

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/261712731>

Cours d'électrochimie, 3 année GP

Book · January 2012

CITATIONS

0

READS

15,473

1 author:



Touhami Lanez

El-Oued University

157 PUBLICATIONS 221 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



A Molecular Docking Study of N-Ferrocenylmethylnitroanilines as Potential Anticancer Drugs [View project](#)



Structure_Activity [View project](#)

**Centre universitaire d'El-Oued
Institut de technologie**

Cours d'électrochimie et corrosion

Domaine : Sciences et techniques

Parcours : licence génie des procédés

Unité : d'Enseignement fondamentale 5 (UEF 5C)

Matière : électrochimie et corrosion

Intitulé : électrochimie et corrosion

Volume horaire globale : 45 heures (1 cours, 1 TD)

Nombre des crédits : 2

Electrochimie et corrosion

Pr. LANEZ Touhami

Septembre 2008

Programme

I- Partie : Electrochimie

Chapitre I-1 électrochimie des solutions

- 1- Conductivité électrique, mobilité, dissociations électrolytiques
- 2- Loi de Debye-Huckel, activité

Chapitre I-2 Thermodynamique électrochimique

- 1- Equilibres thermodynamiques (équilibre d'une électrode, tension, loi de Nernst et ses applications).
- 2- Prévisions des réactions Redox

Chapitre I-3 cinétique électrochimique

- 1- vitesse d'une réaction électrochimique
- 2- cinétique d'activation et approximation de Tafel
- 3- cinétique de diffusion
- 4- Polarographie

Chapitre I-4 applications électrochimiques

- 1- Electrocatalyse
- 2- Piles et accumulateurs
- 3- Electrosynthèse
- 4- Electroanalyse

II- Partie : Corrosion

Chapitre II-1 définition principale types de corrosion

Chapitre II-2 principes thermodynamiques appliqués à la corrosion

- 1- Processus intervenant dans la corrosion
- 2- Moteurs de corrosion
- 3- Diagramme E-pH

Chapitre II-3 Cinétique des processus de corrosion

Conducteur électrique

C'est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. On distingue deux types des conducteurs : électronique lorsque les particules chargées sont des électrons et ionique lorsque les particules sont des ions.

Réaction électrochimique

C'est une réaction hétérogène de transfert de charge qui se produit à l'interface de deux conducteurs, elle met en jeu des molécules, des atomes, des ions et des électrons. Elle correspond à un changement de mode de conduction.

Exemple : la dissolution du fer métallique dans un milieu acide est une réaction électrochimique.

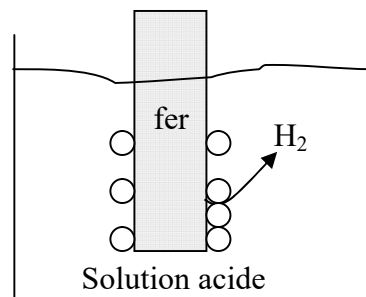


Figure 1.1 réaction électrochimique

Système électrochimique

Est un système formé de l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, le conducteur électronique est souvent appelé électrode et le conducteur ionique est souvent appelé électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface.

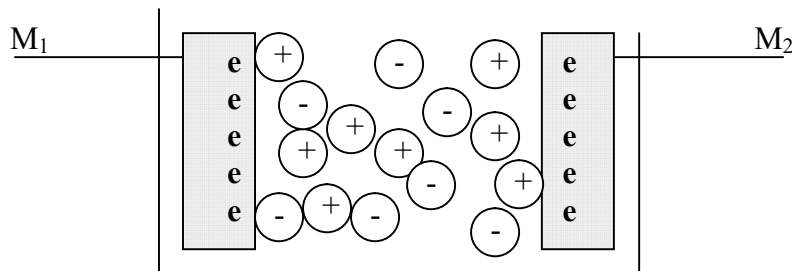


Figure1.2 système électrochimique

Association de deux conducteurs électroniques (électrodes) M_1 et M_2 et un conducteur ionique (électrolyte) S

Lorsque l'on fait passer du courant électrique dans la cellule prétendante il se produit une réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte. Le transfert de charge sur l'un des interfaces est en sens inverse par rapport à l'autre. Les espèces qui se déplacent vers M_1

sont des oxydants (O) ils acceptent à la surface M_1 des électrons et se transforment en réducteurs (R). A la surface de M_2 il y a transfert de charge d'espèces du conducteur ionique au conducteur électronique, les espèces qui cèdent des électrons sont des réducteurs (R) ils se transforment en oxydants (O).

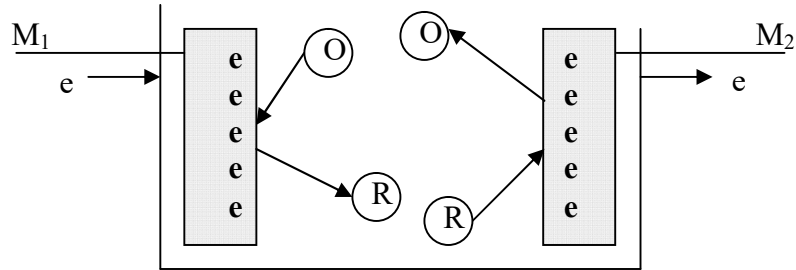


Figure 1.3 passage du courant et réactions électrochimiques

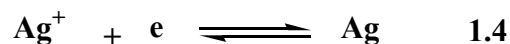
La réaction de transfert des électrons s'écrit de la manière suivante



Les espèces (O) et (R) peuvent appartenir toutes deux à l'électrolyte par exemple la réaction :

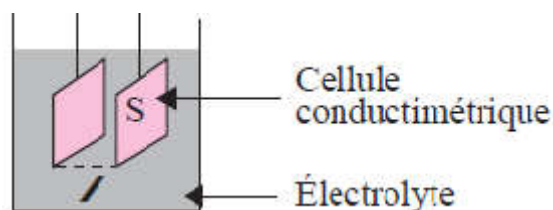


ou l'une de deux peut appartenir au électrode par exemple la réaction de dissolution de l'argent,



Conductivité

On considère deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique. Les deux électrodes sont séparées par une distance l et reliées à une source de courant alternatif.



La résistance R de la solution est alors proportionnelle à l et inversement proportionnelle à S . L'homogénéité des formules oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, la résistivité ρ de la solution.

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Si R est en Ω , l en m, S en m^2 , alors ρ sera en $\Omega.m$.

Conductivité spécifique

La conductivité spécifique de la solution est définie comme étant la conductivité d'une quantité d'électrolyte dans un cube de dimension 1 cm.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad S.cm^{-1}$$

Par suite on appellera conductivité de la solution lorsque les dimensions du cube diffèrent de 1 cm.

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad S.cm^{-1}$$

On remarque que la conductivité d'une solution peut être obtenue à partir d'une mesure directe des paramètres R , l , et S .

Le rapport $\frac{l}{S}$ est désigné par K , constante de cellule. Si l est en m et S en m^2 , alors K est en m^{-1} . K est déduit à partir d'une mesure de la résistance lorsque la cellule est remplie d'une solution étalon de KCl de concentration 0.1 mol/l, dont la conductivité est connue, qu'on prendra à la température de la salle, donc des solutions.

$$\chi = \frac{K}{R}$$

On a ici, sous forme de tableau, les valeurs des conductivités, exprimées en $mS.cm^{-1}$, de solutions de chlorure de potassium, à 0.1 mol/l à diverses températures.

Température (° C)	Conductivité σ ($mS.cm^{-1}$)
17	10.95
18	11.19
19	11.43
20	11.67
21	11.97
22	12.15
23	12.39
24	12.64
25	

La constante K, une fois obtenue, est utilisée pour déduire la valeur de la conductivité de la solution inconnue par une simple mesure de la résistance de cette solution.

Conductivité équivalente

La conductivité équivalente Λ est définie comme étant la conductivité d'une solution contenant un équivalent gramme d'électrolyte dans un volume V entre deux électrodes de distance l égale 1 cm.

On aura alors

$$\Lambda = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S \cdot l}{l^2} = \chi \frac{V}{l^2}$$

Pour l = 1 cm on a

$$\Lambda = \chi V \quad \text{Sm}^2$$

Pour une solution qui contient un seul équivalent gramme on a

$$C = \frac{1}{V}$$

La conductivité équivalente devienne

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^{-1} \cdot \text{ég} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}$$

Si on exprime l (le litre) en m³ on obtient

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^2 \cdot \text{ég} \cdot \text{g}^{-1}$$

La conductivité de la solution est fonction des espèces en solution, ainsi que de leur concentration, est égale par définition à,

$$\chi = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i$$

Le terme λ_i^0 est appelé "conductivité molaire limite", à dilution infinie, de l'ion considéré.

On peut donc calculer la conductivité d'une solution à partir des conductivités ioniques molaires.

On donne ici un tableau indiquant la conductivité molaire limite pour des ions usuels:

Ion	λ° (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$3.50.10^{-2}$
Na^+	$5.01.10^{-3}$
K^+	$7.35.10^{-3}$
NH_4^+	$7.34.10^{-3}$
HO^-	$1.99.10^{-2}$
F^-	$5.54.10^{-3}$
Cl^-	$7.63.10^{-3}$
Br^-	$7.81.10^{-3}$
I^-	$7.70.10^{-3}$
NO_3^-	$7.14.10^{-3}$
HCO_2^-	$5.46.10^{-3}$
CH_3CO_2^-	$4.09.10^{-3}$
SO_4^{2-}	$1,6.10^{-2}$
PO_4^{3-}	$2,784.10^{-2}$

On remarque que la conductivité des ions hydronium H^+ et hydroxyde OH^- est beaucoup plus importante que celle des autres ions.

Exemple : la conductivité d'une solution de chlorure de sodium NaCl à 10^{-2} mol/l à 25°C (le facteur 1000 vient de la conversion des m^3 en l)

$$\chi = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i = 10^3 (5.01.10^{-3} \times 10^{-2} + 7.63.10^{-3} \times 10^{-2}) = 0.126 \text{ S.m}^{-1}$$

Conductivité équivalente limite

C'est la conductivité de la solution à dilution infinie, elle est donnée par :

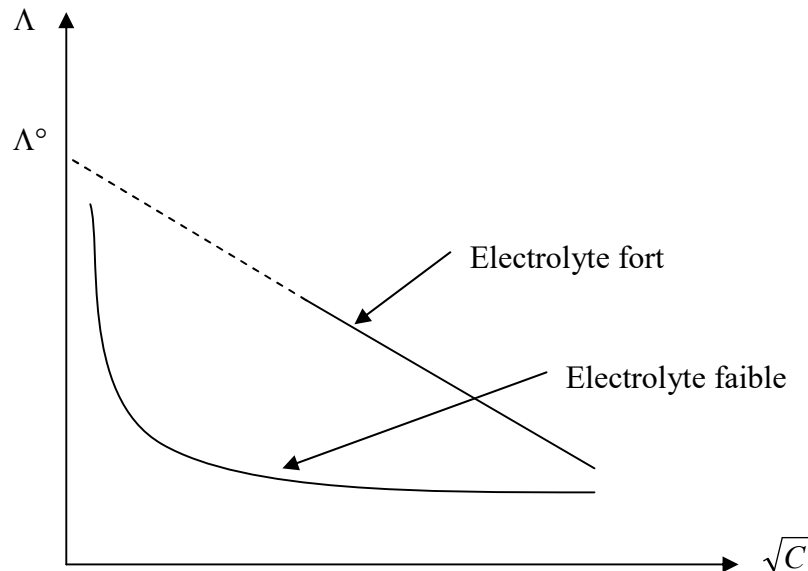
$$\lim_{C \rightarrow 0} \Lambda_C = \Lambda^0$$

Si on porte la conductivité de la solution Λ en fonction de la racine carrée de la concentration, on distingue de types d'électrolytes.

Electrolytes forts

$$\Lambda = \Lambda^0 + K\sqrt{C} \quad \text{loi de Kohlrausch}$$

On peut ainsi déterminer Λ^0 par l'extrapolation à zéro de la concentration.



Electrolytes faibles

La conductivité des électrolytes faibles ne vérifie pas la relation de Kohlrausch précédente et l'extrapolation à zéro de la concentration devient délicate.

Loi de migration indépendante des ions

A dilution infinie, les ions migrent indépendamment, de sorte que la conductivité équivalente limite est égale à la somme des conductivités équivalentes limites des cations et anions.

$$\Lambda^{\circ} = \nu_{+} \lambda_{+}^{\circ} + \nu_{-} \lambda_{-}^{\circ}$$

ν_{+} et ν_{-} sont respectivement le nombre des cations et d'anions par molécule d'électrolyte.

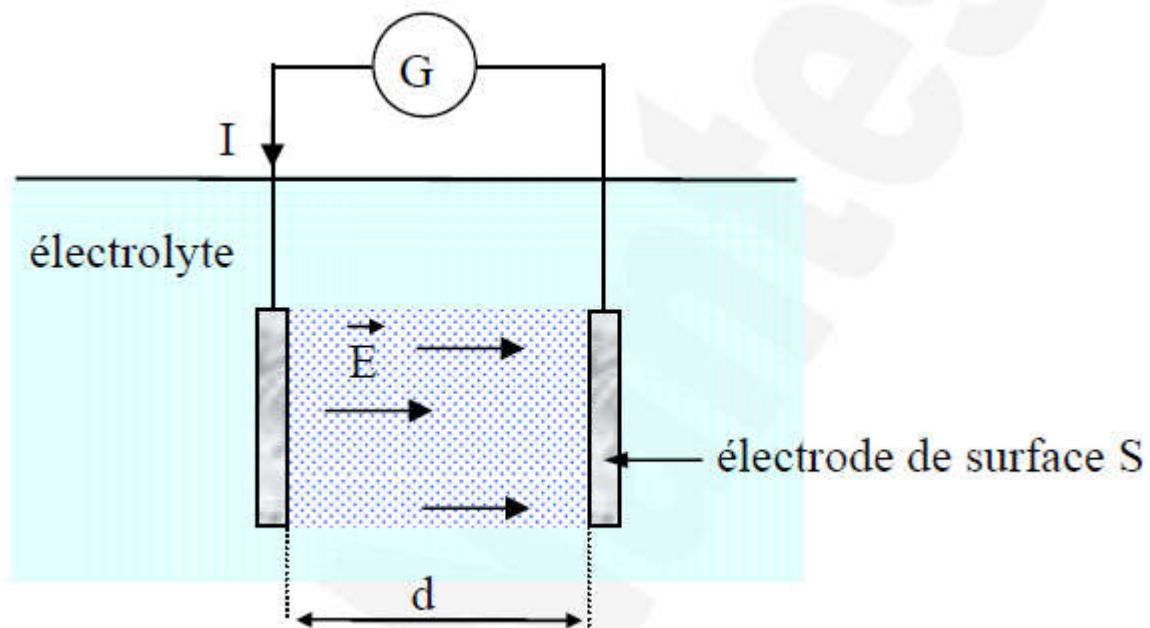
La loi de migration indépendante des ions permet de calculer la conductivité équivalente limite d'un électrolyte faible en se basant sur les conductivités ioniques d'un électrolyte fort.

Exemple : calculer la conductivité équivalente limite de l'acide acétique à 25°C, l'extrapolation des courbes de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration a donné les valeurs de Λ° suivantes : $\Lambda^{\circ}(\text{HCl}) = 426.1$, $\Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 91$, $\Lambda^{\circ}(\text{NaCl}) = 126.5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

Solution de l'exemple au cours

Mobilité ionique

Deux électrodes planes, parallèles, de surface S et distante de d sont reliées aux pôles d'un générateur alternatif (Il est préférable de ne pas utiliser un générateur continu pour éviter la polarisation des électrodes). Les surfaces S sont en regard l'une de l'autre et sont plongées dans un électrolyte.



Soit un ion (solvaté), assimilé à une sphère de rayon r , se déplaçant, à la vitesse \vec{v} dans l'électrolyte. L'ion est alors soumis à deux forces :

Une force électrique \vec{F}_e d'intensité constante. E est la norme du vecteur champ électrique

Une force de freinage \vec{F}_r force dont l'intensité augmente avec la vitesse de l'ion.

Les forces de freinage qui s'exercent sur cet ion sont équivalentes à une force de frottement unique donnée par la relation

$$\vec{F}_r = -k \vec{v} = -6\pi\eta r \vec{v}$$

η : viscosité de la solution ; $k > 0$ une constante qui dépend de la taille de l'ion.

Au bout d'un temps relativement court, les deux forces se compensent et l'ion atteint, alors, une vitesse limite obtenue à partir de la relation fondamentale de la dynamique donnée par

$$m \vec{\gamma} = q \vec{E} - k \vec{v}$$

La vitesse limite est atteinte pour $\vec{\gamma} = 0$ soit

$$\vec{v} = \frac{q}{k} \vec{E}$$

k étant un nombre positif, \vec{v} et \vec{E} sont de même sens pour q positive, et de sens contraire pour q négative.

On pose par définition la mobilité de l'ion donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{|q|}{k} = \frac{|q|}{6\pi\eta r}$$

Remarque : On constate, alors, que la mobilité de l'ion dépend de l'ion (charge et « taille ») mais aussi du milieu (η) dans lequel il évolue. Les forces de viscosité sont, de plus, sensibles aux variations de température de sorte que la mobilité l'est aussi.

Il en résulte

$$\vec{v} = \mu_+ \vec{E} \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = \mu_- \vec{E} \quad \text{pour les anions}$$

Plus la vitesse limite sera importante et plus la mobilité de l'ion est importante.

Quelques ordres de grandeur : Mobilités de quelques ions, en solution aqueuse, à 298 K,

Ion	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	OH ⁻	H ⁺
μ (10 ⁻⁹ m ² S ⁻¹ V ⁻¹)	52			205	362

Remarque : La mobilité des ions hydronium et hydroxyde est nettement supérieure à celle des autres ions.

La mobilité ionique explique la différence de la conductivité de l'électrolyte fort ayant la même concentration.

Solution 0.1 mol/l	Conductivité Scm ² mol ⁻¹
KCl	128.96
NaCl	106.7
HCl	391.32

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

La mobilité ionique est liée à la conductivité ionique par la relation suivante

$$\lambda_i = F\mu_i$$

F le Faraday.

Nombre de transport

Le nombre de transport est défini comme étant la fraction de courant transportée par les ions d'un certain type, il est donné par

$$t_i = \frac{I_i}{I}$$

I_i le courant transporté par l'ion i et I le courant total traversant la solution.

Il peut être aussi défini comme suit :

$$t_i = \frac{\chi_i}{\chi}$$

χ_i la conductivité des ions immigrants et χ la conductivité de la solution.

Pour éviter le problème d'interactions ionique, on utilise les valeurs des nombres de transport limite (à dilution infinie) donné par :

$$t_i^0 = \frac{\lambda_i^0}{\sum_i \lambda_i^0}$$

Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport

On remplace la relation $\lambda_i = F \mu_i$ dans la relation précédente on obtient à dilution infinie

$$t_i^0 = \frac{\mu_i^0}{\sum_i \mu_i^0}$$

Et à dilution finie

$$t_i = \frac{\mu_i}{\sum_i \mu_i}$$

Exemple

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

$$\mu_{H^+} = 3.623 \cdot 10^{-7}, \mu_{Cl^-} = 7.91 \cdot 10^{-8}, \mu_{Na^+} = 5.91 \cdot 10^{-8}$$

a- Quelle proportion du courant transportée par les protons dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1mM.

b- si 1M d'NaCl est ajouté à la solution d'acide, quelle est la nouvelle proportion du courant transportée par les protons.

Solution

a- La proportion du courant transportée par les protons :

$$I_{H^+} = \frac{3.623 \cdot 10^{-7}}{3.623 \cdot 10^{-7} + 7.91 \cdot 10^{-8}} =$$

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

$$I_{H^+} = \frac{3.623 \cdot 10^{-7}}{3.623 \cdot 10^{-7} + 7.91 \cdot 10^{-8} + 5.91 \cdot 10^{-8}} =$$

Application de la mesure de la conductivité

Détermination de coefficient de dissociation

La conductivité d'une solution d'un électrolyte faible AB à la concentration C_0 est donnée par

$$\chi = \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i = Z_+ C_+ \lambda_+^0 + Z_- C_- \lambda_-^0$$

On a

$$C_+ = C_- = \alpha C_0 \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{\chi}{C_0}$$

D'où

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

A faible concentration on a

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Ce qui donne

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

Pour la détermination expérimentale de coefficient de dissociation par conductimétrie, la substance chimique doit être dissoute dans l'eau distillée. Les concentrations des substances à tester ne doivent pas dépasser 0,01 M ou la moitié de la concentration de saturation ; pour faire les solutions on doit employer la substance sous la forme la plus pure qu'on puisse trouver.

Si la substance n'est que faiblement soluble, elle peut être dissoute dans une petite quantité de solvant miscible à l'eau avant d'être diluée pour atteindre les concentrations indiquées ci-dessus. Si on a utilisé un co-solvant pour améliorer la solubilité, on doit vérifier l'absence d'émulsions dans les solutions, à l'aide d'un faisceau Tyndall. Quand des solutions tampons sont utilisées, la concentration du tampon ne doit pas excéder 0,05 M. La température doit être contrôlée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près au moins. L'expérience doit, de préférence, être réalisée à 20°C .

Détermination de la constante de dissociation

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

$$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 C_0}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

Détermination de la constante de solubilité d'un sel peu soluble

La concentration des ions ainsi que la constante de solubilité d'un sel peu soluble MX peut être également obtenue à partir de la mesure de la conductivité d'une solution saturée de ce sel.

$$K_s = [M^+][X^-] = C^2$$

Du à la faible solubilité du sel, on peut assimiler Λ à Λ^0 .

$$\Lambda \approx \Lambda^0 = \frac{\chi}{C} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{\chi}{\Lambda^0}$$

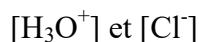
Titration conductimétrique

Les propriétés conductrices des électrolytes proviennent des ions libres qu'ils présentent. Pour un électrolyte dilué, la conductivité mesurée entre deux électrodes de platine diminue si la concentration ionique augmente et vice-versa. La courbe de titrage conductimétrique est obtenue en traçant la variation de la conductivité de la solution titrée en fonction de la quantité ajoutée de la solution titrante.

Dosage d'un acide fort par une base forte

Exemple dosage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_0 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C'_0 .

- Au point de départ les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont



La conductivité dans ce point est donnée par la relation suivante :

$$\chi = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) C_0$$

Est une valeur maximale due à la conductivité élevée des ions $[H_3O^+]$.

- Avant le point d'équivalent acidobasique, la réaction de dosage est



La conductivité des ions Cl^- reste constante, une partie des ions $[H_3O^+]$ ($\lambda^0 = 350$) sont remplacés par les ions $[Na^+]$ ($\lambda^0 = 50$). La conductivité de la solution est donc diminuée. Elle est donnée par la relation

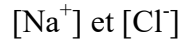
$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$$

Les concentrations $[Na^+]$, $[H_3O^+]$ et $[Cl^-]$ sont données par :

$$[Na^+] = \frac{C_0'v}{V} \quad , \quad [H_3O^+] = \frac{C_0V_0 - C_0'v}{V} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V}$$

Avec $V = V_0 + v$, v est le volume d'hydroxyde de sodium ajoutée.

- Au point équivalent les ions existants, en négligeant toujours les ions de l'eau, sont



La conductivité est donc

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \times [Cl^-]$$

Avec

$$[Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V} \quad \text{et} \quad [Na^+] = \frac{C_0'v}{V}$$

Si $C_0 = C_0'$ alors on a

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V} = C$$

La conductivité est donnée par

$$\chi = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C$$

- Après le point équivalent la soude ajoutée introduit dans la solution des ions $[Na^+]$ ($\lambda^0 = 50$) et $[OH^-]$ ($\lambda^0 = 200$). La conductivité de la solution augmente. Elle est donnée par

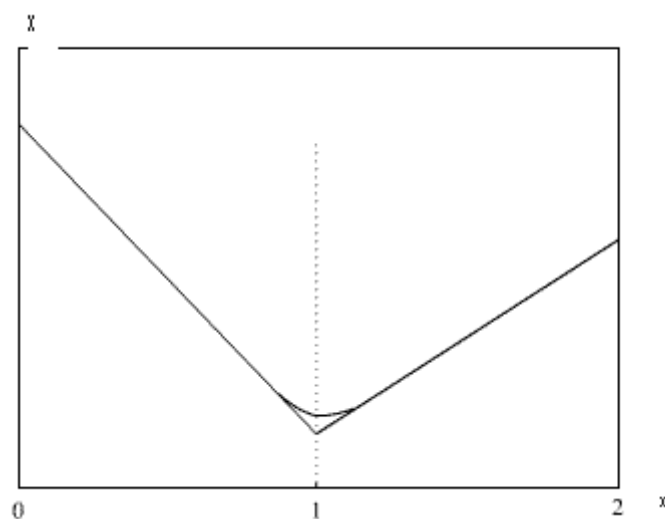
$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$$

Les concentrations $[Na^+]$, $[OH^-]$ et $[Cl^-]$ sont données par :

$$[Na^+] = \frac{C_0'v}{V} \quad , \quad [OH^-] = \frac{C_0'v - C_0V_0}{V} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V}$$

Le tableau suivants regroupe les concentration et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques

x	$[H_3O^+]$	$[Cl^-]$	$[Na^+]$	$[OH^-]$	χ
$x = 0$	C_0	C_0	-	-	$(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C_0$
$x < 1$	$\frac{C_0V_0 - C'_0v}{V}$	$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$	-	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$
$x = 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$		$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \times [Cl^-]$
$x > 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$	$\frac{C'_0v - C_0V_0}{V}$	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$



Dosage d'un acide faible par une base forte

Exemple dosage d'une solution d'acide acétique de concentration C_0 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C'_0 .

- Au point de départ les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont

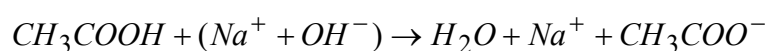


La conductivité dans ce point est donnée par la relation suivante :

$$\chi = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0)C_0$$

Est une valeur minimale à cause de la faible dissociation de l'acide acétique.

- Avant le point d'équivalent acidobasique, la réaction de dosage est



Augmentation de conductivité à cause de la dissociation de l'acide acétique

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 [CH_3COO^-]$$

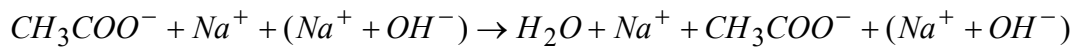
La concentration de chaque espèce est calculée d'une façon analogue du dosage d'un acide fort par une base forte.

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

La conductivité est donc

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 \times [CH_3COO^-]$$

- Après le point équivalent

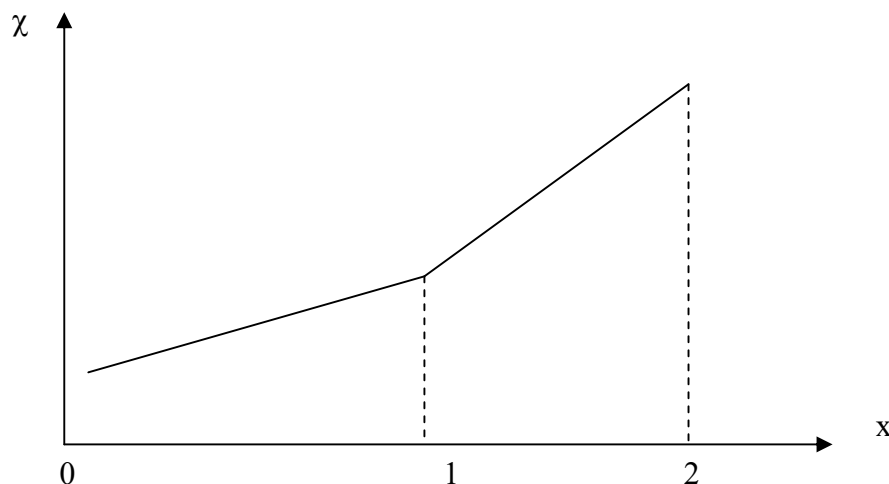


Augmentation de conductivité à cause des ions $[OH^-]$ et $[Na^+]$ introduits dans la solution

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 [CH_3COO^-]$$

Le tableau suivant regroupe les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques

x	$[H_3O^+]$	$[ACO^-]$	$[Na^+]$	$[OH^-]$	χ
$x = 0$	C_0	C_0	-	-	$(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C_0$
$x < 1$	$\frac{C_0V_0 - C'_0v}{V}$	$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$	-	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 \times [H_3O^+] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$
$x = 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$		$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$
$x > 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C'_0v}{V}$	$\frac{C'_0v - C_0V_0}{V}$	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 \times [OH^-] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$



Dissociations électrolytiques

Svante Arrhenius développa en 1892 un modèle pour expliquer le phénomène de dissociation électrolytique des substances dans l'eau. Ce modèle fut perfectionné par Peter Debye et Erich Hückel, qui expliquent la conductibilité électrolytique. Cette théorie fut complétée par Gilbert Newton Lewis.

La substance dissoute est décomposée en deux groupements simples ou complexes de charge électrique opposée appelés ions. Lors du passage du courant, il y a transport des ions vers les électrodes ; l'ion positif se dirige vers la cathode, d'où son nom de cation (ion hydrogène, ions métalliques, etc.) et l'ion négatif ou anion vers l'anode.

Traditionnellement, on distingue les électrolytes forts, qui sont dissociés complètement en solution diluée (bases et acides forts et leurs sels), et les électrolytes faibles, qui ne sont que partiellement dissociés (la plupart des acides organiques).

Dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire

La dissolution d'un composé ionique se fait en trois étapes : dissociation, solvatation, puis dispersion ;

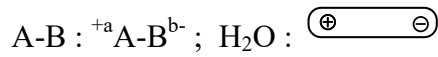
Dissociation

Lorsqu'un composé ionique AB est plongé dans l'eau, les molécules du solvant assimilables à des dipôles électriques, viennent arracher par interaction électrostatique les ions du solide (cristal) en présentant leur pôle + aux anions et leur pôle – aux cations.

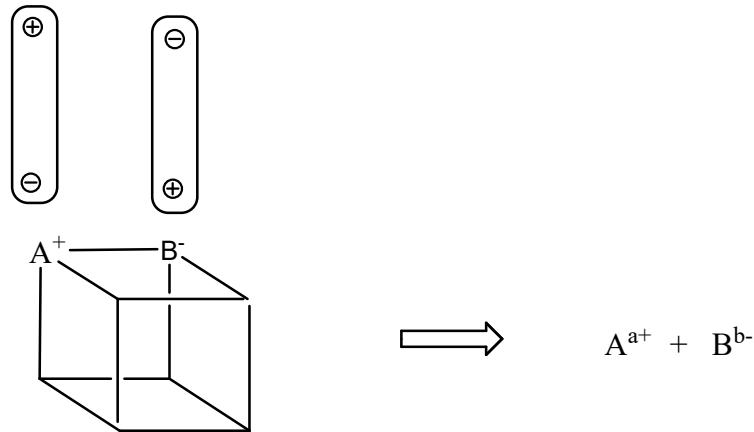
Attirés par les molécules du solvant polaire, les ions se libèrent du cristal ionique : c'est la dissociation.

Le cristal AB libère ainsi des ions A^{a+} et des ions B^{b-} , qui peut être illustré comme suit :

Les molécules AB et H_2O peuvent être présentées sous les formes suivantes :

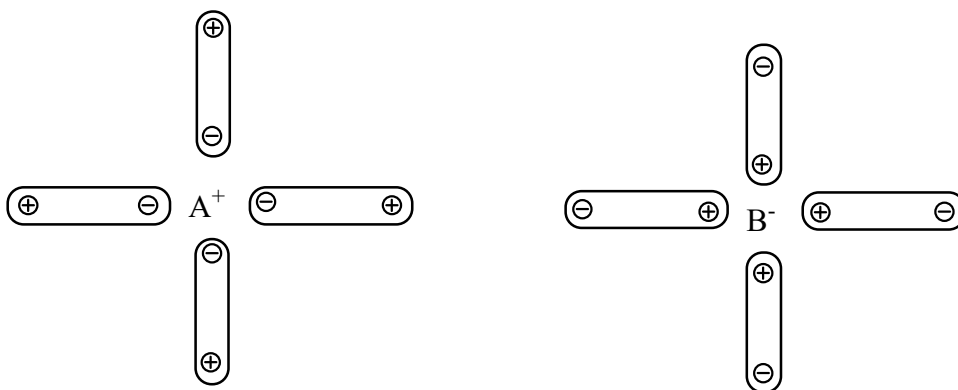


- l'eau détache les ions A^{a+} et B^{b-} de la structure cristalline.
- l'eau dissocie ces ions par insertion entre ces ions.



Solvatation des ions

Les ions détachés du cristal se retrouvent alors entourés de molécules d'eau par attraction électrostatique : les cations sont cernés par des molécules d'eau présentant leur côté négatif alors que les anions sont cernés par des molécules de solvant présentant leur côté positif. On dit que les ions sont solvatés (hydratés). Le nombre de molécules de solvant autour d'un ion donné dépend de la dimension de l'ion et de sa charge électrique.



Remarques

- Dans le cas où le solvant est de l'eau, on parle d'hydratation et d'ions hydratés.
- On note alors les ions hydratés $A^{a+}aq$ et $B^{b-}aq$ pour signifier que ces ions sont hydratés en solution aqueuse.

- L'ion H^+ provenant d'un atome d'hydrogène n'est qu'un proton ; dans l'eau, il s'hydrate en se liant à une molécule d'eau et forme alors l'ion oxonium H_3O^+ . On écrira ainsi H^+_{aq} ou $H_3O^+_{aq}$.

Dispersion des ions solvatés

Entourés de molécules d'eau, les ions voient leurs interactions respectives affaiblies. Ils vont donc se disperser alors dans toute la solution aqueuse, d'autant plus vite si l'on agite la solution pour qu'elle devienne homogène. Les ions pouvant alors se déplacer, la solution ionique conduira le courant électrique.

Loi de Debye-Huckel, activité (1923)

Dans les solutions diluées, l'activité d'un électrolyte s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité

Notion d'activité

Un ion donné dans une solution non diluée est entouré d'une atmosphère ionique, où prédominent les ions de signes contraires.

Les écarts avec les lois des solutions diluées sont notables ; pour tenir compte de ces écarts on fait des corrections de concentrations.

Activité d'un ion

On appelle activité la concentration corrigée, c'est une concentration apparente effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimiques.

Activité d'un électrolyte

L'activité d'un électrolyte est le produit d'activité ionique, pour un électrolyte AB cette activité est donnée par :

$$a = a_+ a_-$$

Coefficient d'activité

On appelle coefficient d'activité γ le rapport de l'activité à la concentration

$$\gamma = \frac{a}{C}$$

Pour un cation $\gamma_+ = \frac{a_+}{C_+}$ et pour un anion $\gamma_- = \frac{a_-}{C_-}$

Pour les solutions diluées $a = C$

Moyen d'activité et activité moyenne

Pour les électrolytes biatomique de type AB exemple NaCl

$$a_+ = \gamma_+ C \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- C$$

$$a = a_+ a_- = \gamma_+ \gamma_- C^2$$

On définit alors le coefficient Moyen d'activité et l'activité moyenne comme suit :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

$$a = \gamma_{\pm}^2 C^2$$

Pour les électrolytes polyatomique de type $A_p B_q$ exemple $CaCl_2$

$$a_+ = \gamma_+ p C \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- q C$$

$$a = a_+^p a_-^q = C^p C^q p^p q^q \gamma_+^p \gamma_-^q$$

Le coefficient Moyen d'activité et l'activité moyenne dans ce cas est

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$$

$$a = p^p q^q C^{p+q} \gamma_{\pm}^{p+q}$$

Force ionique

Définition

Le coefficient d'activité d'une espèce ionique peut être calculé par les lois de l'électrostatique qui prennent en compte les interactions attractives et répulsives qui existent respectivement entre espèces ioniques de signes contraires et de même signe.

Ces modèles font intervenir un paramètre qui a la dimension d'une concentration (mol/l) et qui s'appelle la force ionique I son unité est le Debye.

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

Dans cette formule, z_i est le nombre de charge de l'espèce i et c_i sa concentration molaire.

La force ionique est liée à la concentration molaire par la relation suivante :

$$I = KC$$

K est une constante qui dépend de la valence des ions.

Le tableau suivant montre la constante K pour différentes valeurs de charge

Cation/anion	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	4	12	42	16

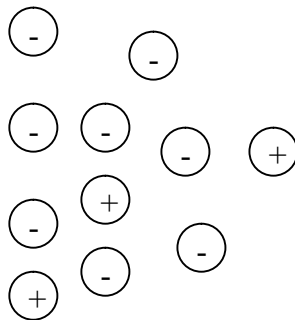
Le modèle de Debye-Hückel sert à calculer le coefficient d'activité. Le modèle repose sur la modélisation de l'écart à l'idéalité des solutions par l'effet dû aux interactions électrostatiques entre les ions de la solution.

Model des ions dans la théorie de Debye-Hückel

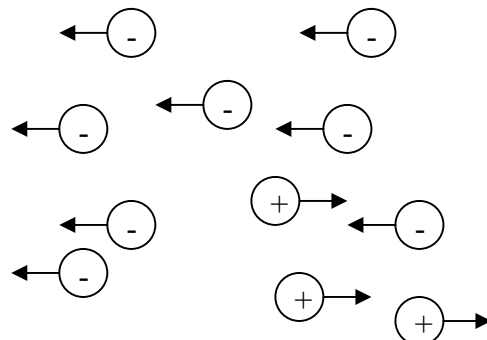
Arrhenius a attribué la variation de la conductivité équivalant avec la concentration des électrolytes faibles à la dissociation, mais il ne peut rendre compte de cette variation observée pour les électrolytes forts.

La théorie de Debye-Hückel est la base de la conception moderne des électrolytes forts.

Considérons la conductivité d'un électrolyte fort, complètement dissocié en solution, NaCl par exemple. Chaque ion sodium attire les ions chlorures et tend à repousser les autres ions sodium. Donc chaque ion sodium est entouré par un nuage dans lequel prédominent les ions chlorures. Inversement, chaque ion chlorure est entouré par un nuage dans lequel les ions sodium sont majoritaires.



Supposons qu'un courant électrique traverse la solution, l'ion sodium se déplace vers la cathode, tandis que son nuage évolue dans le sens opposé. Le nuage initial est donc détruit, un nouveau nuage se forme, pratiquement un bref délai est nécessaire pour que l'opération s'effectue totalement. Ainsi, avant que le nuage disparaisse, l'ion sodium se trouve décentré et retenu en arrière par rapport à la direction du champ électrique, ce qui diminue sa vitesse de déplacement.



D'autre part, du fait de l'hydratation des ions chlorures, le nuage contient des molécules d'eau, ce qui augmente le rayon du nuage.

Si la solution est diluée, les ions sont éloignés les uns des autres et la densité du nuage se diminue, les forces d'interaction interioniques diminuent alors la vitesse de l'ion augmente et la conductivité équivalente de la solution croît.

Cette variation continue jusqu'à la dilution infinie, dans laquelle les ions sont séparés les uns des autres par une distance infinie et les interactions deviennent nulles. A dilution infinie la conductivité est maximale.

A partir de ces hypothèses, Debye et Hückel tirent une expression mathématique, valable uniquement pour les solutions diluées, reliant la conductivité équivalente à la conductivité équivalente limite

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{C}$$

A et B sont des constantes dépendant de la concentration et de la nature du solvant.

Debye et Hückel ont établie la relation très simplifiée suivante qui représente la variation du coefficient ionique d'activité avec la concentration à dilution infinie.

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

De même manière, on peut écrire une expression générale pour les coefficients d'activité moyen d'un électrolyte AB.

$$\log \gamma_{\pm} = -0.51 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

Cette relation s'applique seulement aux solutions infiniment diluées, mais elle donne encore des résultats plus ou moins acceptables jusqu'à la concentration 0.1 mol/l pour des électrolytes faibles.

Dans la version seulement simplifiée du modèle de Debye-Hückel, l'expression de la variation du coefficient ionique d'activité est donnée par

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.51 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 0.0033 R_i \times \sqrt{I}}$$

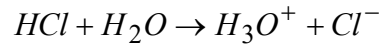
R_i est le diamètre de l'ion hydraté exprimé en pm.

Application du modèle de Debye-Hückel

Calcul de pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.1 mol/l.

- Calcul par le modèle très simplifié

L'équation de dissociation de l'acide est



Calculant la force ionique

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1 \text{ mol/l}$$

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.851$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.851$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = 1 + \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = \sqrt{0.851 \times 0.851} = 0.851$$

Calcul du pH :

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.07$$

- Calcul par le modèle simplifié

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 900 \times \sqrt{0.1}} = -0.0832 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.920$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 300 \times \sqrt{0.1}} = -0.123 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.885$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = 1 + \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = \sqrt{0.920 \times 0.885} = 0.902$$

Calcul de pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.04$$

La valeur expérimentale de pH = 1.11.

Chapitre I-2 Thermodynamique électrochimique

Définition

Système électrochimique

Dans ce système intervient le champ électrique crée par des différences de potentiel entre les phases des système (exemple entre l'électrode et l'électrolyte).

Avancement d'une réaction

Soit la réaction suivante

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

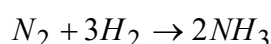
A_i : espèces chimiques prenant part à la réaction, ν_i : coefficients stoechimétriques, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissants).

Le nombre de moles n_i de chaque constituant A_i varie au cours du temps

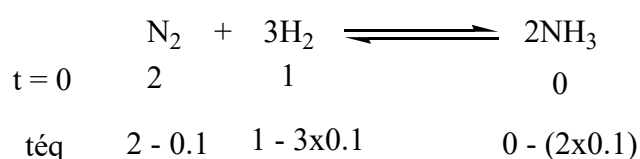
On appelle avancement de la réaction le rapport

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Exemple : soit la réaction



Si on mélange initialement 2 moles d'azote (n_1) et 1 mole d'hydrogène (n_2), au début le nombre de moles de l'ammoniac (n_3) est égale à zéro. Après un temps donné le nombre de moles de chaque constituant varie, il devient par exemple,



$$dn_{N_2} = 2 - 1.9 = 0.1 ; \quad dn_{H_2} = 1 - 0.7 = 0.3 ; \quad dn_{NH_3} = 0 - (-0.2) = 0.2$$

L'avancement de la réaction pour l'exemple précédent est donné par

$$d\xi = \frac{0.1}{1} = \frac{0.3}{3} = \frac{0.2}{2} = 0.1$$

Enthalpie libre d'une réaction

Pour une transformation réversible d'un système fermé mettant en jeu que des forces de pression, l'enthalpie libre dG s'écrit :

$$dG = dH - d(TS) = -SdT + VdP$$

On remarque que G est une fonction de T et P c'est qui permet d'écrire :

$$G = f(T, P)$$

La forme différentielle de G est :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Pour une réaction chimique (système ouvert) on peut écrire :

$$G = f(T, P, n)$$

La forme différentielle de U dans ce cas est :

$$dU = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

Le dernier terme :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

Est défini comme étant le potentiel chimique noté μ

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

μ est une grandeur énergétique, représente l'enthalpie libre d'un système ouvert à P et T constante.

La forme différentielle de l'enthalpie libre d'un système ouvert est donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Potentiel chimique standard d'un constituant gazeux

À T et P constante l'enthalpie libre d'un système ouvert s'écrit : $dG = \mu dn$

Par intégration on trouve : $G = \mu n$

Pour n = 1 on définit l'enthalpie libre molaire : $\bar{G} = \mu$

À T constante l'enthalpie libre d'un système fermé s'écrit : $dG = VdP$

Par intégration on trouve, et en considérant un gaz parfait : $G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P}{P_0}$

Pour n = 1 on obtient : $\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}$

Ce qui donne :

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Ou encore, pour une pression initiale = 1 atm, $\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln P$

$\mu^0(T)$ est appelée le potentiel chimique standards à T et à P = 1 atm.

Potentiel chimique standard d'un constituant dans une solution liquide

Par analogie on obtient

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{C}{C_0}$$

Ou encore, pour une concentration initiale = 1 mol.l⁻¹

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln C$$

$\mu^0(T)$ potentiel chimique standards à T et à C₀ = 1 mol.l⁻¹.

Potentiel chimique d'un ion dans une solution aqueuse

Par convention le potentiel chimique standards de l'ion hydronium est égale à zéro quelque soit la température : $\mu^0(H^+) = 0$, pour les restes des ions, le potentiel chimique est calculé par rapport au potentiel chimique de l'ion d'hydrogène.

$$\mu_{M^+}(T, C) = \mu_{M^+}^0(T) + RT \ln \frac{C_{M^+}}{C_0}$$

Exemple : calculer le potentiel chimique de l'ion d'hydrogène dans les solutions suivantes :

1- solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration 10⁻⁶ mol.l⁻¹ à 25°C.

2- solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration 10⁻² mol.l⁻¹ à 25°C.

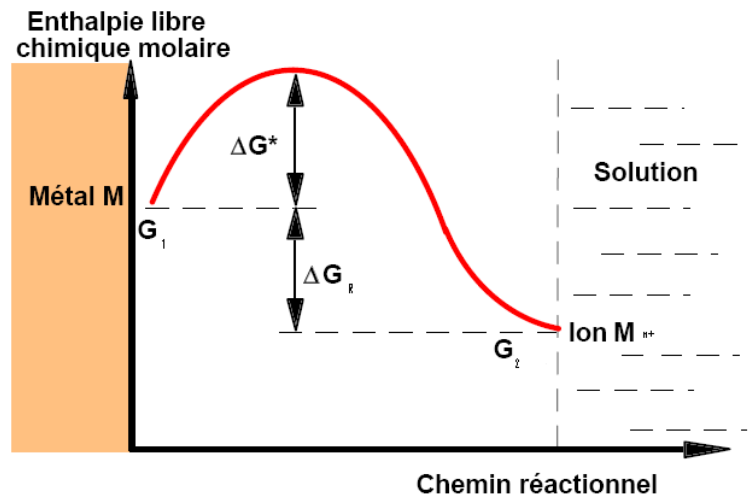
Solution :

$$\mu_{H^+}(T, C) = 0 + RT \ln 10^{-6} = 34.2 \text{ KJ}$$

$$\mu_{H^+}(T, C) = 0 + RT \ln 10^{-2} = 11.4 \text{ KJ}$$

Equilibre d'une électrode (loi de Nernst)

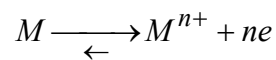
Soit un métal M en contact avec une solution, initialement chaque atome métallique occupe un niveau d'énergie ΔG₁. Dans la solution les atomes se transforment en forme ionique et ils occupent un niveau d'énergie différent ΔG₂.



Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution

Les atomes de métal passent en solution si et seulement s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie qui constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et ΔG_1 représente l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire au passage du métal en solution.

L'excès des ions M^{n+} au voisinage de l'interface métal-solution ainsi que l'excès des électrons sur la surface de métal inversent le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre que l'on peut représenter par la réaction suivante :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représente la différence de potentiel entre le métal et la solution contenant les ions M^{n+} .

E est appelé le potentiel réversible de la réaction d'électrode.

A l'équilibre la variation d'enthalpie libre s'écrit

$$\Delta G = \Delta G_R + \Delta G_e = \Delta G_R + W_e = 0$$

$$|\Delta G_R| = |W_e|$$

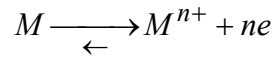
ΔG_R la variation d'enthalpie libre de la réaction (produite par la réaction de dissolution du métal dans la solution), ΔG_e l'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E .

L'énergie électrique s'écrit

$$W_e = nFE$$

F : le nombre de Faraday

En appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre à la réaction



$$\Delta G = \Delta G_R = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln a_{M^{n+}}$$

$a_{M^{n+}}$ Activité des ions M^{n+} , Δn variation de nombre de moles $\Delta n = 1$ (on considère que les ions)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{M^{n+}}$$

Replaçant ΔG par nFE et ΔG° par nFE° on obtient

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Cette relation est appelée loi de Nernst d'une réaction d'électrode

E° est le potentiel standard de l'électrode (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ces ions de concentration égale à 1 mol/l).

En remplaçant par R et T = 298°K

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Condition d'équilibre

$E > 0$ réaction spontanée

$E = 0$ réaction à l'équilibre

$E < 0$ réaction non spontanée

Application de la loi de Nernst

- Calcul de constante d'équilibre d'une réaction

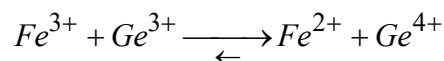
A l'équilibre on a $E = 0$ d'où

$$0 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log K$$

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0.059}}$$

Exemple :

Soit l'équilibre redox suivant



A l'équilibre

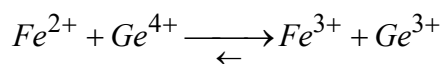
$$E = E_1^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ge^{4+}]}{[Ge^{3+}]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0.059 \log \frac{[Ge^{4+}][Fe^{2+}]}{[Ge^{3+}][Fe^{3+}]} = 0.059 \log K$$

$$0.77 - 1.44 = 0.059 \log K$$

D'où $K = 4.46 \cdot 10^{-12}$

La réaction sera totale dans le sens contraire au sens d'écriture il vaut mieux écrire

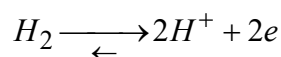


car la réaction sera totale vers la droite

Cette réaction redox est utilisée pour le dosage potentiométrique du Fer II

- Calcul de pH

Pour la réaction d'ion hydrogène



Le potentiel est donné par

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log a_{H^+}^2 = E^\circ + 0.059 \log a_{H^+} \quad E^\circ = 0$$

D'où

$$E = -0.059 pH$$

Prévisions des réactions Redox

Prévisions qualitatives

Soit un mélange de deux formes oxydées Ox_1 et Ox_2 à la même concentration molaire, caractérisés par les potentiels E_{01} et E_{02} . Si on ajoute à ce mélange un réducteur suffisamment fort Red_3 caractérisé par E_{03} , on distingue trois cas

1^{er} cas, $E_{03} \ll E_{02} \ll E_{01}$

Dans ce cas et au début seul l'oxydant le plus fort Ox_1 (E_0 plus élevé) entre en réaction avec Red_3 , et lorsque la quasi-totalité de l'oxydant Ox_1 est transformée en Red_1 , Ox_2 commence à réagir.

2^{ème} cas, $E_{03} \ll E_{02} \approx E_{01}$

Dans ce cas les deux oxydant Ox_1 et Ox_2 réagissent simultanément sur le réducteur Red_3 .

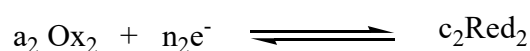
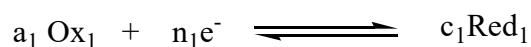
3^{ème} cas, $E_{03} \gg E_{02}$ et E_{01}

Réaction impossible, le réducteur Red_3 ne réagit pas avec les deux oxydants Ox_1 et Ox_2 .

Prévisions quantitatives

Potentiel d'une solution

Soit un mélange de deux solutions aqueuses de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2

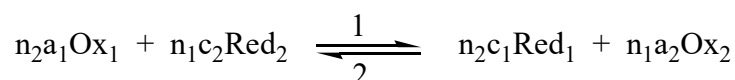


Le potentiel de deux couples avant mélange vaut

$$E_1 = E_{01} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{Ox}_1]_0^{a_1}}{[\text{Red}_1]_0^{c_1}}$$

$$E_2 = E_{02} + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[\text{Ox}_2]_0^{a_2}}{[\text{Red}_2]_0^{c_2}}$$

La réaction globale entre les deux couples peut être présentée par



L'évolution spontanée isotherme et isobare de la réaction entre les deux couples se produit dans le sens où $\Delta G < 0$.

- Si $E_1 > E_2$, $\Delta G < 0$, la réaction est spontanée dans le sens 1, c'est-à-dire c'est Ox_1 qui réagira sur Red_2 selon l'équilibre III.29.
- Si $E_2 > E_1$, $\Delta G > 0$ la réaction spontanée se fait dans le sens 2, c'est Ox_2 qui oxydera Red_1 .

On suppose que la réaction s'évolue dans le sens 1, c'est-à-dire $E_1 > E_2$, au cours de la réaction le potentiel E_2 augmente et celui de E_1 diminue jusqu'à la réalisation d'équilibre et l'obtention de $E = E_{1\text{eq}} = E_{2\text{eq}}$. La variation du potentiel est représentée sur la figure III.5.

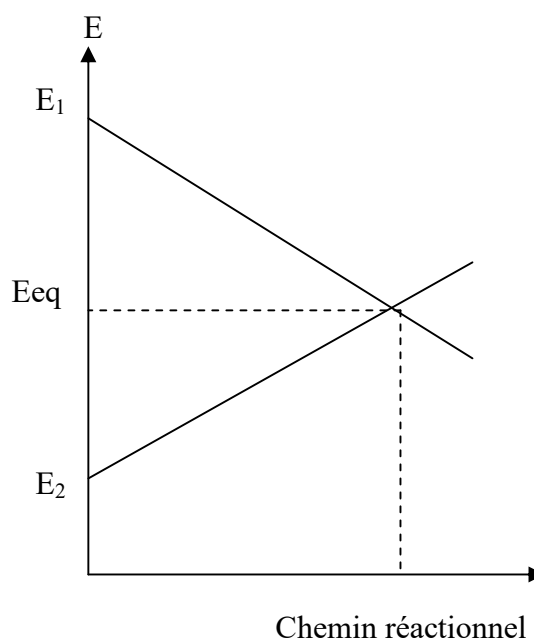


Figure III.4

Et on peut écrire

$$E_{1eq} = E_{01} + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]_{eq}^{a_1}}{[Red_1]_{eq}^{c_1}}$$

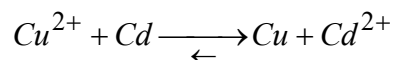
$$E_{2eq} = E_{02} + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]_{eq}^{a_2}}{[Red_2]_{eq}^{c_2}}$$

Ou encore

$$n_1 n_2 (E_{01} - E_{02}) = 0.06 \log \frac{[Ox_2]_{eq}^{a_2} [Red_1]_{eq}^{c_1}}{[Red_2]_{eq}^{c_2} [Ox_1]_{eq}^{a_1}}$$

Exemple : Que se passe-t-il si on plonge une lame de cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre ? $E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0.34V$ et $E_{Cd^{2+}/Cd}^\circ = -0.40V$

Le couple du cuivre est oxydant vis à vis de celui du cadmium. La réaction susceptible de se produire est donc :



La lame de cadmium sera recouverte d'une couche de cuivre.

Dans le cas inverse où on trempe une lame de cuivre dans une solution contenant des ions Cd^{2+} , il ne se passe rien, le cadmium étant déjà sous sa forme oxydée.

Constant d'équilibre

En introduisant la constante d'équilibre K dans la relation II.10 on obtient

$$n_1 n_2 (E_{01} - E_{02}) = 0.059 \log K \quad \text{III.11}$$

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_{01} - E_{02})}{0.059} \quad \text{III.12}$$

Exemple, soit la réaction à 25 °C de deux couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+} , le potentiel à 25°C est $E_{01}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$ et $E_{02}(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15 V$.

Le potentiel $E_{01} > E_{02}$ donc on peut écrire

$$2\text{Fe}^{+3} + \text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+2} + \text{Sn}^{+4}$$

$$E_1 = E_{01} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E_{02} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\log K = \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{2}{0.059} (E_{02} - E_{01})$$

Soit

$$\log K = 20.6 \quad \text{et} \quad K = 4.10^{-20}$$

La réaction est quantitative dans le sens oxydation des ions stanneux.

Diagramme de Frost ou d'Ebsworth.

Ce sont des diagrammes qui permettent pour, un même élément, d'étudier la possibilité de s'amphotérisation



ou sa dismutation



Pour obtenir ce diagramme pour un élément donné, il suffit de porter en abscisse le degré d'oxydation n de la forme considérée et en ordonnée la grandeur e_0 qui représente la variation ΔG_0 en $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ de la réaction d'oxydation de la forme la plus réduite de l'élément donnée par

$$e_0 = -\frac{\Delta G_0}{N}$$

Pour l'oxydation de l'élément donné



On peut écrire

$$e_0 = -\frac{\Delta G_0}{N} = nFE_0 \text{ (joules)} = \frac{nFE_0}{N \cdot e} \text{ (eV)}$$

Soit encore, en remplaçant $N \cdot e = F$

$$e_0 = nE_0$$

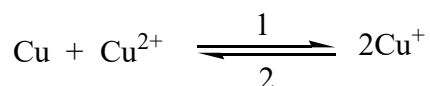
Cette valeur d'énergie représente la variation de l'énergie libre qui accompagne l'oxydation d'une unité formulaire.

Exemple, la dismutation du cuivre

Le cuivre à 25°C peut exister sous 3 degrés d'oxydation différents, Cu ; Cu⁺ et Cu²⁺ avec E₀₁(Cu⁺/Cu) = 0.52V et E₀₂(Cu²⁺/Cu) = 0.34V.

n = 0	Cu métallique	e ₀ = 0
n = 1	Cu ⁺ + e ⁻ \rightleftharpoons Cu III.33	e ₀ = 1 x 0.52 = 0.52 eV.ion ⁻¹
n = 3	Cu ²⁺ + 2e ⁻ \rightleftharpoons Cu III.3	e ₀ = 2 x 0.34 = 0.86 eV.ion ⁻¹

on peut envisager la réaction



Pour que la réaction de dismutation (sens 2) soit possible il faut que

$$G_{\text{Cu}} + G_{\text{Cu}^{2+}} - 2G_{\text{Cu}^+} < 0$$

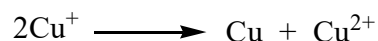
Soit

$$\frac{G_{\text{Cu}} + G_{\text{Cu}^{2+}}}{2} < G_{\text{Cu}^+}$$

Cette condition est vérifiée sur la figure III.4, soit

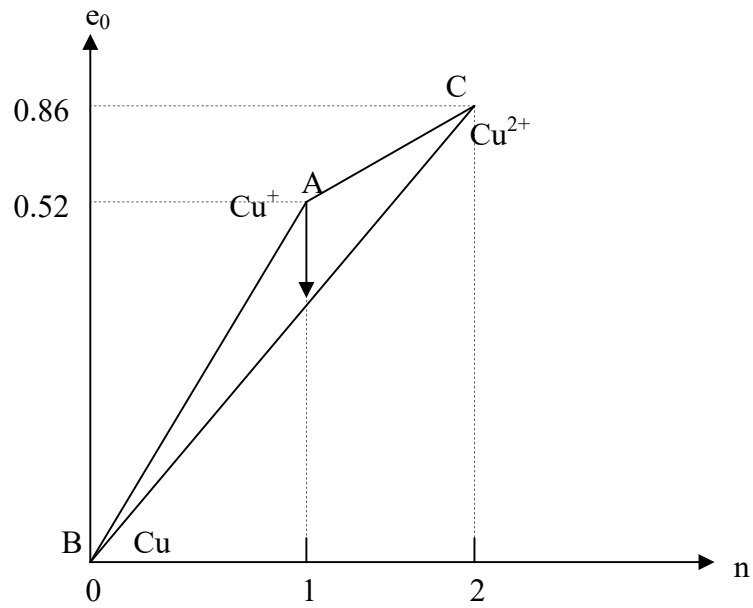
$$G_{\text{point } A} > G_{\text{milieu de } BC}$$

Donc la réaction spontanée est la réaction de dismutation



L'ion cuivreux Cu⁺ est instable en solution aqueuse.

Le diagramme de Frost pour le cuivre est un triangle pointé en haut.

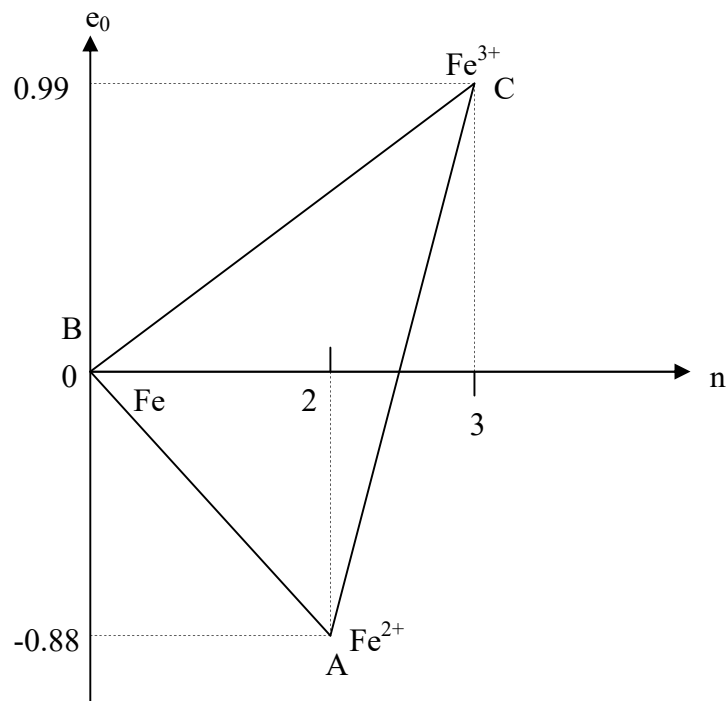


Exemple, l'amphotérisation du fer

Le fer peut également exister à 25°C à l'état solide Fe, l'ion ferreux Fe^{2+} et l'ion ferrique Fe^{3+} , le potentiel est $E_{01}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ et $E_{02}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = 0.33 \text{ V}$.

n = 0	Fe métallique	$e_0 = 0$
n = 1	$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} \quad \text{III.6}$	$e_0 = 1.(-0.44) = -0.88 \text{ eV.ion}^{-1}$
n = 3	$\text{Fe}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe} \quad \text{III.36}$	$e_0 = 3 \cdot 0.33 = 0.99 \text{ eV.ion}^{-1}$

Le diagramme de Frost pour le fer est un triangle pointé en bas.



$$G_{\text{point } A} < G_{\text{milieu de } BC} \quad \text{soit} \quad \Delta G_{\text{amphotérisation}} < 0$$

Dans le cas du fer, la réaction spontanée est la réaction d'amphotérisation



En présence de fer, l'ion ferreux Fe^{2+} est la forme oxydée prédominante (on conserve les ions ferreux en y introduisant un clou).

Règle, Lorsque le triangle du diagramme de Frost pour un élément donné est pointé en haut, la réaction spontanée dans ce cas est la réaction de dismutation. si le triangle est pointé en bas, il s'agit alors d'une réaction spontanée d'amphotérisation.

Diagrammes de Latimer

Exemple du manganèse

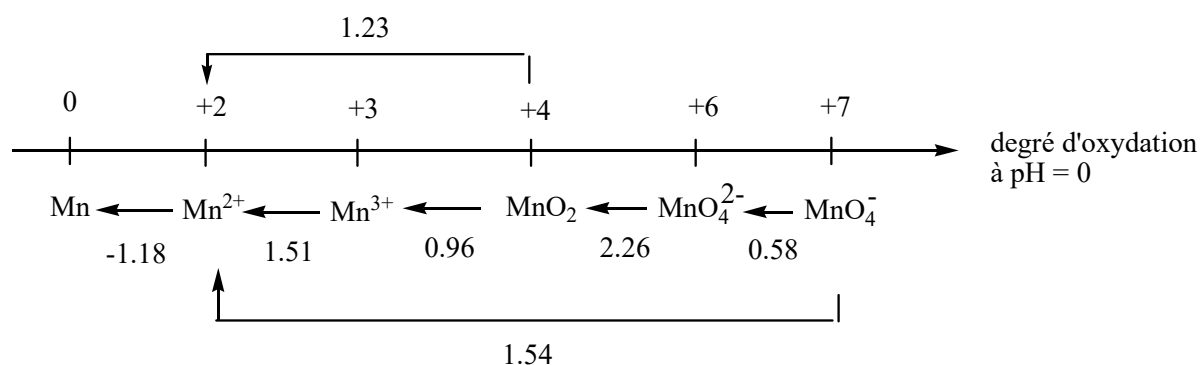
On porte sur un axe de gauche à droite toutes les espèces par degré d'oxydation croissant

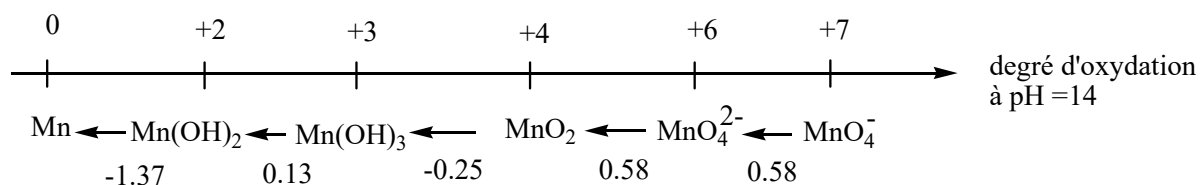
Degré d'oxydation	0	+II	+III	+IV	+VI	+VII
Forme	Mn	Mn^{2+}	Mn^{3+}	MnO_2	MnO_4^{2-}	MnO_4^-

On peut calculer le potentiel d'un couple à partir des valeurs déjà connues en utilisant la relation :

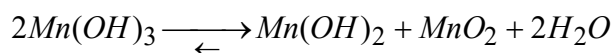
$$E_j = \frac{\sum_i n_i E_i}{j}$$

Où $n_{i,j}$ représentent les électrons échangés.





On a dismutation si l'espèce située à droite a un potentiel inférieur : par exemple à pH=14, Mn^{+III} , n'est pas stable :

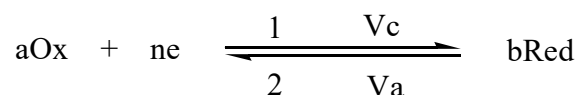


Chapitre I-3 cinétique électrochimique

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse de la réaction électrochimique, donc de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode.

Vitesse d'une réaction électrochimique

Soit la réaction suivante



La vitesse de la réaction, si on prend le sens de réduction (sens 1) est donnée par :

$$V = V_c = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_{Ox}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_{Red}}{dt}$$

dn_{Ox} : la variation du nombre de moles du corps Ox disparaissant par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

La vitesse de la réaction, si on prend le sens d'oxydation (sens 2) est donnée par :

$$V = V_a = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{1}{a} \cdot \frac{dn_{Ox}}{dt}$$

On peut relier les vitesses V_a et V_c à l'échange d'électrons nécessaire à la réduction et à l'oxydation,

Pour la réduction

$$V = V_c = -\frac{1}{n} \cdot \frac{dn_e}{dt}$$

dn_e : variation négative du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

Pour l'oxydation

$$V = V_a = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn_e}{dt}$$

dn_e : variation positive du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

Sachant que 1 mole d'électrons égale à 96500 C, donc les densités de courant de réduction et d'oxydation correspondent à une quantité à une quantité d'électricité

$$dq = dn_e F$$

On introduit dn_e dans la relation de vitesse

$$V_c = -\frac{dq}{nFdt} \quad \text{avec} \quad i = \frac{dq}{dt}$$

i est proportionnel à la surface des électrodes, il est donc préférable de raisonner en terme de la densité de courant.

Pour une surface unité

$$V_c = -\frac{i_c}{nF}$$

Ce qui donne

$$i_c = -nFV_c$$

De même

$$V_a = \frac{i_a}{nF} \quad \text{et} \quad i_a = nFV_a$$

La densité du courant globale est

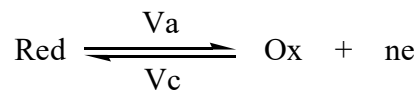
$$i = i_a + i_c = nF(V_a - V_c)$$

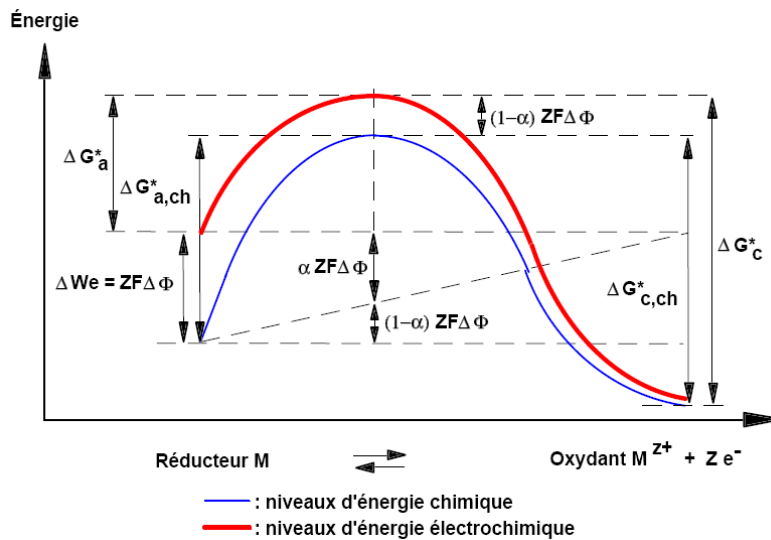
V_a et V_c en $\text{mol.S}^{-1}.\text{m}^{-2}$, i en A.m^{-2} .

Cinétique d'activation et approximation de Tafel

Loi de Butler-Volmer

On considère le profil énergétique d'une réaction électrochimique de type





ΔG_a^* et ΔG_c^* sont les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique.

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

Soit pour la réaction anodique :

$$V_a = K_{Red}[Red] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right)$$

Et pour la réaction cathodique :

$$V_c = K_{Ox}[Ox] \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

Où K_{Red} et K_{Ox} sont des constantes, $[Red]$ et $[Ox]$ les concentrations en espèces réagissantes, ΔG_a^* et ΔG_c^* les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel $\Delta\phi$ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\text{Réaction partielle anodique : } \Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha z F \Delta \Phi$$

$$\text{Réaction partielle cathodique : } \Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* + (1 - \alpha) z F \Delta \Phi$$

$\Delta\phi$ représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et α le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure du profil énergétique d'une réaction électrochimique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta\phi > 0$, l'énergie de z moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité $\Delta W_e = zF \Delta\phi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha zF \Delta\phi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1 - \alpha)zF \Delta\phi$ (courbe en trait gras).

En reportant les relations d'enthalpie dans les expressions des vitesses de réaction et en utilisant l'expression de la densité de courant on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$i_a = zFK_{Red}[Red]\exp\left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT}\right)\exp\left(\frac{\alpha zF \Delta\Phi}{RT}\right)$$

$$i_c = zFK_{Ox}[Ox]\exp\left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT}\right)\exp\left(-\frac{(1 - \alpha)zF \Delta\Phi}{RT}\right)$$

La vitesse V de la réaction électrochimique est donnée par $V = V_a - V_c$ ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $i = i_a - i_c$.

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant. On a donc :

$$E = \Delta\Phi - E_{ref}$$

En utilisant les relations de courant et du potentiel précédentes et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{Red} et k'_{Ox} on obtient :

$$i = i_a - i_c = zFK'_{Red}[Red]\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} E\right) - zFk'_{Ox}[Ox]\exp\left(-\frac{(1 - \alpha)zF}{RT} E\right)$$

Avec

$$K'_{Red} = K_{Red} \exp\left(\frac{-\Delta G_{a,ch}^* - \alpha zF E_{ref}}{RT}\right) \text{ et } K'_{Ox} = K_{Ox} \exp\left(\frac{-\Delta G_{c,ch}^* - (1 - \alpha)zF E_{ref}}{RT}\right)$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange i (ou la vitesse globale V) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit $|i_a| = |i_c| = |i_0|$.

i_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst. En utilisant les expressions des courants anodique et cathodique on obtient:

$$i_0 = zFK'_{Red}[Red]\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} E_{rev}\right) = zFK'_{Ox}[Ox]\exp\left(-\frac{(1 - \alpha)zF}{RT} E_{rev}\right)$$

Si l'on introduit l'expression de i_0 dans la relation du courant i on obtient :

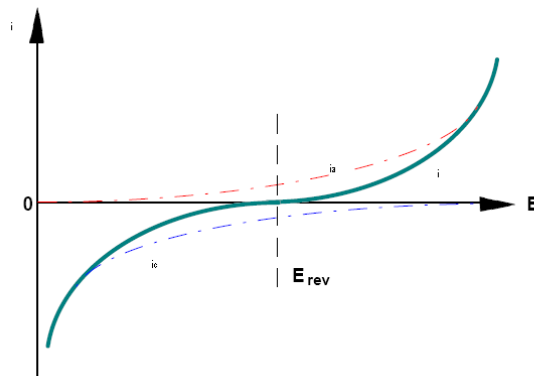
$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$

Cette relation est appelée l'équation de Butler-Volmer de l'électrode.

Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle $|i_a| = |i_c| = |i_0|$, et $i = 0$.

Approximation de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure suivante, où l'on a représenté l'évolution des densités de courant i , i_a et i_c en fonction du potentiel E .



Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)

Remarque : Pour certains systèmes rédox, i_a et i_c sont pratiquement nuls pour E_{rev} (ou $E_{\text{éq}}$).

De tels systèmes sont appelés systèmes lents.

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right)$$

On peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{i_a}{i_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{i_c}{i_0}$$

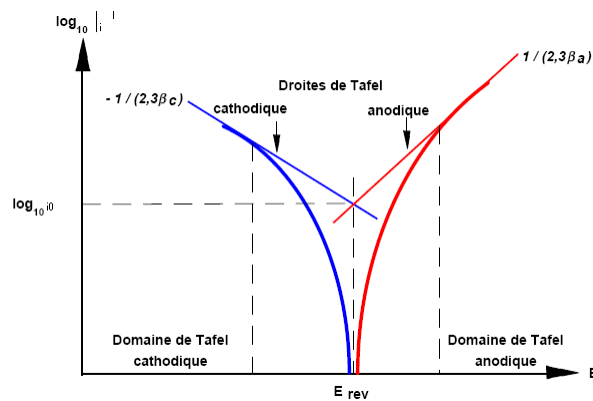
Soit encore pour la branche anodique :

$$\log i_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log i_c = -\frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0$$

Les relations $\log i_a$ et $\log i_c$ sont appelées les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation $\log|i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la Figure ci-dessus. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.



Courbe $\log|i| = f(E)$ et droites de Tafel

Le transport d'espèces en solution

Les espèces présentes dans un électrolyte ou une électrode peuvent se déplacer par migration électrique, diffusion chimique et par convection forcée ou naturelle. Le flux moléculaire de transport d'une espèce X_i , qui est le nombre de moles de cette espèce qui traversent par unité de temps une surface unitaire du milieu considéré parallèle à la surface de l'électrode, est égal à la somme des flux de migration, diffusion et convection.

La migration électrique

La migration électrique est un déplacement de particules chargées crée par le gradient de potentiel électrique.

La diffusion chimique

La diffusion chimique est un déplacement d'espèces chargées ou non, crée par un gradient de potentiel chimique. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu par une source ou un puits de matière, le milieu tend à retrouver son hétérogénéité par l'intermédiaire de ce déplacement. Les espèces se déplacent en sens inverse du gradient de potentiel chimique.

La convection

La convection est un déplacement d'espèces crée par le mouvement du milieu dans lequel elles sont présentes. Ce mouvement peut être provoqué par un gradient thermique ou mécanique.

Cinétique de diffusion

Rappelons, la diffusion c'est le déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode ;

5- Polarographie

Chapitre I-4 applications électrochimiques

5- Electrocatalyse

6- Piles et accumulateurs

7- Electrosynthèse

8- Electroanalyse