

Electrochimie

①

I. Electrode Tout métal plongé dans une solution constitue une électrode on a plusieurs types de l'électrode.

I^{ère} espèce
(Electrode à gaz)

II^{ème} espèce

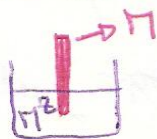
III^{ème} espèce

IV^{ème} espèce

Electrode spécifique

1. première espèce

Elles sont constituées par un métal en contact avec une solution contenant un de ces éléments : M/M^Z

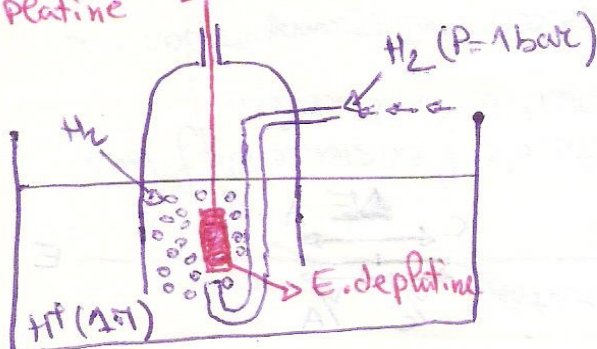


2. Deuxième espèce

Elles sont constituées par un métal inerte (Pt ou Or) en contact à la fois avec un gaz et une solution dans laquelle est dissous ce gaz

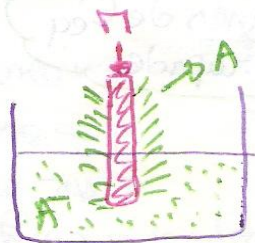
Pt / $HCl_{(c)}$ / $Cl_{2(g)}$, Pt / $HCl_{(c)}$ / $H_{2(g)}$

Fil de Platine



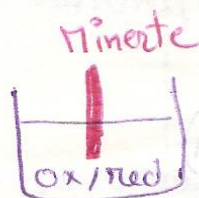
2. Deuxième espèce

Elles sont constituées par un métal recouvert d'un de ces sels peu soluble, ~~est~~ est en contact avec une solution contenant l'anion de ce sel $M/MA/A^-$



3. électrode de 3^{ème} espèce

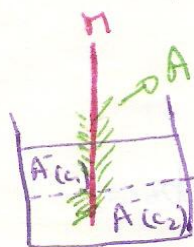
Elle est constituée d'un métal inerte (Pt, Au, Graphite) en contact avec une solution la forme oxydée et la forme réduite d'un même couple redox $pt / (Fe^{3+} / Fe^{2+})$, $pt / (Sn^{4+} / Sn^{2+})$



4. Electrode de 4^{ème} espèce

On se sert des électrodes de 2^{ème} espèce ($M + MA$) plongées dans deux solutions d'un même sel AX mais à des concentrations différentes. Ces solutions sont séparées par une "membrane perméable" à X .

$M / MA / AX(c_2) // AX(c_1)$ exemple $Ag / AgCl / HCl(c_2) // HCl(c_1)$



• Electrode de référence

Dans la partie expérimentale on utilise des électrodes de référence

(en milieu acide): $Ag / AgCl(s) / Cl^-$ et $Hg / Hg_2Cl_2 / Cl^-$

(en milieu basique): $Hg / Hg_2SO_4 / SO_4^{2-}$

• Application sur les électrodes

$$\Delta G = -RT \ln(K) \Leftrightarrow \ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$\Delta G = -nFE \Leftrightarrow \ln(K) = \frac{nFE}{RT} = \log(K) = \frac{nE}{0,06}$$

$$K = 10^{-\frac{nE}{0,06}}$$

si $K \gg 1$ Réaction se déplace dans le sens 1

si $K \ll 1$ Réaction se déplace dans le sens 2

si $K = 0$ réaction équilibrée.

◦ Rendement thermodynamique $\rho_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$

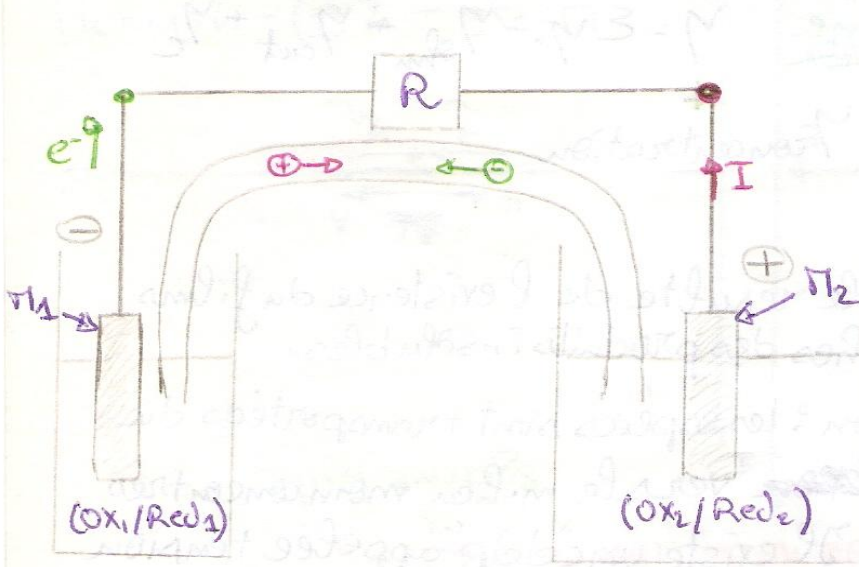
(3)

Si 80% à 90% énergie chimique transformée en énergie électrique

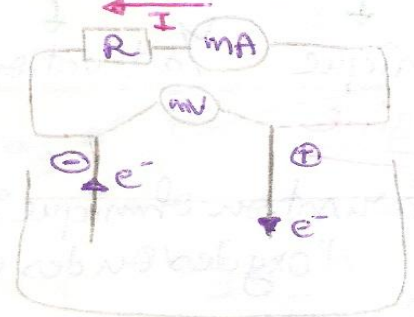
Si 30% à 40% dans les machines thermiques

II. Pile Une pile est l'association de deux électrodes.

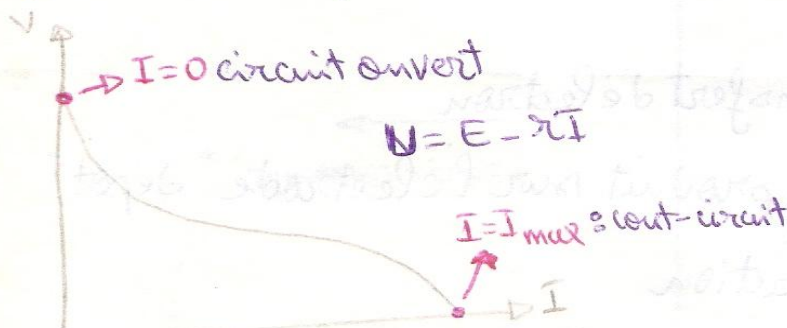
→ schéma réel de la pile $\ominus M_1 / (OX_1 / Red_1) // (OX_2 / Red_2) / M_2 \oplus$



→ Montage de la pile



→ Courbe de polarisation d'une pile



◦ En circuit ouvert $I=0$

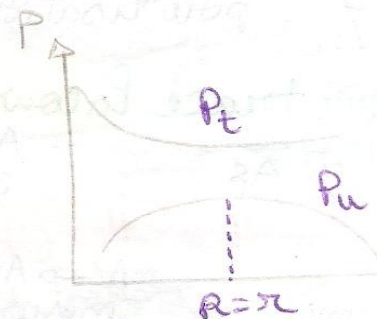
◦ En court-circuit $V=0$

$I = I_{max}$; $E = rI$

→ Puissance d'une pile

◦ Puissance totale : $P_t = EI = (R+r)I^2$

◦ Puissance utile : $P_u = VI = (RI)I = RI^2$



III. Les accumulateurs peuvent être rechargés plusieurs fois

Cinétique électrochimique

⇒ Electrolyse

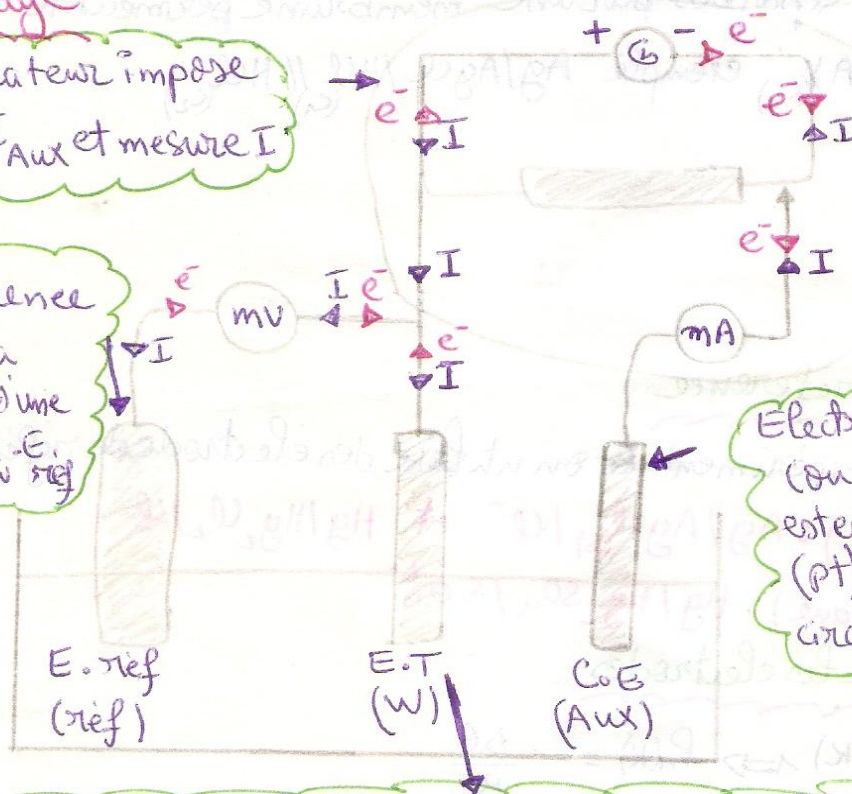
(10)

	Pile	Electrolyseur
U	$E - rI$	$E + rI$
pôle \oplus	Cathode (réduction)	anode (oxydation)
pôle \ominus	Anode (oxydation)	cathode (réduction)
Convention	Générateur	Récepteur

• Montage

Un générateur impose $E_w - E_{Aux}$ et mesure I .

E de référence permet la mesure d'une $\Delta DP = E - E_{w \text{ réf}}$



Electrode auxiliaire (ou contre-electrode) est en métal inerte (Pt) et permet la circulation du courant

Electrode de travail (W ou ET) peut jouer le cathode ou l'anode selon la ~~tension~~ tension appliquée

• Vitesse d'une réaction électrochimique.

$$I = \Delta Q / \Delta t$$

• Réaction de réduction : $OX + n e^- \rightleftharpoons Red$ $I_c = -nFV_c$ $I_c < 0$

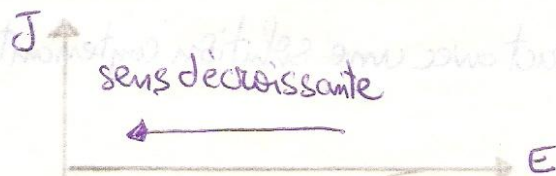
• Réaction d'oxydation : $Red \rightleftharpoons OX + n e^-$ $I_a = nFV_a$ $I_a > 0$

vitesse globale est $V = V_a + V_c = \frac{1}{nF} (I_a - I_c)$

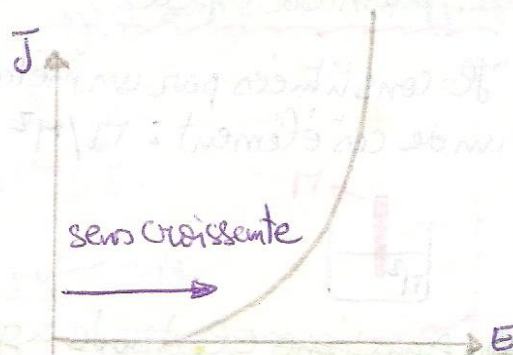
courant total : $I = nFV$

• Description qualitative des courbes $I(E)$: associée à une seule E

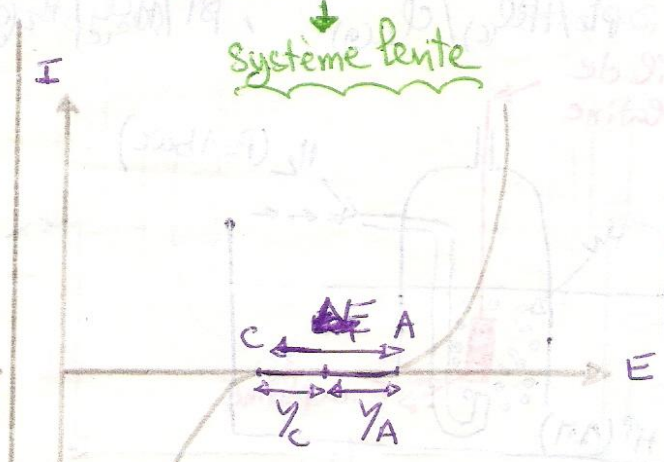
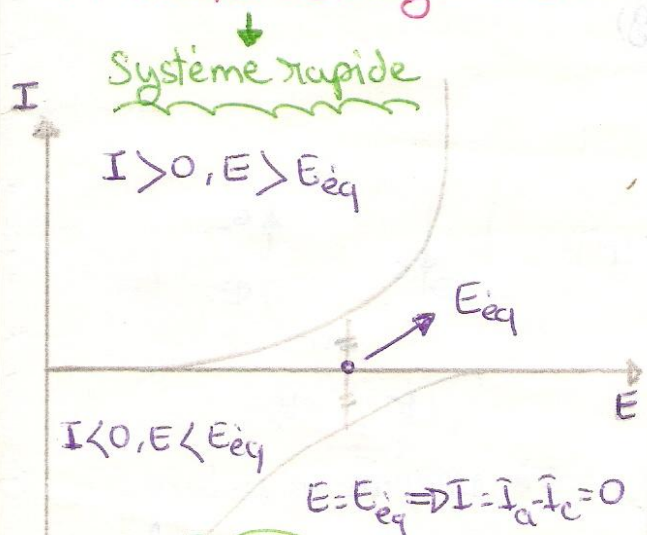
+ Réduction : $OX + n e^- \rightleftharpoons Red$



Oxydation : $Red \rightleftharpoons OX + n e^-$



• Présence de l'oxydant et de réduction en solution



Si l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs voisines de E_{eq} le système d'irapide

$$U = \Delta E + \eta_a(I) - \eta_c(I) + \pi I$$

$$U = E_{\oplus} - E_{\ominus} + \eta_a - \eta_c + \pi I$$

$$U = (E_{\oplus} + \eta_a) - (E_{\ominus} + \eta_c) + \pi I$$

Phénomènes de polarisation des électrodes

⇒ Polarisation et surtension d'une électrode

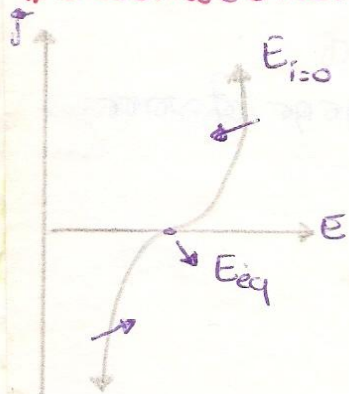
• Polarisation : Défini par la relation $P = E_{i \neq 0} - E_{eq}$ P peut être $< 0, > 0, = 0$
 le passage du courant dans une électrode modifie sa tension d'abandon c à d (E_{eq}). cette modification peut être définitive ou transitoire

↓
 Electrode réversiblement polarisables

↓
 Electrode semi polarisable

↓
 Electrode Irreversiblement polarisable

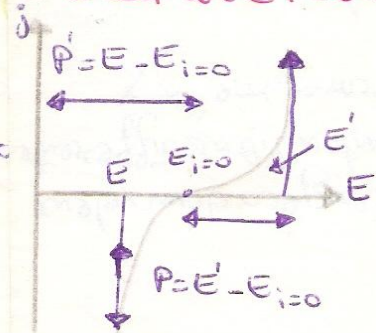
* Electrode réversiblement polarisable



Electrode reprend sa tension d'abandon E_{eq} après le passage du courant. la nature physique de l'interface n'est pas modifiée.

Exemple : Electrode de premier espèce

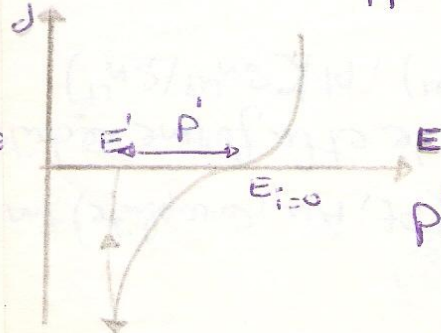
* Electrode irréversiblement polarisable.



Electrode ne reprend pas sa tension d'abandon ($E_{i=0} = E_{eq}$) après le passage du courant. la nature physique de l'interface est modifiée, il y a formation sur la surface de l'électrode d'une couche isolante ou d'une guaine gazeuse. on appelle souvent ces électrodes polarisables.

* Electrode semi polarisable → oxydation → réduction

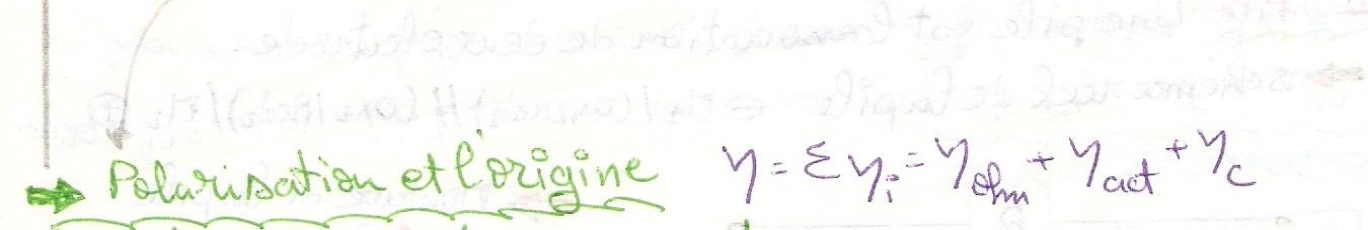
+ (EIP) par rapport à la réduction :



cette électrode ne reprend pas sa tension d'abandon quand elle est traversée par un courant négatif

$$P' = E' - E_{i=0} \quad I < 0$$

+ (EIP) par rapport à l'oxydation:
 cette électrode ne reprend pas sa tension d'abandon quand elle est traversée par un courant $\oplus I > 0$ $P = E - E_{i=0}$



Polarisation et l'origine

$$\eta = \sum \eta_i = \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_c$$

$\eta_{ohmique}$, $\eta_{activation}$, $\eta_{concentration}$

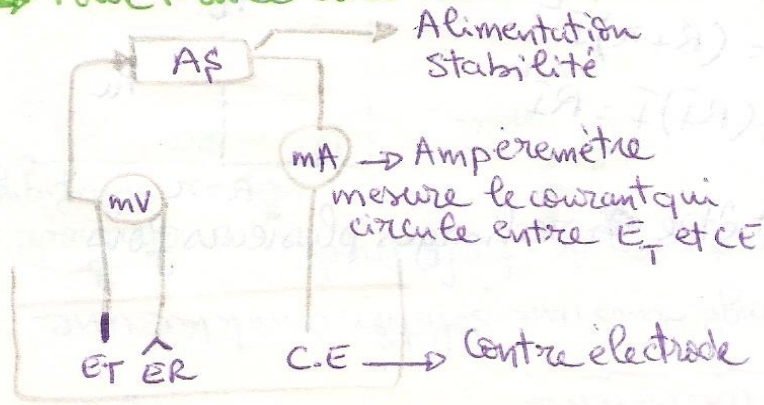
Origine

- Polarisation ohmique: Elle résulte de l'existence du films d'oxydes ou des couches des produits insolubles.
- Polarisation de concentration: les espèces sont transportées du milieu plus concentré vers le milieu moins concentrés
- Polarisation d'activation: Il existe une $\Delta\phi$ appelée tension du Calvan définie par $\Delta\phi = \phi_H - \phi_S$

$$\eta_{act} = \eta_t + \eta_{cr} + \eta_r$$

- η_t = polarisation de transfert d'électron
- η_{cr} = cristallisation d'un produit sur l'électrode "dépôt"
- η_r = polarisation de réaction

→ Pour tracer la courbe d'intensité potentiel $j(E)$



La courbe est tracée par point en faisant varier E et mesurer I qui traverse l'électrode.

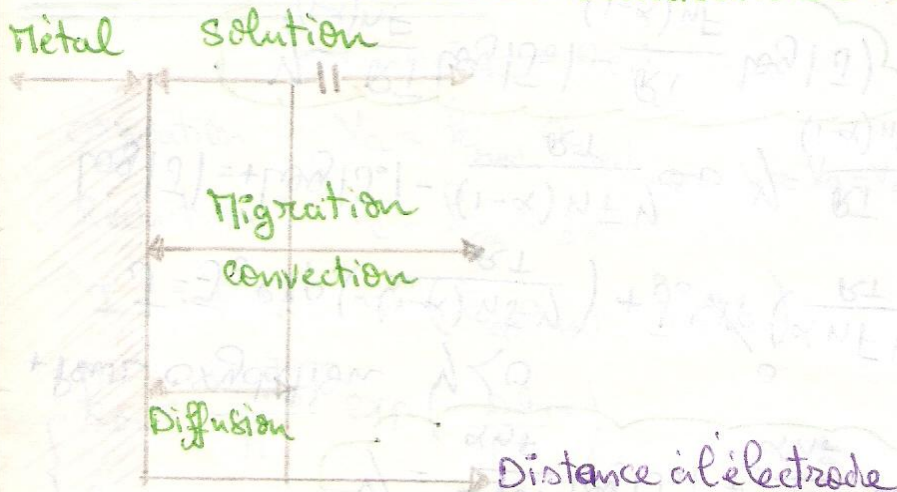
⇒ Etude de la polarisation de concentration

- Transport par migration : Mouvement des espèces chargées
- Transport par diffusion : Le déplacement des espèces des milieux les plus concentrés vers moins concentrés, ce mouvement non homogène.
- Transport par convection : La convection forcée par agitation thermique.

⇒ les différents modes de transport de matière.

- + La migration : prédomine au sein de la solution
- + La diffusion : est limitée à la couche de diffusion
- + La convection : Intéresse l'ensemble de la solution

⇒ Représentation de la localisation de ces phénomènes :

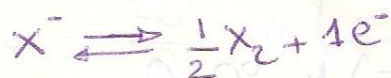


⇒ Expression du courant total d'électrolyse.

On suppose que (solution non agitée, $T = cte$) pas de convection

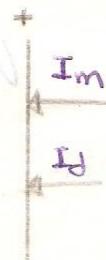
donc $I = I_d + I_m$ avec I_m peut être ($< 0, > 0, = 0$)

Cas 1 : $I_m > 0$ oxydation d'un anion



Ces anions chargés \ominus vont migrer vers l'électrode

$$I = I_d + I_m$$



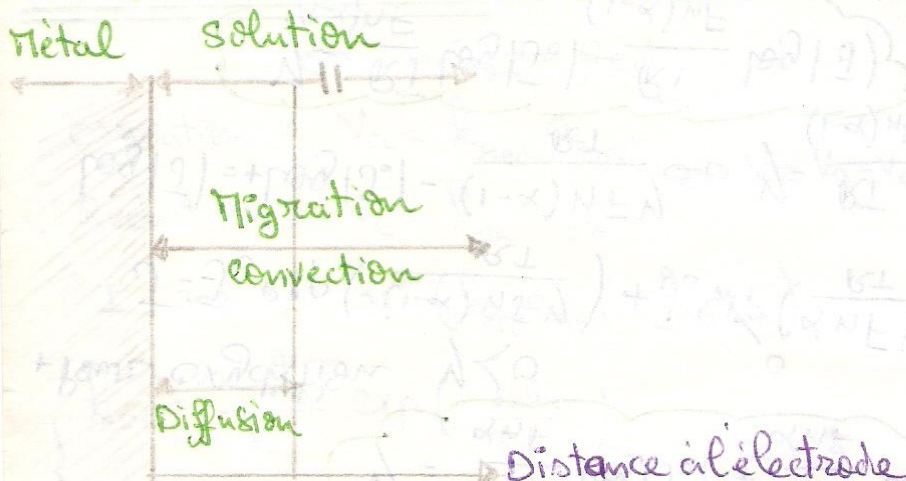
⇒ Etude de la polarisation de concentration

- Transport par migration : Mouvement des espèces chargées
- Transport par diffusion : le déplacement des espèces des milieux les plus concentrés vers moins concentrés, ce mouvement non homogène.
- Transport par convection : La convection forcée par agitation thermique.

⇒ les différents modes de transport de matière.

- + La migration : prédomine au sein de la solution
- + La diffusion : est limitée à la couche de diffusion
- + La convection : Intéresse l'ensemble de la solution

⇒ Représentation de la localisation de ces phénomènes :

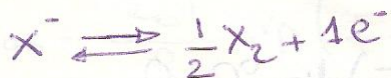


⇒ Expression du courant total d'électrolyse.

On suppose que (solution non agitée, $T = cte$) pas de convection

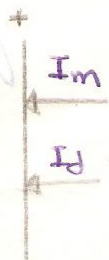
donc $I = I_d + I_m$ avec I_m peut être ($< 0, > 0, = 0$)

Cas 1 : $I_m > 0$ oxydation d'un anion



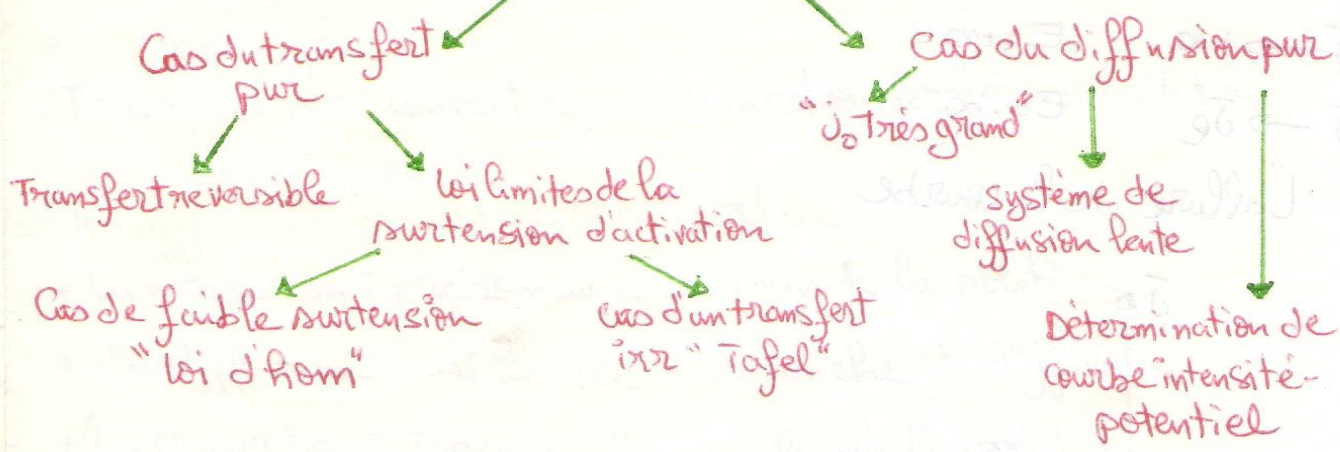
Ces anions chargés \ominus vont migrer vers l'électrode

$$I = I_d + I_m$$

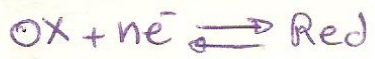


Equations des courbes $J(E)$ et montages électriques et leur obtention

160



I Cas du transfert pur



Oxydation : $V_a = \frac{R T}{n F} \ln a_{red}$
 Réduction : $V_c = \frac{R T}{n F} \ln a_{ox}$
 $\Rightarrow V = V_a - V_c = \frac{R T}{n F} \ln a_{red} - \frac{R T}{n F} \ln a_{ox}$

$$I = n F V = n F \left(\frac{R T}{n F} \ln a_{red} - \frac{R T}{n F} \ln a_{ox} \right)$$

$$\begin{cases} k_{ox} = \frac{\alpha k_0 T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}}{RT}\right) \\ k_{red} = \frac{(1-\alpha) k_0 T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}}{RT}\right) \end{cases} \quad \alpha = 1$$

$$\begin{cases} \text{oxydation : } E \uparrow \uparrow & \Delta G_{ox} = \Delta G_{ox}^0 + (1-\alpha) n F E \\ \text{Réduction : } E \downarrow \downarrow & \Delta G_{red} = \Delta G_{red}^0 - \alpha n F E \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_{ox} = \frac{k_0 T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^0 - (1-\alpha) n F E}{RT}\right) \\ k_{red} = \frac{k_0 T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^0 + \alpha n F E}{RT}\right) \end{cases}$$

B. Cas d'un transfert irréversible "loi de Tafel"

+ Pour réduction $\eta > 0$

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - J_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right)$$

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \Leftrightarrow \log |J| = \log |J_0| + \frac{\alpha n F \eta}{RT}$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \log |J| - \frac{RT}{\alpha n F} \log |J_0|$$

$$\eta = \frac{-RT}{\alpha n F} \log |J_0| + \frac{RT}{\alpha n F} \log |J|$$

+ Pour oxydation $\eta < 0$

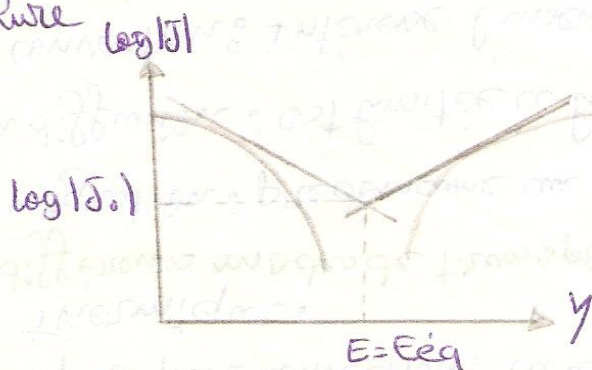
$$J = J_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) + J_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

$$\log |J| = +\log |J_0| - \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \Leftrightarrow \eta = \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \log |J_0| - \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \log |J|$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \log |J_0| - \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \log |J|$$

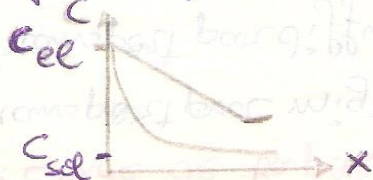
$$y = ax + b$$

+ L'allure



II Cas de diffusion pure

D'après la première loi de Fick. $N = \frac{dc}{dt} = \left(\frac{SD_i}{l}\right) (C_{sol}^i - C_{el}^i)$



Variation de $c = c(x)$ selon Nernst

Variation de $c = c(x)$ avec effet de la double couche.

+ courant de diffusion $J_d = \pm k_d (a_{sol}^i - a_{el}^i)$

$\bar{J}_e \rightarrow a_{el} = 0 \quad \bar{J}_e^i = \pm k_d a_{sol}^i$

pour ~~oxydation~~ réduction $J = \pm k_d (a_{sol}^{ox} - a_{el}^{ox})$



$J = -k_d a_{sol}^{ox} + k_d a_{el}^{ox} = \bar{J}_e^{ox} + k_d a_{el}^{ox}$

$a_{el}^{ox} = \frac{J - \bar{J}_e^{ox}}{k_d}$

pour ~~réduction~~ oxydation $J = \pm k_d (a_{sol}^{red} - a_{el}^{red})$

$J = k_d a_{sol}^{red} - k_d a_{el}^{red} = \bar{J}_e - k_d a_{el}^{red}$

$a_{el}^{red} = \frac{\bar{J}_e - J}{k_d}$

A. Cas d'une diffusion réversible " J_0 très grand"

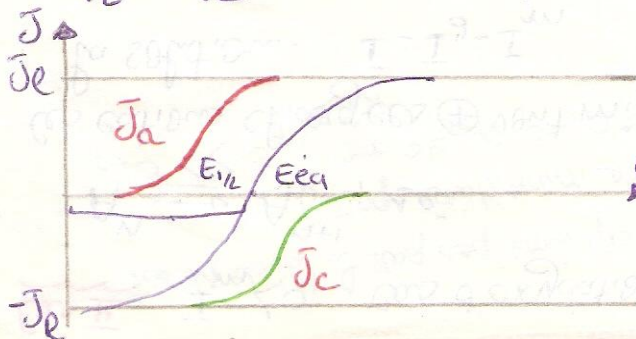
$E_{eq} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{el}^{ox}}{a_{el}^{red}} \right) = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{k_d^{red} (J - \bar{J}_e^{ox})}{k_d^{ox} (\bar{J}_e - J)} \right)$

$E_{eq} = E_{ox/red}^0 + \underbrace{\frac{RT}{nF} \log \left(\frac{k_d^{red}}{k_d^{ox}} \right)}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J - \bar{J}_e^{ox}}{\bar{J}_e - J} \right)$

$E_{eq} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J - \bar{J}_e^{ox}}{\bar{J}_e - J} \right)$

Si les deux ions sont identiques de même taille les k_d^i sont identiques

$E_{1/2} = E_{A/B}^0 \quad J(E_{1/2}) = \frac{\bar{J}_e^{red} + \bar{J}_e^{ox}}{2}$



* courbe réducteur B: $\bar{J}_e^{red} = 0 \Rightarrow a_{ox}^{red} = 0$

$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J}{\bar{J}_e - J} \right)$

* courbe oxydant A: $\bar{J}_e^{ox} = 0 \Rightarrow a_{red}^{ox} = 0$

$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{\bar{J}_e^{ox} - J}{J} \right)$

B. Système de diffusion lente

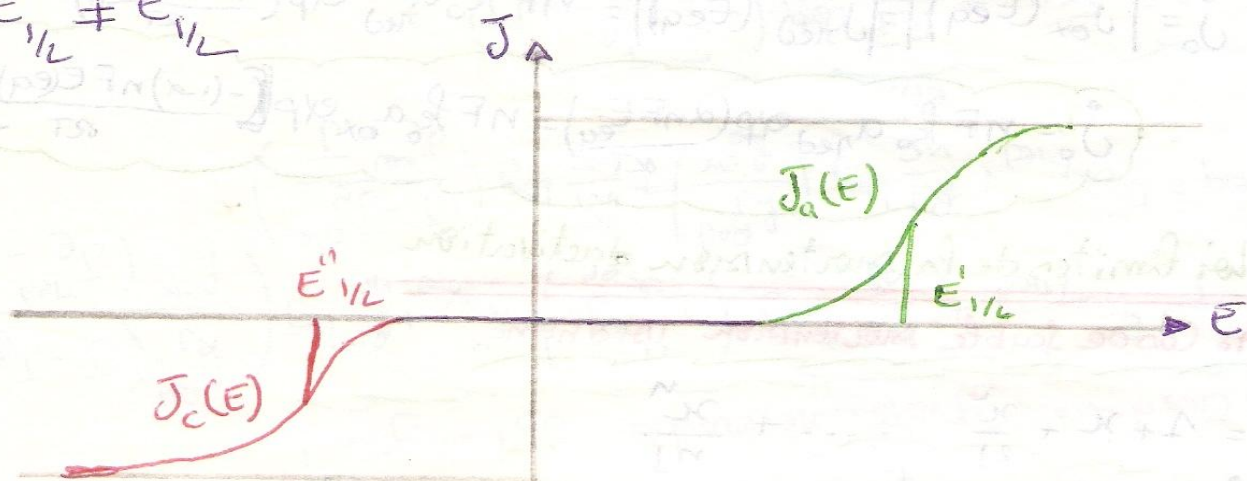
Pour un système lent le " E_{eq} " ne s'exprime pas par la loi de Nernst.
 en remplaçant la cte k_j de l'espèce minoritaire par J_0
 + oxydation se déroule seul $J_e^{ox} = 0 \Rightarrow a_{ox} \neq 0 \Rightarrow J_0 E \gg E_{eq}$

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J}{J_0 - J} \right)$$

+ Réduction se déroule seul $J_e^{red} = 0 \Rightarrow a_{red} \neq 0 \Rightarrow J_0 E \ll E_{eq}$

$$E = E''_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J_e^{ox} - J}{J} \right)$$

$$E'_{1/2} \neq E''_{1/2}$$



C. Exemple pour le cas d'une diffusion pure



loi de Nernst $E_{eq} = E^0_{A/B} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{el}^{ox}}{a_{el}^{red}} \right)$

ou réduction de π^{2+}

D'après la loi de Fick $J_d = \pm k_d (C_{sol}^i - C_{ee}^i)$

$$J_d = -k_d (C_{sol}^{\pi^{2+}} - C_{ee}^{\pi^{2+}})$$

$$a_{ee}^{\pi^{2+}} = \frac{J - J_e^{\pi^{2+}}}{k_d}$$

$$E_{eq} = E^0_{A/B} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{J - J_e^{\pi^{2+}}}{k_d} \right) \Rightarrow E_{eq} = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log (J - J_e^{\pi^{2+}})$$

les pts caractéristiques

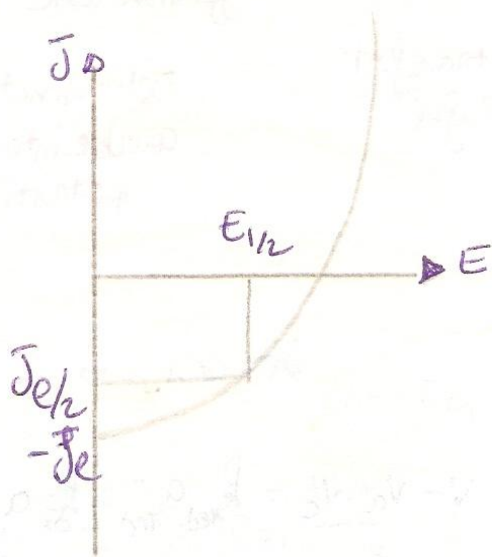
$$\bar{J}=0, E=E_{eq}, E=E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \log(\bar{J}_e - \bar{J}_e^{\pi/2})$$

$$\bar{J}=\bar{J}(E_{1/2}) \Rightarrow E=E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \log\left(\frac{\bar{J}_e}{2} - \bar{J}_e\right)$$

$$\bar{J} \rightarrow +\infty \quad E = +\infty$$

$$\bar{J} \rightarrow \bar{J}_e \quad E = -\infty$$

l'allure de la courbe



(21)