$$i = i^\infty \frac{-i + i_{dlc}}{zFk_{dO}} e^{-\beta zF(E-E^\circ)} \quad (VII.96')$$

d'où on obtient :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i}{i^\infty \frac{i_{dlc} - i}{zFk_{dO}}} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i^\infty}{zFk_{dO}} - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i}{i_{dlc} - i} \end{aligned} \quad (VII.97')$$

Lorsqu'un courant égal à la moitié de la densité du courant de diffusion limite cathodique

$$i = \frac{i_{dc}}{2} \quad (\text{VII.98}')$$

passé par l'interface électrode, le potentiel d'électrode prend la valeur du potentiel de demi-vague cathodique, l'électrode travaillant sur une surtension de demi-vague cathodique

$$E_{1/2,c}^{ir} = (E)_{i=\frac{i_{dc}}{2}}; \eta_{1/2,c} = E_{1/2,c}^{ir} - E_{rev} \quad (\text{VII.99}')$$

et, en conséquence, on a

$$\frac{i}{i_{da} - i} = 1 \quad (\text{VII.100}')$$

et, finalement, on obtient le potentiel de demi-vague cathodique

$$\begin{aligned} E_{1/2,c}^{ir} &= E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i^{\infty}}{zFk_{do}} = E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i^{\infty}}{i_{dc}^{\circ}} \\ &= E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{zFk^{\circ}}{zFk_{do}} = E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{k^{\circ}}{k_{do}} \end{aligned} \quad (\text{VII.101}')$$

qui n'est pas un paramètre thermodynamique mais cinétique parce que il dépend de  $k^{\circ}$  et de  $\beta$ . Pour la stoechiométrie choisie de la réaction d'électrode,  $E_{1/2,c}^{ir}$  ne dépend pas des concentrations des espèces électroactives.

En revenant à l'expression de  $E$  et en utilisant l'expression de  $E_{1/2,c}^{ir}$  on obtient l'équation de la courbe de polarisation contenant  $E_{1/2,c}^{ir}$ :

$$E = E_{1/2,c}^{ir} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i_{dc} - i}{i} \quad (\text{VII.102}')$$

En représentant la densité du courant  $i$  en fonction de potentiel d'électrode  $E$ , il en résulte la signification de demi-vague anodique. Toutes les valeurs de courant correspondant à la moitié de la densité du courant de diffusion limite anodique se trouvent (la figure 21) sur la droite d'équation  $E = E_{1/2,c}^{ir}$  (ou sur une verticale d'abscisse  $E_{1/2,c}^{ir}$ ).

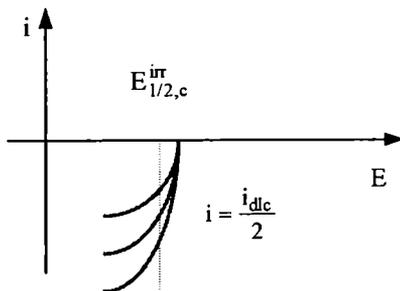


Figure 21.

### VII.3.5 Equation de la courbe de polarisation en fonction du potentiel de demi-vague

#### VII.3.5.1 Cas anodique

En combinant les expressions:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i^{\infty}}{i_{da}^{\circ}} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i_{da} - i}{i} \quad (\text{VII.103})$$

$$E_{1/2,a}^{irr} = E^{\circ} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i^{\infty}}{i_{dla}^{\circ}} \quad (\text{VII.104})$$

on obtient la relation recherchée:

$$E = E_{1/2,a}^{irr} - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{i_{dla} - i}{i} \quad (\text{VII.105})$$

d'où on peut trouver la densité du courant

$$i = \frac{i_{dla}}{1 + e^{-\frac{(1-\beta)zF}{RT}(E - E_{1/2,a}^{irr})}} \quad (\text{VII.106})$$

qui montre que  $i$  tend vers  $\frac{1}{2}i_{dla}$  lorsque  $E$  tend vers  $E_{1/2,a}^{irr}$

$$E_{rev} \xrightarrow{E} E_{1/2,a}^{irr}; 0 \xrightarrow{i} \frac{i_{dla}}{2} \quad (\text{VII.107})$$

En considérant la forme

$$\ln \frac{i_{dla} - i}{i} = \frac{(1-\beta)zF}{RT} E_{1/2,a}^{irr} - \frac{(1-\beta)zF}{RT} E \quad (\text{VII.108})$$

la représentation de  $\ln \frac{i_{dla} - i}{i}$  en fonction de  $E$  donne une droite (la figure 22) ayant comme abscisse à l'origine le potentiel de demi-vague anodique  $E_{1/2,a}^{irr}$  et comme pente l'expression  $-zF(1-\beta)$  d'où on trouve le facteur de symétrie.

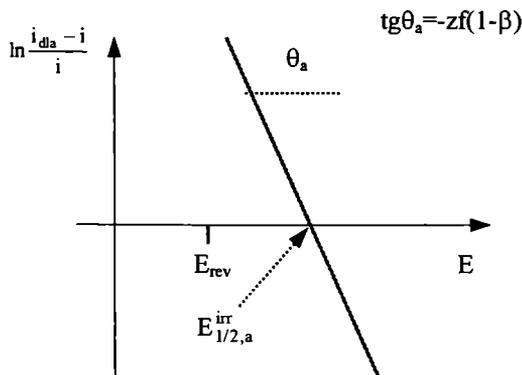


Figure 22.

### VII.3.5.2 Cas cathodique

En combinant les expressions:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i^{\infty}}{i_{dlc}^{\circ}} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i_{dlc} - i}{i} \quad (\text{VII.103'})$$

$$E_{1/2,c}^{irr} = E^{\circ} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i^{\infty}}{i_{dlc}^{\circ}} \quad (\text{VII.104'})$$

on obtient la relation recherchée

$$E = E_{1/2,c}^{irr} + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i_{dlc} - i}{i} \quad (\text{VII.105'})$$

d'où on peut trouver la densité du courant

$$i = \frac{i_{dlc}}{1 + e^{\frac{\beta zF}{RT}(E - E_{1/2,c}^{irr})}} \quad (\text{VII.106'})$$

qui montre que  $i$  tend vers  $\frac{1}{2}i_{\text{dlc}}$  lorsque  $E$  tend vers  $E_{1/2,c}^{\text{ir}}$

$$E_{\text{rev}} \xrightarrow{E} E_{1/2,c}^{\text{ir}}; 0 \xrightarrow{i} \frac{i_{\text{dlc}}}{2} \quad (\text{VII.107}')$$

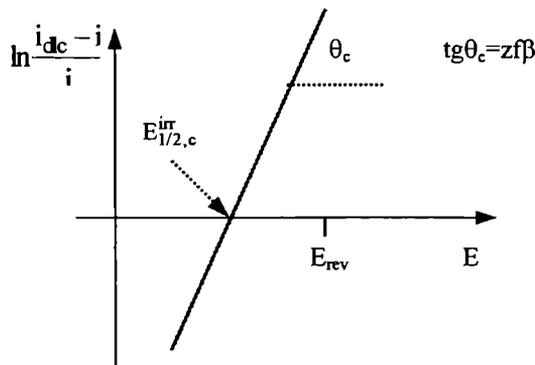


Figure 23.

En considérant la forme

$$\ln \frac{i_{\text{dlc}} - i}{i} = -\frac{\beta zF}{RT} E_{1/2,c}^{\text{ir}} + \frac{\beta zF}{RT} E \quad (\text{VII.108}')$$

la représentation de  $\ln \frac{i_{\text{dlc}} - i}{i}$  en fonction de  $E$  donne une droite (la figure 23) ayant comme abscisse à l'origine le potentiel de demi-vague cathodique  $E_{1/2,c}^{\text{ir}}$  et comme pente l'expression  $zF\beta$  d'où on trouve le facteur de symétrie.

### VII.3.6 Facteur de symétrie

Le facteur de symétrie,  $\beta$ , donne des informations sur la forme de la barrière énergétique électrochimique étant un aspect fondamental du transfert de charge par l'interface électrode.

Pour  $\beta=1/2$  la barrière énergétique électrochimique est symétrique (la figure 24a) et pour  $\beta \neq 1/2$  n'est pas symétrique. Pour  $\beta < 1/2$  le sommet de la barrière (la figure 24b) se trouve plus proche d'état initial ( $O+ze^-$ ) et ressemble plus à l'espèce oxydée et, au contraire, pour  $\beta > 1/2$  le sommet de la barrière (la figure 24c) se trouve plus proche d'état finale ( $R$ ) et ressemble plus à l'espèce réduite.

Le facteur de symétrie,  $\beta$ , est défini comme le rapport de la distance au long de la coordonnée réactionnelle entre l'état initial et le complexe activé à la distance au long de la coordonnée réactionnelle entre l'état initial et l'état finale et, en conséquence, on a toujours  $0 < \beta < 1$ .

L'effet de l'existence de  $\beta$ : une fraction de l'énergie électrique fournie par le dispositif extérieure au système électrochimique est utilisée à abaisser l'énergie d'activation dans un sens et l'autre fraction de l'énergie électrique à augmenter l'énergie d'activation dans le sens contraire.

- Pour  $\eta$  anodique:
  - \*  $(1-\beta)$  aide la réaction partielle anodique;
  - \*  $\beta$  empêche la réaction partielle cathodique.

- Pour  $\eta$  cathodique:
  - \*  $(1-\beta)$  empêche la réaction partielle anodique;
  - \*  $\beta$  aide la réaction partielle cathodique.

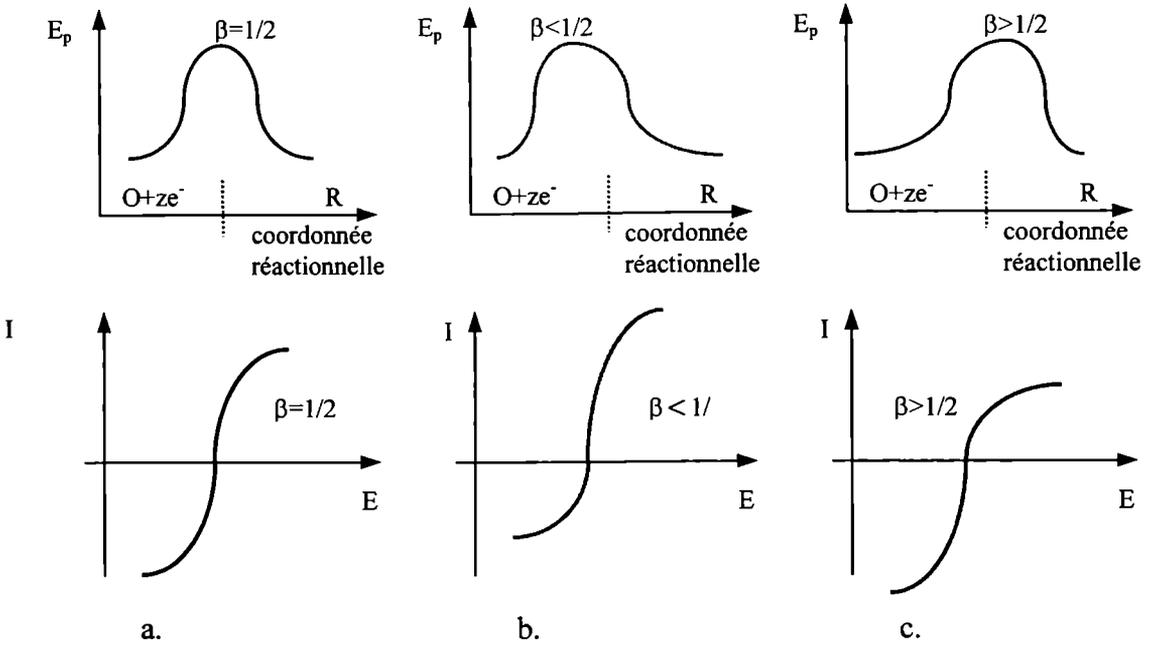


Figure 24.

La valeur du facteur de symétrie peut être égale à 1 ou à 0. Lorsque:

- $\beta=0$ (la figure 25a) on dit que la réaction d'électrode est sans activation, l'énergie du complexe activé étant égale à celle des réactifs; il n'est pas nécessaire de fournir une énergie aux réactifs pour le déroulement de la réaction d'électrode;
- $\beta=1$ (la figure 25b) on dit que la réaction d'électrode est sans barrière (autre que celle thermodynamique), il est nécessaire de fournir une énergie aux produits pour le déroulement de la réaction d'électrode mais cette énergie n'est autre chose que l'effet thermique de la réaction d'électrode;

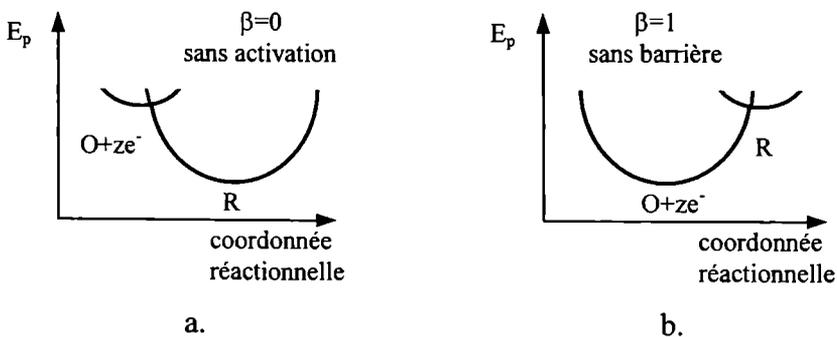


Figure 25.

### VII.3.7 Dépendances diverses

Pour comprendre les influences diverses montrées dans les figures suivantes il est nécessaire de considérer l'équation de Butler-Volmer.

$$i = -i^{\circ} (e^{(1-\beta)zF\eta} - e^{-\beta zF\eta})$$

$$I = -I^{\circ} (e^{(1-\beta)zF\eta} - e^{-\beta zF\eta})$$

$$I = iA; \quad I^{\circ} = i^{\circ}A$$

#### VII.3.7.1 Influence du facteur de symétrie $\beta$ pour $i^{\circ}$ donnée (Figure 26)

Pour  $\beta < 1/2$  la branche anodique est plus verticale que la branche cathodique.  
 Pour  $\beta = 1/2$  les deux branches anodique et cathodique sont symétriques.  
 Pour  $\beta > 1/2$  la branche cathodique est plus verticale que la branche anodique.

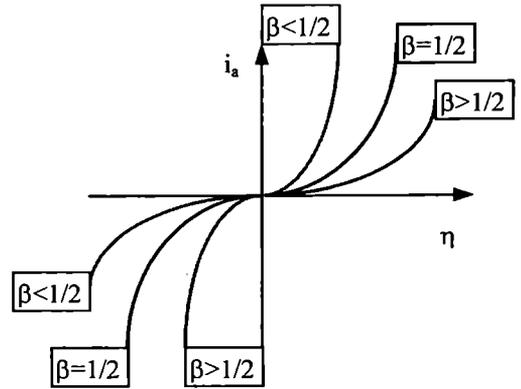


Figure 2

#### VII.3.7.2 Influence de la densité standard du courant d'échange pour facteur de symétrie $\beta$ donné (ici $\beta = 1/2$ ) et pour des activités égales (Figure 27)

Lorsque la densité standard de courant d'échange est élevée, le courant est élevé.  
 Lorsque la densité standard de courant d'échange est faible, le courant est faible.

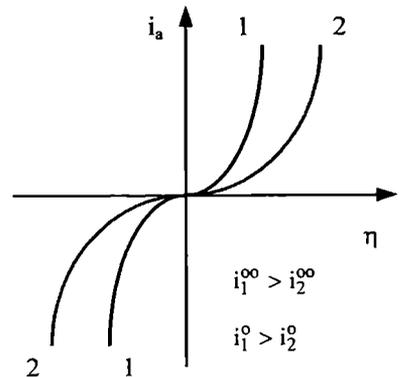


Figure 27.

**VII.3.7.3 Influence des activités  $a_O$  et  $a_R$  pour une densité standard du courant d'échange  $i^{00}$  donnée et pour un facteur de symétrie  $\beta$  donné(ici  $\beta=1/2$ ) (Figure 28)**

Si les activités  $a_O$  et  $a_R$  des espèces électroactives augmentent alors la densité de courant d'échange augment et aussi le courant croît(on considère ici que le rapport entre les deux activités reste le même). Si  $a_O$  croît seule alors la courbe de polarisation se déplace vers les potentiels plus positifs. Si  $a_R$  croît seule alors la courbe de polarisation se déplace vers les potentiels plus négatifs.

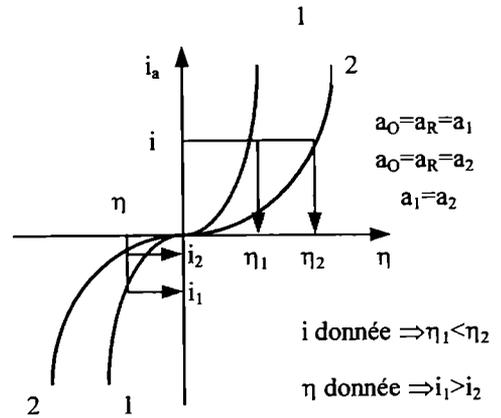


Figure 28.

**VII.3.7.4 Influence de l'aire de l'électrode de travail pour une densité standard du courant d'échange  $i^{00}$  donnée, pour un facteur de symétrie  $\beta$  donné(ici  $\beta=1/2$ ) et pour des activités données (Figure 29)**

Pour une densité standard de courant d'échange donnée et pour des valeurs données des activités, le courant croît(pour une surtension donnée) si l'aire de l'électrode de travail croît(parce que le courant est le produit entre la densité de courant d'échange et l'aire).

Au contraire, pour faire passer par les deux électrodes des aires différentes le même courant, l'électrode ayant une aire plus petite doit travailler sous une surtension plus grande.

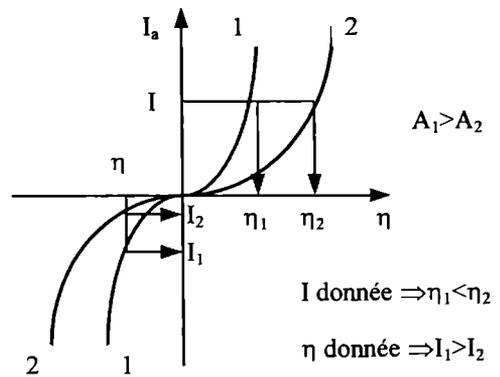


Figure 29.

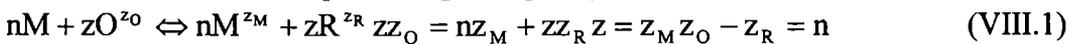
# VIII. CORROSION ELECTROCHIMIQUE

## VIII.1 Généralités

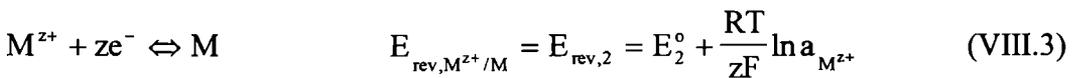
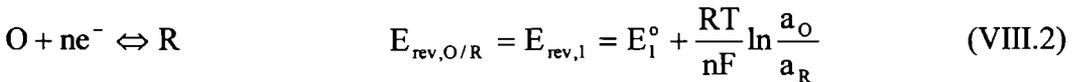
La corrosion des métaux est définie comme le phénomène et comme le résultat d'une destruction spontanée des métaux par suite de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant.

La corrosion est un phénomène fâcheux et incontrôlable qui a lieu, dans la majorité de cas, sans apport extérieur d'énergie. À la différence des réactions faites dans l'intention d'étudier un phénomène quelconque (la dissolution du fer dans l'acide sulfurique en vue d'obtenir un sulfate de fer pur pour analyse qui n'est pas considérée comme une corrosion du fer) les réactions qui se produisent d'une façon indésirable (l'attaque des parois d'une citerne de fer servant à transporter de l'acide sulfurique qui est considérée comme une corrosion) sont indubitablement des réactions de corrosion.

La corrosion des métaux peut être provoquée par l'action des oxydants (dépolarisant):



qui sont des substances chimiques actives ayant des potentiels réversibles d'électrode plus positifs que le potentiel réversible d'électrode du métal:



de telle sorte que le métal M subit une réaction électrochimique nette d'oxydation (donc anodique) mais l'oxydant O subit une réaction électrochimique nette de réduction (donc cathodique); évidemment le métal M se trouve immergé dans une solution électrolytique contenant aussi l'espèce oxydée O.

Lorsque le métal M qui subit la corrosion est homogène, les réactions partielles de "de-électronation" et de "électronation" ont lieu d'une façon aléatoire sur l'entière surface de l'électrode; une telle corrosion est connue sous le nom de corrosion homogène ou uniforme.

Lorsque le métal M qui subit la corrosion contient, comme impuretés, des particules d'autre métaux ainsi que des métalloïdes (qui sont plus noble, moins actifs que le métal M), la réaction partielle de "de-électronation" du métal M se déroule, du point de vue atomique, sur la surface de m et la réaction partielle "d'électronation" de l'oxydant O (qui est dans ce cas le cation métallique du métal plus noble) se déroule, du point de vue atomique, au niveau des impuretés plus noble: une telle corrosion est connue sous le nom de corrosion hétérogène ou non-uniforme.

Les distances entre les zones anodique et cathodique sont dans le cas de la corrosion homogène ou uniforme plus petites que 1 nm et dans le cas de la corrosion hétérogène ou non-uniforme de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

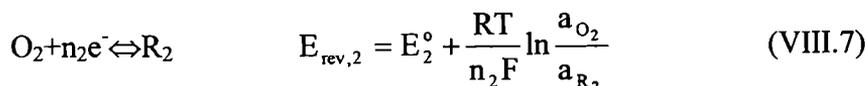
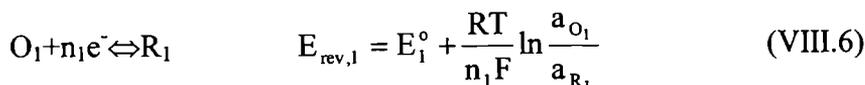
Lorsque le processus de corrosion implique seulement deux réactions partielles (comme celles ci-dessus), l'une d'un couple rédox (l'oxydation de M) et l'autre d'un autre couple rédox (la réduction de O) alors l'interface électrode est dotée à deux réactions d'électrode chacune d'elles travaillant hors d'équilibre propre. L'électrode est dans ce cas un diélectrode de corrosion qui contient obligatoirement la réaction d'électrode partielle anodique dans laquelle est impliqué le métal.

## VIII.2 Cas de diélectrode rédox

Soit une diélectrode rédox:



doté à deux réactions d'électrode individuelles se déroulent simultanément à la même interface électrode:



Dans la fenêtre de potentiel de Pt en solution aqueuse le diélectrode rédox est caractérisé par deux courbes de polarisations, l'une pour le couple  $\text{O}_1/\text{R}_1$  et l'autre pour le couple  $\text{O}_2/\text{R}_2$  pour lesquelles on choisit la relation suivante:

$$E_{\text{rev},1} < E_{\text{rev},2} \quad (\text{VIII.8})$$

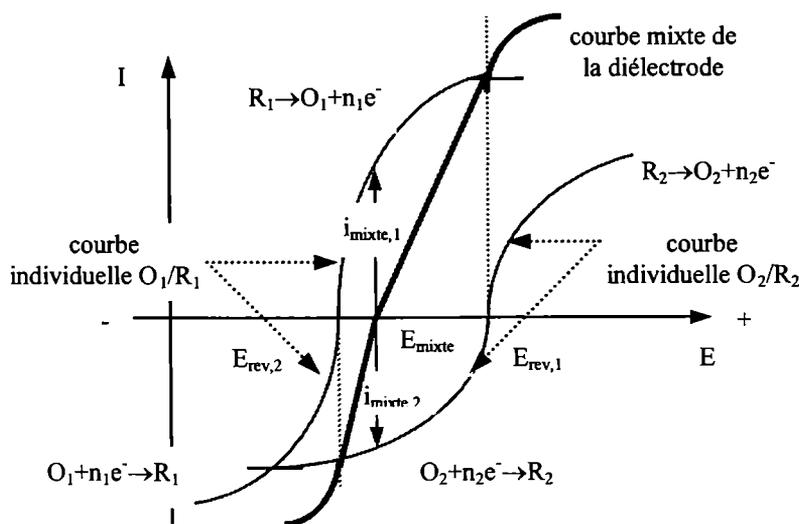


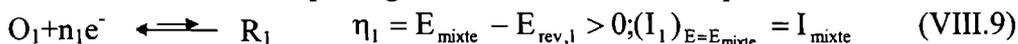
Figure 1.

Evidemment, quelle que soit la situation, ce diélectrode rédox expose un potentiel d'électrode unique est il est traversée par un courant net unique, les deux grandeurs étant des résultats du déroulement de deux réactions d'électrode individuelles sur la même surface.

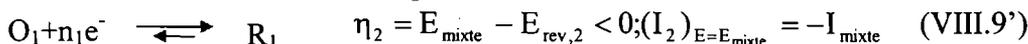
Lorsque par la diélectrode rédox ne passe pas de courant alors le potentiel d'électrode n'est pas à l'équilibre, comme est le cas de l'uniélectrode rédox, mais il a une valeur particulière qui est nommée potentiel mixte d'électrode:

$$I=0 \text{ (ou } i=0), \quad P=0 \text{ ou } E=E_{\text{mixte}} \text{ ou } P=E-E_{\text{mixte}}$$

Au potentiel mixte d'électrode la réaction d'électrode impliquant le couple rédox  $\text{O}_1/\text{R}_1$  se déroule sous une surtension anodique engendrant un courant anodique:



et la réaction d'électrode impliquant le couple rédox  $\text{O}_2/\text{R}_2$  se déroule sous une surtension cathodique engendrant un courant cathodique:



Les deux courants qui passent par le diélectrode rédox au potentiel mixte d'électrode ont une valeur absolue commune nommée courant mixte (ou densité du courant mixte):

$$(I_1)_{E=E_{mixte}} = -(I_2)_{E=E_{mixte}} = I_{mixte} \quad (\text{VIII.10})$$

et comme le courant global est donné par la relation:

$$I = I_1 + I_2 \quad (\text{VIII.11})$$

il en résulte que au potentiel mixte:

$$(I)_{E=E_{mixte}} = (I_1)_{E=E_{mixte}} + (I_2)_{E=E_{mixte}} = 0 \quad (\text{VIII.12})$$

Lorsque par la diélectrode rédox passe un courant alors le potentiel d'électrode n'est pas évidemment à l'équilibre, comme est aussi le cas de l'uniélectrode rédox parcourue par un courant, et encore il n'est pas égal au potentiel mixte d'électrode mais différant par la polarisation de diélectrode rédox:

$$P = E - E_{mixte} \quad (\text{VIII.13})$$

et, en ce cas, un courant non nul dépendant de la valeur de la polarisation passe par l'interface électrode.

Sous cette polarisation P, la réaction d'électrode impliquant le couple rédox  $O_1/R_1$  se déroule sous une surtension:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_1 &= E - E_{rev,1} = E - E_{mixte} + E_{mixte} - E_{rev,1} \\ &= P + \eta_1 \end{aligned} \quad (\text{VIII.14})$$

et la réaction d'électrode impliquant le couple rédox  $O_2/R_2$  se déroule sous une surtension:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_2 &= E - E_{rev,2} = E - E_{mixte} + E_{mixte} - E_{rev,2} \\ &= P + \eta_2 \end{aligned} \quad (\text{VIII.15})$$

#### Discussion:

Pour  $E < E_{rev,1}$  ou  $-P > E_{mixte} - E_{rev,1}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 < 0$        $I_1$  cathodique       $I = I_1 + I_2$  cathodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 > 0$        $I_2$  anodique

Pour  $E = E_{rev,1}$  ou  $-P = E_{mixte} - E_{rev,1}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 = 0$        $I_1 = 0$        $I = I_1 + I_2 = I_2$  cathodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 > 0$        $I_2$  anodique

Pour  $E_{rev,1} < E < E_{mixte} < E_{rev,2}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 > 0$        $I_1$  anodique       $I = I_1 + I_2$  cathodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 < 0, \eta_2 = P$        $I_2$  cathodique

Pour  $E = E_{mixte}$  ou  $P = 0$

$O_1/R_1$        $\eta_1 > 0$        $I_1 = I_{mixte}$  anodique       $I = I_1 + I_2 = 0$

$O_2/R_2$        $\eta_2 < 0$        $I_2 = -I_{mixte}$  cathodique

Pour  $E_{rev,1} < E_{mixte} < E < E_{rev,2}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 < 0$        $I_1$  cathodique       $I = I_1 + I_2$  anodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 > 0$        $I_2$  anodique

Pour  $E = E_{rev,2}$  ou  $-P = E_{mixte} - E_{rev,2}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 > 0, \eta_1 = P$        $I_1$  anodique       $I = I_1 + I_2 = I_1$  anodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 = 0$        $I_2 = 0$

Pour  $E > E_{rev,2}$  ou  $-P > E_{mixte} - E_{rev,2}$

$O_1/R_1$        $\eta_1 > 0, \eta_1 = P$        $I_1$  anodique       $I = I_1 + I_2$  anodique

$O_2/R_2$        $\eta_2 = 0$        $I_2 = 0$

### VIII.3 Diélectrode de corrosion non affecté par diffusion

La densité du courant à travers la diélectrode est la somme des densités du courant des réactions individuelles:

$$\begin{aligned} i &= i_{M^{z+}/M} + i_{O/R} = \\ &= i_1 + i_2 \end{aligned} \quad (\text{VIII.16})$$

ou:

$$i_{M^{z+}/M} = i_1 \text{ et } i_{O/R} = i_2 \quad (\text{VIII.17})$$

Si la diélectrode de corrosion n'est pas affecté par diffusion alors les deux réactions d'électrode se lentes(irréversibles), c'est-à-dire chacune d'elles se déroule sous une surtension pure de transfert de charge. En tenant compte que chaque réaction d'électrode est sous contrôle cinétique de transfert de charge il en résulte que la densité globale de courant est donné par la relation:

$$i = i_1^0 (e^{(1-\beta_1)z_f \bar{\eta}_1} - e^{-\beta_1 z_f \bar{\eta}_1}) + i_2^0 (e^{(1-\beta_2)nf \bar{\eta}_2} - e^{-\beta_2 nf \bar{\eta}_2}) \quad (\text{VIII.18})$$

et la densité du courant mixte est donné par la relation:

$$i_{\text{mixte}} = i_1^0 (e^{(1-\beta_1)z_f \eta_1} - e^{-\beta_1 z_f \eta_1}) = -i_2^0 (e^{(1-\beta_2)nf \eta_2} - e^{-\beta_2 nf \eta_2}) \quad (\text{VIII.19})$$

Dans l'approximation que les deux réactions d'électrode sont des vitesses comparables et que le potentiel mixte(qui ici est un potentiel de corrosion) est suffisamment différent des les deux potentiels d'électrode:

$$\eta_1 \gg 0, \quad \eta_2 \ll 0 \quad (\text{VIII.20})$$

les relations ci-dessus deviennent:

$$i = i_1^0 e^{(1-\beta_1)z_f \bar{\eta}_1} - i_2^0 e^{-\beta_2 nf \bar{\eta}_2} \quad (\text{VIII.21})$$

et

$$i_{\text{corr}} = i_1^0 e^{(1-\beta_1)z_f \eta_1} = i_2^0 e^{-\beta_2 nf \eta_2} \quad (\text{VIII.22})$$

parce que pour  $\eta_1 \gg 0$   $i_1$  vaut  $i_{1a}$  ( $i_{1a} \gg -i_{1c}$ ) et pour  $\eta_2 \ll 0$   $i_2$  vaut  $-i_{2c}$  ( $i_{2a} \ll -i_{2c}$ ).

En combinant les expressions des densité de courant et densité du courant de corrosion on obtient la relation entre la densité du courant par la diélectrode de corrosion et la polarisation de la diélectrode. On a tout d'abord:

$$\begin{aligned} i &= i_{\text{corr}} \frac{i_1^0 e^{(1-\beta_1)z_f \bar{\eta}_1}}{i_1^0 e^{(1-\beta_1)z_f \eta_1}} - i_{\text{corr}} \frac{i_2^0 e^{-\beta_2 nf \bar{\eta}_2}}{i_2^0 e^{-\beta_2 nf \eta_2}} \\ &= i_{\text{corr}} (e^{(1-\beta_1)z_f (\bar{\eta}_1 - \eta_1)} - e^{-\beta_2 nf (\bar{\eta}_2 - \eta_2)}) \end{aligned} \quad (\text{VIII.23})$$

et comme les différences des surtensions valent la polarisation, on a finalement:

$$i = i_{\text{corr}} (e^{(1-\beta_1)z_f P} - e^{-\beta_2 nf P}) \quad (\text{VIII.24})$$

la dépendance entre la densité de courant de corrosion et la polarisation sous laquelle la diélectrode de corrosion travaille et qui n'est pas, proprement dit, une équation de type Butler-Volmer.

#### VIII.3.1 Expression du potentiel de corrosion

De l'expression de la densité du courant de corrosion obtenue ci-dessus, en remplaçant les surtensions par leurs significations, il en résulte l'expression du potentiel mixte. On a successivement:

-tout d'abord

$$i_{\text{corr}} = i_1^0 e^{(1-\beta_1)z_f (E_{\text{corr}} - E_{\text{rev},1})} = i_2^0 e^{-\beta_2 nf (E_{\text{corr}} - E_{\text{rev},2})} \quad (\text{VIII.25})$$

-puis, en appliquant le logarithme naturel sur la deuxième égalité

$$(1-\beta_1)z f(E_{\text{corr}} - E_{\text{rev},1}) + \ln i_1^{\circ} = -\beta_2 n f(E_{\text{corr}} - E_{\text{rev},2}) + \ln i_2^{\circ} \quad (\text{VIII.26})$$

-d'ou, en résolvant en  $E_{\text{corr}}$ , on trouve finalement:

$$E_{\text{corr}} = \frac{(1-\beta_1)zE_{\text{rev},1} + \beta_2 n E_{\text{rev},2}}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} + \frac{RT}{[(1-\beta_1)z + \beta_2 n]F} \ln \frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} \quad (\text{VIII.27})$$

la dernière relation décrivant la position du potentiel mixte entre les deux potentiels réversibles d'électrode.

**Discussion:**

- pour  $(1-\beta_1)z = \beta_2 n$  et  $i_1^{\circ} = i_2^{\circ}$

$$E_{\text{corr}} = \frac{E_{\text{rev},1} + E_{\text{rev},2}}{2} \quad (\text{VIII.27}')$$

- pour  $z = n$  et  $i_1^{\circ} = i_2^{\circ}$

$$E_{\text{corr}} = \frac{(1-\beta_1)E_{\text{rev},1} + \beta_2 E_{\text{rev},2}}{1-\beta_1 + \beta_2} \quad (\text{VIII.27}''')$$

si  $\frac{1-\beta_1}{\beta_2} \rightarrow 0 \Rightarrow E_{\text{corr}} \rightarrow E_{\text{rev},2}$

si  $\frac{1-\beta_1}{\beta_2} \rightarrow \infty \Rightarrow E_{\text{corr}} \rightarrow E_{\text{rev},1}$

- pour  $i_1^{\circ} = i_2^{\circ}$

$$E_{\text{corr}} = \frac{(1-\beta_1)zE_{\text{rev},1} + \beta_2 n E_{\text{rev},2}}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} \quad (\text{VIII.27}''''')$$

- pour  $(1-\beta_1)z = \beta_2 n$

$$E_{\text{corr}} = \frac{E_{\text{rev},1} + E_{\text{rev},2}}{2} + \ln \frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} \quad (\text{VIII.27}''''')$$

si  $\frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} < 1 \Rightarrow E_{\text{mixte}}$  se trouve à gauche de la demie somme des potentiels réversible (plus proche de  $E_{\text{rev},1}$ );

si  $\frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} > 1 \Rightarrow E_{\text{mixte}}$  se trouve à droite de la demie somme des potentiels réversible (plus proche de  $E_{\text{rev},2}$ ).

### VIII.3.2 Expression de la densité du courant de corrosion

En revenant au n'importe laquelle des expressions de la densité du courant de corrosion on obtient une autre expression pour cette densité.

Pour sa deuxième signification les opérations sont les suivantes:

- la surtension  $\eta_2$  est remplacée par sa signification;
- le potentiel de corrosion est remplacé par sa signification;
- le terme exponentiel est séparé en deux contributions, l'une de la différence entre les deux potentiels réversibles d'électrode et l'autre de deux densités de courant d'échange;

$$\begin{aligned}
i_{\text{corr}} &= i_2^{\circ} e^{-\beta_2 n f \eta_2} = i_2^{\circ} e^{-\beta_2 n f (E_{\text{corr}} - E_{\text{rev},2})} \\
&= i_2^{\circ} e^{-\beta_2 n f \left( \frac{(1-\beta_1)zE_{\text{rev},1} + \beta_2 n E_{\text{rev},2}}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} + \frac{RT}{[(1-\beta_1)z + \beta_2 n]F} \ln \frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} - E_{\text{rev},2} \right)} \\
&= i_2^{\circ} e^{\frac{\beta_2 n (1-\beta_1)z}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} f (E_{\text{rev},2} - E_{\text{rev},1})} e^{\frac{-\beta_2 n}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} \ln \frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}}} \\
&= e^{\frac{\beta_2 n (1-\beta_1)z}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} f (E_{\text{rev},2} - E_{\text{rev},1})} i_2^{\circ} \left( \frac{i_2^{\circ}}{i_1^{\circ}} \right)^{\frac{-\beta_2 n}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n}} \\
&= e^{\frac{\beta_2 n (1-\beta_1)z}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} f (E_{\text{rev},2} - E_{\text{rev},1})} \left( i_1^{\circ} \right)^{\frac{\beta_2 n}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n}} \left( i_2^{\circ} \right)^{\frac{(1-\beta_1)z}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n}}
\end{aligned} \tag{VIII.28}$$

ou:

$$i_{\text{corr}} = e^{\sigma f \Delta E_{\text{rev}}} (i_1^{\circ})^{\sigma_2} (i_2^{\circ})^{\sigma_1} \tag{VIII.29}$$

ou:

$$\Delta E_{\text{rev}} = E_{\text{rev},1} - E_{\text{rev},2} \tag{VIII.30}$$

$$\sigma = \frac{(1-\beta_1)z\beta_2 n}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n}; \sigma_1 = \frac{(1-\beta_1)z}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n}; \sigma_2 = \frac{\beta_2 n}{(1-\beta_1)z + \beta_2 n} \tag{VIII.31}$$

En conséquence, tant que  $\Delta E_{\text{rev}}$  est plus grande et  $i_1^{\circ}$  et  $i_2^{\circ}$  sont plus grandes tant  $i_{\text{corr}}$  est plus grande. Pour réduire la densité du courant de corrosion il doit réduire soit  $\Delta E_{\text{rev}}$  soit  $i_1^{\circ}$  et/ou  $i_2^{\circ}$  soit tous les trois grandeurs.

### VIII.3.3 Analyse de Tafel

En revenant à l'expression de  $i$  en fonction de  $P$  on a:

-si  $P \gg 0$  alors

$$i = i_{\text{corr}} e^{(1-\beta_1)zP} \tag{VIII.32}$$

et l'analyse de Tafel conduit à la relation suivante:

$$P = -\frac{RT}{(1-\beta_1)zF} \ln i_{\text{corr}} + \frac{RT}{(1-\beta_1)zF} \ln i \tag{VIII.33}$$

et puis pour la représentation de  $P$  en fonction de  $\ln i$  on obtient les paramètres cinétiques  $\beta_1$  et  $i_{\text{corr}}$ :

$$\text{la pente} \quad \frac{RT}{(1-\beta_1)zF} \Rightarrow (1-\beta_1)z$$

$$\text{l'ordonnée à l'origine} \quad -\frac{RT}{(1-\beta_1)zF} \ln i_{\text{corr}} \Rightarrow i_{\text{corr}}$$

-si  $P \ll 0$  alors

$$i = -i_{\text{corr}} e^{-\beta_2 n P} \tag{VIII.32'}$$

et l'analyse de Tafel conduit à la relation suivante:

$$P = \frac{RT}{\beta_2 n F} \ln i_{\text{corr}} - \frac{RT}{\beta_2 n F} \ln i \tag{VIII.33'}$$

et puis pour la représentation de  $P$  en fonction de  $\ln i$  on obtient les paramètres cinétiques  $\beta_2$  et  $i_{\text{corr}}$ :

la pente 
$$-\frac{RT}{\beta_2 nF} \Rightarrow \beta_2 n$$

l'ordonné à l'origine 
$$\frac{RT}{\beta_2 nF} \ln i_{\text{corr}} \Rightarrow i_{\text{corr}}$$

La diélectrode travaille sur la branche partielle anodique du couple  $M^{z+} / M$  est sur la branche partielle cathodique du couple  $O/R$ . La courbe de polarisation de diélectrode est donc une courbe de polarisation mixte. Le diagramme d'Evans-Hoar est très suggestif.

## VIII.4 Diagramme de corrosion

### VIII.4.1 Diagramme d'Evans-Hoar

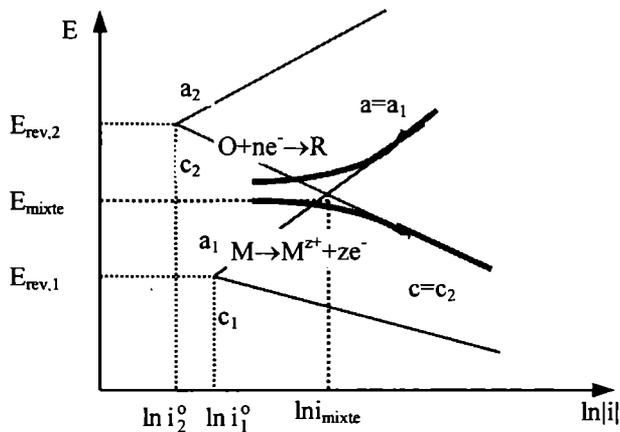


Figure 2.

Un tel diagramme (figure 2) permet une estimation de la densité du courant de corrosion et du potentiel de corrosion. L'intervention des surtensions est aussi très suggestive. Sont aussi représentées les densités du courant d'échange pour les deux réactions d'électrode qui forment la diélectrode de corrosion.

### VIII.4.2 Diagramme d'Evans

L'interprétation de la corrosion peut être réalisée sur un diagramme d'Evans (la figure 3) dans lequel on représente l'évolution des potentiels d'électrode au fur et à mesure que l'intensité du courant dans la pile galvanique varie aussi.

Lorsqu'il n'existe aucun phénomène de corrosion il n'existe aussi aucun courant dans la pile et les potentiels d'électrode pour l'anode et pour la cathode doivent correspondre aux potentiels réversibles d'anode et de cathode. La fem de la pile étant positive engendre un courant dans la pile. Aux électrodes ont lieu des réactions d'électrode spontanées. À une certaine intensité du courant  $I_{\text{corr}}$  le potentiel de l'anode se déplace vers des valeurs plus positives pour faire passer, sur une surtension anodique appropriée, un courant anodique égal au courant de corrosion et, évidemment, le potentiel de la cathode se déplace vers des valeurs plus négatives pour faire passer, sur une surtension cathodique appropriée, un courant cathodique égal, en module, au courant de corrosion. Ces valeurs des potentiels d'électrode sont égales à  $E_a^-$  et  $E_c^+$  et ces valeurs des surtensions anodique et cathodique sont égales à  $\eta_a^-$



potentiel d'électrode devient de plus en plus positif(c'est-à-dire la surtension même devient de plus en plus anodique). On obtient la courbe stationnaire de polarisation anodique correspondant à la dissolution du métal sous forme de  $M^{2+}$ . Le courant croît après la courbe IP et l'électrode se trouve dans l'état *actif*. Mais si le potentiel d'électrode continue à croître on arrive à un point P, qui se trouve sur la courbe de polarisation stable, dit point de passivation dont les coordonnées sont appelées densité critique et potentiel de passivation. En ce point l'électrode passe à un état évolutif et:

- le potentiel d'électrode s'élève rapidement et spontanément;
- en même temps la densité de courant diminue;

suivant la droite de fonctionnement PP' et l'électrode est dans l'état *prépassif*. En P' l'électrode est devenue passive et le courant est très faible. Si on élève le potentiel le courant reste encore très faible parce que l'électrode atteint l'état *passif*.

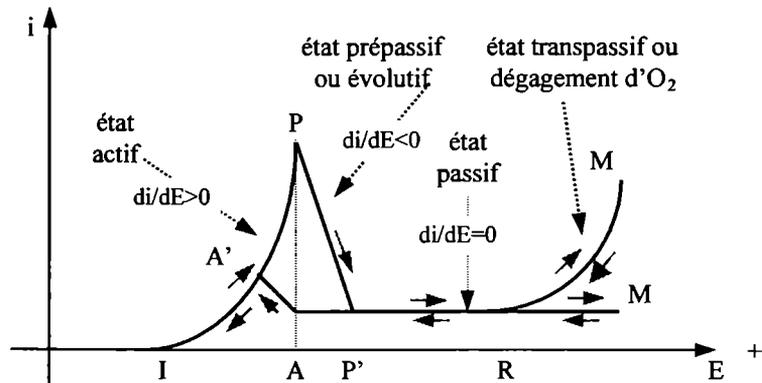


Figure 4.

La flèche → indique le balayage aller et la flèche ← le balayage retour.

Si on continue à élever le potentiel au-delà du point P', deux cas peuvent apparaître:

- l'électrode peut rester passive et en conséquence aucun courant notable ne passe par l'interface électrode(c'est le cas de l'aluminium);
- au-delà d'une certaine potentiel le courant recommence à augmenter; ce phénomène qui ne se manifeste qu'en présence de certaines anions( $Cl^-$  en particulier) est appelé rupture de passivité. L'électrode entre alors dans l'état *transpassif* où la dissolution du métal peut de nouveau s'effectuer éventuellement à un degré d'oxydation supérieure ou complexé par les ions ajoutés.

En même temps, pour une valeur atteinte du potentiel d'électrode une autre réaction d'électrode peut apparaître; c'est l'oxydation de l'eau:



Dans certains cas le dégagement de l'oxygène peut se produire sans rupture de passivité. Dans d'autre cas la rupture de passivité peut avoir lieu suivant ou précédant le dégagement de l'oxygène.

Au contraire, si on fait décroître le potentiel à partir du point M atteint au balayage aller:

- on suivie d'abord la branche MR qui décrit encore la dissolution du métal transpassif et/ou le dégagement de l'oxygène;
- puis on suit la partie horizontale RP' correspondant au métal passif sur laquelle on a encore la dissolution du métal(mais le courant est très faible).

On arrive ainsi à un point A appelé point d'activation où la couche passivante commence à se réduire, en même temps que le métal peut se dissoudre à l'état  $M^{2+}$ .

L'électrode se retrouve dans un état évolutif où la densité du courant augmente en même temps que le potentiel diminue, la branche AA'.

Puis l'électrode atteint en un point A' la courbe de polarisation stable pour la réaction d'électrode  $M \rightarrow M^{2+}$ . Le potentiel du point d'activation est généralement appelé potentiel de Flade,  $E_{Flade}$ . Théoriquement ce potentiel est égale au potentiel de passivation  $E_p$ . En pratique, les deux potentiels ne coïncident jamais exactement parce que il est difficile de maintenir le pH constant.

Pour expliquer de point de vue chimique le phénomène de passivation on utilise deux groupes de théories:

- la passivation consiste dans la formation d'un produit solide couvrant, et donc passivant, sur le métal;
- la passivation consiste à l'adsorption d'une couche au plus monoatomique d'ions oxyde ou hydroxyde qui bloque les sites actifs de dissolution du métal.

On admet aujourd'hui que dans tous les cas où un métal se passive, un film solide(oxyde ou hydroxyde) est présent à sa surface. L'épaisseur de ce film solide est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms. La formation de ce film passivant peut être précédée d'un blocage des sites dû à l'adsorption d'ions. Les ions  $O^{2-}$  jouent un rôle très important soit pour la formation du film solide qui le produit solide soit pour bloquer les sites de dissolution du métal. La nature chimique exacte de ce produit solide prête encore à étude.

### VIII.5.1 Cas de passivation à courant nul

En ce qui suit les courbes idéales de polarisation potentiostatique sont utilisées.

La figure 5 montre le cas de dissolution du métal M à l'état  $M^{2+}$  parce que le potentiel d'électrode du système  $2H^+/H_2$  a été supposé inférieur au potentiel du point de passivation. On établie un potentiel mixte entre les deux réactions anodique et cathodique et aussi une densité de courant de corrosion. L'intersection entre les deux courbes de polarisation(la branche anodique de la courbe de polarisation du métal et la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $2H^+/H_2$ ) se trouve dans le domaine de l'état actif. C'est pourquoi le métal se corrode.

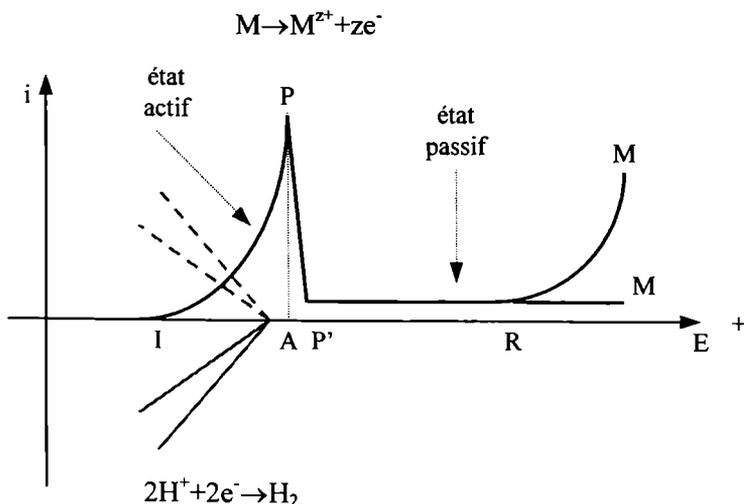


Figure 5.

La figure 6 montre le cas dans lequel le potentiel d'électrode du système  $2H^+/H_2$  a été supposé supérieur au potentiel du point de passivation. L'intersection entre les deux courbes de polarisation(la branche anodique de la courbe de polarisation du métal et la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $2H^+/H_2$ ) se trouve dans le domaine de l'état passif. On établie aussi un potentiel mixte entre les deux réactions anodique et cathodique et

aussi une densité de courant de corrosion. Mais il en résulte un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens anodique et, en même temps, une diminution forte de la densité de courant de corrosion. Le métal ne cesse pas de se corroder mais étant dans le domaine de l'état passif il subit seulement une corrosion faible.

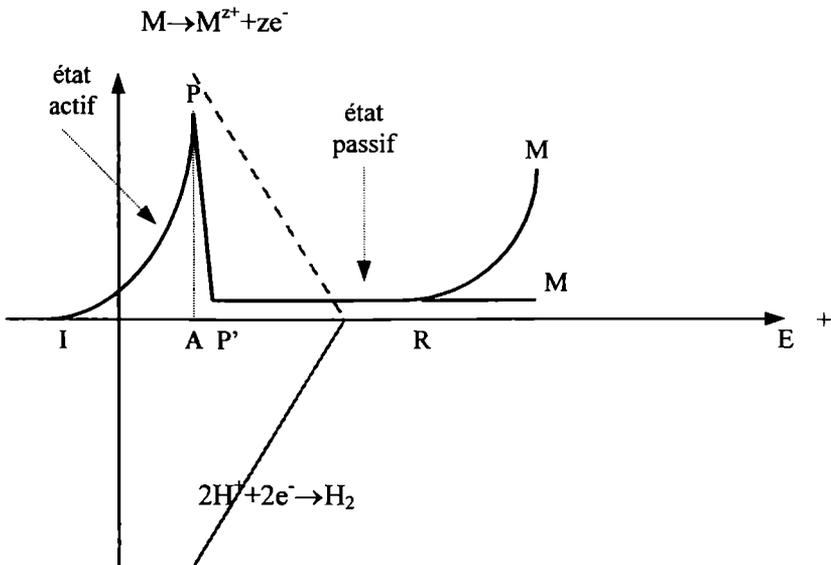


Figure 6.

La figure 7 montre le cas dans lequel le potentiel d'électrode du système  $2H^{+}/H_2$  a été aussi supposé supérieur au potentiel du point de passivation. L'intersection entre les deux courbes de polarisation (la branche anodique de la courbe de polarisation du métal et la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $2H^{+}/H_2$ ) donne trois points x, y et z.

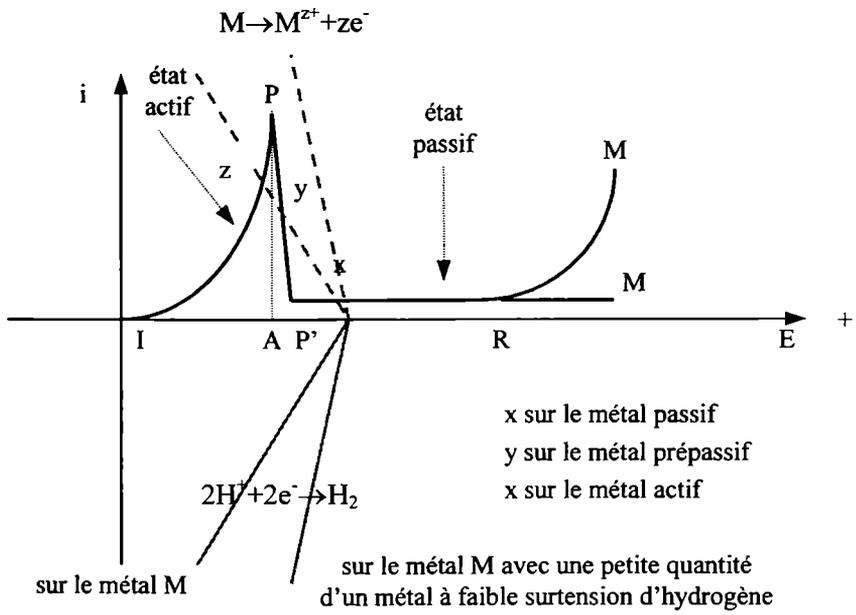


Figure 7.

- Le point x se trouve dans le domaine de l'état passif à condition que le potentiel d'électrode E est situé entre  $E_{P'}$  et  $E_{rev, 2H^{+}/H_2}$ . Le métal subit une corrosion très faible.

- Le point y se trouve dans le domaine de l'état prépassif à condition que le potentiel d'électrode E est situé entre  $E_p$  et  $E_p$ . Le métal subit une corrosion dans un état qui peut évoluer spontanément parce que le potentiel mixte est ici instable.
- Le point z se trouve dans le domaine de l'état actif à condition que le potentiel d'électrode E est situé entre  $E_{rev, M^{2+}/M}$  et  $E_p$ . Le métal subit une corrosion plus ou moins accentuée. Pour ce cas suivant les circonstances le métal peut alors être actif ou spontanément passif, mais cette passivité peut cesser brusquement sous l'influence d'une perturbation même mineure.

### VIII.5.2 Diagramme de Pourbaix du fer

Sur un tel diagramme  $E=f(pH)$  une réaction d'équilibre est toujours représentée par une droite (à voir la figure 8).

- Une réaction d'électrode indépendante du pH est représentée par une verticale.
- Une réaction d'électrode dépendant du pH est représentée par une oblique.
- Une réaction d'équilibre indépendante du potentiel d'électrode est représentée par une horizontale.

Les lignes délimitent des domaines de stabilité thermodynamique d'un composé quelconque. Les lignes qui séparent les domaines adjacents donnent des informations sur les réactions possibles entre les espèces appartenant aux deux domaines adjacents.

On distingue les domaines suivants:

- domaine d'immunité:
  - \* le métal est thermodynamiquement inattaquable en l'absence de courant extérieur;
  - \* cet état n'est observé en pratique que pour les métaux nobles;
  - \* par l'apport d'un courant extérieur on peut réaliser cet état pour les métaux communs (protection cathodique);
- domaine de passivité:
  - \* le métal est thermodynamiquement attaqué mais il peut être protégé par un certain état d'oxydation de la surface;
  - \* dans ce cas le diagramme donne seulement une indication sur la possibilité d'existence de la passivité;
  - \* une réaction quelconque, ayant une vitesse suffisante, forme un film protecteur et ce film formé doit avoir des propriétés physico-chimiques convenables pour jouer un rôle de protection;
- domaine de corrosion:
  - \* le métal est thermodynamiquement attaqué se corrode;
  - \* la corrosion a lieu:
    - ◆ soit sur une surface homogène de point de vue chimique et physique;
    - ◆ soit sur une surface nonhomogène de point de vue chimique (courants locaux);
    - ◆ soit sur une surface nonhomogène de point de vue physique (courants locaux).

Pour construire le diagramme de Pourbaix du fer il est nécessaire de considérer les réactions suivantes et les données thermodynamiques suivantes:



$$E_{\text{rev, Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} = -0,44 \text{ V} \quad (\text{VIII.37})$$

si  $a_{\text{Fe}} = 1$  et  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ .

$$E_{\text{rev, Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} = -0,62 \text{ V} \quad (\text{VIII.38})$$

si  $a_{\text{Fe}} = 1$  et  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$  moles/L.



$$K_1 = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} a_{\text{H}^+}^2} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (\text{VIII.40})$$

$$\lg K_1 = \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 2 \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{VIII.41})$$

Pour protéger le fer contre la corrosion il faut déplacer le point représentatif du système Fe-solution en dehors du domaine dangereux: le domaine de corrosion.

Ainsi la protection cathodique abaisse le potentiel et le fer devient immun à la corrosion.

L'action d'oxydant augmente la corrosion.

L'oxygène agit comme activant ou comme passivant selon que le potentiel correspond au domaine de corrosion ou au domaine de passivation.

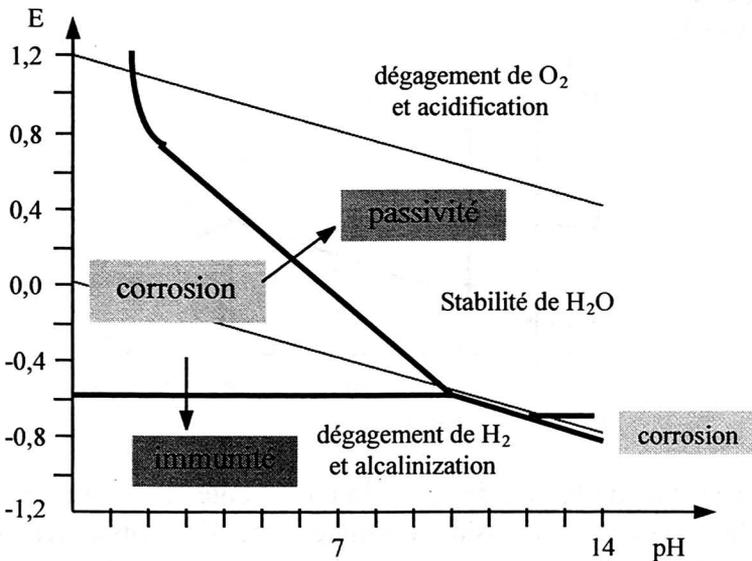


Figure 8.

Ces diagramme permettent de prévoir dans quelles circonstances les réactions de corrosion peuvent se produire (donc prévisions thermodynamiques), mais ne permettent pas de prévoir la vitesse de corrosion (donc prévisions cinétiques). En conséquence, il est nécessaire de faire des études cinétiques sur la corrosion.

## VIII.6 Facteurs influençant la corrosion

### VIII.6.1 Influence de la différence entre les deux potentiels réversibles

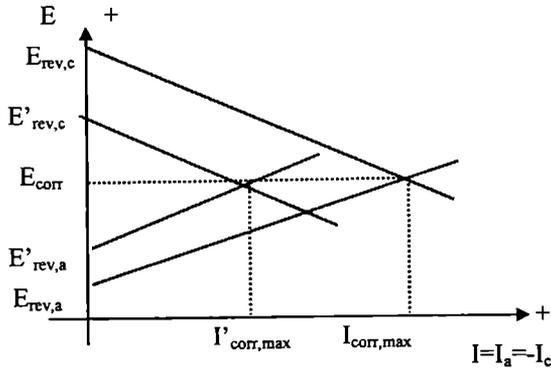


Figure 9.

Si les deux potentiels réversibles d'électrode se rapprochent alors la vitesse de corrosion décroît (à voir la figure 9).

### VIII.6.2 Influence de la résistance totale

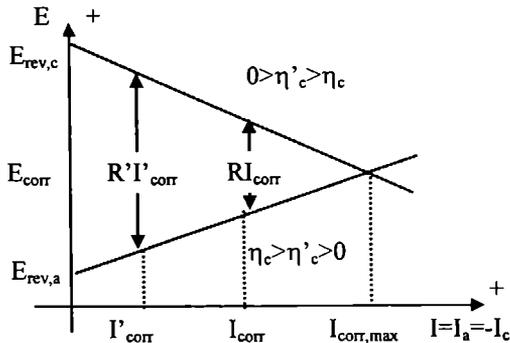


Figure 10.

Si la résistance totale de la pile de corrosion augmente le courant de corrosion décroît ou, autrement dit, la vitesse de corrosion diminue avec l'accroissement de la résistance totale (à voir la figure 10).

### VIII.6.3 Influence de la polarisabilité

Si la réaction d'électrode partielle cathodique devient de plus en plus lente (la figure 11) alors la polarisation cathodique devient de plus en plus difficile et, en conséquence, le courant maximum de corrosion décroît et encore le potentiel de corrosion devient de plus en plus anodique (positif).

Si la réaction d'électrode partielle anodique devient de plus en plus lente (la figure 12) alors la polarisation anodique devient de plus en plus difficile et, en conséquence, le courant maximum de corrosion décroît et encore le potentiel de corrosion devient de plus en plus cathodique (négatif).

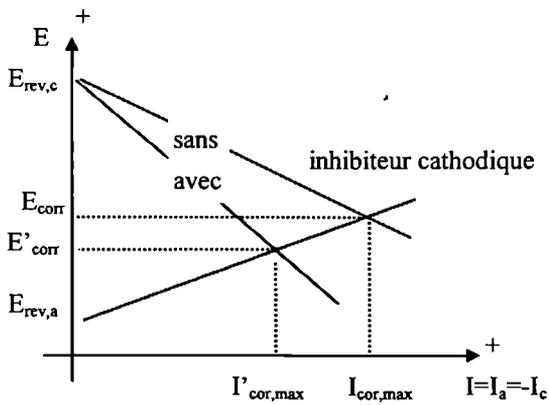


Figure 11.

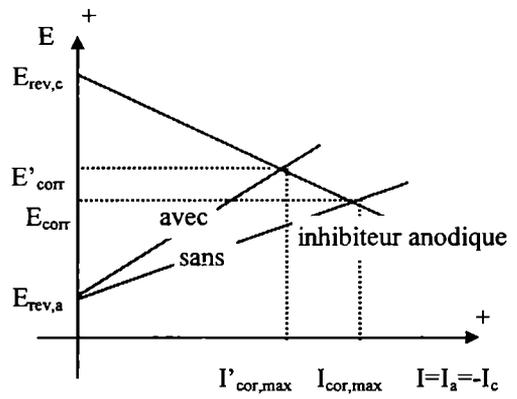


Figure 12.

L'accentuation de la polarisation cathodique ou anodique (la figure 13) fait diminuer la vitesse de corrosion et cette accentuation peut résulter soit de l'apparition de freinages supplémentaires des réactions partielles cathodiques ou anodiques (par l'utilisation des inhibiteurs cathodiques ou anodiques) soit de la réduction des portions cathodiques ou anodiques sur lesquelles se déroulent les deux réactions d'électrode.

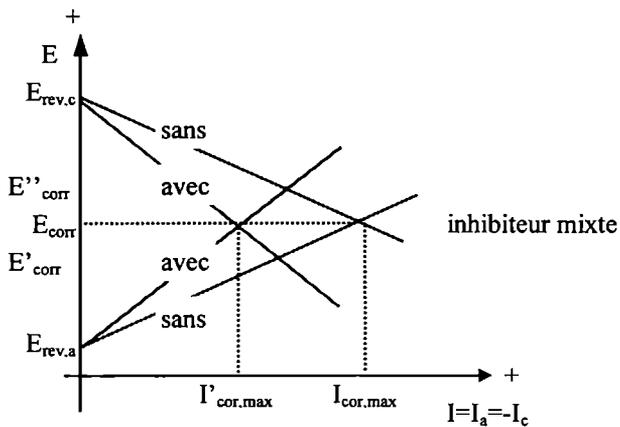


Figure 13.

#### VIII.6.4 Influence de l'agitation

L'agitation fait passer le courant limite de la valeur  $I_1$  à  $I'_1$  (les figures 14 et 15). Le courant de corrosion (et, en conséquence, la vitesse de corrosion) croît dans tous les cas du fait de l'agitation. Mais le potentiel de corrosion

- croît (devient plus positif ou plus cathodique) lorsque l'agitation agit sur la réaction cathodique;
- décroît (devient plus négatif ou plus anodique) lorsque l'agitation agit sur la réaction anodique.

Les courbes de décroissance de la concentration de l'espèce électroactive avec et sans convection sont différentes. En l'absence de convection, la concentration décroît continuellement pour s'annuler lorsque  $t$  tend vers l'infini (ou tend vers une valeur infiniment petite selon la géométrie de l'électrode). En présence de convection, la décroissance de la concentration est moins rapide, et à partir d'un temps  $t_1$ , la concentration à l'électrode devient

constante: on atteint un régime stationnaire (la quantité consommée par électrolyse est égale à celle amenée à l'électrode par diffusion dans la couche de diffusion-convection de Nernst). La convection permet de rendre la solution homogène jusqu'à une distance  $\delta$  de l'électrode. Cette distance représente l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion-convection de Nernst. Dans cette couche d'épaisseur  $\delta$  agit seulement la diffusion qui transporte les espèces électroactives vers l'électrode et vers le volume de la solution électrolytique.

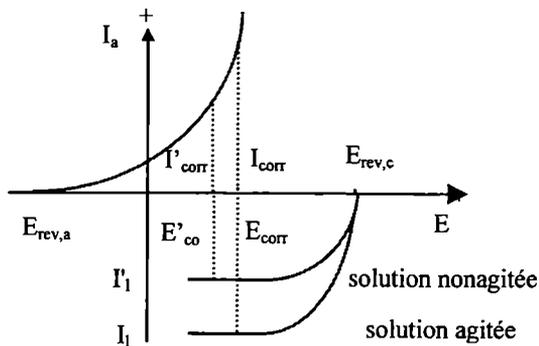


Figure 14.

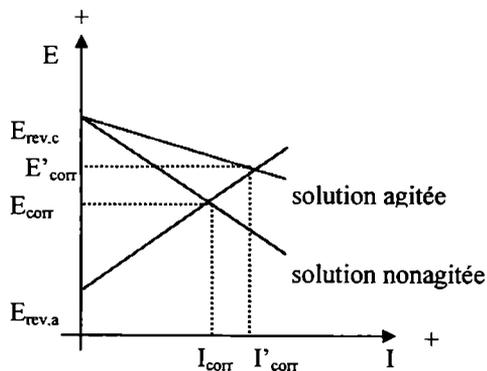


Figure 15.

### VIII.6.5 Depolarisation par $H^+$

Le courant maximum de corrosion dépend de la nature du métal qui subit la corrosion parce que la surtension de  $H^+$  sur des métaux divers est aussi assez diverse (évidemment le potentiel réversible d'électrode et le degré de polarisation cathodique (et bien sûr anodique) sont aussi très différents). Il en existe une dépendance de pH.

L'intersection entre la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $M^{z+} / M$  et la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $2H^+ / H_2$  donne les coordonnées  $(I_{corr,max}, E_{corr})$ . (à voir la figure 16)

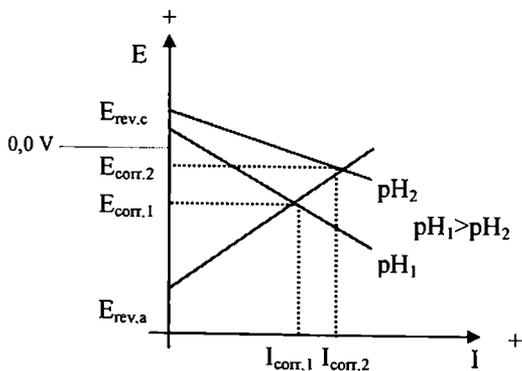
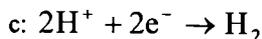


Figure 16.



$$E_{rev,c} = E_{rev,2H^+/H_2}$$



$$E_{rev,a} = E_{rev,M^{z+}/M}$$

L'influence de pH sur le processus de corrosion d'un métal actif ( $E_{M^{z+}/M}^{\circ} < 0$ ) est montrée dans la figure 17, le dépolarisant étant le proton. La corrosion est donc diminuée au fur et à mesure que le pH augmente (c'est-à-dire la concentration du proton décroît).

Pour une corrosion qui a lieu à la surface chimiquement et physiquement homogène, les métaux ayant  $E_{M^{z+}/M}^{\circ} > 0$  ne subissent pas le processus de corrosion parce qu'ils ne peuvent pas former un potentiel mixte avec le couple  $2H^+ / H_2$  et, aussi, ils ne subissent ni la corrosion

avec le dégagement de l' $H_2$ (la réaction globale  $M+zH^+ \rightarrow n$  n'étant pas possible parce que  $E_{M^{z+}/M}^{\circ} > E_{2H^+/H_2}^{\circ}$ ).

Les métaux alcalins(ayant le potentiel standard très négatif) et aussi les métaux qui subissent des réactions des complexations donnent une corrosion appréciables même dans les solutions basiques.

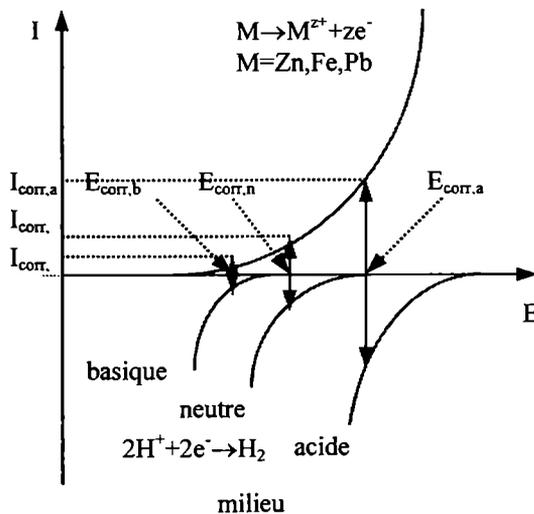


Figure 17.

### VIII.6.6 Depolarisation par $O_2$

Le courant maximum de corrosion se trouve sur le plateau de diffusion et est pratiquement indépendant de la nature du métal qui subit la corrosion(surtout pour les métaux ayant  $E_{M^{z+}/M}^{\circ} < 0$ ). Le potentiel réversible d'électrode et le degré de polarisation anodique ne sont pas très importants; aussi la surtension de  $O_2$  sur des métaux divers n'est pas très différent.

La différence  $E_{rev,c} - E_{rev,a}$  est plus grande lorsque la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène:



que la réduction du cation d'hydrogène:



C'est pourquoi l'oxygène agit comme dépolarisant plus fréquent que le  $H^+$ (qui agit surtout dans des solutions acides).

L'intersection de la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $M^{z+}/M$  avec la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $O_2, 4H^+/2H_2O$  se produit, dans la majorité des cas, sur le plateau diffusionnel(à voir la figure 18), et c'est pourquoi la nature de métal qui subit la corrosion ne joue pratiquement aucun rôle sur la valeur du courant de corrosion qui est presque même pour des divers métaux; mais la valeur du potentiel de corrosion est différente pour des métaux différents. L'intersection de la branche anodique de la courbe de polarisation du couple  $M^{z+}/M$  avec la branche cathodique de la courbe de polarisation du couple  $O_2, 4H^+/2H_2O$  donne les coordonnées  $(I_{corr,max}, E_{corr})$ .

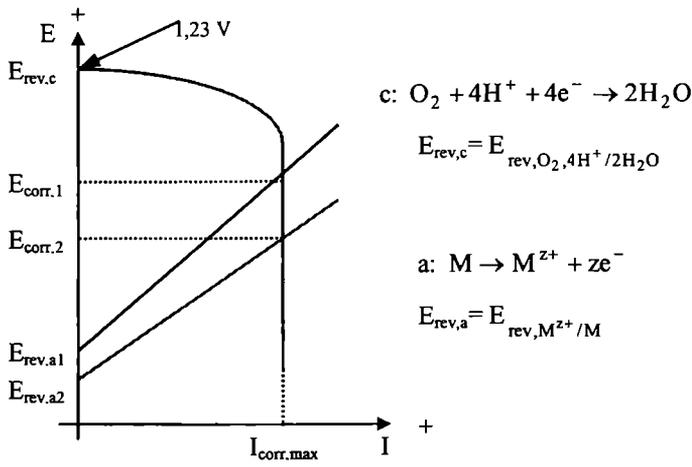


Figure 18.

Dans la figure suivante (la figure 19) est montrée l'influence de la concentration de l' $O_2$  sur la valeur du courant de corrosion. On observe que le courant de corrosion croît avec la concentration croissante de l'oxygène. On observe aussi l'influence de la différence entre les deux potentiels réversibles d'électrode  $E_{rev,c} - E_{rev,a}$ ; c'est pourquoi, par exemple le Cu, ne peut pas être corrodé avec dégagement de l'hydrogène mais peut être corrodé dans un milieu qui contient l'oxygène.

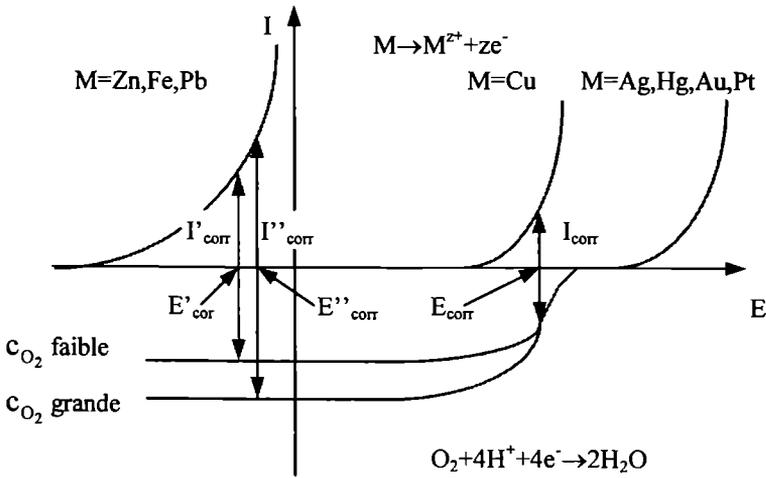


Figure 19.

## Bibliographie

1. J. Albery; Electrode Kinetics, Clarendon Press, Oxford, 1975 ;
2. L. Antropov; Electrochimie théorique, MIR, 1979;
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner; Electrochimie. Principes, méthodes et applications; Masson, 1983;
4. J. Besson; Précis de thermodynamique & cinétique électrochimique; J. Besson, Ellipses, 1984;
5. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy; Modern Electrochemistry, Plenum Press, 1970;
6. N. Bonciocat; Electrochimie și aplicații, Dacia Europa-Nova, Timișoara, 1996;
7. J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella; Cinétique électrochimique; Hermann, 1996;
8. K. J. Vetter; Electrochemical Kinetics, Academic Press, 1967.

VERIFICAT  
2017

BIBLIOTECA  
CENTRALĂ  
UNIVERSITĂȚII  
BUCUREȘTI



Tiparul s-a executat sub c-da nr. 816/2001 la  
Tipografia Editurii Universității din București



## DATA RESTITUIRII

1 - MAR. 2007	13. MAI 2011	
10. MAR. 2007		
11. IAN. 2003	13. MAI 2011	
21. FEB. 2004		
5. IUN. 2005		
15. IUN. 2005	13. SEP. 2016	
	31. IAN. 2018	
	17. MAR. 2018	
16. FEB. 2011		
16. FEB. 2011		

ISBN 973-575-555-6

Lei 67000