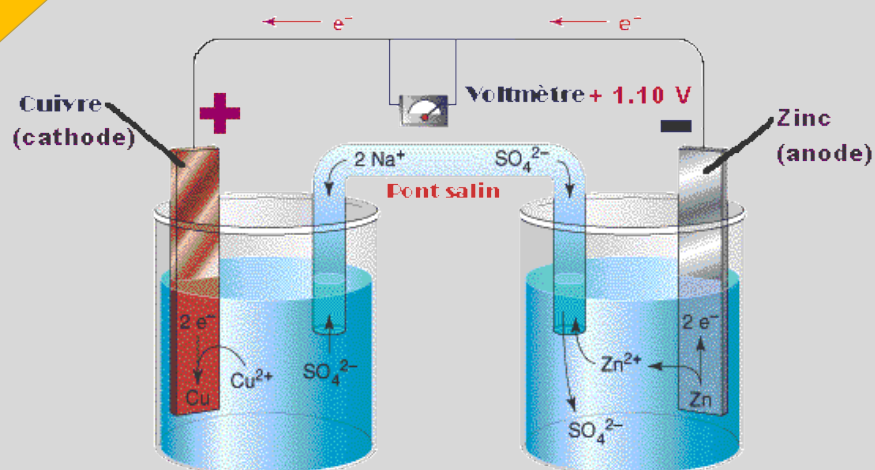


ELECTROCHIMIE

Polycopié pédagogique destiné aux étudiants de
Master I Spécialité Chimie Analytique

- Cours
- Exercices d'application

Dr. Ahmed Mehellou



ملخص

الكيمياء الكهربائية أو الكهروكيمياء هي فرع مهم في علم الكيمياء. كما أن للكهروكيمياء تطبيقات عديدة في مجالات مختلفة. هذا المجال هو العلم الذي يتعامل مع العلاقات بين الكيمياء والكهرباء كما أنه يصف الظواهر الكيميائية المقترنة بالتحويلات المتبادلة للطاقة الكهربائية.

ونظراً لأهمية الكهروكيمياء في تخصص الكيمياء التحليلية، فإنه من الضروري توفير مرجع على شكل مطبوعة بيداغوجية حيث تسمح للطلاب بالتحضير الجيد والفهم العميق لهذا الفرع العلمي. تغطي هذه المطبوعة كل برنامج الكهروكيمياء المسطر في تخصص الكيمياء التحليلية، وتحتوي أيضاً على عدد كبير من التمارين التطبيقية.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة والاختزال، الكيمياء الكهربائية، حركية كهروكيميائية، الخصائص الكهربائية للمحاليل، تقنيات التحليل الكهروكيميائي.

Abstract

Electrochemistry is an important branch of the science of chemistry. Electrochemistry also has numerous applications in various fields. This science is the scientific discipline that focuses on the relationships between chemistry and electricity. It describes chemical phenomena coupled with reciprocal exchanges of electrical energy.

Given the importance of electrochemistry in the analytical chemistry specialty, it was essential to provide a reference in the form of an educational document that would allow students to prepare and gain a thorough understanding of this branch. This document covers the entire electrochemistry program described in the analytical chemistry specialty and also contains a large number of practical exercises.

Keywords: Oxidation-reduction, Electrochemistry, Electrochemical kinetics, Electrical properties of solutions, Electrochemical analysis techniques.

Résumé

L'électrochimie est une branche importante dans la science de la chimie. L'électrochimie possède également de nombreuses applications dans divers domaines. Cette science est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique.

Vu à l'importance de l'électrochimie dans la spécialité chimie analytique, il est indispensable de fournir une référence sous forme de polycopié pédagogique qui permettrait aux étudiants à préparer et comprendre profondément cette branche. Ce polycopié traite tout le programme de l'électrochimie décrit dans la spécialité chimie analytique, et contenant également un grand nombre d'exercices d'application.

Mots clés : Oxydoréduction, Electrochimie, Cinétique électrochimique, Propriétés électriques des solutions, Techniques d'analyse électrochimique.

1- Semestre 1 :

Unité d'Enseignement	VHS	V.H hebdomadaire				Coeff	Crédits	Mode d'évaluation	
	14-16 sem	C	TD	TP	Autres			Continu	Examen
UE fondamentales						9	18		
UEF1(O/P)									
Chimie analytique 1	45h00	1.5	1.5			2	4	30%	70%
Chimie analytique 2	45h00	1.5	1.5			2	4	30%	70%
UEF2(O/P)									
Electrochimie	67h30	1.5		3		3	6	30%	70%
Cinétique chimique avancée	45h00	1.5	1.5			2	4	30%	70%
UE méthodologie						5	9		
UEM1(O/P)									
TP chimie analytique 1	45h00			3		2	4		100%
TP chimie analytique 2	45h00			3		2	4		100%
UEM2(O/P)									
Management de la qualité et normalisation	15h00	1				1	1		100%
UE découverte						2	2		
UED1(O/P)									
Informatique pour la chimie	45h00	1.5		1.5		2	2	30%	70%
UE transversales						1	1		
UET1(O/P)									
Anglais scientifique et technique	22h30	1.5				1	1		100%
Total Semestre 1	375h					17	30		

précipitation et complexation. Titrages non aqueux. Importance pour l'analyse quantitative des propriétés colloïdales, d'entraînement, d'échange d'ions.

Mode d'évaluation : Evaluation continue + examen final

Références : (Livres et photocopiés, sites internet, etc).

Chimie analytique, V. Alexéev

Master Chimie analytique

Semestre : 1

Intitulé de l'UE : Unité d'enseignement fondamentale 2

Intitulé de la matière : Electrochimie

Crédits : 6

Coefficients : 3

Objectifs de l'enseignement (*Décrire ce que l'étudiant est censé avoir acquis comme compétences après le succès à cette matière – maximum 3 lignes*).

Cette matière se compose de la réaction électrochimique qui présente les aspects théoriques fondamentaux de thermodynamiques et cinétique du transfert d'électron

Connaissances préalables recommandées (*descriptif succinct des connaissances requises pour pouvoir suivre cet enseignement – Maximum 2 lignes*)

Electrochimie L3

Contenu de la matière :

I- Rappels - thermodynamique : ions en solution, potentiel chimique, notion d'interface, potentiel électrochimique, équation de Nernst, Potentiomètre, piles, électrolyseurs,

II- Transport en solution

- Conductivité des électrolytes, mobilité des ions,
- Phénomènes de transport en solution, migration, diffusion et convection
- Courbe intensité- potentiel en stationnaire :
 - * Aspect cinétique : limitation par le transfert d'électron hétérogène
 - * limitation par les phénomènes de transports
 - * Exploitation des courbes I- E
- *Propriétés des milieux solvants utilisés en électrochimie

III- Instrumentation

- L'appareillage électrochimique
- La cellule
- La chute ohmique : compensation par coupure du courant et par réinjection
- Courant capacitif

IV- Techniques électrochimiques classiques

- Techniques potentiométrique
- Techniques ampérométrique
- Techniques voltampérométriques
- Spectrométrie d'impédance électrochimique(application à la corrosion)

V- Capteurs électrochimiques :

- *Biocapteurs ; électrodes à enzyme et immunologique
- * Applications industrielles
- * Ultra- Microélectrodes
- * Intégration de détecteur dans les micro systèmes (intérêt et contraintes)

Mode d'évaluation : Evaluation continue, examen final

Références : (Livres et photocopiés, sites internet, etc).

Sommaire

Introduction	01
--------------	----

Chapitre I : Rappels

I.1 Introduction	02
I.2 Ions en solution	02
I.3 Potentiel chimique et potentiel électrochimique	03
I.3.1 Potentiel chimique	03
I.3.2 Potentiel électrochimique	03
I.4 Notion d'interface	04
I.4.1 Définition	04
I.4.2 Phénomènes aux interfaces	04
I.4.2.1 Phénomènes réactifs (réactionnels)	04
I.4.2.2 Phénomènes d'échange	06
I.4.2.3 Phénomènes d'accumulation	07
I.5 Equation de Nernst	08
I.6 Potentiomètre	09
I.7 Pile et électrolyseurs	10
I.7.1 Pile électrochimique	10
I.7.1.1 Principe de fonctionnement	10
I.7.1.2 Force électromotrice d'une pile	11
I.7.2 Electrolyseurs	12
I.7.2.1 Principe de fonctionnement	12
I.7.2.2 Lois de Faraday	13
I.8 Polarité des électrodes	14
I.8.1 Polarité des électrodes dans la pile	15
I.8.2 Polarité des électrodes dans l'électrolyseur	16

Chapitre II : Transport en solution

II.1 Conductivité des électrolytes	17
II.1.1 Introduction	17
II.1.2 Conductivité spécifique (χ ou σ)	18

II.1.3 Conductivité équivalente (Λ)	19
II.1.4 Conductivité molaire limite des ions	20
II.1.5 Conductivité équivalente limite (Λ°)	21
II.2 Mobilité des ions	22
II.3 Phénomènes de transport en solution	24
II.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques	25
II.4.1 Vitesse d'une réaction électrochimique	25
II.4.2 Relation courant/vitesse d'une réaction électrochimique	26
II.5 Courbe intensité-potentiel en stationnaire ($i = f(E)$)	27
II.6 Cinétique électrochimique limitée par transfert électronique et transport de matière	32
II.7 Exploitation des courbes intensités/potentiels (i-E)	34
II.8 Propriétés des milieux solvants utilisées en électrochimie	36

Chapitre III : Instrumentation

III.1 L'appareillage électrochimique	38
III.1.1 Notion d'électrodes et demi-piles	38
III.1.2 Différents types d'électrodes	39
III.1.2.1 Electrode à gaz	40
III.1.2.2 Electrodes de première espèce	41
III.1.2.3 Electrodes de deuxième espèce	41
III.1.2.4 Electrodes de troisième espèce	43
III.2 La cellule	44
III.3 La chute ohmique	45
III.4 Courant capacitif	46

Chapitre IV : Techniques électrochimiques classiques

IV.1 Technique potentiométrique	47
IV.1.1 Principe de la potentiométrie	48
IV.1.2 Exemple de dosage potentiométrique	48
IV.1.3 Avancement du dosage	48
IV.1.4 Evolution des différentes espèces au cours du dosage	49
IV.1.5 Etapes du dosage	49

IV.2 Techniques ampérométriques	53
IV.2.1 La coulométrie	53
IV.2.1.1 Appareillage de la coulométrie	54
IV.2.1.2 La coulométrie à intensité imposée, (où courant constant)	54
IV.2.1.3 Coulométrie à potentiel imposé, (où potentiel constant)	55
IV.2.2 La chronopotentiométrie	57
IV.2.2.1 Conditions techniques de la méthode	58
IV.2.2.2 Principe de la méthode	58
IV.2.2.3 Interprétation des courbes chronopotentiométrique	60
IV.2.2.4 Limites de la chronopotentiométrie	61
IV.2.2.5 Applications analytiques de la chronopotentiométrie	63
IV.3 Techniques voltampérométriques	64
IV.3.1 La Polarographie	64
IV.3.1.1 Electrode à goutte tombante de mercure (EGTM)	64
IV.3.1.2 Avantages de l'utilisation d'électrode EGTM	65
IV.3.1.3 Appareillage de la polarographie	65
IV.3.1.4 Principe de la polarographie classique	67
IV.3.1.5 Courbe polarographique (polarogramme)	67
IV.3.1.6 Polarographie à courant direct échantillonné (PCDE)	69
IV.3.2 La voltampérométrie cyclique	72
IV.3.2.1 Montage expérimental de la technique	72
IV.3.2.2 Principe de la technique	72
IV.3.2.3 Le voltamogramme cyclique $i = f(E)$	73
IV.3.2.4 L'équation de Randles-Sevcik	74
IV.3.3 La Voltampérométrie hydrodynamique	75
IV.3.3.1 Principe de la technique	75
IV.3.3.2 Voltampérogramme de la technique	75
IV.3.3.3 Equation de Levich	76
IV.4 Spectrométrie d'impédance électrochimique	77

Chapitre IV : Capteurs électrochimiques

V.1 Introduction	78
V.2 Biocapteurs	78
V.2.1 Définition	78

V.2.2 Electrodes à enzyme et immunologique	79
V.3 Applications industrielles	80
V.3.1 Surveillance environnementale de la qualité de l'air	81
V.3.2 Détection de gaz explosifs et de vapeurs toxiques	81
V.3.3 Surveillance de l'oxygène dans le secteur médical	81
V.3.4 Contrôle de la qualité des aliments	82
V.4 Ultra-Microélectrodes	82
V.5 Intégration de détecteur dans les micro-systèmes (intérêt et contraintes)	84
Exercices et applications	85
Références bibliographiques	101

Introduction

L'électrochimie est la branche de la chimie physique qui s'intéresse à la relation entre la différence de potentiel électrique et le changement chimique identifiable. Les réactions électrochimiques impliquent des électrons se déplaçant via une phase conductrice électronique entre des électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique. En termes simples, l'électrochimie étudie la relation entre l'électricité et les réactions chimiques.

L'électrochimie est un domaine essentiel de la chimie, son importance s'étend à divers domaines tels que : Stockage et conversion d'énergie (batteries, piles à combustible, etc.) ; Prévention de la corrosion ; Galvanoplastie et revêtement de surface ; Capteurs et techniques analytiques ; Applications biologiques ; La protection de l'environnement ; Amélioration de la recherche et du développement. En résumé, l'électrochimie est essentielle au progrès technologique, à la protection de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de vie grâce à des solutions énergétiques et au développement de matériaux. Sa nature interdisciplinaire la rend pertinente dans divers domaines scientifiques et d'ingénierie. C'est pourquoi il est indispensable de fournir un document sous forme de photocopié aux étudiants en spécialité chimie dans cette matière qu'est très importante dans leur formation.

Ce photocopié concerne principalement le programme du module d'électrochimie enseigné en Master I chimie analytique. Le photocopié est divisé en cinq chapitres principaux qui reprennent ce qui est prescrit dans le module. Le premier chapitre, s'intéresse aux rappels des notions fondamentales de l'électrochimie. Le deuxième chapitre est consacré à tout ce qui concerne le transport en solution. Ensuite, le troisième chapitre parle de différentes instrumentations électrochimiques. Un quatrième chapitre est réservé aux techniques classiques d'analyse électrochimique. Le dernier chapitre est consacré aux capteurs électrochimiques. En fin, le photocopié se termine également par une dernière partie contenant environ de 33 exercices d'applications.

Chapitre I :

Rappels

I.1 Introduction

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire expérimentalement, qu'elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste :

- Production d'énergie électrique à partir de réaction chimiques (Piles et Accumulateurs).
- Réalisation de réaction chimique à partir de l'énergie électrique (Electrolyse, Electrosynthèse).
- Détection et dosage d'espèces chimiques (Analyse électrochimique).
- Etude de mécanisme et cinétiques réactionnelles (Electrochimie organique, Electrosynthèse organique ou minéral, Corrosion).
- Réalisation de dispositifs électriques (Batterie, Capteur ... etc).

I.2 Ions en solution

Une solution est un mélange homogène d'un solvant et d'un ou plusieurs solutés. Par exemple : éthanol dissous dans une eau. Une solution peut avoir plusieurs états : liquide (eau salée), gazeuse (l'air) ou solide (acier). Une solution ionique est une conductrice d'électricité (permet le passage du courant).

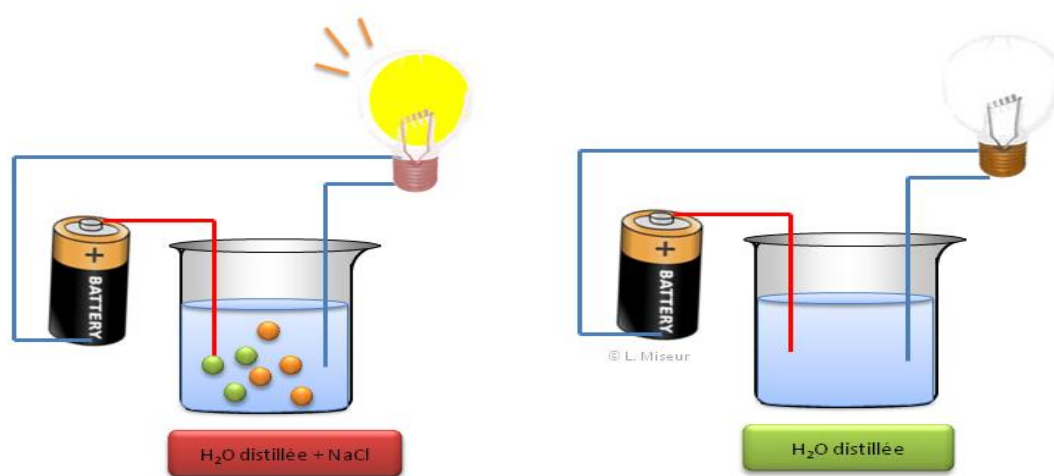


Figure (I-1) : Conductivité d'une solution ionique

Lorsque l'on plonge du NaCl, (un solide composé d'entités chargées: Na^+ et Cl^-), l'eau va agir afin de rompre les liaisons qui lient les différents ions.

Les ions vont être ainsi isolés les uns des autres par une "enveloppe" de molécules d'eau.

Nous avons alors une solution contenant des entités chargées positivement et négativement, cette solution est appelée électrolyte.

I.3 Potentiel chimique et potentiel électrochimique

I.3.1 Potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce chimique i est la variation d'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système.

Le potentiel chimique d'un composé i dépend de son activité a_i suivant la relation :

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

a_i : l'activité de l'espèce i , (nombre sans dimension),

μ_i° est le potentiel chimique standard de l'espèce i à la température T .

I.3.2 Potentiel électrochimique

En électrochimie, le potentiel électrochimique est une grandeur thermodynamique, en joules par mole, équivalent au potentiel chimique mais tenant compte des espèces électriquement chargées.

Il ne faut pas confondre avec le potentiel d'électrode en volts.

Cependant, on introduit également souvent une autre notation ($\tilde{\mu}$).

On le définit ainsi par :

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

Où : μ_i : le potentiel chimique de l'espèce i .

$z_i F$: la charge électrique de i , (z_i son nombre de charge et F étant le Faraday).

φ : est le potentiel électrostatique de la phase j .

I.4 Notion d'interface

I.4.1 Définition

Une interface est une bande de contact entre deux espaces de nature différente (ex, solide-liquide), engendrant des échanges entre ces deux espaces.

I.4.2 Phénomènes aux interfaces

I.4.2.1 Phénomènes réactifs (réactionnels)

Prenons l'exemple d'interface entre une électrode et une solution électrolytique.

- Les électrons qui assurent le passage du courant dans le métal n'existant pas en solution, il faut donc qu'un ou plusieurs phénomènes inter-faciales assurent la transmission du courant aux espèces ioniques.

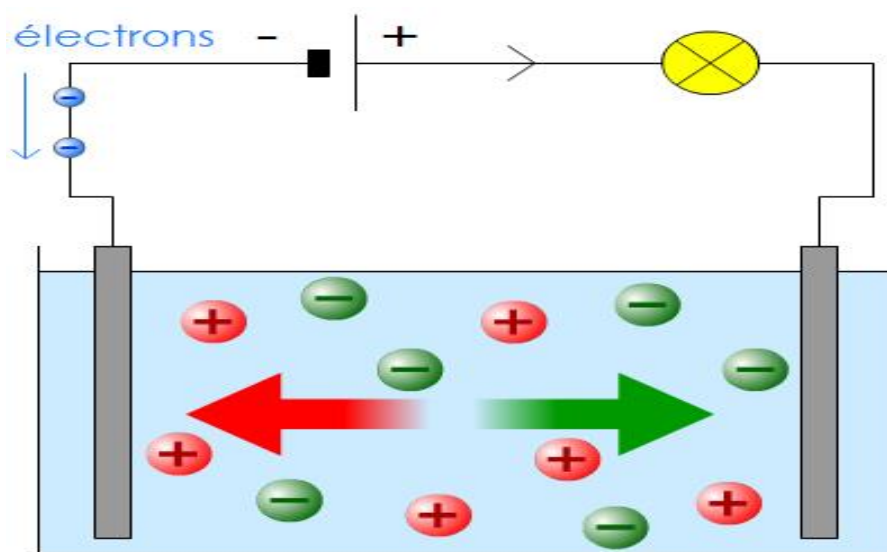


Figure (I-2) : Représentation du phénomène réactifs (réactionnels)

- Ce phénomène met en jeu une réaction électrochimique.
- Les interfaces réactives sont celles où l'on observe un ou plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques.

Les réactions se produisant aux interfaces sont par nature des réactions hétérogènes.

Par exemple : les réactions électrochimiques aux électrodes.

Exemples de réactions chimiques ou électrochimiques d'interfaces :

Interfaces Solide | liquide:

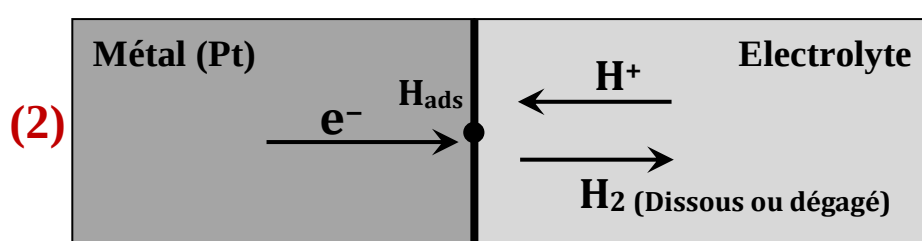
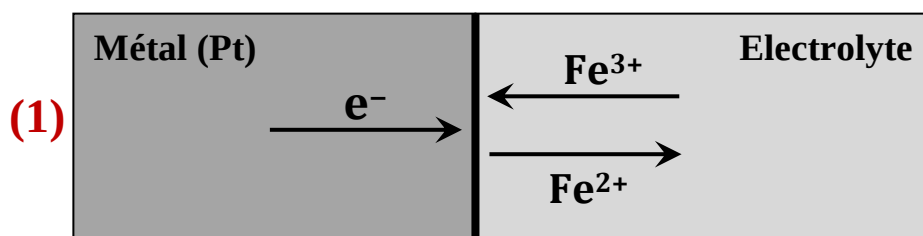


Figure (I-3) : Réduction de Fe^{3+} et de H^+ à une interface avec une électrode de platine.

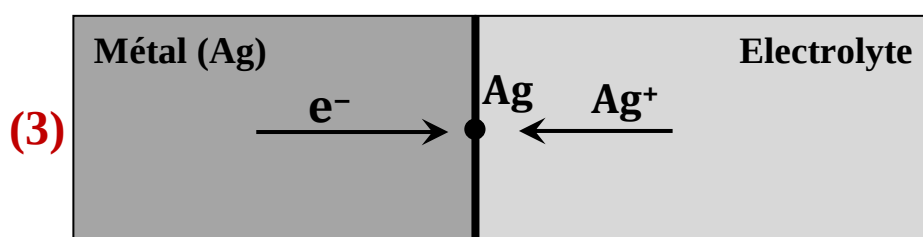


Figure (I-4) : Réduction d'un ion Ag^+ à une interface avec une électrode d'argent.

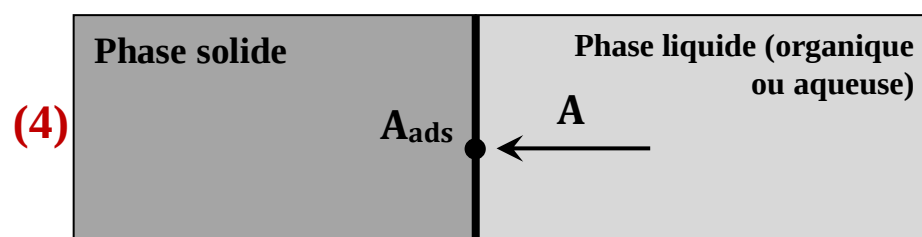


Figure (I-5) : Réaction d'adsorption d'une molécule A (chargée ou non-chargée) à une interface.

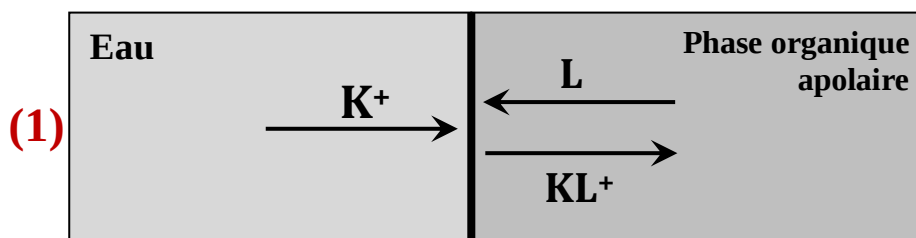
Interfaces liquide | liquide:

Figure (I-6) : Réaction de complexation de K^+ par le ligand L à une interface entre phase aqueuse et solvant organique apolaire.

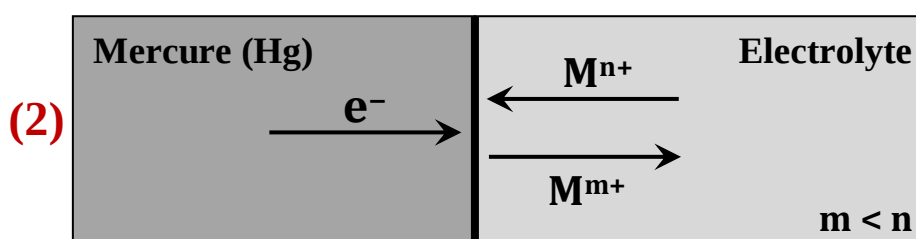


Figure (I-7) : Réduction d'un cation métallique (M^{n+}) à une interface entre mercure métallique et un électrolyte.

I.4.2.2 Phénomènes d'échange

Lorsque les deux phases composant l'interface contenant des espèces de même nature chimique, des échanges peuvent avoir lieu. L'interface est dite perméable à cette espèce.

Par exemple : l'échange ionique entre $AgCl_{(solide)}$, et une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ dissous :

Ce phénomène d'échange à l'interface peut être écrit comme suit :

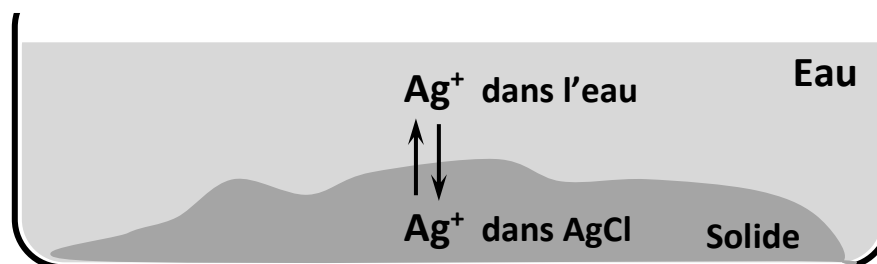
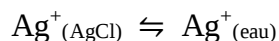
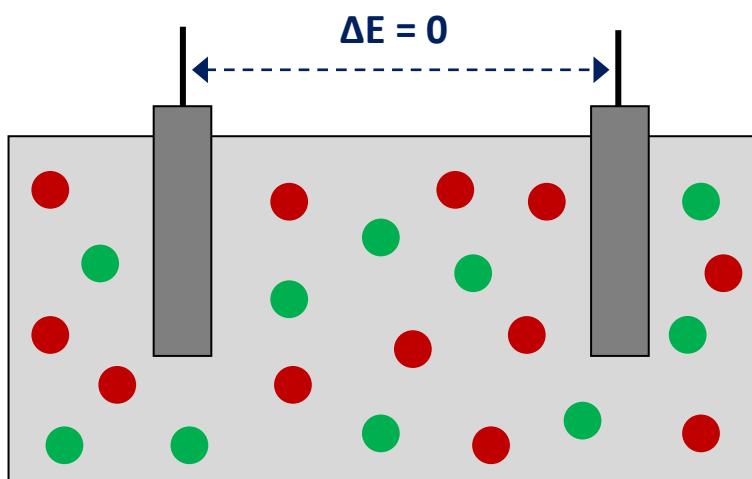


Figure (I-8) : Echange d'un ion Ag^+ à une interface entre $AgCl$ et une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ .

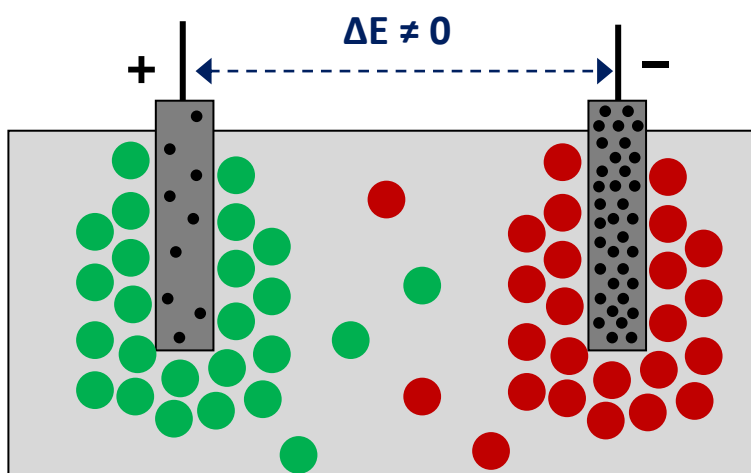
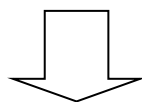
I.4.2.3 Phénomènes d'accumulation

Ce phénomène se trouve aux interfaces non-réactives où il ne se passe rien. C'est-à-dire qu'on a le siège d'accumulation de matière et donc d'accumulation de charge s'il s'agit d'ions ou d'électrons.

Un exemple important d'interface non-réactive est celui de l'interface entre un métal et un électrolyte contenant des espèces non-électroactives dans le domaine de potentiel appliqué.



Un état d'équilibre



Une différence de potentiel est appliquée

- et ● : ce sont des espèces (ions) électrochimiquement inactives (non-électroactives).
● : des électrons.

I.5 Equation de Nernst

En électrochimie, l'équation de Nernst donne le potentiel (E) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E°) du couple redox mis en jeu.

On utilisera l'expression suivante de la loi de Nernst :

$$E_{/Réf} = E^\circ + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Où :

i : représente chacune des espèces mises en jeu dans la demi-réaction redox.

$E_{/Réf}$: le potentiel de l'électrode en présence du couple redox [$V_{/Réf}$].

$E^\circ_{/Réf}$: le potentiel standard du couple redox [$V_{/Réf}$]

R : la constante des gaz parfaits [$J.K^{-1}.mol^{-1}$].

T : la température [K].

ν_e : le nombre stoechiométrique de l'électron.

a_i : l'activité de l'espèce i

ν_i : le nombre stoechiométrique de l'espèce i .

F : la constante de Faraday [$C.mol^{-1}$] où $1F = 96485 C.mol^{-1} \approx 96\,500 C.mol^{-1}$.

A 25 °C, en utilisant les logarithmes décimaux à la place des logarithmes népériens, on

écrit aussi, avec $(\frac{RT}{F})\ln 10 = 0.059 \approx 0.06$:

$$E_{/Réf} = E^\circ + \frac{0.06}{\nu_e} \log \prod_i a_i^{\nu_i}$$

En général et par convention :

- Pour un mélange de gaz parfaits : $a_i = P_i / P^\circ$ (rapport de la pression partielle sur la pression standard P° égale à 1 bar) ;
- Pour un liquide pur $a = 1$;
- Pour le solvant d'une solution (composant majoritaire du milieu) $a = 1$;
- Pour un soluté (ionique ou pas) d'une solution : $a_i = C_i / C^\circ$ (C° : concentration standard égale à 1 mol.L⁻¹) ;
- Pour un élément ou composé d'un solide seul dans sa phase $a = 1$.

On peut en fin illustrer l'écriture de la loi de Nernst pour des systèmes idéaux de la façon suivante :

$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{[Ox]^x}{[Red]^y} \right)$$

Exemples d'application de la loi de Nernst :

$$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na \quad \Rightarrow \quad E_{Na^{+}/Na} = E_{Na^{+}/Na}^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Na^{+}]}{1}$$

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad \Rightarrow \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad \Rightarrow \quad E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}$$

$$= E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^{-}][H^{+}]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0.06}{5} \left(\log \frac{[MnO_4^{-}]}{[Mn^{2+}]} - 8 \text{ pH} \right)$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} - \frac{0.06}{5} 8 \text{ pH} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^{-}]}{[Mn^{2+}]}$$

$E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} - \frac{0.06}{5} 8 \text{ pH}$: c'est le potentiel standard apparent ($E^{\circ'}$) pour le couple

MnO_4^{-}/Mn^{2+} à un pH donnée et fixe, on aura alors $\Rightarrow E^{\circ'} = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ} - \frac{0.06}{5} 8 \text{ pH}$

Donc s'il nous donne la valeur de $E^{\circ'}$, l'expression du potentiel à appliquer pour le couple (MnO_4^{-}/Mn^{2+}) devient :

$$E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^{\circ'} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^{-}]}{[Mn^{2+}]}$$

I.6 Potentiomètre

Le potentiomètre est un composant de circuit passif essentiel depuis les débuts de l'électricité et de l'électronique. Il s'agit d'un dispositif à trois bornes avec un élément de résistance accessible, assurant une fonction de diviseur de tension via son curseur réglable par l'utilisateur sur un arbre rotatif.

I.7 Pile et électrolyseurs

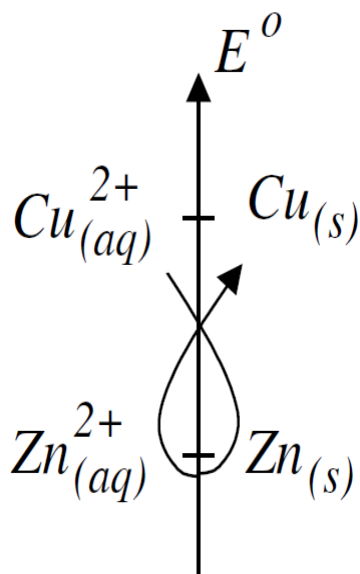
I.7.1 Pile électrochimique

I.7.1.1 Principe de fonctionnement

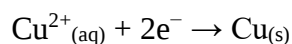
- Une pile est un dispositif électrochimique qui produit l'énergie électrique, par transformation de l'énergie chimique (une réaction électrochimique) en courant.
- Une pile électrochimique est constituée de la réunion de deux demi-piles mises en contact électrique grâce à un pont salin ou une paroi poreuse.

Considérons l'exemple d'une pile cuivre/zinc (pile DANIELL) :

- Etant, le pouvoir oxydant du couple Cu^{2+}/Cu est plus supérieur qu'au couple Zn^{2+}/Zn :

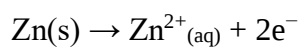


- Au niveau de l'électrode de cuivre, les ions Cu^{2+} sont réduits :

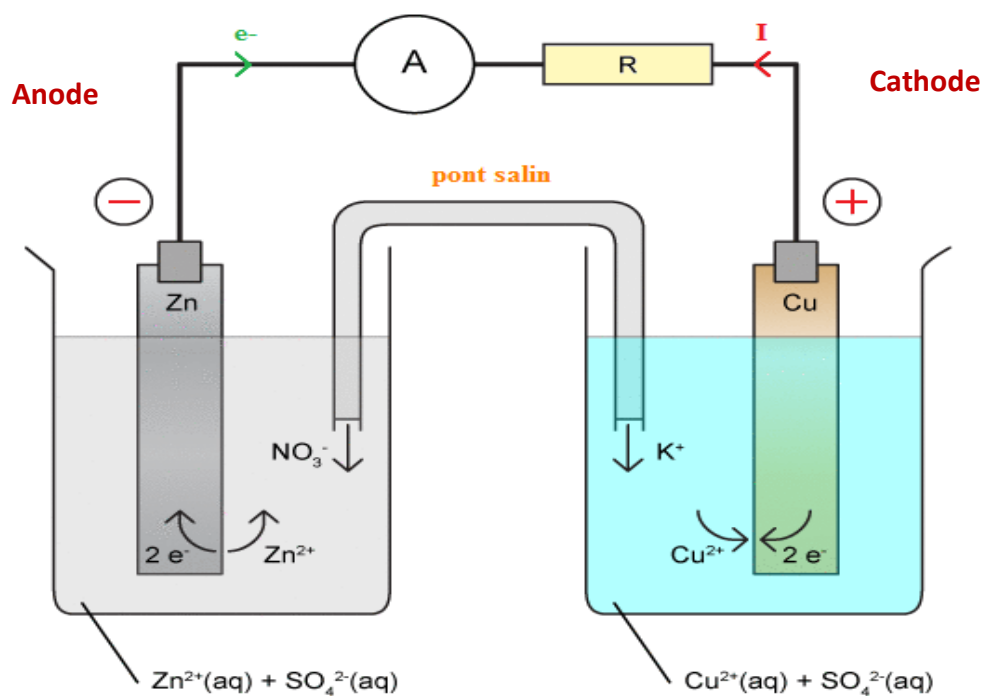


Cette électrode est siège de la réduction (la cathode).

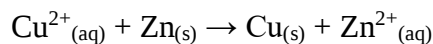
- Au niveau de l'électrode de zinc, le zinc solide est oxydé :



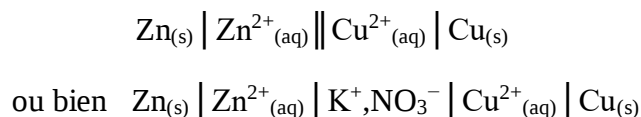
Cette électrode est siège de l'oxydation (l'anode).



Au bilan, on observe une réaction d'oxydoréduction spontanée :



Représentation schématique de la pile :



I.7.1.2 Force électromotrice d'une pile

On appelle force électromotrice (f.é.m.) (E_{global}) la tension U aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas. Autrement dit, c'est la différence de potentiel électrique, en circuit ouvert entre les deux bornes de la pile.

En général, la f.é.m. d'une pile est la somme de trois termes :

- Un terme thermodynamique, la différence de potentiel entre les deux couples rédox mis en jeu : $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$
- Un terme cinétique, les surtensions anodique et cathodique, dont la signification sera donnée plus tard ;

- Un terme ohmique, la chute ohmique due à la résistance interne (électrolyte) du générateur.

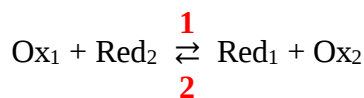
$$\text{f.é.m.} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - \eta_a + \eta_c - R \times I$$

En considérant que les surtensions seront faibles c'est à dire le système est rapide (η_a et $\eta_c \approx 0$) et que la chute ohmique de l'électrolyte sera faible (bonne conductivité) l'expression de la f.é.m. sera :

$$\text{f.é.m.} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}}$$

En général, le signe de la f.é.m. correspond au sens d'évolution spontanée du système.

Par exemple pour une réaction :



- Si la f.é.m. $> 0 \Rightarrow E_{\text{Cathode}} > E_{\text{Anode}}$

La réaction directe (sens 1) est possible spontanément.

- Si la f.é.m. $< 0 \Rightarrow E_{\text{Cathode}} < E_{\text{Anode}}$

La réaction inverse (sens 2) est possible spontanément.

- La f.é.m. sera donc d'autant plus grande si les couples rédox choisis auront des propriétés rédox différentes (fort oxydant associé avec un réducteur puissant).

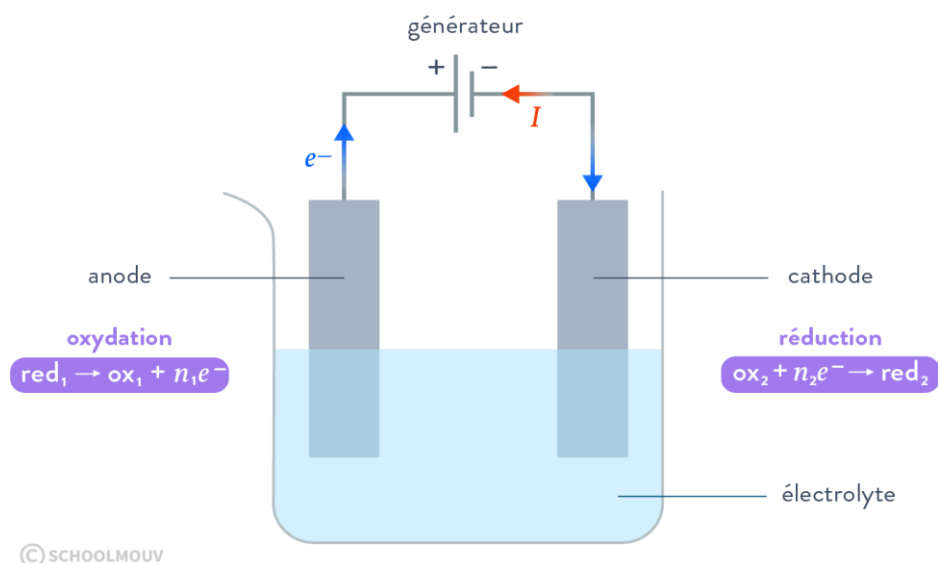
I.7.2 Electrolyseurs

L'électrolyse est un phénomène de conversion d'énergie: il convertit de l'énergie électrique en énergie chimique (inverse de la pile), en utilisant les électrons fournis par le générateur de courant continu.

I.7.2.1 Principe de fonctionnement

Un électrolyseur est un dispositif constitué d'un récipient contenant une solution électrolytique dans laquelle on plonge deux électrodes.

Lors de son fonctionnement, l'électrolyseur est branché à un générateur de courant continu qui lui fournit de l'énergie électrique.



Les électrodes se polarisent dès que le courant passe :

- L'anode est le pôle positif de la chaîne, elle subit une réaction d'oxydation à l'interface électrode/solution.
- La cathode est le pôle négatif, elle subit une réaction de réduction à l'interface.

I.7.2.2 Lois de Faraday

1^{ère} loi de Faraday: On appelle Faraday la valeur absolue de la charge électrique portée par une mole d'électrons.

$$F = N_A \times e$$

1 électron porte une charge électrique : $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; 1 mole (6.023×10^{23}) d'électrons porte une charge $1.6 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 9.632 \times 10^4 \text{ C}$ donc un Faraday vaut approximativement à 96500 Coulombs.

Michael Faraday (1834) a établi la relation entre la quantité d'espèces chimiques formées à l'électrode (produit obtenu) et la quantité de charge (ou d'électrons) passée durant une électrolyse.

Courant (I) mesuré = nombre d'électrons transférés par seconde

= équivalent à une vitesse de réaction.

Donc :

$$I = Q/t$$

$$\Rightarrow Q = I \times t$$

$$\Rightarrow \text{Quantité de charge} = \text{courant} \times \text{temps}$$

- L'unité de courant (I) est l'Ampère (A) L'unité de charge (Q) est le Coulomb (C)

$$\text{Coulomb (C)} = \text{Ampère (A)} \times \text{secondes (s)}$$

2^{ème} loi de Faraday:

Cette loi relie la masse de produit formée à une électrode avec la charge passée :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Où : m = masse de produit formé à l'électrode

M = masse atomique du produit (composé) (g/mol)

n = nombre d'électrons par mole de produit formé (ou nombre d'électrons échangés).

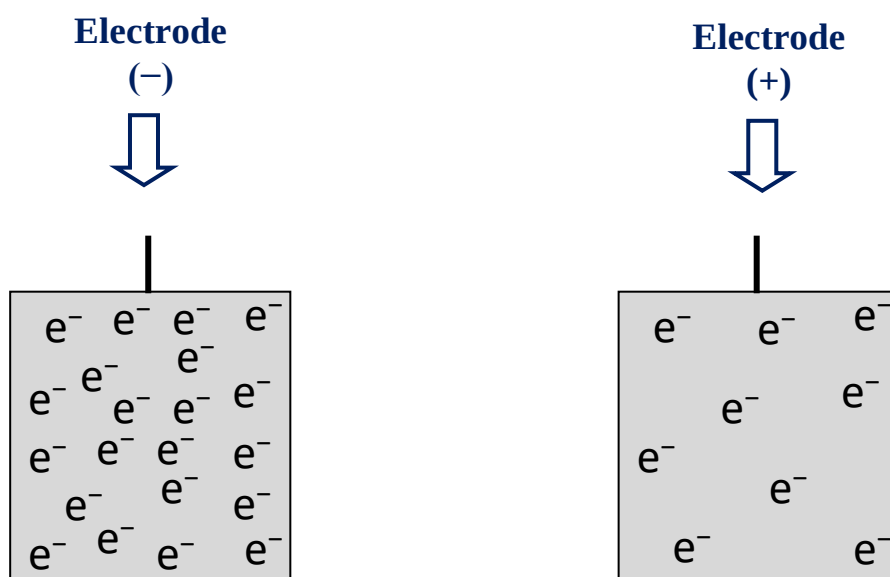
I.8 Polarité des électrodes

La polarité des électrodes, est définie par rapport au signe de la tension (potentiel) de la cellule électrochimique (pile ou électrolyseur).

Par exemple : Si la tension est positive, on attribue la polarité (+) à l'électrode de travail, et la polarité (–) à la contre électrode. Inversement, si E est négatif, c'est l'électrode de travail qui présente la polarité (–) et l'autre soit de polarité (+).

Electrode (+) : borne qui subit un appauvrissement en électrons soit par l'effet d'un générateur électrique (électrolyse), soit par l'effet d'une transformation chimique à l'électrode qui constitue cette borne (pile).

Electrode (–) : borne qui subit un enrichissement en électrons soit par l'effet d'un générateur électrique (électrolyse), soit par l'effet d'une transformation chimique à l'électrode qui constitue cette borne (pile).



I.8.1 Polarité des électrodes dans la pile

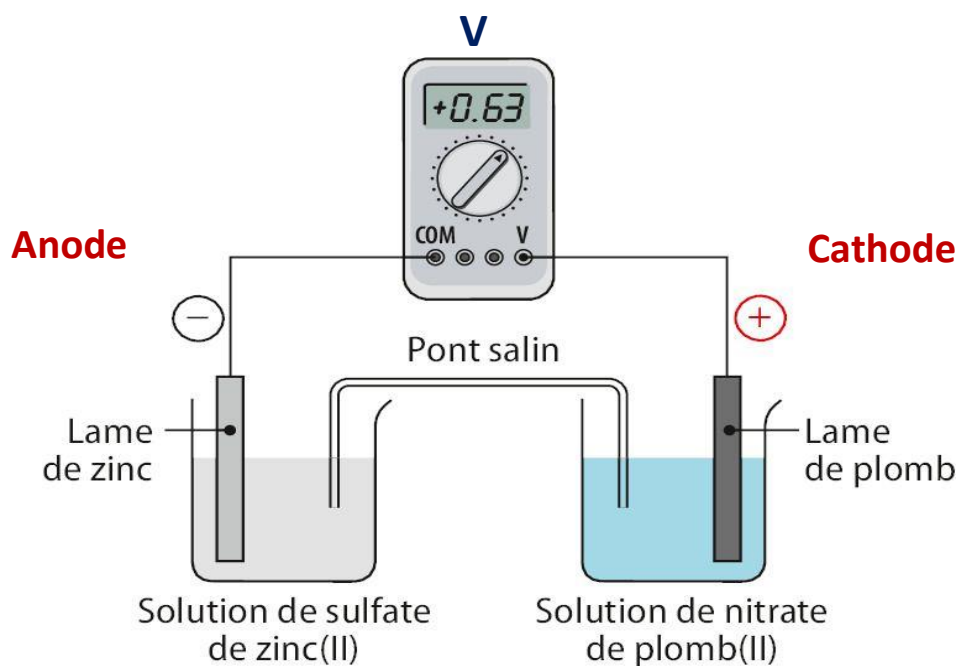
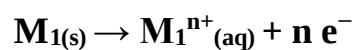


Figure (I-9) : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile.

- L'anode est le lieu de l'oxydation, elle s'enrichit en électrons par :



Ainsi elle devient **la borne (-)**.

- La cathode est le lieu de la réduction, elle s'appauvrit en électrons par :



Ainsi elle devient **la borne (+)**.

Lorsque l'on relie la pile à un circuit électrique, la réaction avance à nouveau, les électrons sont expulsés par l'anode, ils circulent à travers le circuit électrique et enfin ils sont capturés par la cathode.

I.8.2 Polarité des électrodes dans l'électrolyseur

C'est le générateur forçant la réaction qui impose la polarité. C'est aussi qui impose le sens de circulation des électrons, des anions, des cations et du courant électrique.

- **L'électrode (+)**, depuis laquelle le générateur pompe les électrons, la réaction qui se déroule à cette électrode doit libérer des électrons; c'est une oxydation. Cette électrode (+) est l'anode.
- **L'électrode (-)**, depuis laquelle le générateur refoule les électrons; la réaction qui se déroule à cette électrode doit capturer des électrons, c'est une réduction. Cette électrode (-) est la cathode.

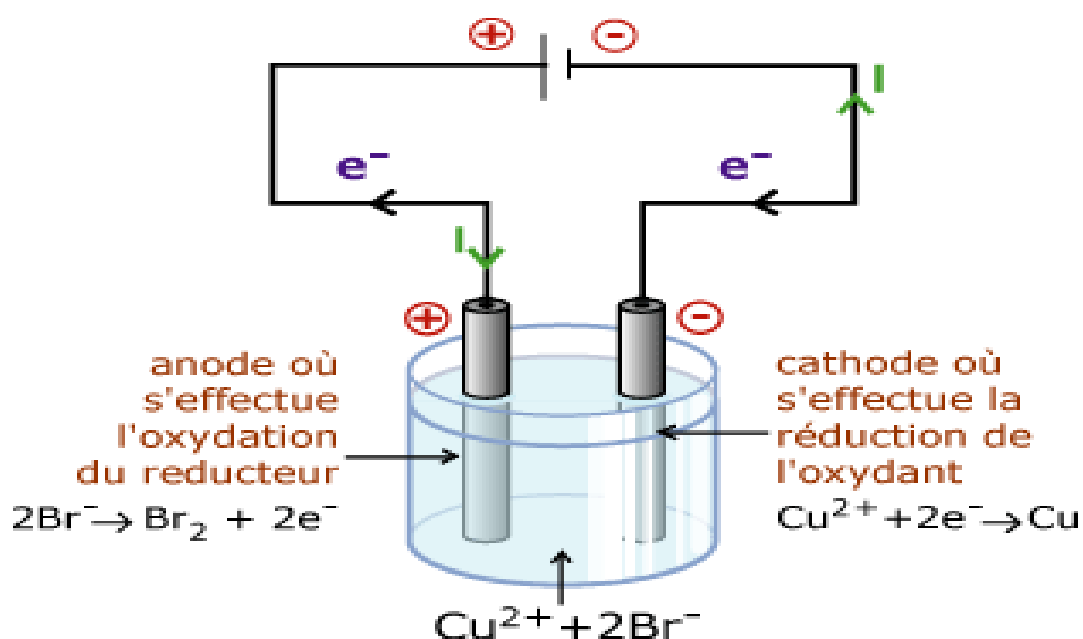


Figure (I-10) : Schéma de principe de l'électrolyse.

Chapitre II :
Transport en solution

II.1 Conductivité des électrolytes

II.1.1 Introduction

Rappelons qu'une solution ionique : est lors de la dissolution du soluté, les cations et les anions sont dispersés dans le solvant (dissociation totale). Ex : HCl, NaCl, NaOH ... etc.

La présence des ions dans la solution permet le passage du courant électrique et ce type de solution s'appelle électrolyte.

Pour distinguer la différence entre un électrolyte fort et électrolyte faible, on peut définir une grandeur qui s'appelle le degré de dissociation α :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Si $\alpha = 0$: Donc pas de dissociation et pas d'électrolyte.

Si $\alpha = 1$: Dissociation totale, il s'agit d'un électrolyte fort.

$0 < \alpha < 1$: La dissociation est partielle, l'électrolyte est faible.

n ; nombre de moles dissociées.

N : nombre de moles totales (introduites).

- L'étude de ces solutions a prouvé la présence des ions libres et indépendants.
- Les forces qui causent la dissolution des solutés ioniques sont des forces ion-dipôles.
- On parle alors de sphère de solvation par l'eau (ou enveloppe d'hydratation) qui oriente son pôle positif vers les anions et son pôle négatif vers les cations.

On considère deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique.

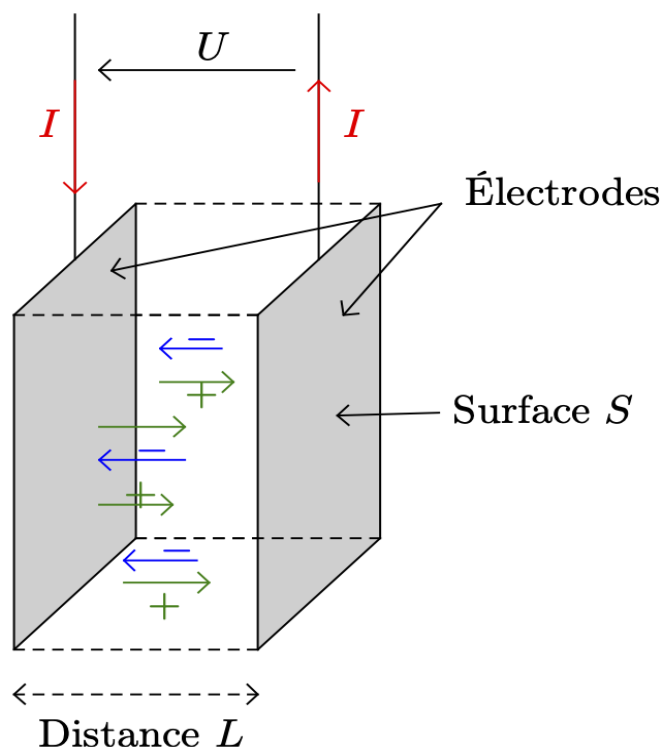
Les deux électrodes sont séparées par une distance l et reliées à une source de courant alternatif.

La résistance R de la solution est alors proportionnelle à l et inversement proportionnelle à S . Cette relation étroite entre R et ces paramètres oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, c'est la résistivité de la solution ρ :

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

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

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



II.1.2 Conductivité spécifique (χ ou σ)

C'est la capacité d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer et donc permettre le passage d'un courant électrique. Physiquement la conductivité électrique est l'inverse de la résistivité ρ .

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (S \cdot cm^{-1})$$

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

D'autre part on appelle la conductivité de la solution lorsque les dimensions du cube différent de 1 cm.

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

On remarque également 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 (cm^{-1} ou m^{-1}), constante de cellule.

K est déduit à partir d'une mesure de la résistance de la solution lorsque la cellule est remplie d'une solution étalon de KCl de concentration 0.1 mol.l^{-1} , dont la conductivité χ est connue :

$$\chi = \frac{K}{R} \quad (S \cdot cm^{-1})$$

Le tableau ci-contre, illustre les valeurs des conductivités en $mS \cdot cm^{-1}$, de solutions KCl, à 0.1 mol.l^{-1} à différentes températures.

Température (°C)	Conductivité σ (mS/cm)
19	11,43
20	11,67
21	11,97
22	12,15
23	12,39

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

II.1.3 Conductivité équivalente (Λ)

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.

$$\Lambda = \chi \cdot V$$

Pour une solution qui contient un seul équivalent gramme d'ions on a :

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

La conductivité équivalente devienne :

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad (S.m^{-1}.eqg^{-1}.l)$$

Si on exprime l'unité du litre (l) en m³ on obtient :

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{C} \quad (S.m^2.eqg^{-1})$$

II.1.4 Conductivité molaire limite des ions

La conductivité de la solution est fonction des espèces existant en solution, ainsi que de leurs concentrations, donc est égale par définition à :

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

Le terme λ_i° est appelé "conductivité molaire limite" à dilution infinie, de l'ion i .

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

Le tableau ci-dessous indiquant la conductivité molaire limite de quelques ions usuels:

<i>Ion</i>	<i>λ_i° (en $S m^2 mol^{-1}$)</i>
<i>H_3O^+</i>	<i>$3.50 . 10^{-2}$</i>
<i>Na^+</i>	<i>$5.01 . 10^{-3}$</i>
<i>K^+</i>	<i>$7.35 . 10^{-3}$</i>
<i>NH_4^+</i>	<i>$7.34 . 10^{-3}$</i>
<i>HO^-</i>	<i>$1.99 . 10^{-2}$</i>
<i>F^-</i>	<i>$5.54 . 10^{-3}$</i>
<i>Cl^-</i>	<i>$7.63 . 10^{-3}$</i>

Ion	λ_i° (en $S\ m^2\ mol^{-1}$)
Br^-	$7.81 \cdot 10^{-3}$
I^-	$7.70 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$7.14 \cdot 10^{-3}$
HCO_2^-	$5.46 \cdot 10^{-3}$
$CHCO_2^-$	$4.09 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$1.60 \cdot 10^{-2}$
PO_4^{3-}	$2.78 \cdot 10^{-2}$

II.1.5 Conductivité équivalente limite (Λ°)

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

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

Selon l'hypothèse de Kohlrausch, si on trace la conductivité équivalente Λ de la solution en fonction de la racine carrée de la concentration ($\sqrt{C}$), on distingue deux types de fonctions, l'une caractérise les électrolytes forts et une autre pour les électrolytes faibles.

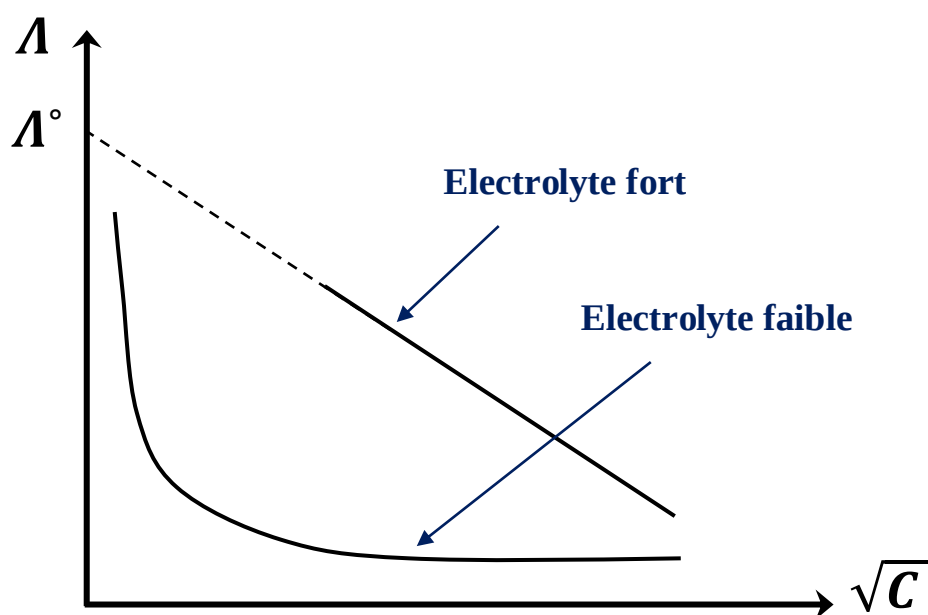


Figure (II-1) : Conductivité équivalente des électrolytes en fonction de leur concentration.

Electrolytes forts :

Vérifient la loi de Kohlrausch :

$$\Lambda = \Lambda^\circ + K\sqrt{C}$$

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

Electrolytes faibles :

La conductivité des électrolytes faibles ne vérifie pas la relation de Kohlrausch et l'extrapolation à zéro de la concentration soit très difficile.

II.2 Mobilité des ions

Soumis à un champ électrique $\vec{E}$, les ions vont se déplacer et atteindre une certaine vitesse v proportionnelle à E .

On remarque expérimentalement que le rapport $\left| \frac{v}{E} \right|$ est constant.

En effet, chaque ion de charge électrique q est soumis aux forces suivantes :

- Une force électrostatique $F_e = q E$
- Une force de frottement $F_f = 6 \pi r \eta v$ due à la viscosité (η) de la solution et dépend également du rayon (r) de l'ion hydraté.

D'après la loi fondamentale de la dynamique, nous pouvons écrire pour un ion donné i de masse m :

$$q E - 6 \pi r \eta v = m \gamma$$

Quand la vitesse atteint sa valeur limite v_L , à cause des frottements l'accélération s'annule ($\gamma = 0$) et nous aurons :

$$v_L = \left(\frac{q}{6 \pi r \eta} \right) E$$

Du fait que π, r et η sont des constantes positives, la direction de v_L par rapport à E dépend du signe de q .

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rapport $\left| \frac{v}{E} \right|$ est toujours constant et il prend également la forme suivante :

$$\left| \frac{v}{E} \right| = \frac{|q|}{6 \pi r \eta} = \mu \quad (m^2 S^{-1} V^{-1})$$

La constante μ est appelée mobilité ionique de l'ion i considéré.

Remarque :

- On constate, alors, que la mobilité de l'ion dépend de la charge (q) et la taille (r) de l'ion et aussi du milieu (η) dans lequel il déplace.
- Les forces de viscosité sont, de plus en plus sensibles aux variations de la température de sorte que la mobilité l'est aussi.

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

Ion	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	OH ⁻	H ⁺
$\mu (10^{-9} m^2 S^{-1} V^{-1})$	52	79	72	205	362

La mobilité ionique explique la différence de conductivité entre différents électrolytes forts ayant la même concentration :

Solution à 0.1 mol.l ⁻¹	Conductivité (S cm 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 :

$$\lambda_i = F \mu_i \quad F : \text{le Faraday.}$$

Facteurs influençant la valeur de la mobilité

- La taille de l'ion : μ est inversement proportionnel au rayon de l'ion qu'on considère sphérique.

- La température : μ augmente avec la température car la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la température.
- La concentration. A dilution infinie (pratiquement à très faible concentration), μ tend vers une valeur limite : μ° , mobilité limite de l'ion.

II.3 Phénomènes de transport en solution

C'est l'étape de transport des espèces électroactives de la solution vers la surface de l'électrode (arrivée des réactifs) ou dans le sens inverse (départ des produits). On distingue trois modes de transport de matière en solution :

- ✚ **La migration** : qui correspond à un déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique ;
- ✚ **La diffusion** : qui est un déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration provoqué par la réaction électrochimique (disparition des réactifs et apparition des produits), d'où une valeur de la concentration différente à la surface de l'électrode et dans la solution ;
- ✚ **La convection** : un mouvement est imposé de l'extérieur sous forme d'agitation mécanique, ou une rotation de l'électrode.

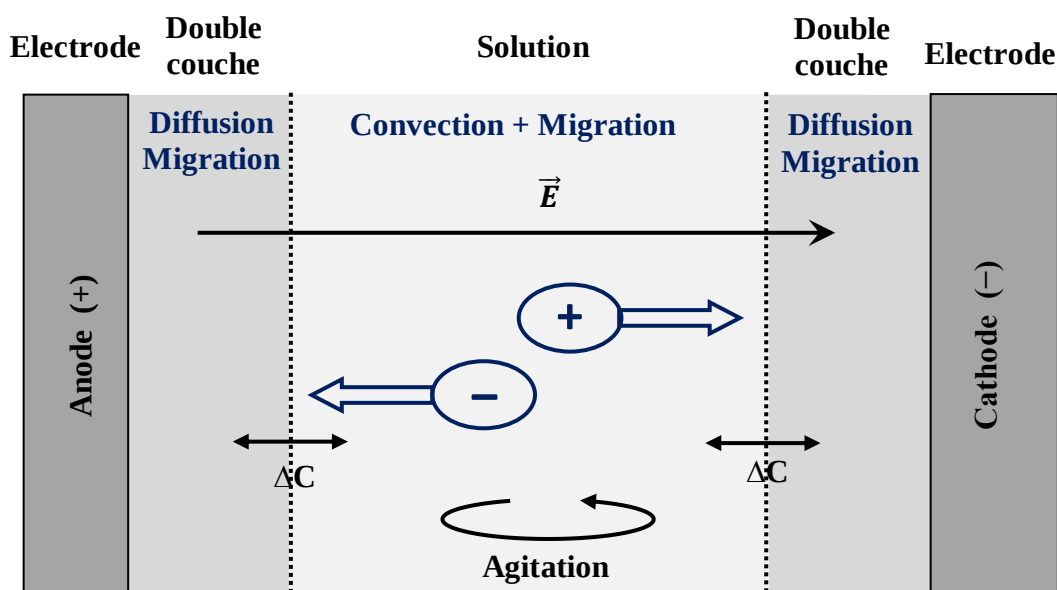


Figure (II-2) : Les différents modes de transport de matière en solution.

II.4 Aspect cinétique des réactions électrochimiques

II.4.1 Vitesse d'une réaction électrochimique

Par exemple pour une réaction de réduction, la vitesse de réduction peut être exprimée en fonction de la quantité de matière de l'espèce oxydante (qui subit la réduction) :

$$v(t) = \frac{dn_{ox}}{dt}(t)$$

Cette formulation est adoptée pour une réaction où toutes les espèces sont présentes dans la même phase.

Or, une réaction électrochimique fait intervenir des électrons qu'ils sont inexistantes en solution. Donc, l'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/solution sera fortement dépendant de la surface du métal permettant cet échange.

Pour ce faire, nous allons introduire la notion de vitesse surfacique c'est-à-dire une vitesse ramenée à la surface S de l'électrode, soit :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d(n_{ox})}{dt}(t)$$

Où v est en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$

Au cours du temps, la réaction de réduction s'effectue, la quantité de l'espèce oxydante (n_{ox}) présente en solution diminue :

	Ox	+ ne⁻	↔	Red
	n_{Ox}			n_{Red}
à t = 0	$(n_{Ox})_0$			0
à t	$(n_{Ox})_t = (n_{Ox})_0 - N$			N

Pour chaque mole de Ox transformée, n moles d'électron seront consommées.

Si nous notons N la quantité d'oxydant transformée au cours de la réaction, la charge associée aux électrons mis en jeu (q) :

$$q = N \cdot n \cdot F$$

Implique que :

$$(n_{ox})_t = (n_{ox})_0 - N = (n_{ox})_0 - \frac{q}{n F}$$

On déduit donc la vitesse surfacique :

$$v(t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dt} \left[(n_{ox})_0 - \frac{q}{n F} \right] = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d(n_{ox})_0}{dt} + \frac{1}{S} \cdot \frac{d}{dt} \left[\frac{q}{n F} \right]$$

$$\Rightarrow v(t) = \frac{1}{n F S} \cdot \frac{dq}{dt}$$

$$\text{où } i = \frac{dq}{dt}$$

i : s'exprime en $C.s^{-1}$ qu'est l'équivalent à de l'ampère (A).

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant les variations de courant électrique traversant l'électrode.

En conclusion :

Si l'on s'intéresse au courant généré à l'électrode par une réaction électrochimique, nous remarquons qu'il s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

- La surface de l'électrode.
- Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.
- La vitesse de la réaction électrochimique (la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal).

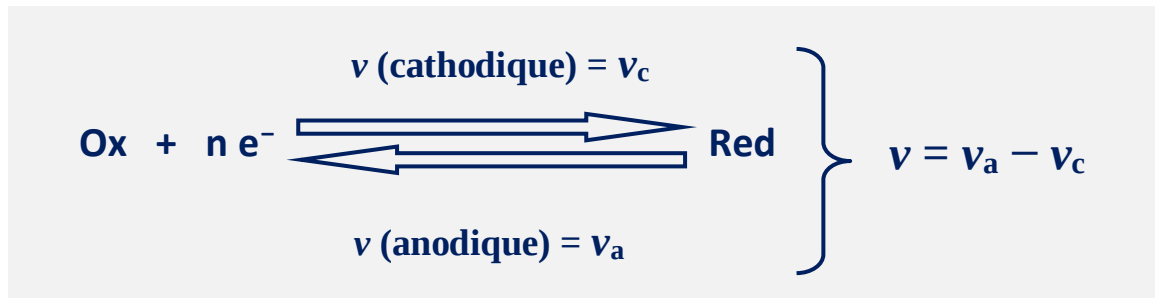
II.4.2 Relation courant/vitesse d'une réaction électrochimique

A partir de l'expression générale de la vitesse d'une réaction électrochimique on a:

$$v(t) = \frac{1}{n F S} \cdot i$$

$$\Rightarrow i = n \cdot F \cdot S \cdot v(t)$$

La vitesse globale d'une réaction électrochimique peut être également écrite comme suit:



Le courant global associé est :

$$i = n.F.S.v = n.F.S.(v_a - v_c)$$

$$\begin{cases} i > 0 : \text{Oxydation} : \eta_a > E_{eq} \\ i < 0 : \text{Réduction} : \eta_c < E_{eq} \end{cases}$$

Dans le cas où la réaction est déplacée par ex dans le sens de la réduction on a : $v_c > v_a$



Donc : $v = (v_a - v_c) < 0$ implique :

$$i = n.F.S.(v_a - v_c) < 0$$

Dans le cas d'une réaction d'oxydation :

$$v_a > v_c : i = n.F.S.(v_a - v_c) > 0.$$

II.5 Courbe intensité-potentiel en stationnaire ($i = f(E)$)

Généralement pour faire tracer les courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$) on fait une microélectrolyse avec montage à 3 électrodes, où il n'y a pas de modification de la composition de la solution.

Le dispositif consiste en :

- **Une cellule** : contenant le solvant, l'électrolyte support et les espèces à étudier.
- **Un potentiostat** : permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.
- **Trois électrodes** :
 - 1- **Une électrode de travail (ET)**, où se produisent les réactions électrochimiques.
 - 2- **Une électrode auxiliaire (E_{Ax})**: assure le passage du courant entre lui et l'ET.
 - 3- **Une électrode de référence (ER)**: permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

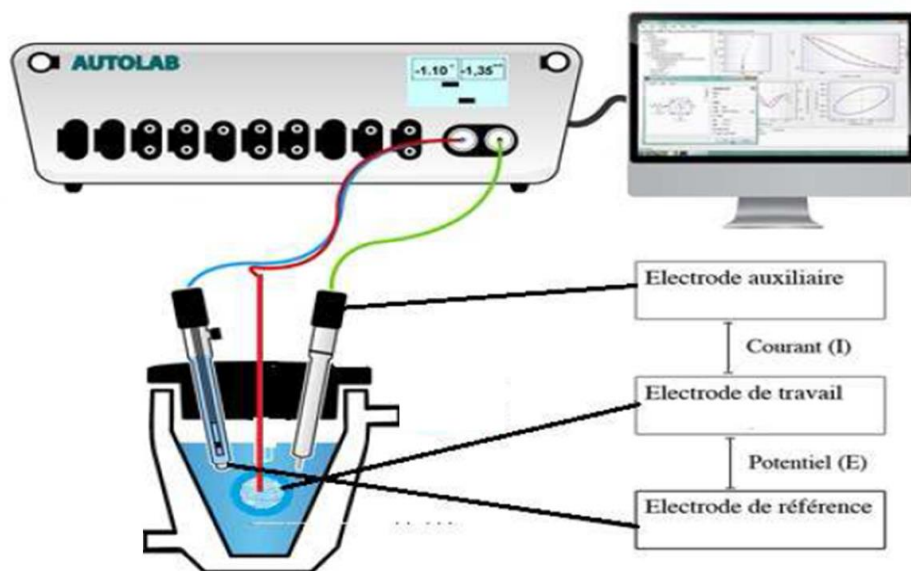


Figure (II-3) : Schéma du montage trois électrodes.

Ce système fait varier régulièrement le potentiel imposé par rapport à une ER et mesurant le courant issu de la transformation électrochimique entre l'ET et l'E_{Ax}.

- La fonction $i = f(E)$ permet de voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.
- Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) dépend généralement des concentrations du couple Ox/Red et éventuellement du pH.

- Quand on impose à un système électrochimique un potentiel différent de son potentiel d'équilibre, les concentrations en oxydant et en réducteur vont évoluer en conséquence.

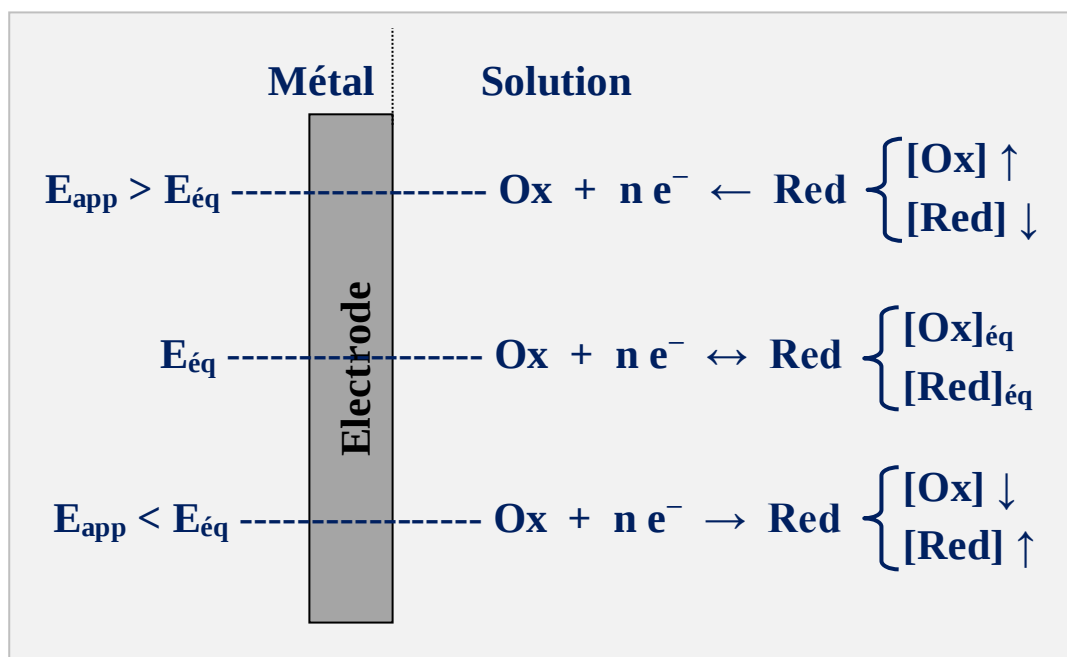


Figure (II-4) : Cinétique d'une réaction électrochimique.

Si on applique : $E_{app} > E_{eq}(Ox/Red)$:

$[Ox] \uparrow$ et $[Red] \downarrow$, l'augmentation du potentiel d'électrode engendre l'oxydation de l'espèce réducteur du couple (Ox/Red) : Alors nous forçons le système à subir une oxydation. Dans ce cas la courbe intensité/potentiel représentative du système soit de la forme :

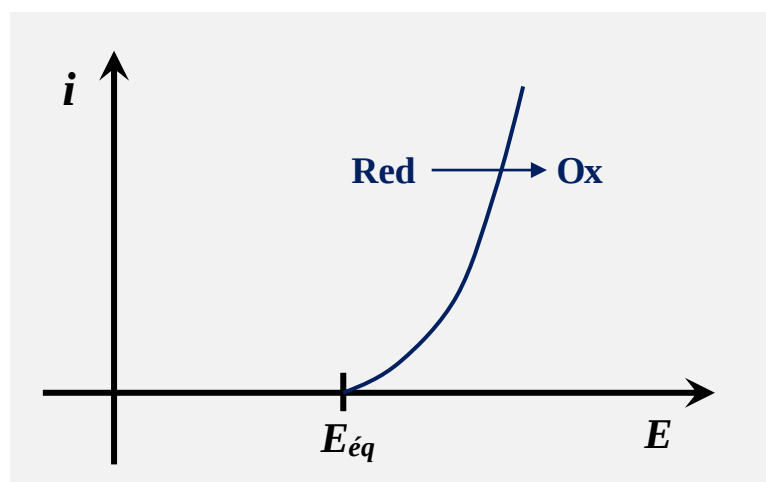


Figure (II-5) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction d'oxydation.

Si l'on impose : $E_{app} < E_{eq}(Ox/Red)$:

$[Ox] \downarrow$ et $[Red] \uparrow$, Le système va s'ensuivre une réduction (la circulation des électrons au sein du métal s'effectuera alors en sens inverse). Dans ce cas la courbe intensité/potentiel du système soit de la forme :

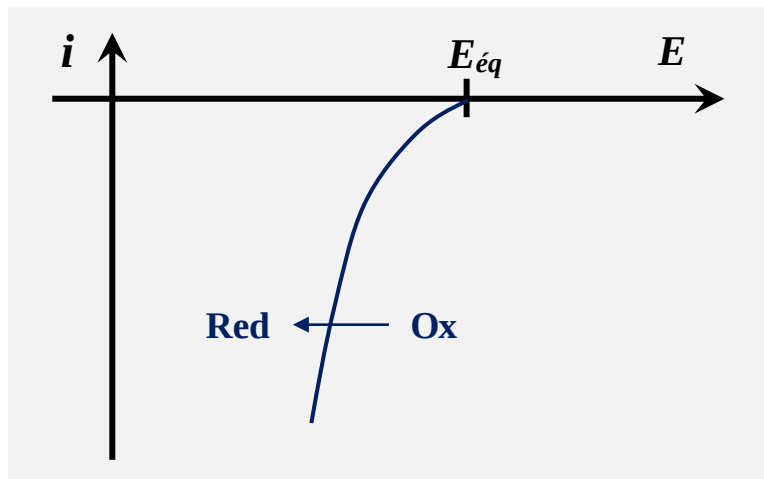


Figure (II-6) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction de réduction.

En Conclusion : En faisant varier le potentiel de l'électrode de travail autour de potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red), la courbe $i = f(E)$ obtenue présente l'allure suivante :

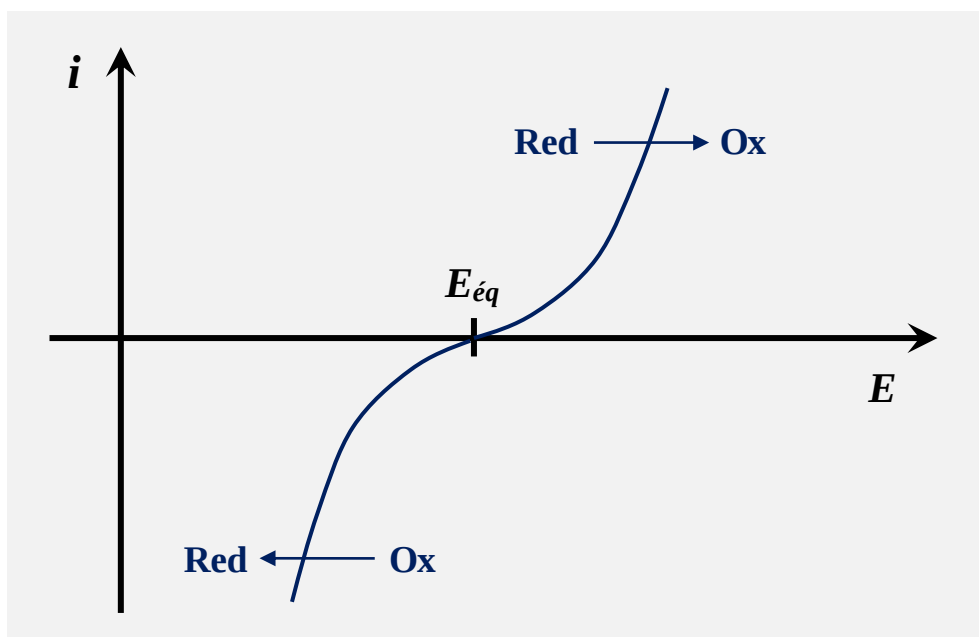


Figure (II-7) : Courbe intensité/potentiel pour une réaction globale d'oxydoréduction.

En outre: l'allure de la courbe nous renseigne également sur la cinétique de la réaction :

- Plus le « palier » pour une intensité nulle est grand, et plus la réaction d'oxydoréduction est lente. En effet, l'intensité du courant d'électrolyse est proportionnelle à la vitesse de la réaction.

✚ Le système est dit rapide ou électrochimiquement réversible, ce que signifie que dès que l'on sort de l'équilibre du système, le système réagit rapidement et un courant est immédiatement détecté (courant d'oxydation ou courant de réduction).

Le transfert d'électron est alors rapide et les vitesses d'arrivée des réactifs sur l'électrode et de départ des produits sont égales.

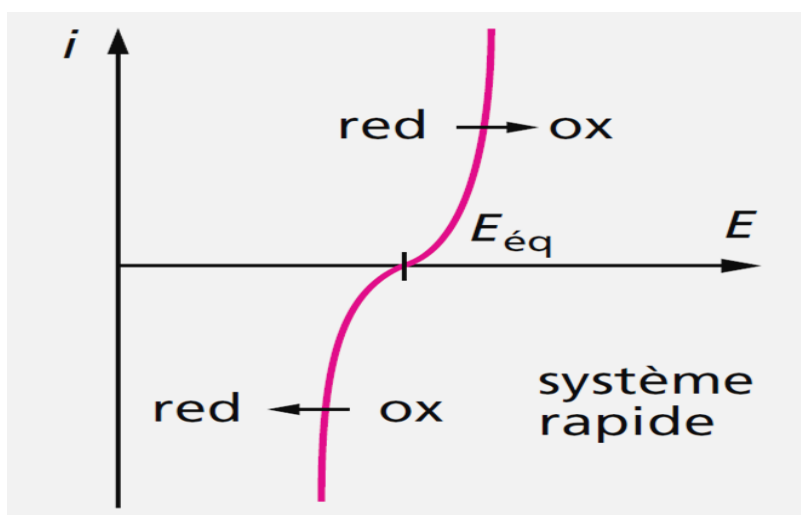


Figure (II-8) : Courbe intensité/potentiel d'une réaction d'oxydoréduction (Système rapide)

Donc, un système est dit rapide lorsqu'un courant d'oxydation ou de réduction important apparaît dès qu'une surtension est appliquée.

✚ Le système est dit lent ou électrochimiquement irréversible : en d'autre terme, le système ne réagit pas immédiatement et il nécessite d'appliquer une surtension (surtension anodique η_a ou cathodique η_c) afin d'avoir la réaction d'oxydation ou de réduction démarrer.

Dans ce cas le transfert de matière, flux de diffusion/migration des réactifs et des produits de la réaction d'électrode, est rapide par rapport à la réaction de transfert d'électrons.

Un système est dit lent lorsque le courant reste très faible pour des faibles surtensions.

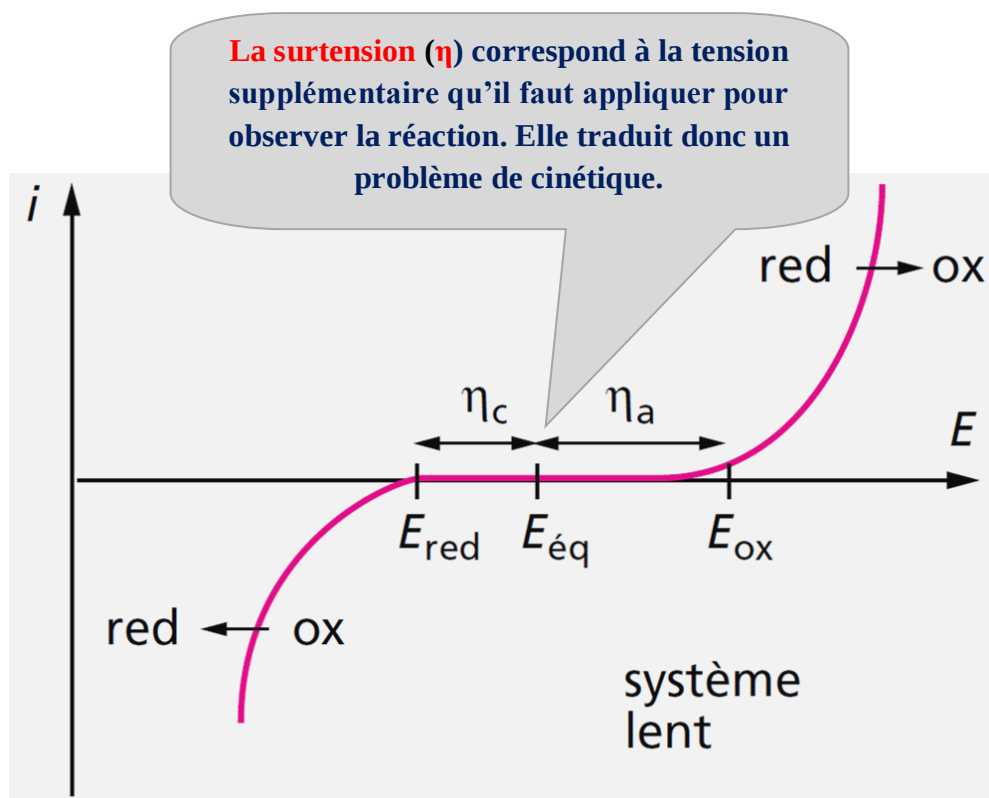
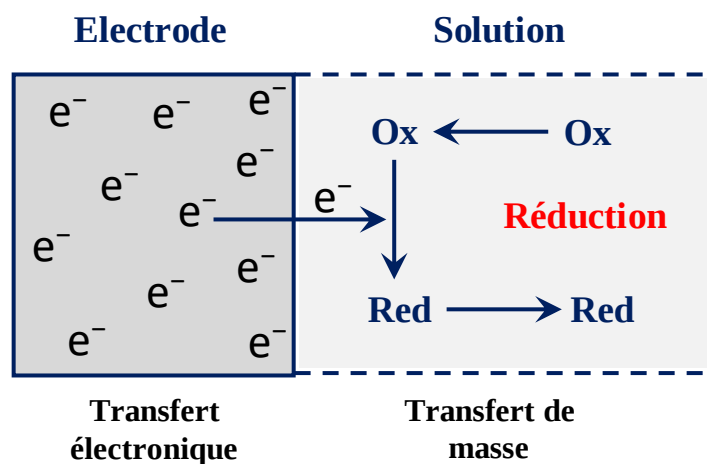


Figure (II-9) : Courbe intensité/potentiel d'une réaction d'oxydoréduction (Système lent).

II.6 Cinétique électrochimique limitée par transfert électronique et transport de matière

Deux processus peuvent guider la vitesse d'une réaction électrochimique :

- Le transfert électronique (vitesse de l'échange électronique à l'interface métal/solution).
- Le transfert de masse (cinétique de transport des espèces vers l'électrode).



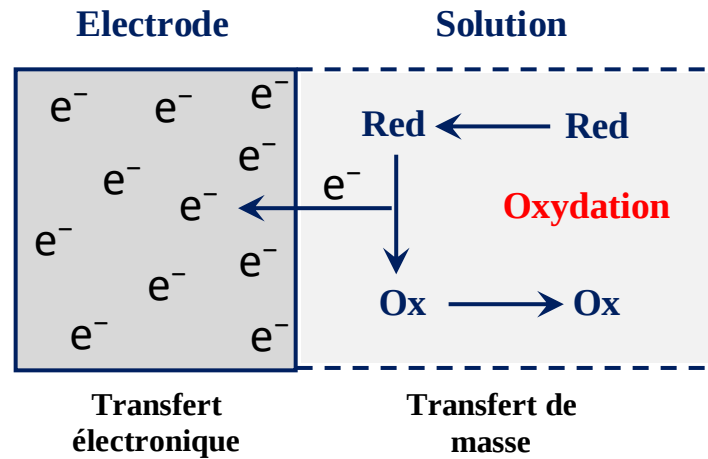


Figure (II-10) : Mécanisme de transfert électronique à l'interface métal/solution et du transfert de masse vers l'électrode.

La vitesse globale sera la vitesse du processus le plus lent qui intervient dans la transformation électrochimique. En prenant le transfert électronique est l'étape limitante de la cinétique (le transfert de masse s'effectue plus rapidement que l'échange électronique).

Comme il a été montré précédemment le courant global d'une réaction électrochimique :

$$i = n.F.S.v = n.F.S(v_a - v_c) \dots \dots \dots (1)$$

De plus, il est possible d'exprimer les vitesses anodiques et cathodiques en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présente au voisinage de l'électrode au temps (t) :

$$v_a = k_a.C_{Red}(0,t) \quad \text{où} \quad k_a = k_0.e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \dots \dots \dots (2)$$

$$v_c = k_c.C_{Ox}(0,t) \quad \text{où} \quad k_c = k_0.e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \dots \dots \dots (3)$$

k_0 : la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique (m.s^{-1} ou cm.s^{-1}).

α : le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$). De manière générale $\alpha \approx 0.5$.

En remplaçant (2) et (3) dans (1) on obtient :

$$i = n.F.S.k_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} . C_{Red}(0,t) - e^{\left(\frac{(-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} . C_{Ox}(0,t) \right]$$

II.7 Exploitation des courbes intensités/potentiels (i-E)

Les courbes $i=f(E)$ trouvent leur application par exemple pour suivre la cinétique d'électrolyse de certaines espèces chimiques.

- Si k_0 est élevée (entre 0.1 et 10 cm.s^{-1}) : le système est dit rapide ou électrochimiquement réversible.

- Si k_0 est entre 10^{-6} et 0.1 cm.s^{-1} : le système est dit quasi-réversible.

- Si k_0 est faible (entre 10^{-15} et $10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$) : le système est dit lent ou électrochimiquement irréversible.

La courbe $i = f(E)$ obtenue pour les trois systèmes présente l'allure suivante :

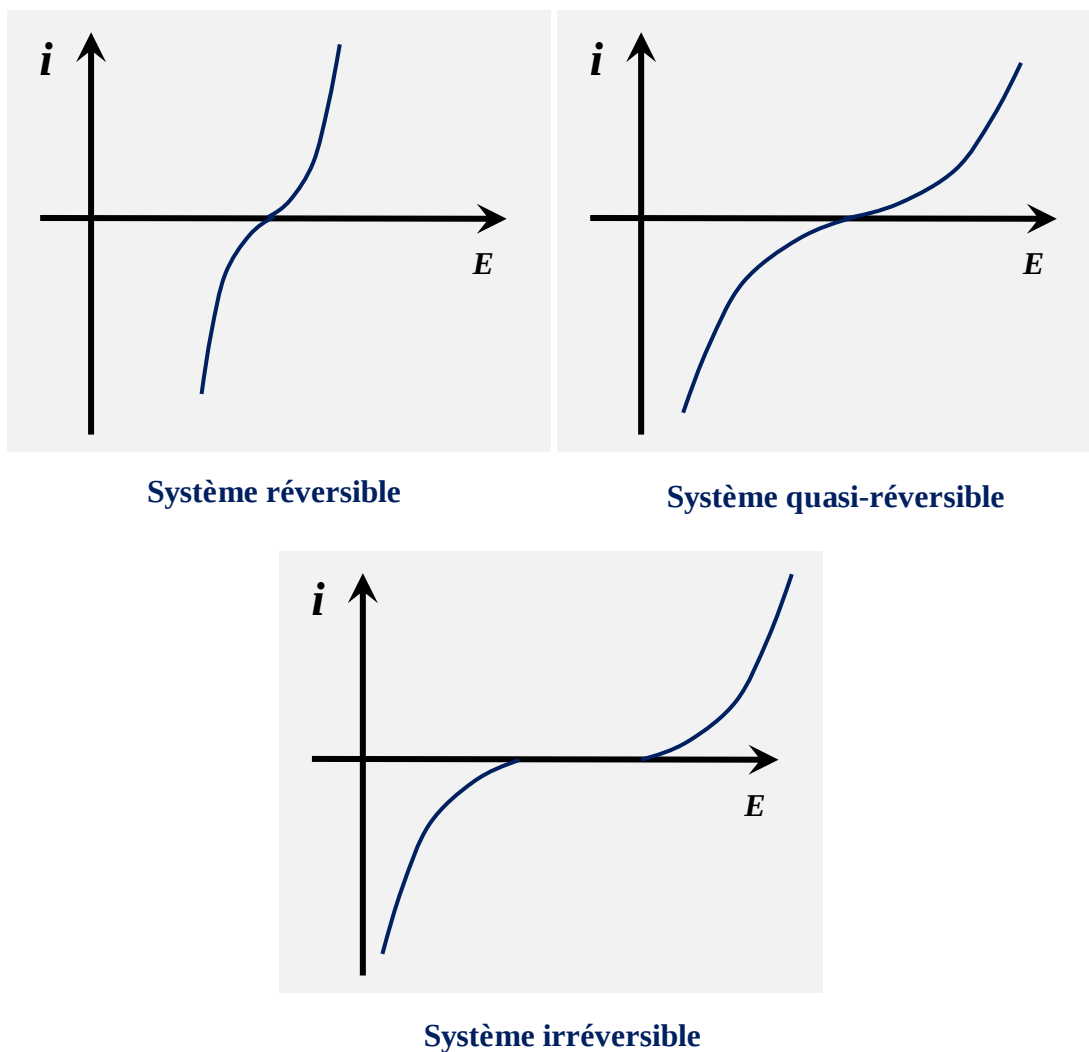


Figure (II-11) : La cinétique des différents systèmes électrochimiques.

Lorsque l'espèce électroactive (qui intervient dans le couple rédox) est en solution, l'intensité de courant augmente à un certain moment où elle se stabilise à une valeur fixe. Ce n'est plus la vitesse d'échange d'électrons au niveau de l'électrode, qui limite la cinétique de la réaction électrochimique, mais c'est la vitesse de diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode.

La courbe $i = f(E)$ (Courbe A) présente alors un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'espèce consommée. Néanmoins, lorsque l'espèce électroactive est l'électrode lui-même (ou un solide plaqué sur l'électrode), on n'aura pas de palier de diffusion.

La courbe $i = f(E)$ (Courbe B) pour : $\text{Mn}^+_{(\text{aq})} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{M}_{(\text{s})}$ a typiquement l'allure ci-contre pour un système rapide.

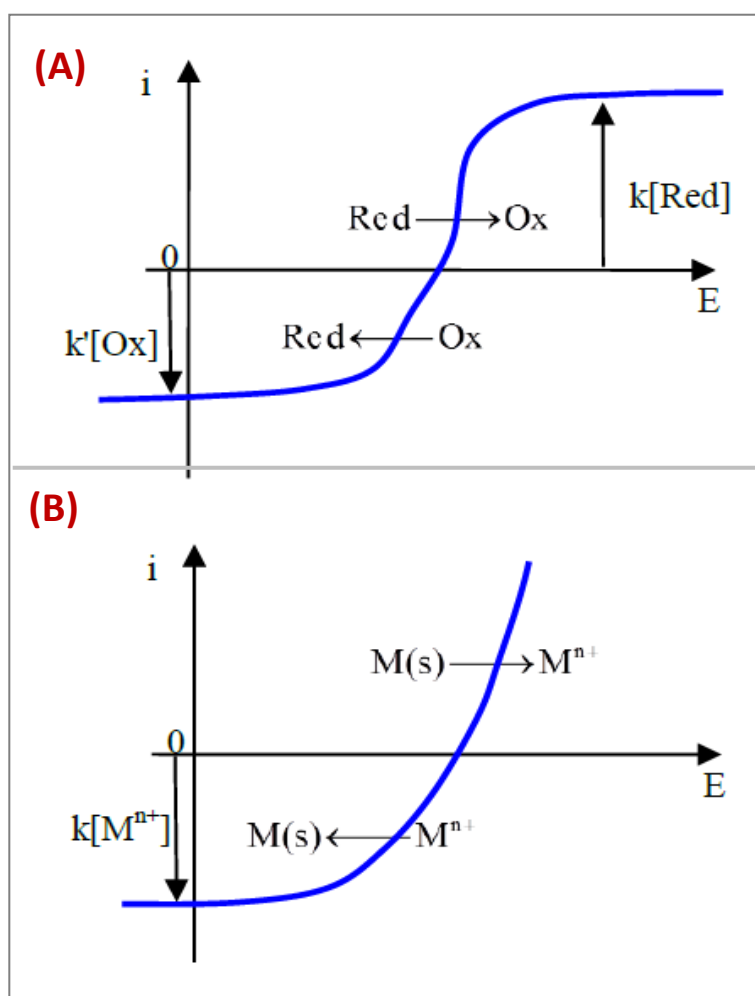


Figure (II-12) : L'allure de la courbe $i = f(E)$ (A) lorsque l'oxydant et le réducteur sont mis en solution, (B) lorsque l'oxydant (M^{n+}) mis en solution et le réducteur ($\text{M}_{(\text{s})}$) est l'électrode lui-même.

II.8 Propriétés des milieux solvants utilisées en électrochimie

- La première étape consistera à définir le domaine d'électroactivité du solvant. Ceci nous permet de déterminer les limites en potentiel qu'il sera possible d'exploiter.
- Dans le cas où le solvant est l'eau, le diagramme $i=f(E)$ à l'aspect suivant :
- Il y a toujours deux limites : l'une correspond à la barrière d'oxydation de l'eau en O_2 , la seconde correspond à la réduction des protons en H_2 .
- Ces bornes nommées : murs du solvant, limitant la zone d'étude, ce qui signifie que tout système redox se transformant en dehors de cette zone ne sera pas visible.

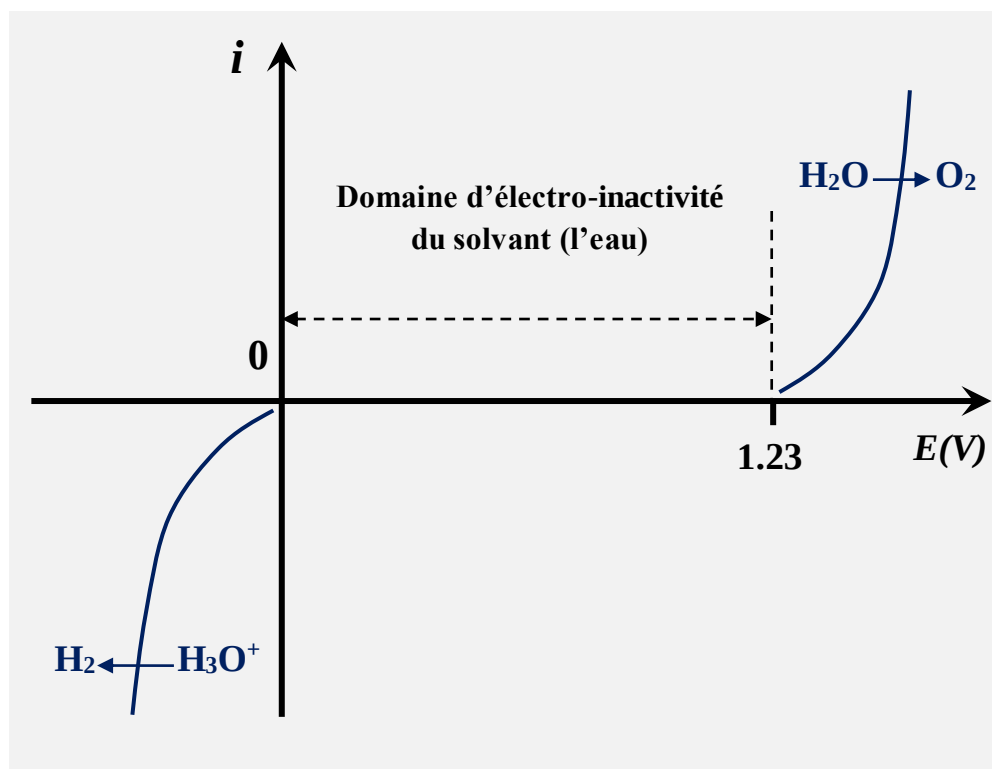


Figure (II-13) : Domaine de stabilité électrochimique de l'eau.

- Si le potentiel redox de l'espèce étudiée est compris dans le domaine d'électro-inactivité de l'eau (solvant), il sera alors possible de suivre sa cinétique de transformation.

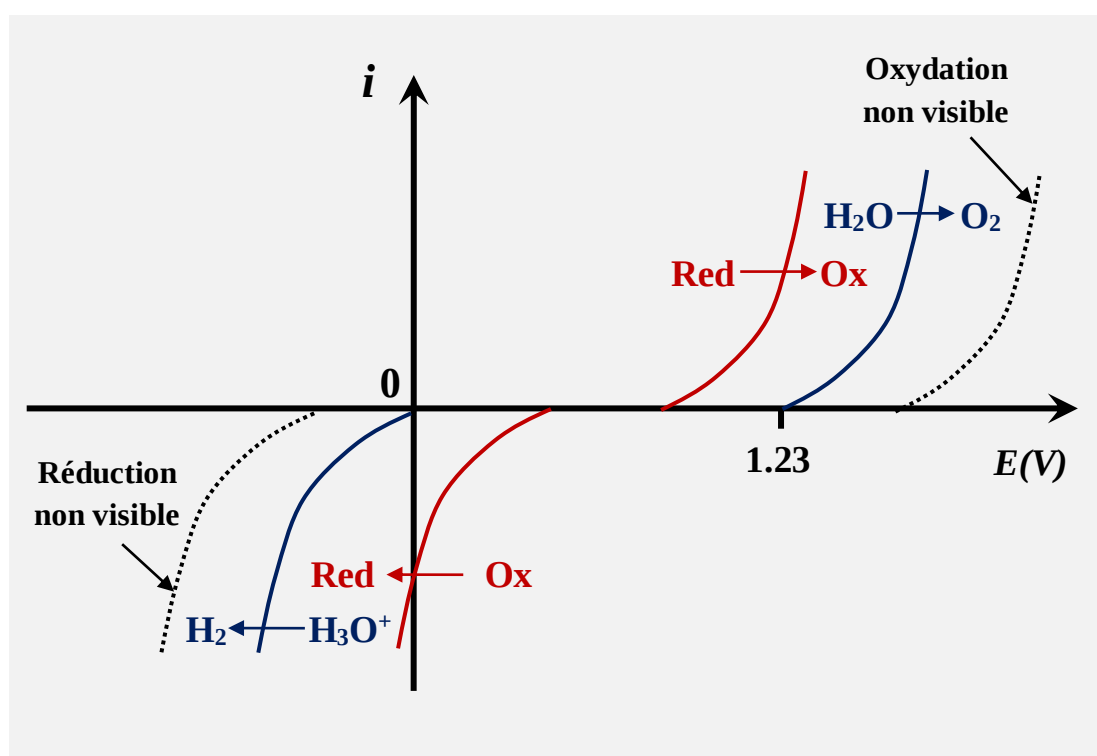


Figure (II-14) : Domaine de visibilité des réactions électrochimiques par rapport à l'eau.

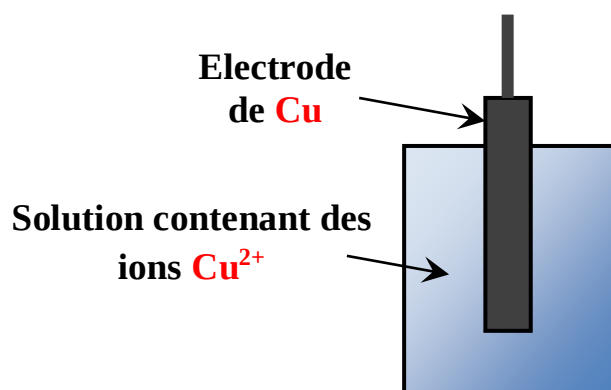
Le domaine d'électro-activité d'une espèce au sein d'un solvant représente la plage de potentiels où le solvant n'est pas électro-actif (le courant dû au solvant est quasiment nul); le domaine d'électro-activité d'une espèce doit être dans le domaine d'électro-inactivité du solvant.

Chapitre III :
Instrumentation

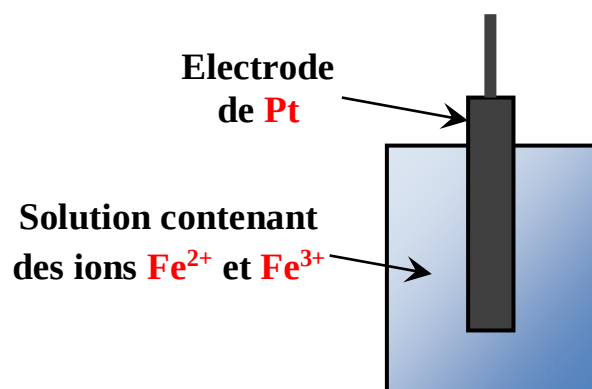
III.1 L'appareillage électrochimique

III.1.1 Notion d'électrodes et demi-piles

Un couple rédox permet de constituer une demi-pile. L'électrode qui assure la circulation des électrons avec le circuit extérieur peut être l'une des espèces du couple rédox.



Demi-pile : Cu^{2+}/Cu



Demi-pile : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique captant ou libérant des électrons.

Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) ou dans les systèmes récepteurs de courant (comme l'électrolyse).

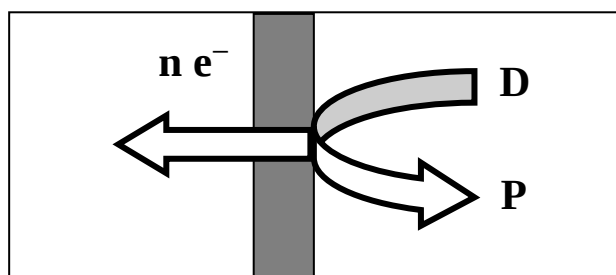
Elle peut être constituée d'un métal (Au, Pt, Cu ...), un non-métal (carbone vitreux ...) ou un semi-conducteur (Si, Ge, l'arséniure de gallium (GaAs) ...).

III.1.2 Différents types d'électrodes

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique captant ou libérant des électrons. Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) ou dans les systèmes récepteurs de courant (comme l'électrolyse). Elle peut être constituée d'un métal (Au, Pt, Cu ...), un non-métal (carbone vitreux ...) ou un semi-conducteur (...).

Le conducteur électronique est soit :

Un réservoir d' e^- :

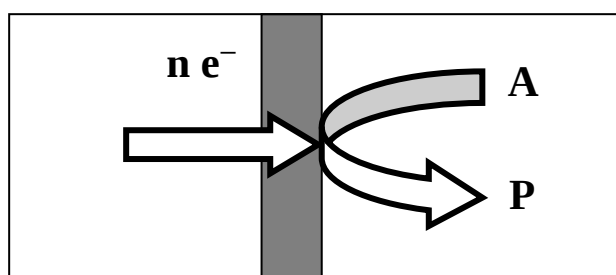


Oxydation : perte d'électrons

D : donneur d'électrons

P : Produit

Une source d' e^- :



Réduction : gain d'électrons

A : accepteur d'électrons

P : Produit

On peut classer les électrodes suivant les équilibres susceptibles d'être réalisés à leur surface :

III.1.2.1 Electrode à gaz

Une électrode à gaz se compose d'un métal inerte (Ex : Pt) qui ne se réagit pas, plongé dans une solution d'ions (du même élément formant le gaz (G^+ et G^-)) dont on fait buller un gaz (G_2).

L'exemple classique est celui de l'électrode à hydrogène ($Pt / H^+ / H_2$) dont le potentiel est exprimée par l'expression de Nernst :

$$E_{(H^+/H_2)} = E^\circ_{(H^+/H_2)} + 0.06 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Avec : $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0.00 \text{ V}$

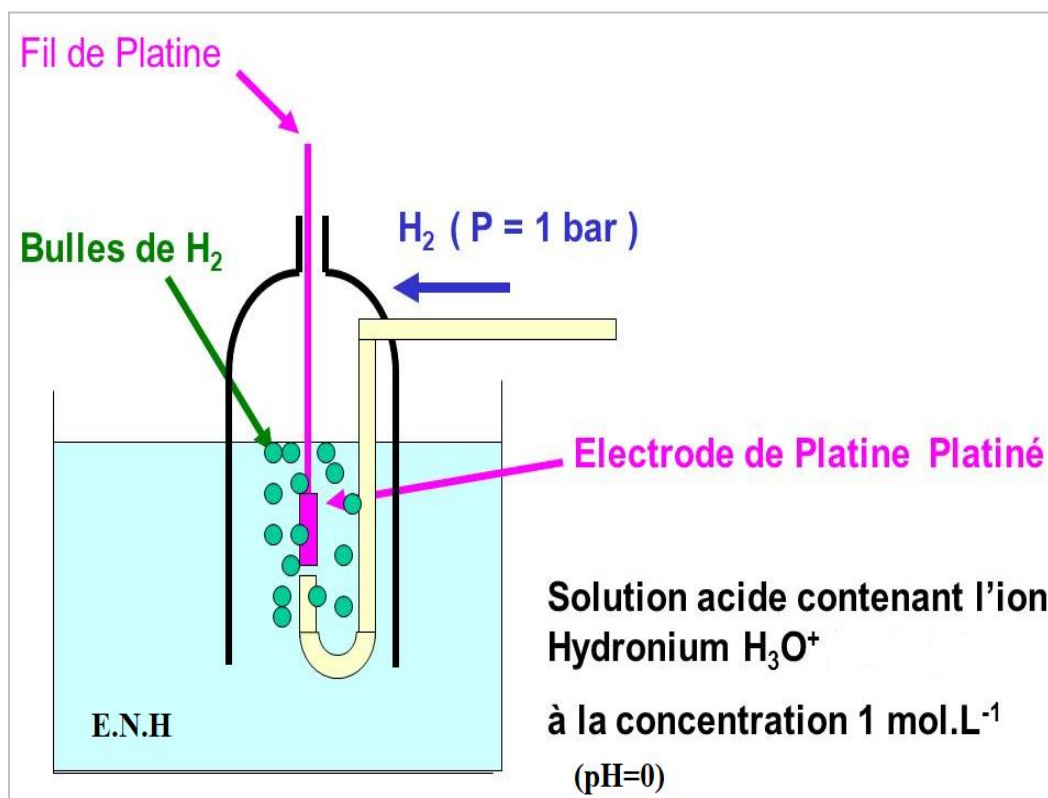


Figure (III-1) : Schéma de principe d'une électrode standard à hydrogène.

III.1.2.2 Electrodes de première espèce

Elle est constituée d'un métal (M) plongeant dans la solution de l'un de ses sels (ions M^{n+}). La réaction mise en jeu est :

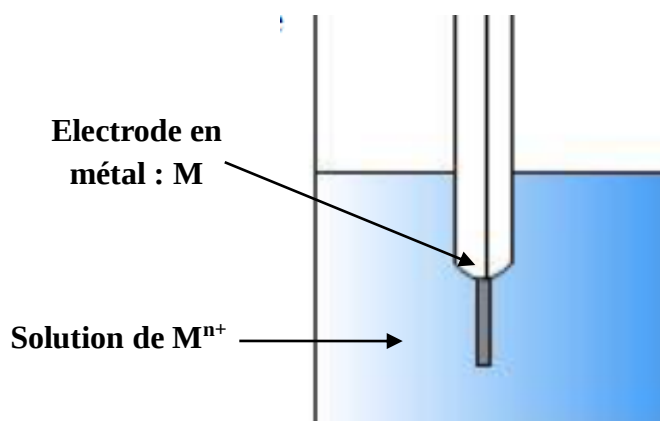


Figure (III-2) : Schéma de principe d'une électrode de première espèce.

Le potentiel générale de ce type d'électrode est exprimé par :

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln[M^{n+}]$$

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} + \frac{2.303}{n} \frac{R}{F} T \log[M^{n+}]$$

Exemple: l'électrode de Zn dans une solution de $ZnSO_4$. Le potentiel est exprimé par :

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E_{(Zn^{2+}/Zn)}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log[Zn^{2+}]$$

III.1.2.3 Electrodes de deuxième espèce

C'est une électrode composée d'un métal, recouvert d'une couche de l'un de ses composés peu solubles (Sel, Oxyde ou Hydroxyde), immergé dans une solution contenant l'anion de la couche peu soluble.

Dont le système électrochimique répond au schéma :



L'équilibre d'oxydoréduction mis en jeu est :

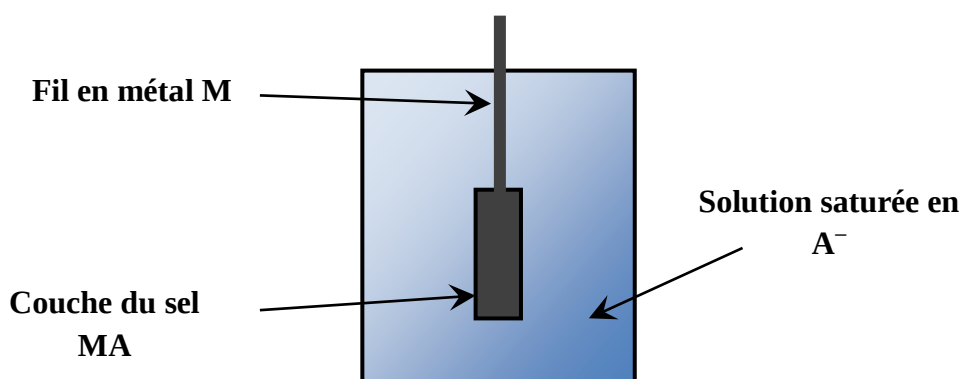
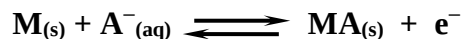


Figure (III-3) : Schéma de principe d'une électrode de deuxième espèce.

Trois électrodes de seconde espèce sont souvent utilisées comme électrode de référence :

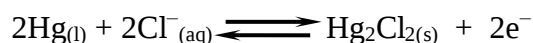
- **Electrode au calomel saturée (ECS):** $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{saturé}}$ ($E^\circ = 0.244 \text{ V}$ à 25°C).
- **Electrode d'argent :** $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}_{\text{saturé}}$ ($E^\circ = 0.197 \text{ V}$ à 25°C).
- **Electrode au sulfate mercurieux :** $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_{4\text{saturé}}$ ($E^\circ = 0.656 \text{ V}$ à 25°C).

- Electrode au calomel saturée : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{saturé}}$:

L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de :



L'équilibre d'oxydoréduction mis en jeu est :



Le potentiel de cette électrode est :

- $E^\circ = 0.244 \text{ V}$ à 25°C , dans KCl saturé.

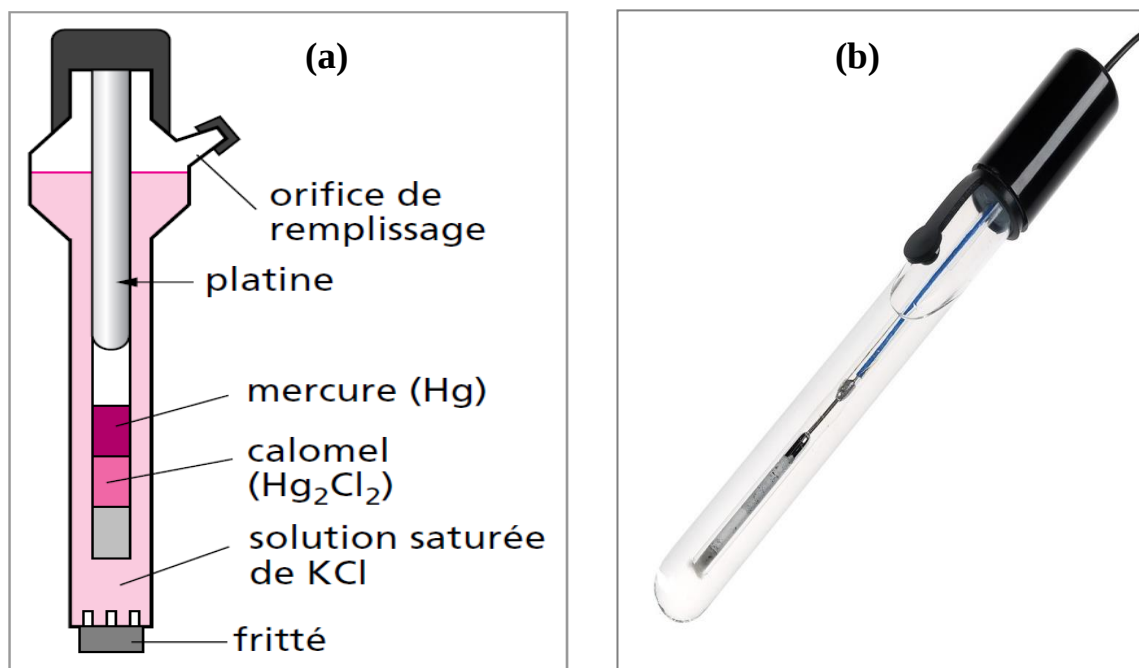


Figure (III-4) : (a) Schéma représentatif et (b) Photographie de l'électrode ECS.

III.1.2.4 Electrodes de troisième espèce

C'est une électrode composée d'un métal inerte comme le platine, plongée dans un électrolyte constitué d'un couple Redox (Ox/Red). Ces électrodes sont souvent utilisées dans la réalisation des dosages redox.

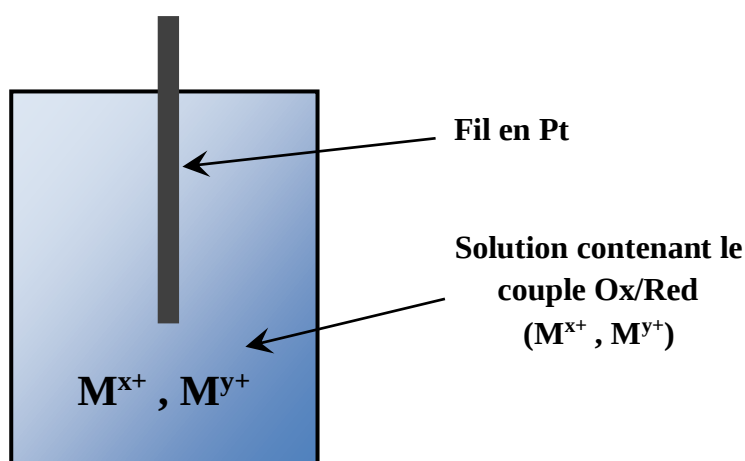
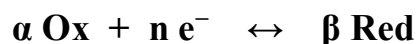


Figure (III-5) : Schéma de principe d'une électrode de troisième espèce.

Exemple :

Une électrode de troisième espèce : un fil de platine plongé dans une solution contenant un mélange de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Le potentiel de ce type d'électrode est calculé par la relation de Nernst selon l'équation suivante :



$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log\left(\frac{[\text{Ox}]^{\alpha}}{[\text{Red}]^{\beta}}\right)$$

III.2 La cellule

Une cellule électrochimique est un dispositif capable de produire de l'énergie électrique à partir de réactions chimiques spontanées libérant de l'énergie, ou inversement d'utiliser de l'énergie électrique pour provoquer des réactions chimiques ne survenant pas spontanément et nécessitant un apport externe d'énergie.

Les cellules électrochimiques qui produisent spontanément un courant électrique sont appelées cellules voltaïques ou galvaniques et celles qui fournissent de l'énergie aux réactions chimiques non-spontanées (électrolyse), sont dites cellules électrolytiques.

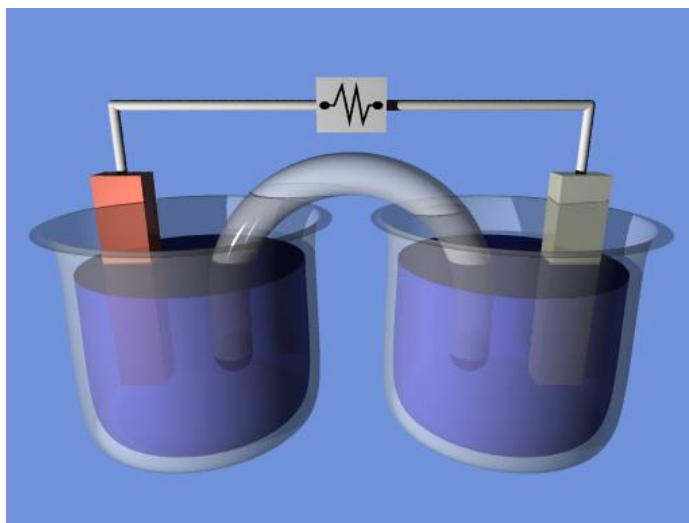


Figure (III-6) : Une configuration de cellule électrochimique de démonstration ressemblant à la cellule Daniell. Les deux demi-cellules sont reliées par un pont salin portant des ions entre elles. Les électrons circulent dans le circuit externe.

III.3 La chute ohmique

Une cellule électrochimique a une certaine résistance ohmique plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte, de la distance des électrodes, etc.... Cette résistance est appelée "chute ohmique".

La chute ohmique peut être mise en évidence en appliquant un courant aux bornes de la cellule de façon à "annuler" le courant débité par la pile (mode électrolyse). La tension affichée par le voltmètre ne sera celle donnée par les couples rédox mais supérieure en raison de la chute ohmique.

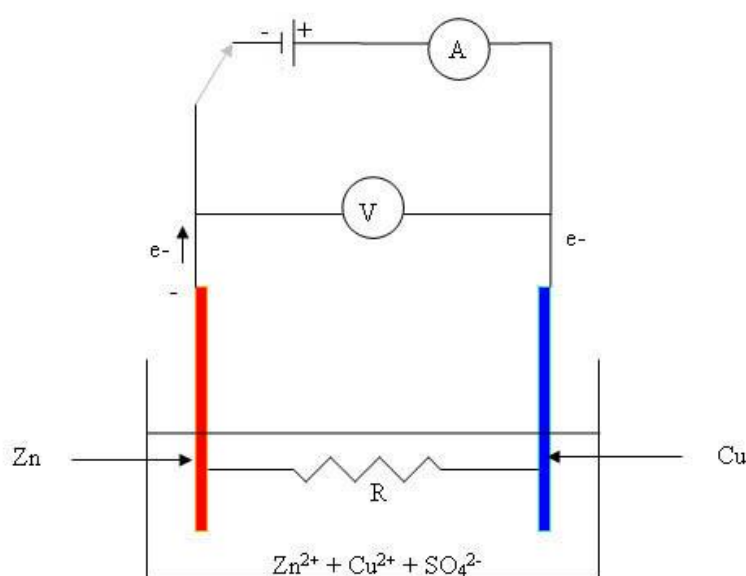


Figure (III-7) : Schéma de la résistance d'une cellule.

La tension s'écrit alors :

$$U' = U + RI$$

Avec :

U : la tension thermodynamique (obtenue par la relation de Nernst)

U' : la tension à appliquer

I : l'intensité

R : la résistance de la cellule

III.4 Courant capacitif

Courant capacitif : courant électrique associé à la charge ou la décharge de la double couche électrochimique. Le courant capacitif apparaît dès que le potentiel de l'électrode est modifié. Il en est de même lorsqu'il y a modification de la surface d'une électrode maintenue à potentiel constant. Le courant capacitif n'entraîne pas de changement dans la composition chimique, mais seulement dans la répartition des charges électriques.

Chapitre IV :

Techniques électrochimiques classiques

IV.1 Technique potentiométrique

La potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongeant dans la solution à doser par volumétrie et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu (ce qui constitue une demi-pile électrochimique). Le potentiel de l'électrode de mesure (électrode de travail (ET)) est relié à la concentration des espèces ox/red en solution par la loi de Nernst.

Les réactions d'oxydoréduction utilisées dans les dosages potentiométriques doivent être totales, uniques et rapides. Suivant l'agent titrant utilisé, on classe les dosages potentiométriques par familles :

- les dosages manganométriques utilisant l'ion MnO_4^- :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages chromimétriques avec l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages cérimétriques avec l'ion cérium IV (Ce^{4+}) :

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.7 \text{ V/ENH}.$$

- les dosages iodométriques avec le diiode (I_2) :

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62 \text{ V/ENH}.$$

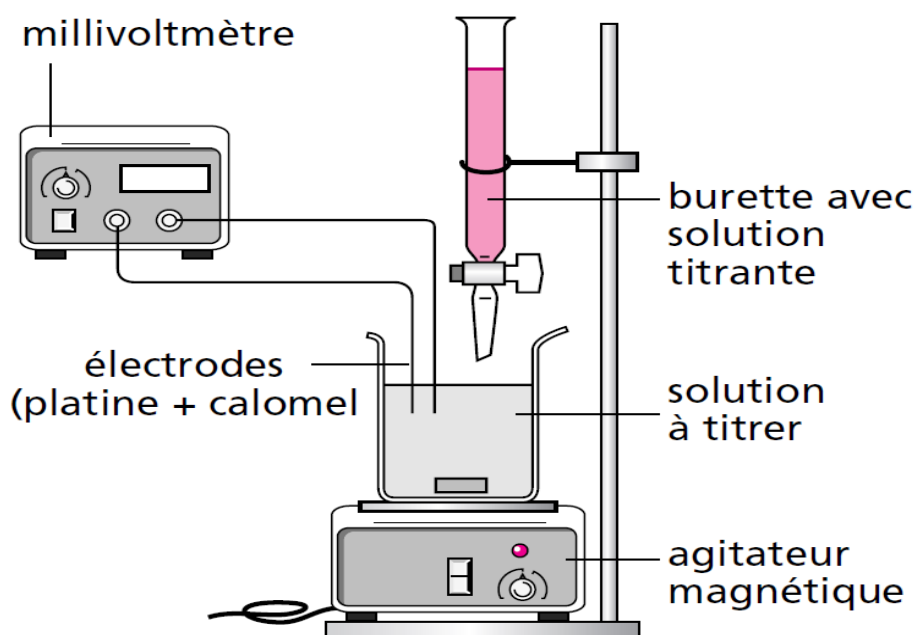


Figure (IV-1) : Montage expérimentale utilisée dans les dosages potentiométriques.

IV.1.1 Principe de la potentiométrie

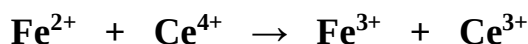
Au cours du dosage volumétrique d'une solution à titrer par une solution titrante, on suit l'évolution de la différence de potentiel entre une électrode de travail (ET), dont la valeur dépend des espèces présentes dans la solution, et une électrode de référence de potentiel constant.

L'évolution du potentiel de l'ET enregistre une brusque variation à l'équivalence permettant de déterminer avec une grande précision le volume correspondant. La différence de potentiel (d.d.p) mesurée U peut donc s'exprimer : $U = E_{ET} - E_{ER}$

IV.1.2 Exemple de dosage potentiométrique

Nous allons entamer un exemple classique, c'est un dosage cérimétrique d'une solution contenant des ions Fe^{2+} . La solution des ions Fe^{2+} (titré) est de titre inconnu soit titrée par une solution contenant des ions Ce^{4+} (titrant) de titre connu.

Les couples rédox mis en jeu sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} , où la réaction du dosage est :



La constante d'équilibre de la réaction est égale à :

$$K = 10^{\frac{n}{0.06}(E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} - E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ})}$$

$$K = 10^{\left(\frac{1.7-0.77}{0.06}\right)} = 3.3 \times 10^{15}$$

On vérifie alors que la réaction est quasi-totale.

IV.1.3 Avancement du dosage

	Fe^{2+}	+	Ce^{4+}	$\rightarrow$	Fe^{3+}	+	Ce^{3+}
Avant le dosage :	$n_{Fe^{2+}}^{initial}$		0		0		0
Avant l'équival :	$n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté}$
À l'équival:	ε		ε		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$
Après l'équival :	ε		$n_{Ce^{4+}}^{ajouté} - n_{Fe^{2+}}^{initial}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$		$n_{Fe^{2+}}^{initial} = n_{Ce^{4+}}^{éq}$

IV.1.4 Evolution des différentes espèces au cours du dosage

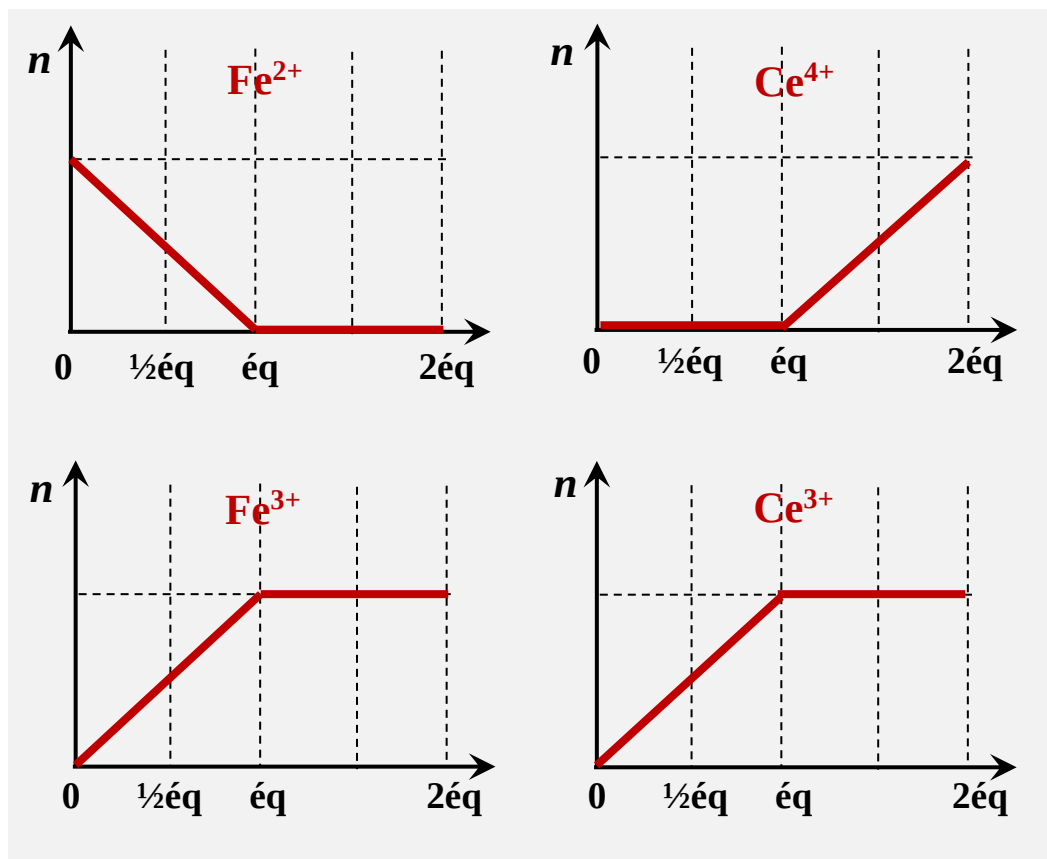


Figure (IV-2) : Evolution des réactifs et des produits au cours du dosage.

IV.1.5 Etapes du dosage

• **Avant le dosage:**

La solution contenant le Fe^{2+} uniquement. Le potentiel est faible mais non calculable en théorie. Expérimentalement, comme il s'est formé une petite quantité d'ions Fe^{3+} par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau, on mesure une valeur de potentiel au début du dosage.

• **Avant l'équivalence :**

La réaction débite, et il reste des ions Fe^{2+} ; tous les ions Ce^{4+} introduits sont réduits. On a formé des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} . C'est le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ majoritaire qui impose le potentiel à l'ET et s'écrit selon la loi de Nernst :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Avec : $[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{V_{total}}$

et $[Fe^{3+}] = \frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{V_{total}}$

D'où :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté}}{n_{Fe^{2+}}^{initial} - n_{Ce^{4+}}^{ajouté}} \right)$$

A la demi-équivalence, on aura :

Où : $[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial} - \frac{1}{2}n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{\frac{1}{2}n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}}$

et $[Fe^{3+}] = \frac{\frac{1}{2}n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}}$

Donc, le potentiel est égal à :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} = 0.77 \text{ V/ENH}$$

• À l'équivalence :

On a introduit autant d'ions Ce^{4+} qu'il y avait d'ions Fe^{2+} . Ces deux espèces sont consommées selon la réaction de dosage et deviennent ultra-minoritaires. Cependant, elles restent en quantités stoechiométriques et vérifient la relation :

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] = \varepsilon$$

Par ailleurs, les quantités d'ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés peuvent être calculées par :

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{2+}}^{éq}}{V_{total}}$$

L'expression du potentiel sera obtenue en combinant les lois de Nernst des deux couples rédox :

$$\begin{cases} E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ E = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \end{cases}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} 2 E &= E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) \\ \Rightarrow E_{\text{éq}} &= \frac{1}{2} (E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ}) = \frac{1}{2} (0.77 + 1.7) \\ \Rightarrow E_{\text{éq}} &= 1.24 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

• Après l'équivalence :

Tous les ions Fe^{2+} sont oxydés et il y a un excès de Ce^{4+} en plus des ions Fe^{3+} et Ce^{3+} formés jusqu'à l'équivalence. Le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} permet de calculer le potentiel selon la relation:

$$E = E_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]_{\text{excès}}}{[Ce^{3+}]}$$

$$\text{Avec : } [Ce^{4+}]_{\text{excès}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{V_{\text{total}}}$$

$$\text{et } [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{V_{\text{total}}}$$

$$\text{D'où : } E = 1.7 + 0.06 \log \left(\frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} - n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}}{n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}} \right)$$

• Au double de l'équivalence :

Au double de l'équivalence, c'est-à-dire à : $n_{Ce^{4+}}^{\text{ajouté}} = 2 n_{Ce^{4+}}^{\text{éq}}$

$$[Ce^{4+}]_{excès} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{ajouté} - n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{2 n_{Ce^{4+}}^{éq} - n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}}$$

$$\text{et } [Ce^{3+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{initial}}{V_{total}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{éq}}{V_{total}}$$

$$E = 1.7 + 0.06 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_{excès}}{[Ce^{3+}]} \right) = 1.7 V$$

Donc, le potentiel au double de l'équivalence est égal à :

$$E^{\circ}_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})} = 1.7 V/ENH.$$

La figure ci-contre représente l'évolution du potentiel en fonction de volume du titrant :

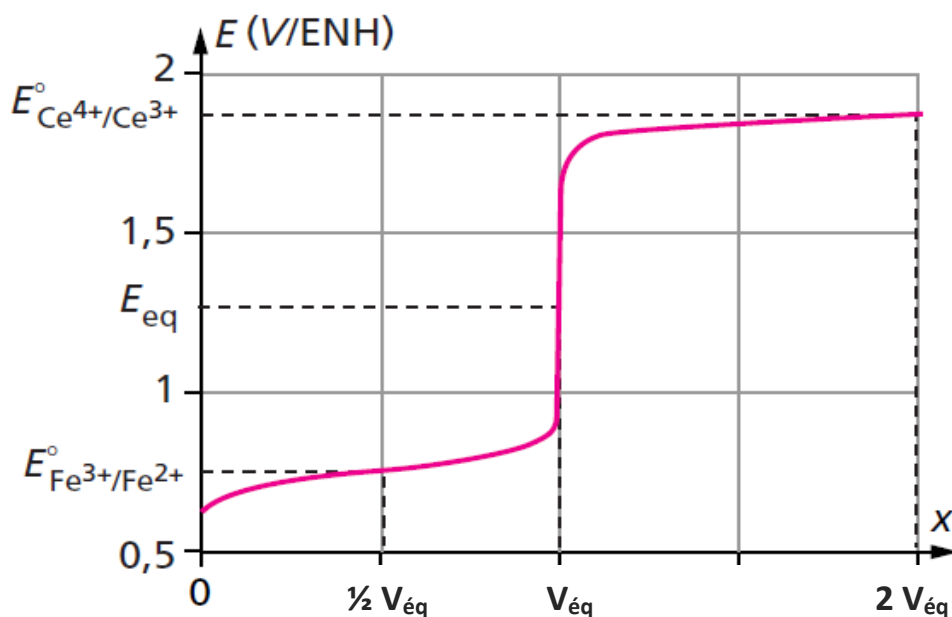


Figure (IV-3) : Evolution du potentiel en fonction du volume de titrant au cours du dosage potentiométrique.

La courbe $E = f(V)$ est bilogarithmique du type de celui rencontré dans le titrage d'un acide fort par une base forte. En particulier, la courbe présente des points d'inflexion à la demi-équivalence et à l'équivalence. On observe le saut de potentiel caractéristique permettant de repérer l'équivalence.

IV.2 Techniques ampérométriques

IV.2.1 La coulométrie

La coulométrie a été nommée d'après *Charles-Augustin Coulomb (1736-1806)*. Cette technique est une méthode d'analyse quantitative. Elle est fondée sur la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour réaliser totalement une réaction électrochimique ou pour préparer un réactif titrant.

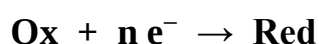
Lors d'un dosage coulométrique, la composition de la solution est modifiée par une électrolyse complète.

Il existe deux catégories de techniques coulométriques :

- **La coulométrie à potentiel constant** : consiste à maintenir le potentiel électrique constant durant la réaction en utilisant un potentiostat ;
- **La coulométrie à courant constant** : consiste à maintenir l'intensité du courant constante en utilisant un ampérostat.

Le processus d'électrolyse permet d'oxyder ou réduire directement ou indirectement la totalité de la substance à doser. En fait, la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'électrolyse est une fonction de la quantité de cette substance.

Selon la loi de Faraday, la relation qui lie la quantité de matière transformée à la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique :



Est la suivante :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Où m : est la masse d'un élément de masse atomique M , transformé par la quantité d'électricité Q (exprimée en A.s ou en coulombs C), au cours d'une réaction électrochimique mettant en jeu n électrons.

La quantité d'électricité Q peut être calculée en utilisant la formule :

$$I(A) = \frac{Q(C)}{t(s)}$$

$$\Rightarrow Q(C) = I(A) \cdot t(s)$$

IV.2.1.1 Appareillage de la coulométrie

Le contrôle du potentiel ou du courant appliqué en coulométrie, ainsi que leurs variations se fait par l'utilisation d'un montage électrochimique à trois électrodes.

Le choix du matériau de l'ET ainsi que celui du potentiel ou du courant à appliquer se font selon le couple électrochimique à étudier ainsi que du milieu d'étude.

IV.2.1.2 La coulométrie à intensité imposée, (où courant constant)

Une intensité de courant constante est imposée tout en mesurant l'évolution du potentiel au cours du temps. Lorsque la totalité des espèces à doser a réagi, il se produit un saut de potentiel comme le montre la figure suivante :

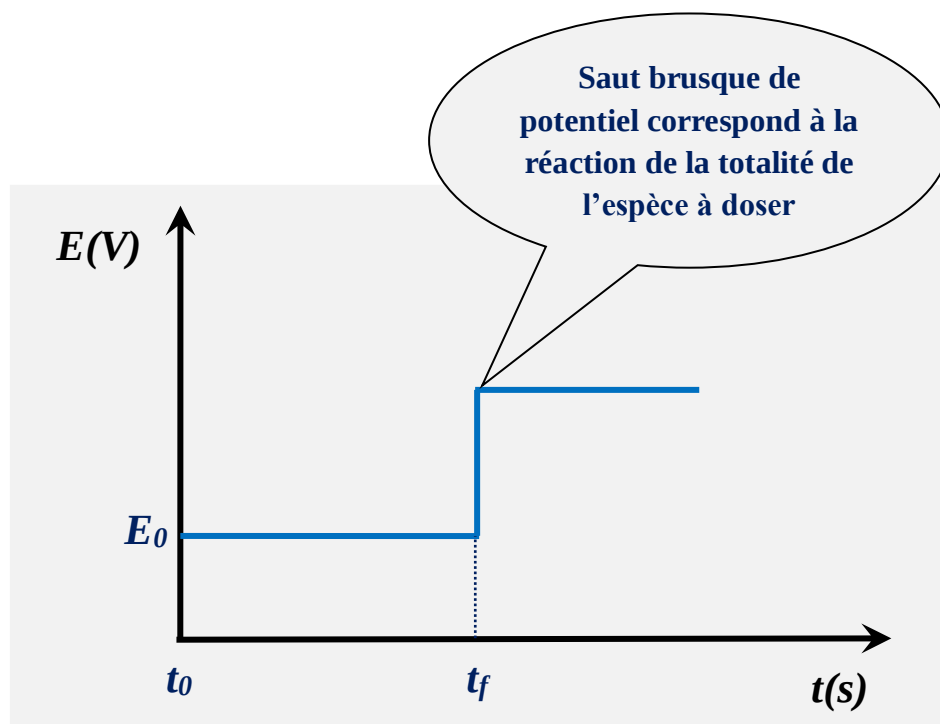


Figure (IV-4) : Variation du potentiel au cours du temps à intensité de courant constante.

Dès lors, l'électrolyse doit être arrêtée et la quantité d'électricité mise en jeu est très proche du produit de l'intensité imposée par le temps de l'électrolyse. Il est cependant difficile de déterminer avec précision l'instant où la totalité de l'espèce à doser a réagi.

IV.2.1.3 Coulométrie à potentiel imposé, (où potentiel constant)

Où le potentiel de l'électrode de travail est imposé et mis constant, tout en mesurant l'intensité qui parcourt le montage au cours de la transformation électrochimique de l'espèce à doser.

On peut avoir alors la courbe intensité de courant (i) en fonction du temps (t) d'électrolyse qu'est sous forme d'une exponentielle décroissante selon :

$$i = i_0 e^{-\kappa t}$$

i_0 : l'intensité de courant initiale.

κ : un coefficient numérique.

La quantité d'électricité est déterminée en intégrant l'intensité enregistrée au cours du temps.

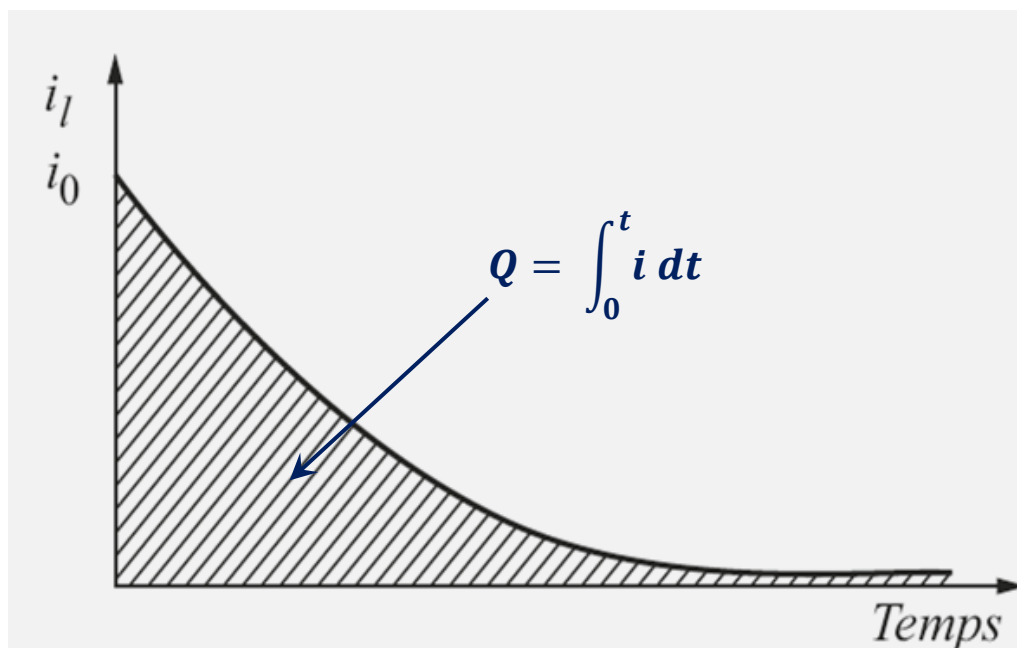


Figure (IV-5) : Relation i/t lors d'une coulométrie à potentiel imposé.

Cette courbe permet, en effet, de préciser le repérage de la fin de la réaction d'électrolyse et, en conséquence, d'obtenir la quantité de courant utilisée.

On voit que l'intensité limite ne s'annule jamais puisque c'est une exponentielle décroissante d'une part et d'autre part, il subsiste toujours le courant résiduel.

En pratique, on s'arrête l'électrolyse lorsque une intensité suffisamment petite est atteinte, par exemple lorsque :

$$i(t) = i_0/1000$$

Cette valeur est appelée intensité de consigne.

Dans la coulométrie à potentiel imposé, on distingue:

✚ **La coulométrie directe:** où la quantité d'électricité est utilisée pour oxyder ou réduire directement le corps à doser sur l'électrode de travail.

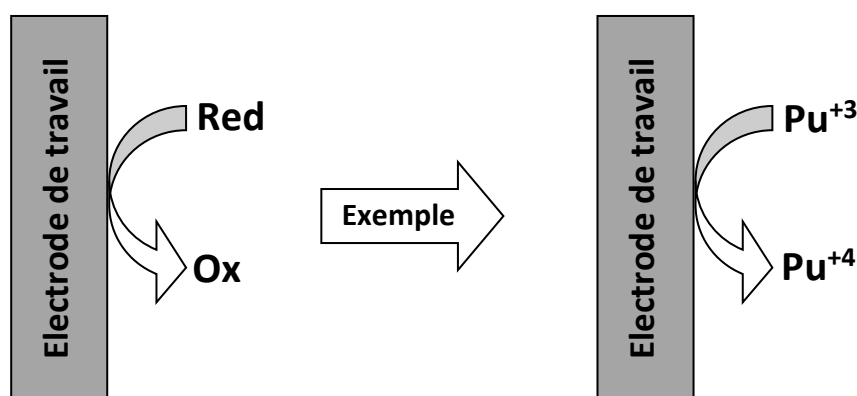


Figure (IV-6) : Schéma de principe de la coulométrie directe.

✚ **La coulométrie indirecte (ou titrages coulométriques):** où la quantité d'électricité sert à préparer par électrolyse le titrant qui réagit ensuite par voie chimique ou électrochimique avec le composé à doser.

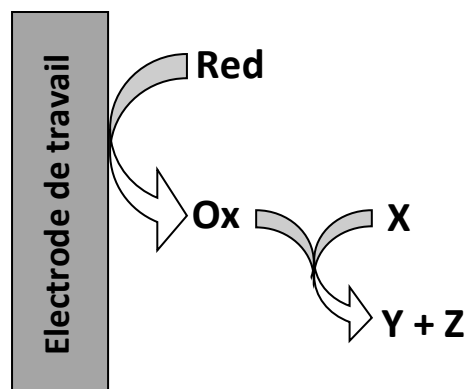


Figure (IV-7) : Schéma de principe de la coulométrie indirecte.

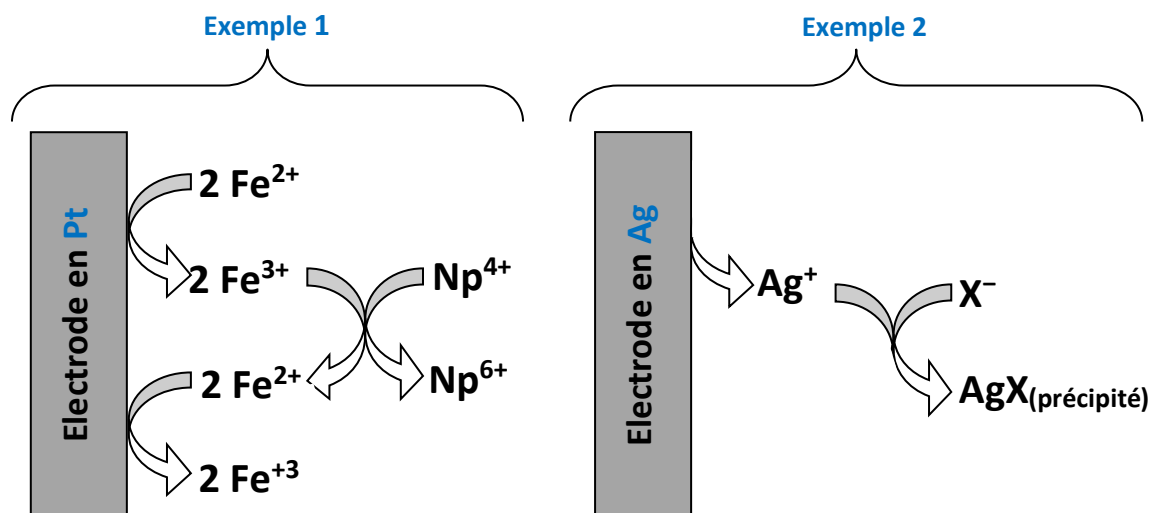


Figure (IV-8) : Exemples de réactions utilisées en coulométrie indirecte.

L'intérêt de la coulométrie indirecte est qu'on n'utilise pas de solution titrante (étalon), le coulomb sert lui-même d'étalon.

Néanmoins, il est difficile à déterminer le point d'équivalence dans la coulométrie à potentiel imposé (où potentiel constant) puisque ce n'est pas une méthode indicatrice. Pour déterminer le point d'équivalence on fait appel à d'autres méthodes d'analyse, telles que la potentiométrie, la photométrie ...etc.

IV.2.2 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique peu utilisée en analyse, dans laquelle un courant constant est appliqué à l'électrode de travail, le potentiel variable de cette dernière étant enregistré en fonction du temps, le seul phénomène de transport des espèces au niveau de l'électrode étant la diffusion.

À partir des particularités de la courbe du potentiel en fonction du temps, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce électroactive.

IV.2.2.1 Conditions techniques de la méthode

L'appareillage est un montage à trois électrodes. D'où l'électrode de travail usuellement une nappe de mercure, une goutte de mercure pendante, une tige de graphite ou un disque de platine.

- L'électrode de travail est stationnaire.
- La solution à analyser n'est pas agitée.
- Le rapport entre la surface de l'électrode et du volume de solution analysée doit être le plus faible.

IV.2.2.2 Principe de la méthode

On applique l'intensité du courant constante entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode auxiliaire, tandis que l'on suit en fonction du temps la variation du potentiel de l'ET par rapport à l'électrode de référence.

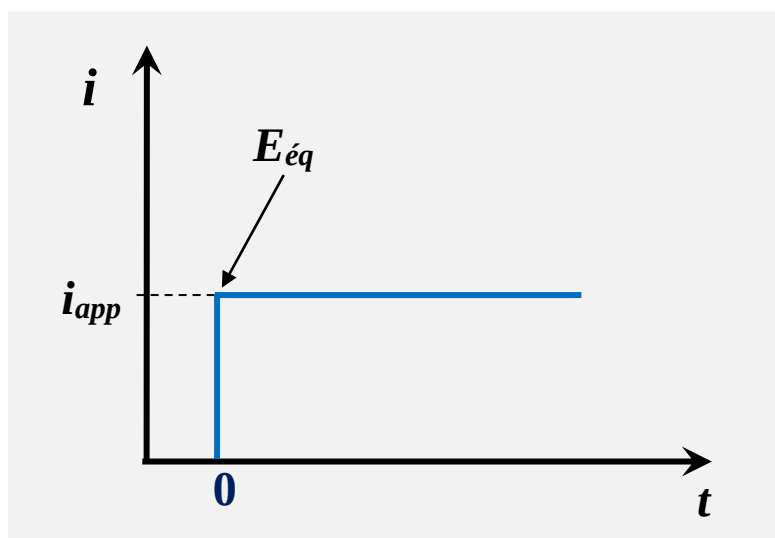


Figure (IV-9) : Intensité du courant pendant l'analyse Chronopotentiométrique.

La variation de E est directement reliée à la variation de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Le saut de courant part de la valeur nulle (où le potentiel = E_{eq} ou E_{th} ou potentiel d'abandon), et atteint le plus rapidement la valeur constante appliquée. La valeur de i_{app} est supérieure à zéro pour l'oxydation ou inférieure à zéro pour la réduction.

La courbe obtenue est le diagramme du potentiel pris par l'ET en fonction du temps de l'expérience (l'analyse). Par exemple pour une réaction électrochimique réversible : $\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Red}$, la courbe obtenue a la morphologie présentée dans la figure suivante :

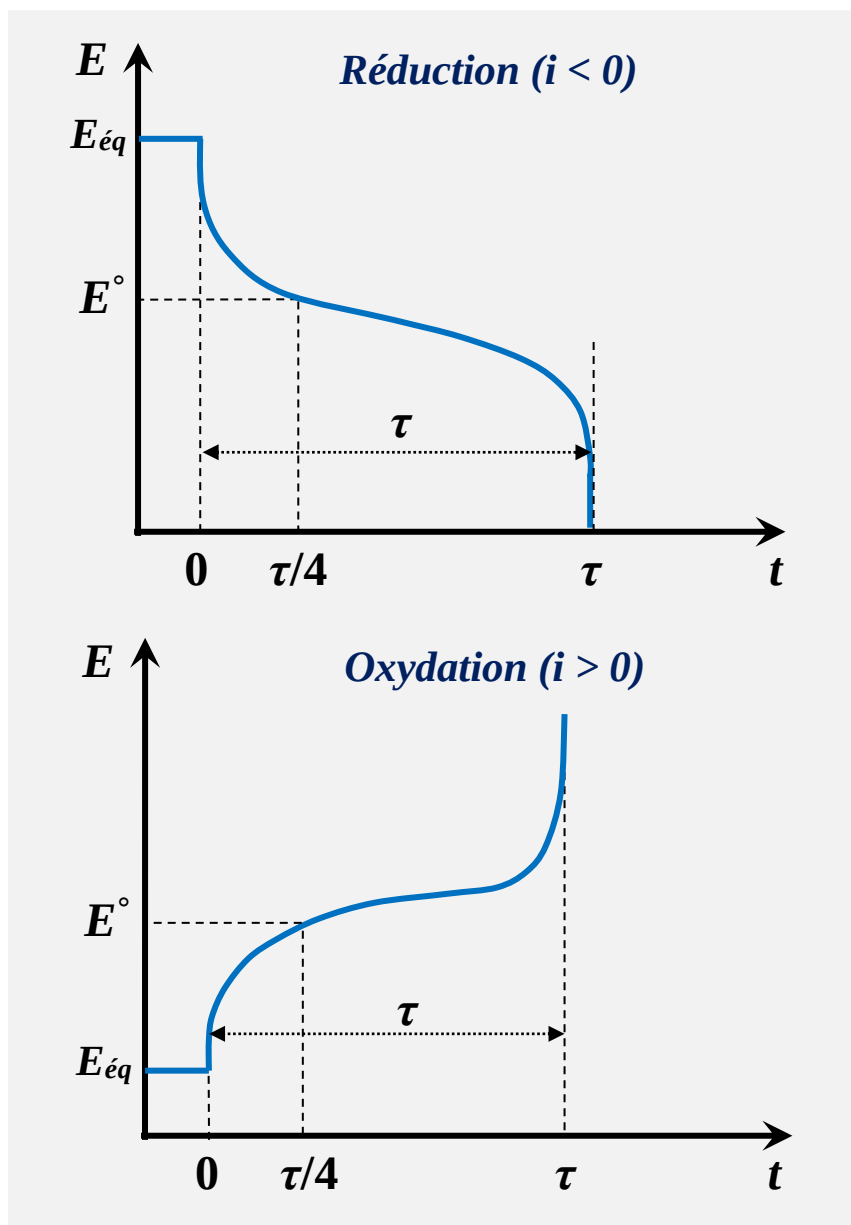


Figure (IV-10) : Type de courbe obtenue en chronopotentiométrie à courant constante.

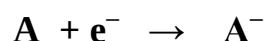
La courbe évolue dès le début (t_0) de l'électrolyse faisant un pseudo-palier, jusqu'à un instant où le potentiel change d'une façon drastique. Le temps compris entre cet instant et t_0 est appelé temps de transition τ .

Le temps de transition correspond au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

IV.2.2.3 Interprétation des courbes chronopotentiométrique

Au début (à $t = 0$), le potentiel soit à une certaine valeur correspondant aux équilibres d'oxydoréduction présents initialement dans la solution. Dès l'application d'une intensité du courant (constante), le potentiel évolue très rapidement à l'approche du temps de transition (τ), qui représente le temps depuis le début de l'électrolyse, jusqu'à ce que la concentration $C_{Ox}(0,t)$ ou $C_{Red}(0,t)$ au niveau de l'électrode s'annule.

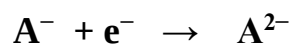
Soit par exemple la réaction de réduction suivante :



Le passage (l'application) du courant entraîne la réduction des espèces électroactives (A) se trouvant au voisinage de l'électrode en A^- , l'électrode se trouve portée à un potentiel caractéristique du couple A/A^- et varie avec le rapport $\frac{[A]}{[A^-]} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$ à l'électrode.

Au bout d'un certain temps, la concentration de A s'annule et le flux de A, au sein de la solution vers la surface de l'électrode devient insuffisant (pour l'échange des e^-). Le potentiel de l'électrode change alors rapidement, devenant plus cathodique de telle sorte que la réduction d'une seconde espèce électroactive puisse se produire.

Le potentiel sera ensuite gouverné par le couple Ox/Red suivant dans le milieu (le couple qui se manifeste après est par exemple : A^-/A^{2-}).



Cette seconde réaction fera le même phénomène et par conséquence fera la même chose vis-à-vis au potentiel de l'électrode. Donc, le nombre de paliers observés dans un chronopotentiogramme correspond au nombre de réactions électrochimiques ayant lieu à la surface de l'électrode.

À un instant particulier, soit après un temps de transition (τ) on a :

$$\frac{i \tau^{\frac{1}{2}}}{C_{Ox}^*} = \frac{nFS (\pi D_{Ox})^{\frac{1}{2}}}{2}$$

C'est l'équation de Sand. Elle montre que le temps de transition τ est une fonction de la concentration cherchée C_{Ox}^* . C'est sur elle que sont fondées les applications analytiques de la méthode.

A partir de l'équation de Sand. On peut écrire la concentration de l'espèce Ox dans la solution comme suit :

$$C_{Ox}^* = \frac{2i}{nFS} \left[\frac{\tau}{\pi D_{Ox}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

On a également le potentiel à l'électrode de travail qui s'écrit en fonction du temps :

$$E = E_{(Ox/Red)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} \right)$$

On voit qu'à un instant $t = \tau/4$, le potentiel pris par l'électrode de travail est égal au potentiel standard du couple ($E_{(Ox/Red)}^{\circ}$).

IV.2.2.4 Limites de la chronopotentiométrie

-  Il convient de souligner que la mesure de τ est quelque peu imprécise.
-  Lorsque plusieurs substances se réduisent successivement, les temps de transition sont interdépendants pour la raison que lorsque la deuxième substance se réduit, la première continue à le faire.

Un exemple de chronopotentiogramme d'un mélange est donné dans la figure ci-dessous qui représente le comportement d'une solution de chlorure ferrique (FeCl_3) en milieu acide chlorhydrique (HCl).

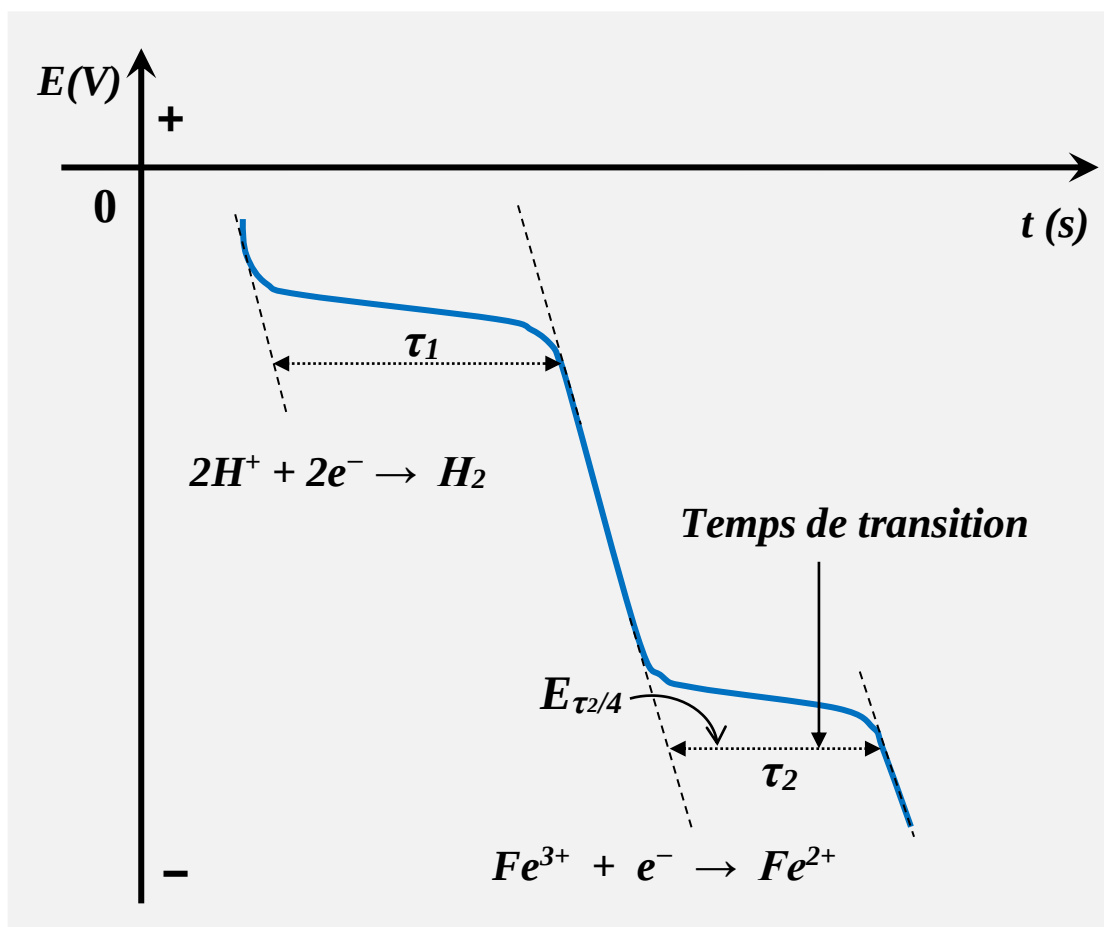


Figure (IV-11) : Chronopotentiogramme d'une solution chlorhydrique de chlorure ferrique.

- De même, si un ion multivalent se réduit successivement par des processus à n_1 et n_2 électrons, on a pour ces deux processus que les temps de transition sont reliés entre eux par l'expression :

$$\frac{(\tau_1 + \tau_2)}{\tau_1} = \frac{(n_1 + n_2)^2}{n_1^2}$$

- Il n'y a donc pas indépendance des solutés les uns par rapport aux autres comme en polarographie, ce qui signifie qu'il y a des phénomènes d'interférences.

IV.2.2.5 Applications analytiques de la chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est peu employée en analyse quantitative du fait de sa limite de détection trop élevée, qui est de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est donc plus élevée, en particulier, par rapport à celle de la polarographie conventionnelle.

Elle peut s'appliquer par exemple pour :

- Détermination des ions métalliques Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} par réduction sur mercure.
- Détermination du ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ par oxydation en ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par oxydation sur platine.
- Détermination d'amines aromatiques et de phénols par oxydation sur platine ...etc.

IV.3 Techniques voltampérométriques

IV.3.1 La Polarographie

La polarographie est une méthode voltampérométrique utilisant une micro-électrode à goutte tombante de mercure (EGTM). Cette méthode électrochimique permet d'analyser un très grand nombre d'espèces chimiques. Elle est essentiellement utilisée dans l'analyse des cations métalliques en solution aqueuse.

Cette méthode indicatrice en régime stationnaire (sans agitation) utilise les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation) tracées en utilisant une électrode EGTM.

IV.3.1.1 Electrode à goutte tombante de mercure (EGTM)

L'électrode EGTM utilisée en polarographie est constituée principalement d'un réservoir de mercure surplombant un capillaire.

Pendant l'analyse, le mercure tombe goutte à goutte à un rythme contrôlé. Cette électrode permet d'appliquer des potentiels très négatifs avant d'observer la réduction des protons contrairement aux électrodes solides.

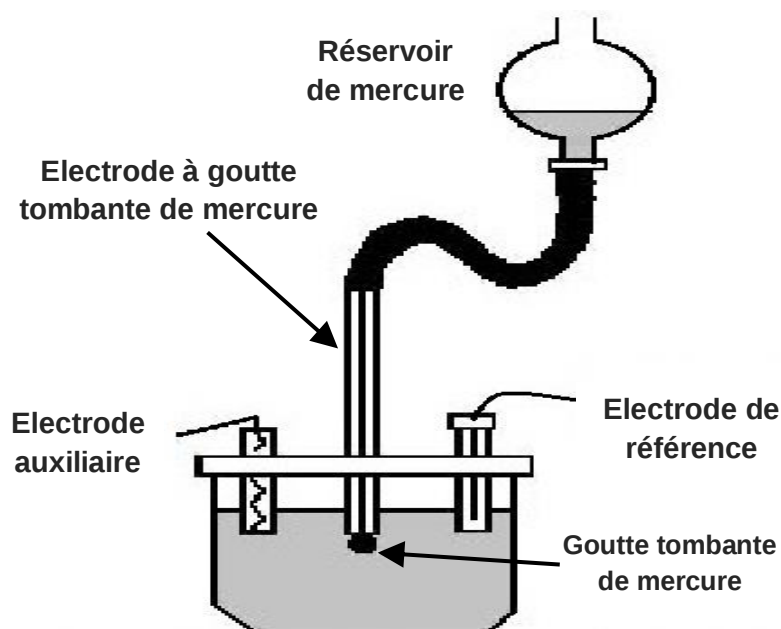


Figure (IV-12) : Principe de fonctionnement d'une électrode à goutte tombante de mercure (EGTM).

Sa limitation principale vient du fait que l'oxydation du mercure limite rapidement l'utilisation de tensions positives ($E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.8\text{V}$). Cependant, on peut facilement exploiter une échelle de potentiel allant de +0.4 V à -2.0 V par rapport à E.C.S.

IV.3.1.2 Avantages de l'utilisation d'électrode EGTM

- ✓ Le mercure est un bon conducteur métallique liquide à température ordinaire.
- ✓ Le renouvellement des fines gouttes de mercure au bout de la fin du capillaire permet d'obtenir une microélectrode très reproductible. De plus, à chaque goutte de mercure correspond constamment une nouvelle électrode, ne gardant pas mémoire du phénomène électrochimique qui a affecté les gouttes précédentes.
- ✓ Le mercure peut former des amalgames avec de nombreux métaux.
- ✓ Le mercure reste inaltéré (stable) en milieu acide et basique,
- ✓ Il est possible de relever une courbe intensité-potentiel d'espèces difficilement réductibles,

Enfin, ce type d'électrode est instantanément polarisable avec des courants très faibles. Seule une petite partie de la substance électroactive subit la réaction électrochimique. La concentration reste donc inchangée. Ainsi, l'électrolyse peut être répétée un grand nombre de fois avec une même solution.

IV.3.1.3 Appareillage de la polarographie

L'appareillage de mesure en polarographie est classiquement constitué de :

- Cellule à trois électrodes (avec électrode de travail EGTM) ;
- Un potentiostat imposant régulièrement le potentiel ;
- Micro-ordinateur présentant les résultats finals ;

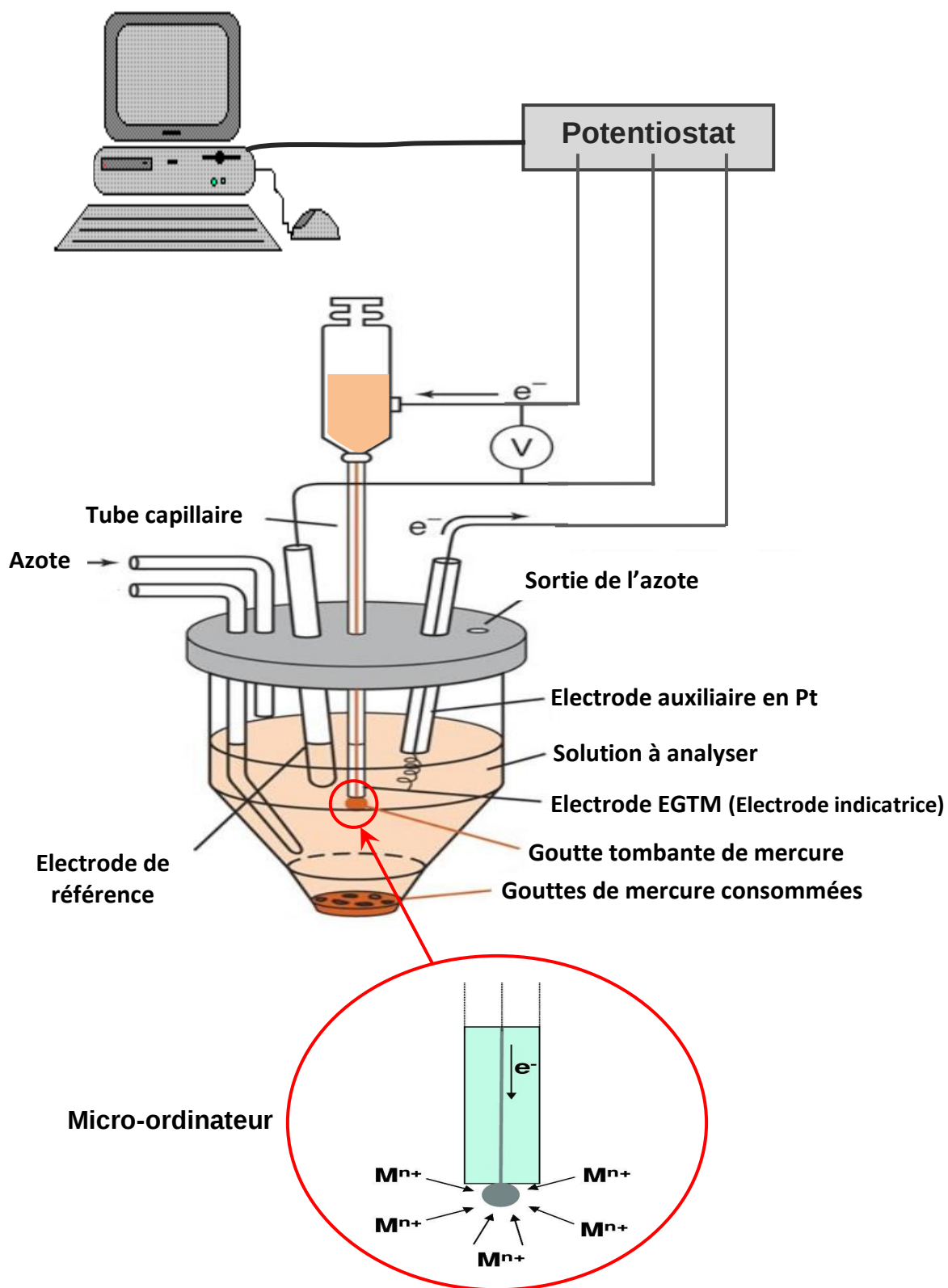


Figure (IV-13) : Montage expérimental de la polarographie.

IV.3.1.4 Principe de la polarographie classique

Dans une cellule de micro-électrolyse à trois électrodes dont l'électrode de travail, est une électrode EGTM, un potentiel croissant ou décroissant est appliqué au niveau de la goutte de mercure. Cette variation permet l'observation de l'intensité d'un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des espèces électroactifs présents dans la solution en fonction de ce potentiel appliqué.

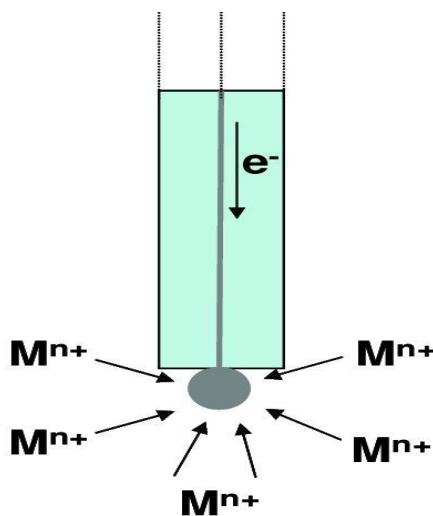


Figure (IV-14) : Schéma de principe de travail d'une électrode EGTM.

Le transport des espèces sur la goutte de mercure est dû au phénomène de diffusion. Au cours de l'analyse, le courant augmente rapidement lorsque le potentiel arrive à une valeur seuil capable de réduire ou oxyder la substance.

La courbe (vague) polarographique $i = f(E)$ obtenue se présente sous une forme sigmoïdale.

IV.3.1.5 Courbe polarographique (polarogramme)

En faisant varier linéairement le potentiel à l'EGTM à faible vitesse de balayage des potentiels ($1 < v < 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), le polarogramme enregistré présente des oscillations causées par la croissance et la chute de la goutte à intervalle de temps régulier (τ).

L'exemple de polarogramme ci-dessous correspondant à la réduction de l'acide pyruvique. La hauteur de la vague correspond au courant limite de diffusion (i_{lim}) :

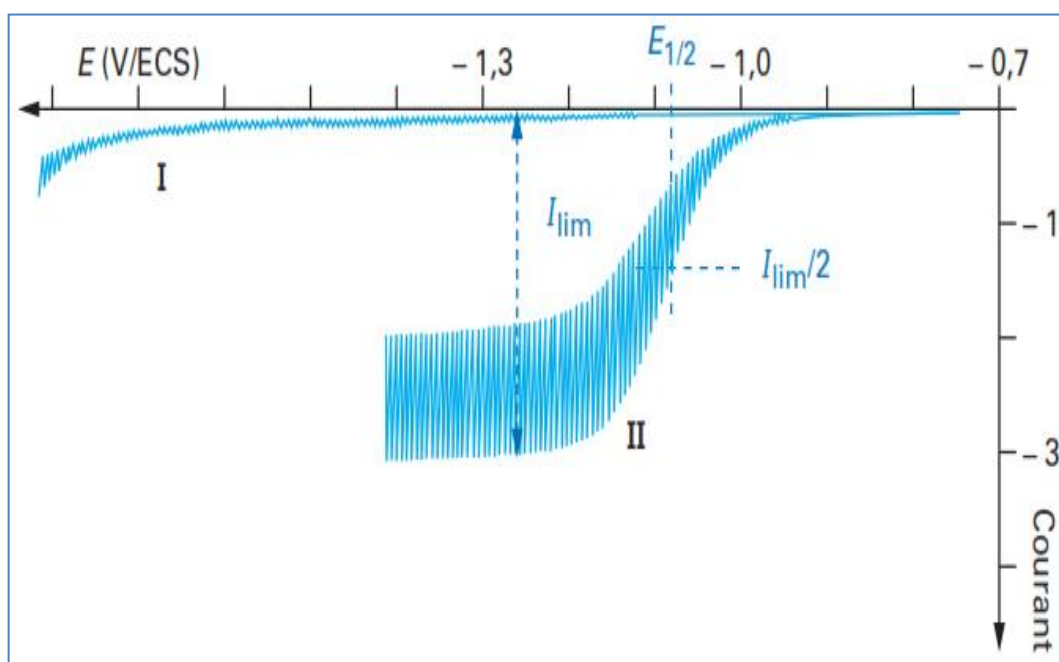


Figure (IV-15) : La courbe II : Polarogramme de l'acide pyruvique; la courbe I : représente le courant résiduel en absence d'acide pyruvique.

Les courants de diffusion provenant de plusieurs espèces électroactives sont additionnels comme le montre la figure suivante dans le cas de l'analyse d'un mélange plomb-cadmium-zinc avec trois vagues de réduction successives.

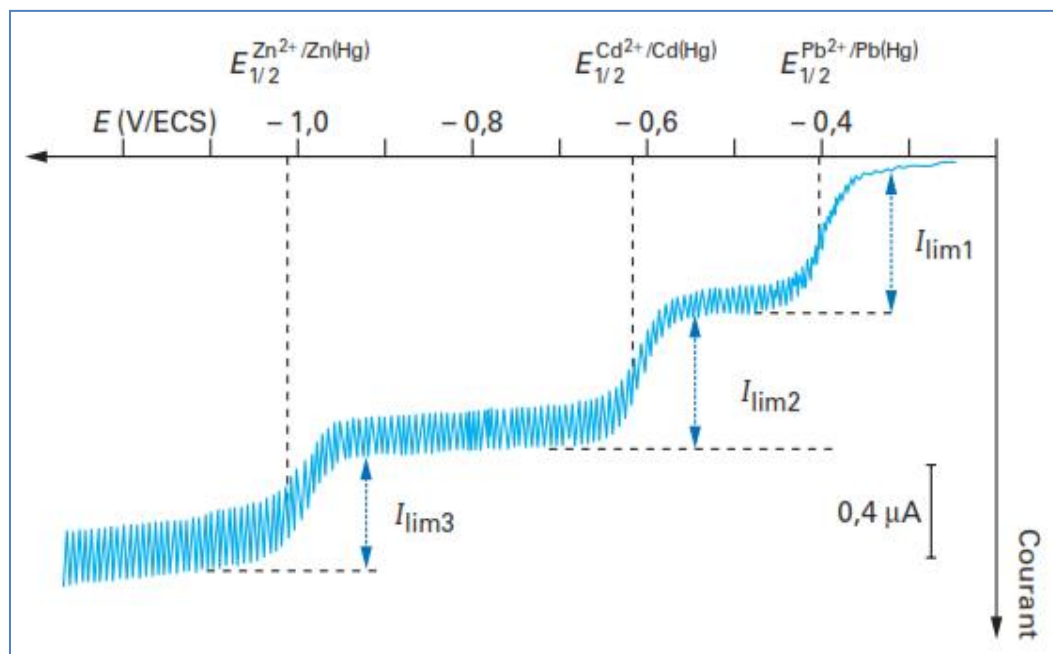


Figure (IV-16) : Polarogramme de mélange Pb-Cd-Zn ($[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 6 \cdot 10^{-5} M$) dans KCl 1M.

La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de demi-vague est représentatif du composé électrolysé c'est-à-dire le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite.

La relation d'Ilkovic permet de déterminer l'intensité du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce électroactive :

$$i_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

i_d : Courant de diffusion durant la vie de la goutte (μA)

605 : Constante tenant compte de la valeur de π , de la constante de Faraday et de la densité du mercure

n : Nombre d'électrons échangés

D : Coefficient de diffusion de l'espèce à analyser (cm^2/sec)

C : Concentration de l'espèce à analyser (mmol/L)

m : Masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire (mg/sec)

t : Temps de vie d'une goutte de mercure (s)

IV.3.1.6 Polarographie à courant direct échantillonné (PCDE)

Afin d'éliminer les oscillations de courant dues à la croissance de la goutte de mercure et sa chute, le courant peut être enregistré uniquement à la fin de la vie de la goutte pendant un temps faible (t_m) de 1 à 100 ms (figure III.9).

Dans ce cas, la chute de la goutte est provoquée artificiellement avec un système de frappe du capillaire. Cette chute artificielle permet d'avoir une parfaite coïncidence entre l'échantillonnage du courant et la chute de la goutte.

Le courant est alors échantillonné à la fin de la vie de la goutte. La surface de l'EGTM est considérée pratiquement constante.

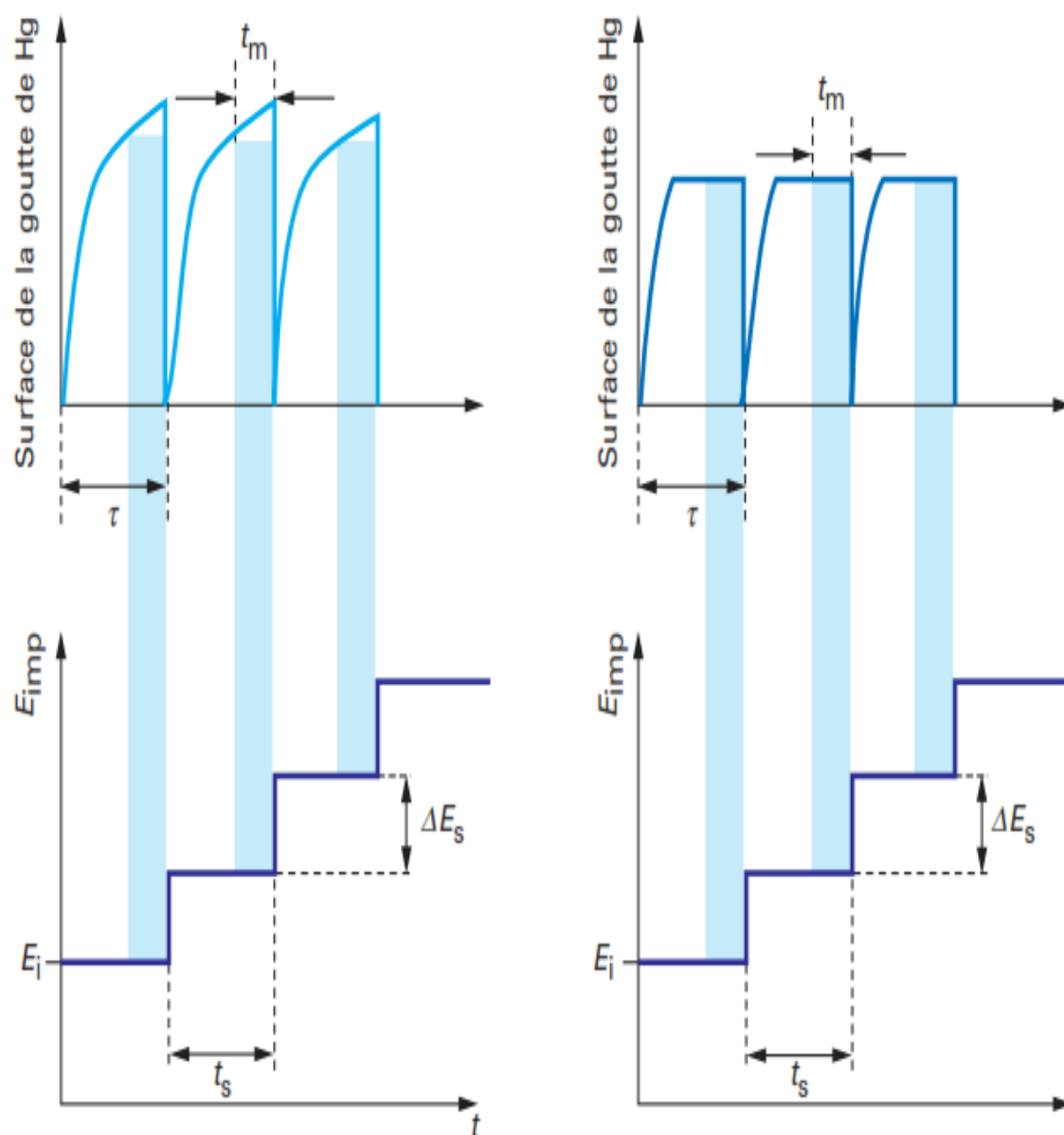


Figure (IV-17) : Représentation de la relation potentiel appliqué/surface de la goutte de mercure en fonction du temps.

Cette technique consiste également à remplacer la variation linéaire de potentiel par une rampe incrémentée de potentiel (ΔE_s) imposés tous les temps (t_s) qui coïncident avec le temps de goutte (figure précédente).

La figure (III.10) montre une représentation schématique de l'évolution du courant produit avec l'état de la goutte de mercure en fonction du temps.

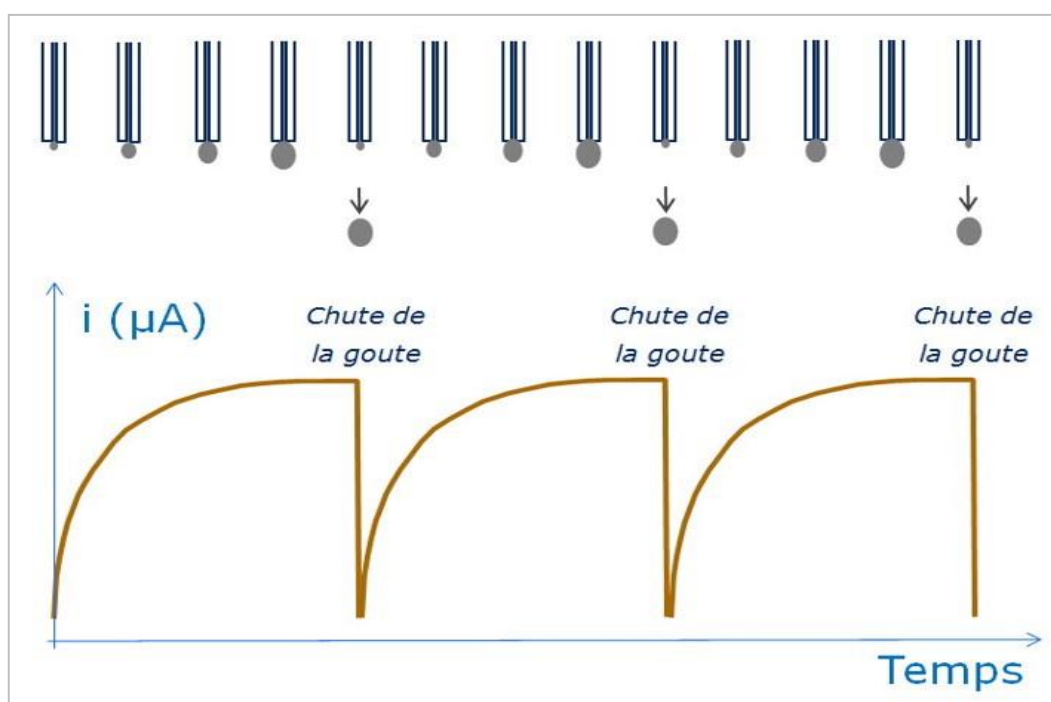


Figure (IV-18) : Représentation schématique de l'évolution du courant avec l'état de la goutte de mercure en fonction du temps.

Le polarogramme obtenu se présente sous la forme de courbes sigmoïdes qui ne présentent plus d'oscillations (figure ci-dessous) et dont les caractéristiques sont les mêmes que celles décrites précédemment en polarographie classique (pour I_{lim} et $E_{1/2}$).

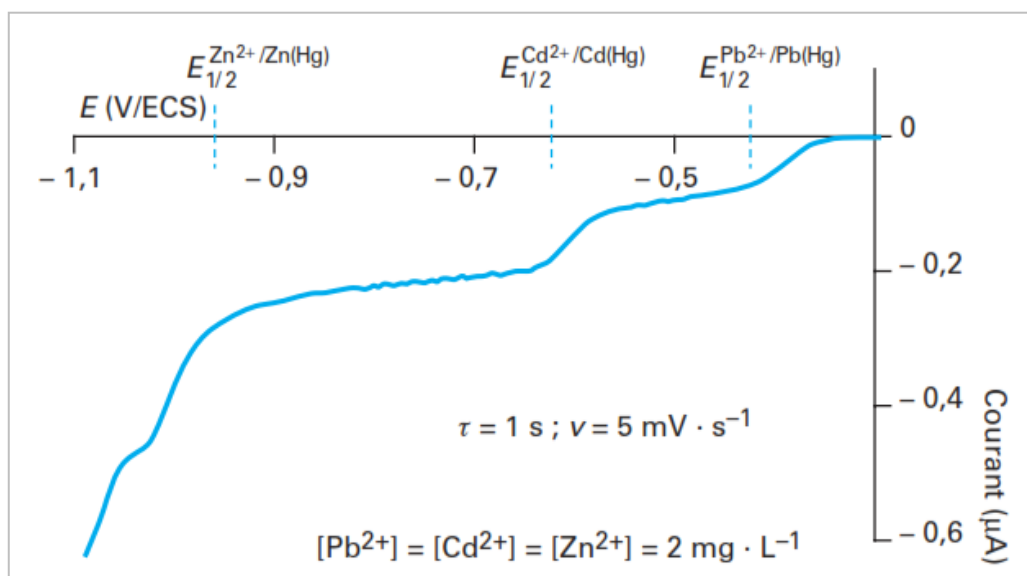


Figure (IV-19) : Exemple de polarogramme obtenu à une PCDE pour un mélange Pb-Cd-Zn dans HCl 0.1 M

IV.3.2 La voltampérométrie cyclique

IV.3.2.1 Montage expérimental de la technique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique très utilisée en chimie analytique. Un système de voltampérométrie cyclique (Figure (III.20)) se compose principalement d'un potentiostat connecté à une cellule à trois électrodes (électrode de travail **ET**, de référence **ER**, et auxiliaires **EA**) immergées dans une solution de test.

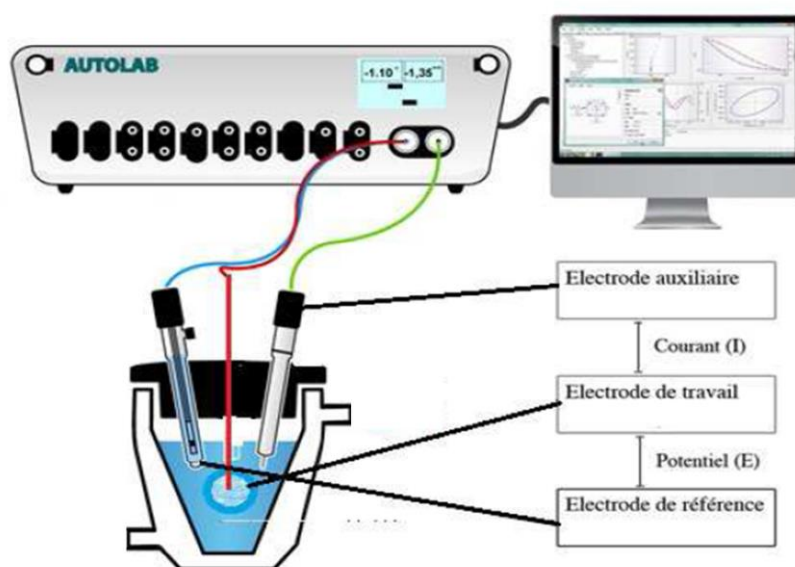


Figure (IV-20) : Représentation schématique du dispositif expérimental de la voltampérométrie cyclique.

Le potentiostat impose le potentiel entre l'**ER** et l'**ET** et au même temps mesure le courant qui circule entre l'**ET** et l'**EA**. Un microordinateur doté d'un logiciel permettant d'enregistrer le voltamogramme cyclique obtenu sous forme d'un graphe de courant en fonction du potentiel $i = f(E)$ (Figure (III.20)).

IV.3.2.2 Principe de la technique

Un voltamogramme cyclique est obtenu par application d'un balayage linéaire du potentiel (un potentiel qui varie linéairement avec le temps) à l'**ET**.

Lorsque le potentiel est balayé dans les deux sens, un courant circule à travers l'**ET**, ce courant fait oxyder ou réduire l'analyte. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la solution.

IV.3.2.3 Le voltamogramme cyclique $i = f(E)$

La figure (III.21) représente un voltamogramme cyclique.

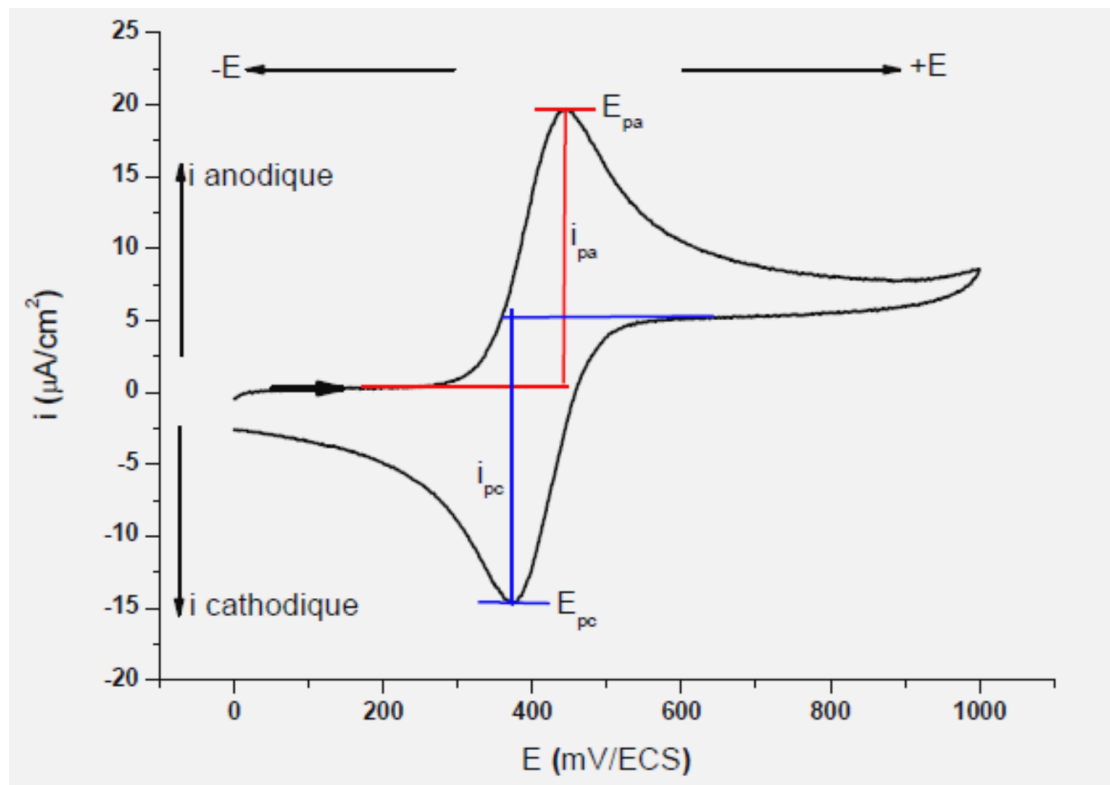


Figure (IV-21) : Voltamogramme cyclique.

Le potentiel est représenté sur l'axe des x avec les potentiels les plus positifs (ou d'oxydation) tracés vers la droite, et les potentiels les plus négatifs (ou de réduction) vers la gauche.

Le courant est représenté sur l'axe des y du voltamogramme, avec le courant anodique (courant d'oxydation) tracé vers le haut dans le sens positif, et le courant cathodique (courant de réduction) tracé vers le bas dans le sens négatif.

Chaque pic apparaissant sur un voltamogramme correspond à un analyte dans la solution d'essai, et la hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de cet analyte. Les pics observés pendant le balayage inverse ont la même forme que ceux observés dans le balayage direct, mais ils sont inversés, car la direction de courant est inversée.

Le premier balayage dans une expérience de voltampérométrie cyclique peut être dans le sens positif (anodique) ou dans le sens négatif (cathodique).

A partir d'un voltamogramme cyclique on peut tirer pleins d'informations telles que :

- Si un couple redox est en effet réversible ou pas.
- Le potentiel de pic pour le balayage anodique, E_{pa} et le potentiel de pic cathodique, E_{pc} et la différence entre eux, ΔE_p peut être calculée. Si le couple redox est réversible, on a :

$$\Delta E_p = \frac{59}{n} \text{ (mV)}$$

Où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction du couple redox.

- Pour un couple redox réversible il y a également le courant de pic anodique, i_{pa} qu'est égale au courant de pic cathodique, i_{pc} de sorte que la relation suivante est toujours vraie :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

Le potentiel standard, E_{exp}° pour un couple redox réversible est facile à déterminer comme étant la moyenne des deux potentiels de pics comme suit :

$$E_{exp}^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Les potentiels E_{exp}° déterminés en utilisant la voltampérométrie cyclique sont habituellement exact à moins de 50 mV de la valeur réelle.

IV.3.2.4 L'équation de Randles-Sevcik

La concentration de l'analyte peut être obtenue à partir du voltamogramme en utilisant l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0.4463 n F S C \left(\frac{n F v D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dans cette équation :

n : le nombre d'électrons mis en jeux dans la demi-réaction pour la couple redox,

v est la vitesse de balayage du potentiel (V/s),

F : la constante de Faraday (96485 C/mol),

S : la surface de l'électrode (cm^2),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K),

T : la température absolue (K), et

D : le coefficient de diffusion de l'analyte (cm^2/s).

A 25°C (298.15K), l'équation de Randles-Sevcik devient :

$$i_p = 2.687 \times 10^5 (n)^{\frac{3}{2}} S C (v D)^{\frac{1}{2}}$$

IV.3.3 La Voltampérométrie hydrodynamique

IV.3.3.1 Principe de la technique

La voltampérométrie hydrodynamique est une technique électroanalytique utilisée en mode de diffusion convective. Elle est similaire à la voltampérométrie cyclique, sauf qu'on impose à l'ET une rampe de potentiel pendant qu'elle est mise en rotation à vitesse constante.

L'ET se présente sous forme de disque et appelée électrode tournante à disque (ETD). Le transport de matière est assuré par diffusion et par convection et sa vitesse peut être contrôlée via la vitesse de rotation de l'ETD, ce qui permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion et donc l'intensité du courant faradique.

IV.3.3.2 Voltampérogramme de la technique

Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale ou limite est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

La figure (III.22) représente un polarogramme obtenu à partir de la voltampérométrie hydrodynamique.

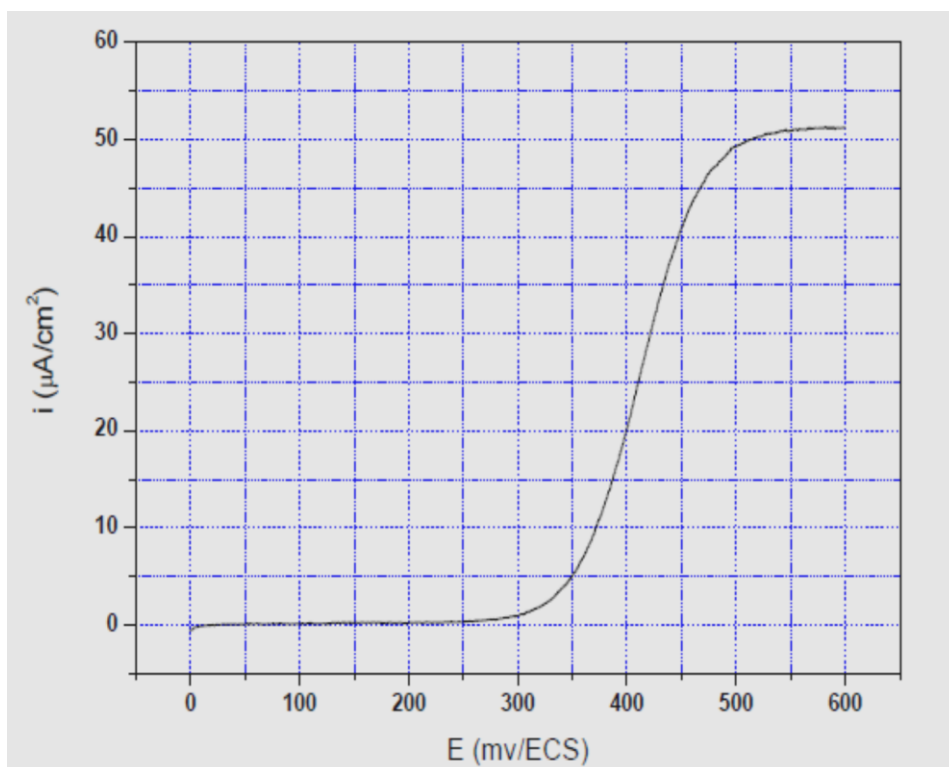


Figure (IV-22) : Voltamogramme obtenu en voltampérométrie hydrodynamique.

Il y a un grand nombre d'informations quantitatives qui peuvent être tirées à partir d'un bon voltamogramme.

Le courant de diffusion limite, le courant de demi-vague et le potentiel de demi-vague peuvent être directement lus à partir du voltamogramme.

IV.3.3.3 Equation de Levich

Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25 °C, le courant maximal ou limite obtenu est donné par la relation de Levich :

$$i_{lim} = \mp 1.55 n F S (D)^{\frac{2}{3}} (\omega)^{\frac{1}{2}} (\nu)^{-\frac{1}{6}} C$$

+: si l'espèce considérée est un réducteur (Red).

-: si l'espèce considérée est un oxydant (Ox).

i_{lim} : courant limite ou maximal (A),

ν : viscosité cinématique de la solution (cm²/s),

ω : vitesse de rotation de l'ETD (tour/s),

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction pour la couple redox,

F : la constante de Faraday (96485 C/mol),

S : la surface de l'électrode (cm²),

C : concentration de l'analyte (mol/L),

D : le coefficient de diffusion de l'analyte (cm²/s).

IV.4 Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation des systèmes électrochimiques. Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal de faible amplitude au système électrochimique et d'en mesurer la réponse à différentes fréquences.

Chapitre V :
Capteurs électrochimiques

V.1 Introduction

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs convertissant les informations associées aux réactions électrochimiques (la réaction entre une électrode et un analyte) en un signal qualitatif ou quantitatif applicable. Les capteurs électrochimiques sont principalement divisés en trois types : potentiométriques, conductométriques et ampérométriques/voltamétriques.

V.2 Biocapteurs

V.2.1 Définition

Un biocapteur est un dispositif d'analyse, utilisé pour la détection d'une substance chimique, qui combine un composant biologique avec un détecteur physico-chimique. L'élément biologique sensible, par exemple un tissu, des micro-organismes, des organites, des récepteurs cellulaires, des enzymes, des anticorps, des acides nucléiques, etc., est un matériau d'origine biologique ou un composant biomimétique qui interagit avec, se lie à ou reconnaît l'analyte étudié.

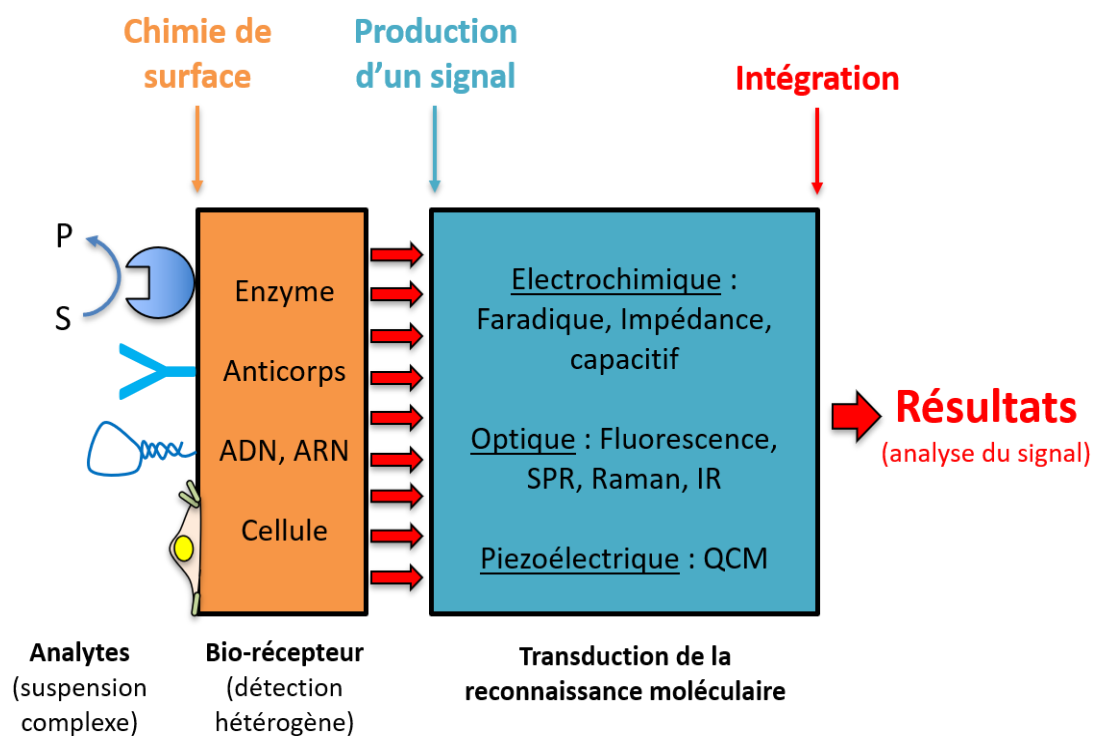


Figure (V-1) : Schéma de principe d'un biocapteur.

Les éléments biologiquement sensibles peuvent également être créés par génie biologique. Le transducteur ou l'élément détecteur, qui transforme un signal en un autre, fonctionne de manière physico-chimique : optique, piézoélectrique, électrochimique, électrochimiluminescence, etc., résultant de l'interaction de l'analyte avec l'élément biologique, pour mesurer et quantifier facilement. Le dispositif de lecture du biocapteur se connecte à l'électronique associée ou aux processeurs de signaux qui sont principalement responsables de l'affichage des résultats de manière conviviale. Il s'agit parfois de la partie la plus coûteuse du capteur, mais il est possible de générer un affichage convivial qui comprend un transducteur et un élément sensible (capteur holographique). Les lecteurs sont généralement conçus et fabriqués sur mesure pour s'adapter aux différents principes de fonctionnement des biocapteurs.

V.2.2 Electrodes à enzyme et immunologique

Une enzyme peut être combinée à un capteur électrochimique pour produire une électrode qui mesurera le substrat de cette enzyme. De telles électrodes, appelées électrodes enzymatiques, ont permis de doser de nombreux composés d'intérêt biochimique. Cependant, elles restent largement inexploitées dans les mesures médicales.

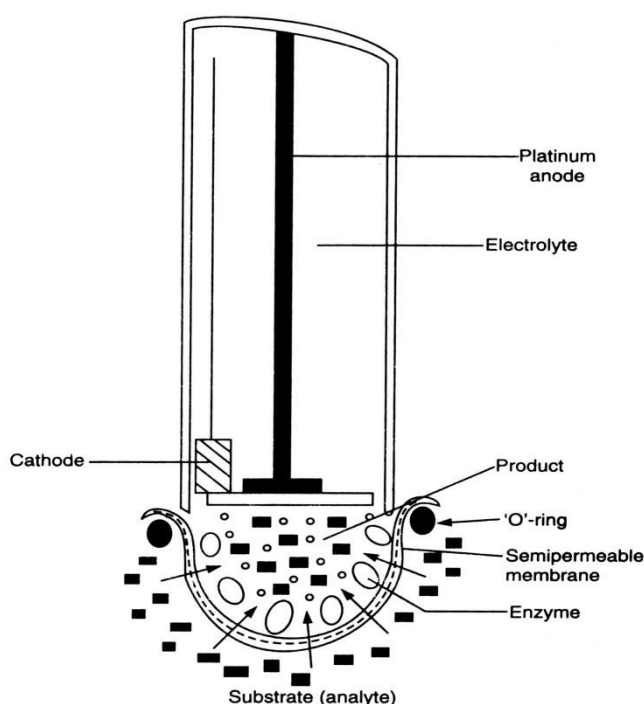


Figure (V-2) : Un biocapteur simple combinant une électrode électrochimique et une enzyme immobilisée sur une membrane semi-perméable.

V.3 Applications industrielles

Les capteurs électrochimiques offrent une solution économique et pratique pour la détection d'analytes variables et sont largement utilisés dans les industries agricoles, alimentaires et pétrolières ainsi que dans les applications environnementales et biomédicales.

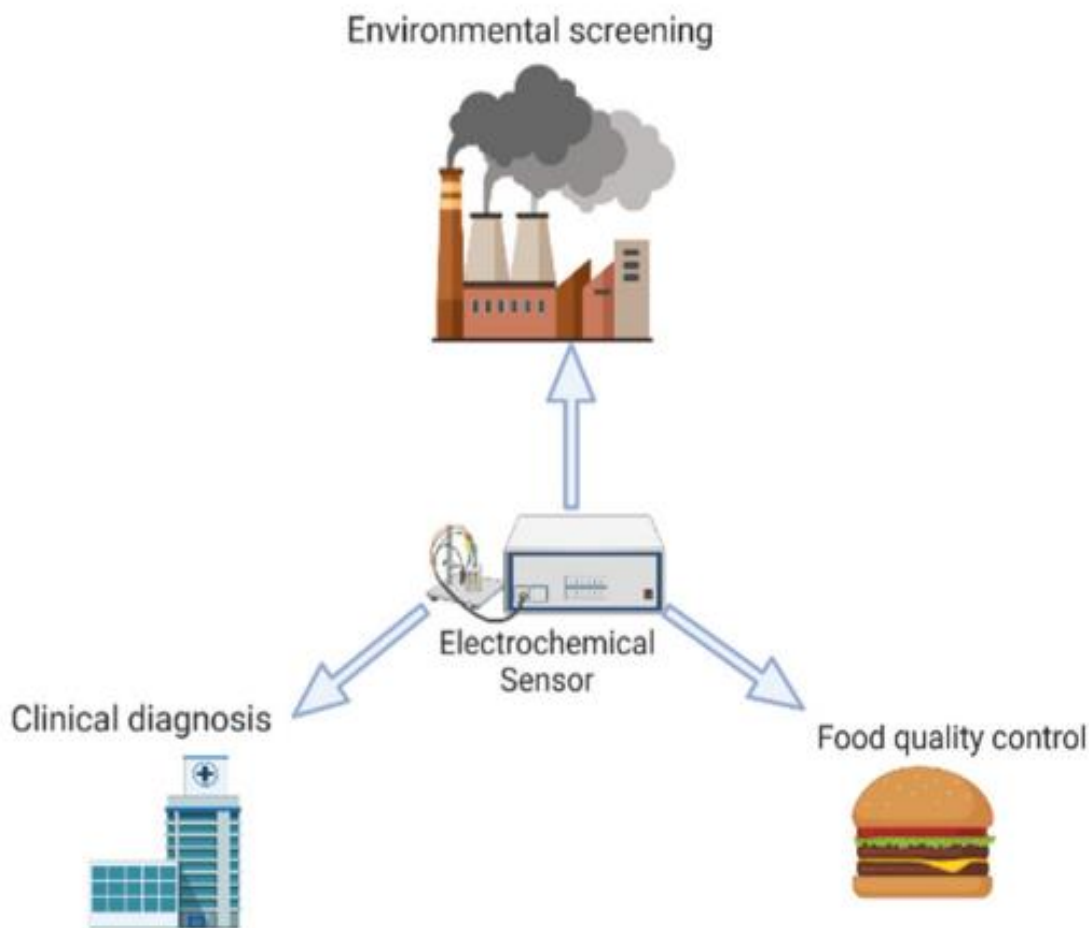


Figure (V-3) : Représentation schématique de l'application des capteurs électrochimiques.

Les capteurs électrochimiques sont utilisés dans une variété d'applications, et ils continuent à jouer un rôle important dans de nombreuses industries. Certaines des applications les plus courantes sont les suivantes :

V.3.1 Surveillance environnementale de la qualité de l'air

En raison de l'expansion du monde industriel, de nombreux pays sont affectés par une mauvaise qualité de l'air, en particulier dans les zones urbaines. Cela constitue une menace pour la qualité de vie, les principaux responsables de la pollution atmosphérique étant les oxydes d'azote, les oxydes de soufre, le sulfure d'hydrogène et certaines substances organiques volatiles. Les capteurs de gaz électrochimiques deviennent aujourd'hui un outil essentiel pour surveiller et contrôler les contaminations qui affectent la qualité de l'atmosphère. Ils offrent une alternative moins coûteuse à la surveillance de la qualité de l'air traditionnelle et plus onéreuse basée sur la spectroscopie infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse.

V.3.2 Détection de gaz explosifs et de vapeurs toxiques

L'accent est mis de plus en plus sur la prévention des explosions endroits dangereux dans les industries manufacturières et chimiques. Cela est dû à la présence de gaz toxiques et combustibles. La surveillance de ces zones dangereuses permet de créer des environnements de travail plus sûrs.

Les réglementations gouvernementales et industrielles, telles que COSHH et OSHA, exigent que l'exposition des travailleurs aux gaz et fumées toxiques soit limitée. Cette situation a entraîné une augmentation de l'utilisation des capteurs de gaz électrochimiques, qui offrent une sensibilité et une sélectivité accrues pour une large gamme de gaz toxiques.

V.3.3 Surveillance de l'oxygène dans le secteur médical

Les capteurs d'oxygène électrochimiques sont utilisés dans de nombreuses marques et modèles de respirateurs et de ventilateurs médicaux utilisés en thérapie respiratoire et en médecine d'urgence. Lorsque des patients gravement malades risquent de ne pas recevoir suffisamment d'oxygène de l'air ambiant en raison de problèmes respiratoires, les ventilateurs sont utilisés pour fournir un mélange riche en oxygène d'O₂ de qualité médicale et d'air ambiant par le biais de réservoirs sous pression.

Le pourcentage d'oxygène requis peut dépendre de la gravité de la maladie du patient, c'est pourquoi la mesure de la concentration et du débit d'oxygène est d'une importance vitale pour sa santé. Sa petite taille, sa facilité de mise en œuvre et son fonctionnement

simple font du capteur électrochimique un dispositif de détection et de surveillance idéal dans le secteur des soins de santé.

V.3.4 Contrôle de la qualité des aliments

L'augmentation de la population mondiale s'accompagne d'un besoin d'améliorer l'approvisionnement, le transport et le stockage des aliments. Le contrôle de la qualité des aliments est important tant pour le fournisseur que pour le consommateur.

Les capteurs électrochimiques ont généralement été utilisés pour contrôler l'oxygène industriel, mais leur utilisation dans les applications de l'industrie alimentaire est en augmentation en raison de la fiabilité des mesures et de la rapidité de réaction. Cependant, leur utilisation dans les applications de l'industrie alimentaire augmente en raison de la fiabilité des mesures et de la rapidité du temps de réponse, ainsi que de leur utilisation répandue grâce à leur taille compacte et à leur faible coût.

Le dioxyde de carbone et l'éthanol sont utilisés dans l'industrie alimentaire et des boissons. Il est donc nécessaire de détecter les gaz en continu pour éviter que les gens ingèrent des gaz toxiques ou nocifs. D'autres applications où la détection de gaz est nécessaire sont les procédés à vapeur, les gaz inertes pour l'emballage, le CO₂ pour la carbonatation, les gaz toxiques pour la stérilisation et l'ammoniac utilisé dans la réfrigération.

V.4 Ultra-Microélectrodes

Une ultramicroélectrode (UME) est une électrode de travail à faible surface principalement utilisée dans les expériences de voltamétrie.

La petite taille des UME limite le transfert de masse, ce qui leur confère de grandes couches de diffusion et de faibles courants globaux à des potentiels électrochimiques typiques. Ces caractéristiques permettent aux UME d'atteindre des conditions de régime permanent cyclique utiles à des vitesses de balayage rapides (V/s) avec une distorsion de courant limitée.

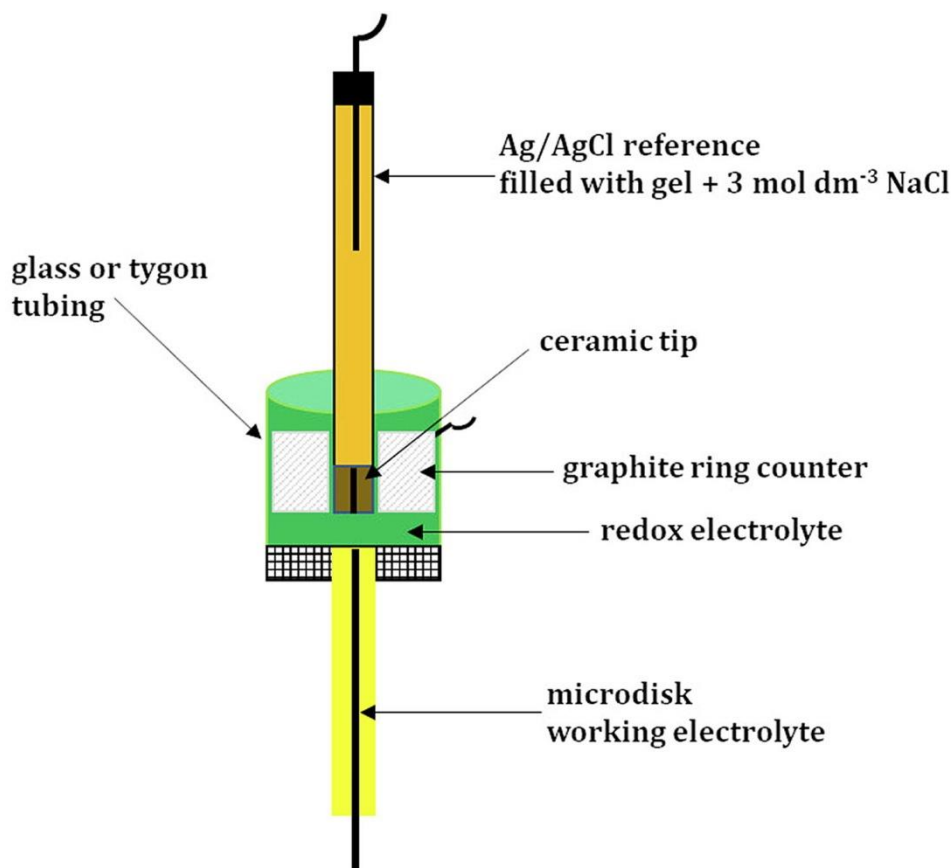


Figure (V-4) : Schéma de principe de la cellule électrochimique à trois électrodes à base de microélectrodes pour la caractérisation des électrolytes redox.

Les UME ont été développées indépendamment par Wightman et Fleischmann vers 1980. Les UME permettent des mesures électrochimiques dans des électrolytes à haute résistance en solution, tels que les solvants organiques. Le faible courant d'une UME limite la chute ohmique (ou iR), que les électrodes conventionnelles ne limitent pas.

De plus, la faible chute ohmique des UME entraîne de faibles distorsions de tension à l'interface électrode-électrolyte, ce qui permet l'utilisation de deux électrodes dans une expérience voltamétrique au lieu des trois électrodes conventionnelles.

Il existe quatre types de microélectrodes : les micropipettes en verre, les microélectrodes sélectives d'ions, les microélectrodes à semi-conducteurs et les microélectrodes enzymatiques (figure ci-dessous). Les micropipettes en verre sont utilisées pour enregistrer les potentiels électriques en régime permanent (CC) et alternatif (CA).

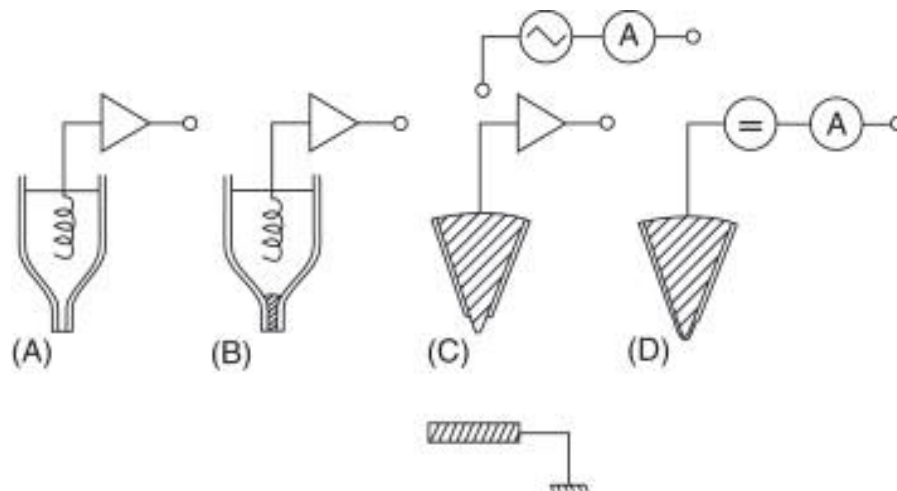


Figure (V-5) : Schéma de principe de différents types de microélectrodes.

V.5 Intégration de détecteur dans les micro-systèmes (intérêt et contraintes)

L'intégration des capteurs fait référence à l'ajout et à l'assemblage de dispositifs de détection dans un système ou un produit, permettant la collecte et l'analyse de données en temps réel. Ces capteurs peuvent mesurer divers paramètres comme la température, la pression ou le mouvement, optimisant l'efficacité et la performance des applications. Grâce à leur intégration, les systèmes deviennent plus intelligents et offrent des fonctionnalités avancées, soutenant des domaines tels que l'Internet des objets et l'automatisation industrielle.

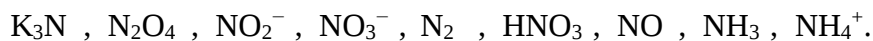


Figure (V-6) : Exemple d'intégration de détecteur dans les micro-systèmes : Système de détection des fuites de gaz intelligent contrôlé par Arduino.

*Exercices
d'application*

Exercice 1:

Déterminer le nombre d'oxydation (n.o) de l'azote dans :

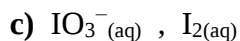
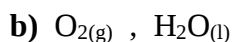
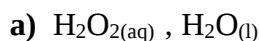
**Exercice 2:**

Ecrire l'équation ionique et moléculaire des réactions suivantes :

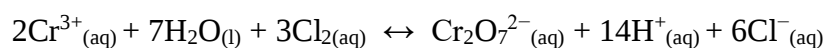
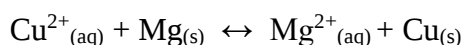
- La réaction de l'acide nitrique avec l'acide chlorhydrique qui donne le monoxyde d'azote et dichlore.
- La transformation du chlorure ferreux au chlorure ferrique par le permanganate de potassium en milieu acide.
- L'oxydation de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) en dioxyde de carbone par le permanganate de potassium et en présence d'acide sulfurique.
- L'oxydation de l'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ par le bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$).
- L'oxydation en milieu basique de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ en SO_3^{2-} par réduction de KIO_3 en KI .

Exercice 3:

Établir les demi-équations redox des couples suivants en présence d'ions hydrogène H^+ (aq) et identifier les couples Ox/Red pour chaque demi-équation:

**Exercice 4:**

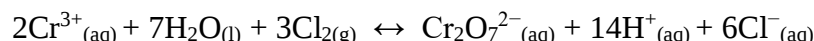
On a des piles électrochimiques dans les quelles a lieu les réactions globales suivantes :



- Ecrire les équations des demi-réactions d'oxydoréductions.
- Identifier les électrodes de chaque pile.
- Représenter schématiquement la composition de chaque pile.

Exercice 5:

On réalise la pile suivante :



- 1- Déterminer l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standard des deux couples Ox/Red.
- 2- Calculer ΔG° . Cette réaction est-elle spontanée ou non ? Justifier.
- 3- Faire une représentation schématique de cette pile.

Données :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.39\text{V} ; E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}.$$

Exercice 6:

- Calculer la force électromotrice (FEM) standard d'une pile ayant pour schéma :



$$\text{On a : } E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.35\text{ V} , \quad E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8\text{ V}$$

- Une pile est constituée d'une lame de cobalt (l'anode), immergée dans une solution de sel de cobalt ($\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$) et d'une lame de platine (la cathode), immergée dans une solution de chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 1M et baignée par du chlorure gazeux $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ à la pression de 1 atm. A 25°C et dans ces conditions sa FEM est de 1.63 V.

- a) Schématiser la pile.
- b) Ecrire la réaction qui se produit dans la pile.
- c) Calculer le potentiel standard du couple Co^{3+}/Co .

$$\text{On a : } E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36\text{ V}$$

Exercice 7:

- 1- On dispose d'une solution d'un sel de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$) de concentration 10^{-3} M et d'une solution d'un sel d'étain ($\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$) de concentration 10^{-1} M . les potentiels standards des couples M^{2+}/M sont respectivement : $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$ et $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -1.37 \text{ V}$. Calculer dans ces conditions les potentiels des couples Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn .
- 2- A 25°C , les potentiel standard du couple Ag^{+}/Ag est égale à $+0.80 \text{ V}$. Quelle est le potentiel de ce couple lorsque la concentration en ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ a varié de 0.9M .
- 3- On considère une solution contenant des concentrations égales, en acide arsénique $\text{H}_3\text{AsO}_{4(\text{aq})}$ et en acide arsénieux $\text{HAsO}_{2(\text{aq})}$:
- Ecrire l'équation de la demi-réaction redox correspondant à ce couple.
 - Le potentiel standard de ce couple est noté E°_1 et vaut 0.58 V/ENH . Calculer le potentiel E_1 de la solution sachant que son $\text{pH} = 3$.

Exercice 8:

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{H}^{+} \mid \text{ClO}_3^{-} \mid \text{Cl}^{-} \mid \text{Pt}$

- Pour la demi-pile cathodique :
 - Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^{-}/\text{Cl}^{-}$ en milieu acide.
 - Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant 0.2M d'ions ClO_3^{-} , 0.18M d'ions Cl^{-} , et de $\text{pH} = 1$.
- Pour la demi-pile anodique :
 - Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple Pb^{2+}/Pb .
 - Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration 0.5M .
- Calculer la FEM de la pile au début de son fonctionnement.
- Faire un schéma de cette pile.
 - Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.

b) Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?

c) Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.

d) Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.

5) Au bout de 30 min, il a disparu 0.015 M d'ions ClO_3^- .

Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100mL) reste constant.

A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.

La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en excès et donc que leur concentration ne varie pas. Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment-là.

6) Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

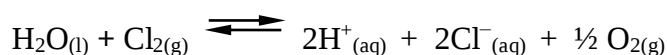
Données :

$$E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1.45 \text{ V} , E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}.$$

Exercice 9:

1- Écrire l'expression du potentiel d'oxydoréduction des deux couples $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ en fonction des concentrations et des pressions partielles des espèces impliquées.

2- On étudie la réaction :



a. Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard des deux couples précédents. En déduire la valeur numérique de K .

b. On maintient les pressions partielles à 0.1 bar pour Cl_2 et 0.2 bar pour O_2 ; calculer la concentration en acide chlorhydrique à l'équilibre (on suppose négligeables les concentrations initiales de $\text{H}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$).

3- Calculer l'enthalpie libre standard ΔG° de la réaction à 298 K.

Exercice 10:

Une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans 200ml d'une solution des ions Cu^{2+} à une concentration de 0.15 M. On a ajouté à cette solution 5 g de NH_3 .

L'ammoniac dissout (NH_3) formant avec les ions Cu^{2+} un complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ où $K_c = 6.83 \times 10^{13}$.

- 1- Calculer le potentiel de cette demi-pile dans ces conditions.
- 2- Cette demi-pile est-elle une anode ou une cathode lorsque on la relie à une électrode normale à hydrogène (ENH) ? Justifier.

Données : ($E^\circ_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$, $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.34 \text{ V}$)

Exercice 11:

On dissout dans 250 mL d'eau 10 g de nitrate d'argent et 20 g de cyanure de potassium KCN, puis on utilise une partie de cette solution pour constituer, avec un électrode d'argent métallique, une demi-pile.

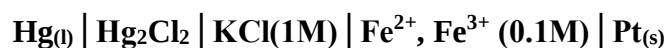
- 1- Quelle est la f.é.m. de la pile formée par l'association de cette demi-pile et d'une électrode normale à hydrogène ($E^\circ_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$, $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = +0.8 \text{ V}$) ?
- 2- Quelle réaction s'y produit lorsqu'elle débite du courant ?
- 3- L'électrode d'argent est-elle son anode ou sa cathode ?

Rappel: les ions cyanure CN^- forment avec les ions Ag^+ un complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ où $K_c = 5.6 \times 10^{18}$.

Exercice 12:

On considère l'électrode de référence au calomel saturée (ECS) suivante à 25°C.

- 1- Calculer son potentiel à l'équilibre.
- 2- On réalise la pile suivante : l'électrode au calomel précédente liée une lame de platine plongeant dans une solution de fer(II) et fer(III) de concentration molaire identique égale à 0.1 mol/l. Les deux électrodes sont également reliées par un pont ionique en KCl :



- a- Faire un schéma de la pile.
- b- On place entre les deux pôles un voltmètre mesurant la différence de potentiel. Calculer la valeur lue sur le voltmètre.

Données :

$$E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.79 \text{ V}; E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V}; K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 6.4 \cdot 10^{-18}$$

Exercice 13:

1- Indiquer la réaction spontanée qui a lieu lorsque dans une solution à pH = 7 il y a de l'acétaldéhyde (CH_3CHO), de l'alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), du pyruvate de sodium et du lactate de sodium, aux concentrations suivantes :

$$[\text{Pyruvate}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Lactate}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}, [\text{CH}_3\text{CHO}] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Les potentiels standards apparents pour les deux couples sont :



2- Calculer la variation de l'enthalpie libre de la réaction spontanée dans les conditions initiales.

3- Le système évolue jusqu'à un état d'équilibre. Calculer la constante de cet équilibre ainsi que les concentrations de chaque espèce à l'équilibre.

Exercice 14:

- 1- Calculer la résistance électrique d'un fil de cuivre (section $S = 2.5 \text{ mm}^2$) de longueur $l = 2 \text{ m}$.
- 2- Si on remplace le cuivre par l'acide sulfurique à 35 % massique (électrolyte des batteries au plomb), quelle doit être la section du tube de courant pour obtenir la même résistance ?

Données :

Conductivité (S.m^{-1}) : Cuivre = $5.8 \cdot 10^7$; Acide sulfurique à 35% = 80.

Exercice 15:

La résistance électrique d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 0.05 mol.l^{-1} est de $25.42 \text{ } \Omega$. La cellule conductimétrique utilisée dans la mesure de cette résistance a un cm comme distance entre les électrodes et 2 cm^2 de section.

- 1- Calculer la conductivité électrique de cette solution en S.m^{-1} .
- 2- En considérant que l' H_2SO_4 possède une première acidité forte et une deuxième acidité faible ($\alpha = 0.62$), calculer la conductivité ionique de chacun des ions libérés par l' H_2SO_4 .
- 3- Déterminer la mobilité ionique des ions H^+ .

Données : $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 0.005 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\mu(\text{SO}_4^{2-}) = 8.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$

Exercice 16:

Déterminer les conductivités ioniques et la conductivité totale pour les électrolytes suivants :

HCl à 0.001 mol.L^{-1} ; H_2SO_4 à 0.001 mol.L^{-1} ; Solution saturée en AgCl .

Données :

- Mobilités ioniques ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$): $\mu(\text{H}^+) = 36 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{Cl}^-) = 7.9 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{Ag}^+) = 6.4 \cdot 10^{-8}$.
- Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$): $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5.0$; $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16$.
- $K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 0.01$,
- Pour une concentration en H_2SO_4 de 0.001 mol.L^{-1} , le coefficient de dissociation de SO_4^{2-} est $\alpha = 0.84$;
- Produit de solubilité de AgCl , $K_s = 1.77 \cdot 10^{-10}$.

Exercice 17:

La conductivité d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 ($K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 0.01$) à 0.01 mol.L^{-1} est de 0.585 S.m^{-1} . La mesure de la conductance est effectuée avec une cellule de conductimétrie dont la constante k est égale à 10 cm^{-1} .

- 1- Calculer la conductivité ionique des ions H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} .
- 2- Déterminer la mobilité ionique des ions H^+ . Cette mobilité est elle plausible comparée à celles des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ?

Données :

Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5.0 ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16.0.$$

Exercice 18:

Dans 50 mL d'eau, 150 mg de sulfate de sodium Na_2SO_4 sont mis en solution. La résistance de la solution ($R = 186.22 \, \Omega$) est mesurée avec une cellule de conductimétrie dont la constante de cellule est égale à $100 \, \text{m}^{-1}$.

- 1- Calculer la conductance de l'électrolyte.
- 2- En déduire la conductivité de l'électrolyte.
- 3- Déterminer la conductivité ionique des ions Na^+ et SO_4^{2-} .
- 4- Calculer la conductivité molaire ionique des ions Na^+ et SO_4^{2-} .
- 5- Calculer le nombre de transport pour les ions Na^+ et SO_4^{2-} .

Données :

- Masse molaire de Na_2SO_4 , $M = 142 \, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Mobilités ioniques ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) : $\mu(\text{Na}^+) = 5.2 \cdot 10^{-8}$; $\mu(\text{SO}_4^{2-}) = 8.0 \cdot 10^{-8}$.

Exercice 19:

Une cellule de conductimétrie de constante $k = 120 \, \text{m}^{-1}$, plonge dans une solution aqueuse de chlorure de zinc de concentration C_1 (ZnCl_2 , électrolyte fort). La résistance lue sur l'appareil est $R_1 = 321 \, \Omega$. On ajoute à cette solution sans changement de volume, du sulfate de zinc (ZnSO_4 , électrolyte fort) à la concentration C_2 . On mesure alors une résistance $R_{\text{mel}} = 185.5 \, \Omega$.

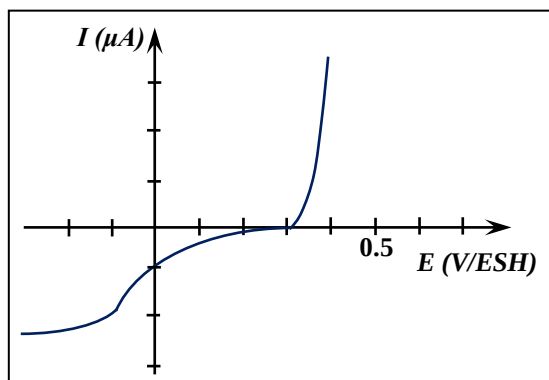
- 1- Calculer $\Lambda^\circ(\text{ZnCl}_2)$ et $\Lambda^\circ(\text{ZnSO}_4)$.
- 2- Etablir les expressions des conductivités σ_1 due à ZnCl_2 et σ_2 due à ZnSO_4 en fonction de C_1 et C_2 .
- 3- Calculer les concentrations C_1 et C_2 .

Données : Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 10.6 ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16.0 ; \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7.6.$$

Exercice 20:

La figure ci-contre fournit la courbe $I=f(E)$ pour une électrode de cuivre au contact d'une solution du sulfate de cuivre (CuSO_4) à 0.1 mol.l^{-1} .



- 1- Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu. (l'ion SO_4^{2-} n'est pas électroactif).
- 2- Commenter la position des courbes pour $I=0$.
- 3- Pour $I \neq 0$, le potentiel de l'électrode est différent au potentiel d'équilibre, définir la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c .

Données : $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$

Exercice 21:

- 1- En supposant les systèmes sont rapides et en négligeant toute oxydation ou réduction de l'eau, établir l'allure des courbes i - E dans les cas suivants :

- a) Electrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{Fe}^{2+}] = 10[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$.
- b) lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$.
- c) lame d'argent plongeant dans une solution telle que $[\text{Ag}^+] = 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$.
- d) lame d'argent recouverte de chlorure d'argent ($\text{AgCl}_{(s)}$, $\text{p}K_s = 10$) plongeant dans une solution telle que $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$.

- 2- Tracer l'allure de la courbe i - E pour une électrode de platine plongeant dans l'eau désaérée de $\text{pH} = 5$. La surtension d'oxydation de l'eau vaut dans ces conditions 0.5 V et celle pour la réduction de l'eau vaut 0.2 V .

Exercice 22 :

Un barreau de plomb plongeant dans une solution aqueuse de pH 4.5 contenant du PbSO_4 à 0.05 mol.l^{-1} . Lorsque cette électrode est reliée à une électrode de référence ECS et mise sous variation de potentiel, on observe un dégagement d'hydrogène à -0.67 V et d'oxygène à 1.79 V .

- 1- Écrire toutes les réactions chimiques et électrochimiques possibles aux électrodes.
- 2- Tracer les courbes i - E pour toutes les réactions électrochimiques.

Données :

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ; E_{\text{ECS}} = 0.244 \text{ V}.$$

Exercice 23:

Tracer les courbes intensité-potentiel et justifier les résultats expérimentaux suivants :

- a) Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre.
- b) Le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique (écrire l'équation de réaction) mais pas par une solution d'acide chlorhydrique.
- c) L'oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique est très lente.

On suppose que les expériences sont faites dans les conditions standards où :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}, E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}, E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}, E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}, \\ E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}.$$

Exercice 24:

On dispose d'une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} à 0.2 M préparée dans l'acide HNO_3 à $\text{pH} = 2$. Les courbes i - E ont été enregistrées pour ce système sur une électrode de travail en platine. Au cours de l'expérience on observe une surtension anodique $\eta_a = 0.5 \text{ V}$.

- 1- Écrire toutes les réactions électrochimiques possibles à l'électrode de travail.
- 2- Tracer les courbes i - E pour toutes ces réactions électrochimiques.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ;$
 $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V} ; E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.8 \text{ V} ; P_{\text{NO}_2} \text{ et } P_{\text{NO}} = 1 \text{ atm}.$

Exercice 25:

Un barreau de plomb plongeant dans une solution aqueuse de pH 4.5 contenant du PbCl_2 à 0.05 mol.l^{-1} . Lorsque cette électrode est reliée à une électrode de référence ECS et mise sous variation de potentiel, on observe un dégagement d'hydrogène à -0.67 V et d'oxygène à 1.29 V .

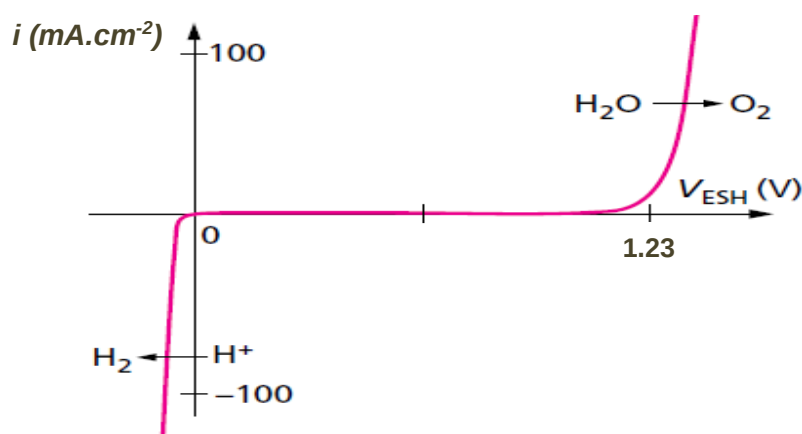
- 1- Ecrire les réactions mise en jeu à l'électrode de référence.
- 2- Écrire toutes les réactions électrochimiques possibles à l'électrode de plomb.
- 3- Tracer les courbes i - E pour toutes ces réactions électrochimiques.

Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.39 \text{ V}$; $P_{\text{Cl}_2} = 0.8 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Exercice 26:

L'électrolyse de l'eau donne la courbe i - E représentée sur la figure ci-contre :

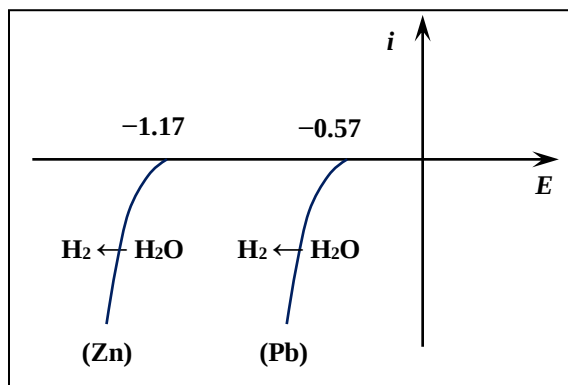
- 1- Donner les demi-équations électroniques des deux couples de l'eau ainsi que leur potentiel standard respectif à 25°C .
- 2- Schématiser l'électrolyseur en indiquant la nature des électrodes et les réactions qui s'y déroulent lors de l'électrolyse de l'eau.



- 3- Déterminer, en utilisant la courbe i - E ci-dessus, la différence de potentiel minimale (U_{min}) à appliquer pour obtenir une réaction appréciable sur des électrodes de platine.

4- Pourquoi faut-il acidifier la solution lors de l'électrolyse de l'eau ? Quel acide de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ peut-on utiliser parmi les suivants : HCl, HBr, H_2SO_4 , HNO_3 , HI, HClO_4 sachant que :

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.39\text{V}$, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.07\text{V}$, $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})=2.1\text{V}$, $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})=0.96\text{V}$,
 $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2)=0.8\text{V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.54\text{V}$, $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-)=1.19\text{V}$.



5- Les courbes i - E de réduction de l'eau en dihydrogène, à $\text{pH} = 7$, sont données dans la figure ci-contre, sur une électrode de zinc et sur une électrode de plomb.

- Calculer les surtensions cathodiques du dihydrogène sur chacune des deux électrodes.
- Comparer les deux valeurs trouvées et dites ce qu'on peut conclure d'un point de vue cinétique. $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$

Exercice 27:

L'étain impur (principale impureté Ag) peut être purifié par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution acide (H_2SO_4 , $\text{pH} = 3$), contenant du sulfate stanneux SnSO_4 à 0.01 mol.L^{-1} . En solution aqueuse, les ions sulfate sont électro-inertes. La cathode est une feuille mince d'étain pur. L'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

- Écrire toutes les réactions possibles aux électrodes.
- Tracer les courbes intensité-potential en tenant compte du pH, des données redox et des surtensions cinétiques.

3- Représenter sur le graphe la tension minimale (U_{min}) d'électrolyse qui permet de la purification et la récupération de l'étain. Justifier alors le nom d'électrolyse à anode soluble, et préciser ce que devient l'impureté Ag contenue dans le barreau brut.

Données :

- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.
- Les couples de l'étain et de l'argent sont rapides ;
- Surtensions cinétiques sur étain : +1 V pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et -1 V pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

Exercice 28:

En utilisant une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl nous réalisons un dosage potentiométrique d'une solution d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ($\text{pH} = 1$) par une solution de permanganate de potassium à 0.1 mol.L^{-1} . Le volume initial de la solution à titrer est de 100 ml. Les résultats du dosage indiquent que le volume équivalent de KMnO_4 égale à 35 mL.

- 1- Ecrire la réaction du dosage.
- 2- Cette réaction est-elle totale ou pas ? Justifier.
- 3- Calculer la concentration inconnue de l'acide oxalique.
- 4- Ecrire les différentes expressions de E mesuré à l'électrode de travail au cours du dosage en fonction des concentrations des espèces présentes en solution.
- 5- Faire un tableau d'avancement de ce dosage en fonction des nombres de moles des espèces présentes dans la solution.

Données : $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0.48 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V/ENH}$; $E_{\text{Ag/AgCl}} = 0.197 \text{ V}$.

Exercice 29:

On réalise un dosage cérimétrique (en utilisant les ions Ce^{4+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par potentiométrie d'une solution d'ions Fe^{2+} . Le volume initial de la solution à titrer est de 100 ml. Les résultats du dosage indiquent que le volume équivalent de la solution titrante est de 25 ml.

- 1- Quelle sont les principales conditions pour qu'une réaction d'oxydoréduction soit utilisées dans un dosage potentiométrique ?
- 2- Ecrire la réaction de dosage.
- 3- Faire un tableau d'avancement de ce dosage en fonction des nombres de moles des espèces présentes dans la solution.
- 4- Calculer le potentiel E mesuré à l'électrode de travail (en utilisant l'expression de $E = f(V)$) pour :
 - $V = 5 \text{ mL}$ (Avant l'équivalence).
 - $V = V_{\text{eq}}$ (A l'équivalence).
 - $V = 35 \text{ mL}$ (Après l'équivalence).

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.7 \text{ V}$.

Exercice 30:

On réalise un dosage potentiométrique d'une solution d'ions Fe^{2+} par une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $1.66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une électrode de platine et une électrode de référence au calomel ont été utilisées dans cette technique. Pour commencer le dosage on a introduit dans un bécher de 250 mL :

(10 mL de la solution d'ions Fe^{2+} + 50 mL d'eau + 10 mL d'acide sulfurique concentré)

Les résultats du dosage donnent un volume équivalent de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ égale à 19.63 mL.

- 1- Donner une représentation schématique de la pile constituant ce système électrochimique avant le commencement du dosage.
- 2- Ecrire la réaction qui a lieu au cours du dosage.
- 3- En utilisant le V_{eq} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, calculer la concentration inconnue de la solution d'ions Fe^{2+} .
- 4- Comment est reliée la différence de potentiel U mesurée aux concentrations des espèces présentes en solution ?
- 5- En admettant que le pH soit constamment égal à 0, déterminer U , la d.d.p. mesurée entre les électrodes, en fonction du volume de dichromate versé (donner l'expression de $U = f(V)$) :
 - Avant l'équivalence : calculer U à $V = 1 \text{ mL}$, 10 mL et 18 mL ;

- A l'équivalence : calculer U à V_{eq} .
 - Au-delà de l'équivalence : calculer U à $V = 21 \text{ mL}$, 25 mL et 30 mL .
- 6- Tracer la courbe $U = f(V)$ en respectant les échelles suivantes : 5 cm pour 10 mL en abscisse; 1 cm pour 0.1 volt en ordonnée.

Données :

A 25°C : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$; $E_{\text{ECS}} = 0.244 \text{ V}$.

Exercice 31:

1- Une électrode à goutte de mercure est réglée de telle sorte qu'une goutte tombe toutes les 4s ($\tau = 4\text{s}$). La masse de mercure correspondant à 20 gouttes est de 0.16 g.

- a) Calculer le débit massique moyen de mercure en mg/s.
- b) En admettant que ce débit est proportionnel à la hauteur de mercure dans le réservoir, que deviendrait la durée de vie des gouttes si la hauteur de mercure est multipliée par 3 ?

2- Calculer la moyenne du courant de diffusion i_D pour l'ion Pb^{++} à la concentration de 10^{-3} M dans $\text{KCl } 0.1\text{M}$. Données : $m = 2 \times 10^{-3} \text{ g.s}^{-1}$; $t = 4 \text{ s}$; $D = 8.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Exercice 32:

On analyse par coulométrie une solution des ions chlorure (Cl^-). L'électrode de travail utilisée est une électrode en argent (Ag). Au cours de l'analyse il se forme un précipité blanc.

- 1- Quel est la formule chimique du précipité formé.
- 2- Ecrire les réactions mise en jeu et indiquer le type de chaque réaction.
- 3- Quel type de coulométrie est utilisé dans cette analyse ? Justifier.
- 4- En appliquant une intensité de courant (I) de 0.02 A, on trouve que la formation du précipité blanc se termine dans une minute. Calculer la concentration des ions Cl^- sachant que le volume de la solution dosée est de 100 ml.

Données :

$Cl = 35.5$, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 33:

On fait analyser par coulométrie indirecte (à potentiel constant) une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Cette analyse permet de produire de la diiode I_2 qui oxydera ensuite le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en tétrathionate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$).

- Calculer la quantité d'électricité qu'il faut faire passer à travers la cellule d'électrolyse pour produire une quantité d' I_2 juste suffisante pour oxyder 100 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

*Références
bibliographiques*

- [1] **Selloum Djamel**, Électrochimie, Polycopié de cours, 2020/2021, Université Kasdi Merbah d'Ouargla.
- [2] **Francis Rouessac**, Annick Rouessac, Analyse Chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^e édition, 2004, Dunod, Paris.
- [3] **Boudouaia Nacer**, Chimie Analytique (Les méthodes de dosage), Polycopié de cours, 2020/2021, Université de Sidi Bel Abbès.
- [4] **Stéphane Bach**, **François Buet**, **Gisèle Volet**, CAPES de Sciences physiques : TOME 2 – Chimie cours et exercices, 3^e Edition, 2004, Editions Belin, Paris.
- [5] **Jean-Louis Burgot**, Méthodes électrochimiques d'analyse, 2012, Lavoisier SAS, Paris.
- [6] **Paul Arnaud**, Exercices Résolus de Chimie Physique, 3^e Edition, 2008, Dunod, Paris.
- [7] **G. Barral**, **B. LE Gorrec**, **C. Montella**, Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques : Cours et exercices, Polycopié de cours, 2003, PolyTech de Grenoble.
- [8] **Paul-Louis Fabre**, **Olivier Reynes**, Electrochimie : Résumés de cours et exercices corrigés, 2013, Ellipses, Paris.
- [9] **Douadi Tahar**, Méthodes Electrochimiques d'analyse (MEA), 2010, Université de Sétif.
- [10] **Moulay Rachid Laamari**, Cours d'électrochimie SMC, 2015, Université Cadi Ayyad de Marrakech.
- [11] **Simon Beaumont**, Tous les exercices de chimie MP-PSI-PT, 2008, Dunod, Paris.
- [12] **Lanez Touhami**, Electrochimie et corrosion, Polycopié de cours, 2008, Université d'El-Oued.