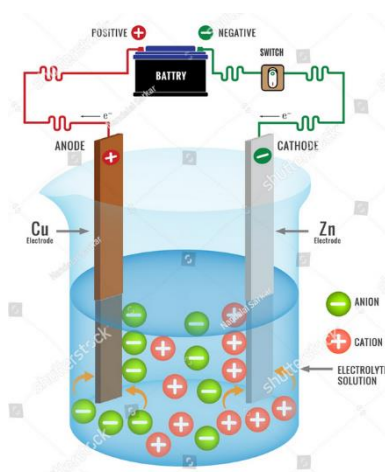


POLYCOPIÉ DE COURS

MÉTHODES D'ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUES

Cours et TP



Cours destinés aux étudiants de 1^{ère} année master 1 chimie organique

Semestre 2

Préparé par :

Dr. Wafia BOUKHEDENA

Année Universitaire
2025/2026

Intitulé du Master : Chimie Organique

Semestre : 2

Unité d'enseignement : UEM2.1

Matière : Méthodes d'analyse électrochimiques

Crédits : 5

Coefficient : 3

Objectifs de l'enseignement

Approfondir les connaissances théoriques et techniques des différentes méthodes électrochimiques

Connaissances préalables recommandées

Avoir des bases en chimie analytique.

Contenu du programme :

Rappels

- Types des électrodes
- Chaînes électrochimiques
- Grandeurs mesurables
- Courbes de polarisations

Matériels et mesures électrochimiques

- Définitions
- Préparation des électrodes
- Préparation des électrolytes
- Appareils utilisés et montages électriques

Conductimétrie

Voltamétrie

Chronopotentiométrie

Chronoampérométrie

Impédance électrochimique

3 à 4 TP selon les moyens disponibles

Mode d'évaluation : Examen écrit

Références :

<http://www.master-materiaux-montpellier.fr/>

<http://sciences.chimiques.univ-rennes1.fr/>

• Avant-propos

Le présent polycopié de cours intitulé « Méthodes d'Analyse Electrochimiques » est destiné aux étudiants du Master de Chimie Organique. Il a pour objectif de fournir les bases théoriques et pratiques nécessaires à la compréhension et à la mise en œuvre des principales techniques électrochimiques utilisées en analyse chimique et en recherche appliquée.

Ce support pédagogique vise à approfondir les connaissances théoriques et techniques relatives aux différentes méthodes électrochimiques modernes. Il permet à l'étudiant d'acquérir une vision globale des phénomènes électrochimiques, des types d'électrodes, des montages expérimentaux ainsi que des outils de mesure employés pour caractériser les systèmes électrochimiques.

Le cours débute par des rappels fondamentaux portant sur les électrodes, les chaînes électrochimiques et les grandeurs mesurables, avant d'aborder en détail les principales méthodes de mesure : conductimétrie, voltammétrie, chronopotentiométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Une partie du module est également consacrée aux travaux pratiques (TP), permettant à l'étudiant de mettre en application les concepts étudiés, de se familiariser avec les instruments de mesure électrochimique et d'interpréter les résultats expérimentaux.

L'enseignement des méthodes d'analyse électrochimiques occupe une place essentielle dans la formation du chimiste moderne, notamment dans les domaines de la corrosion, de l'énergie, de la catalyse, de la chimie analytique et des matériaux fonctionnels.

Ce polycopié constitue ainsi à la fois un outil de référence et un support d'accompagnement pour les étudiants souhaitant approfondir leur compréhension des phénomènes électrochimiques et maîtriser les techniques d'analyse associées.

• Tables des matières

Méthodes électrochimiques d'analyse	Pages
I. Définition.....	1
II. Notions électrochimiques de base : Rappels	1
II.1. Système électrochimique.....	1
II.2. Différents types d'électrodes.....	2
II.2.1 Les électrodes indicatrices	2
a. Électrodes de première espèce.....	2
b. Électrodes de deuxième espèce.....	4
c. Électrodes de troisième espèce (électrodes inattaquables).....	6
II.2.1.1 Fonctionnement d'une électrode indicatrice.....	7
II.2.1.2 Exemples d'utilisation.....	7
II.2.2 Les électrodes sélectives d'ions (ISE).....	7
II.2.2.1 Principaux composants d'une électrode sélective.....	8
II.2.2.2 Principe de fonctionnement.....	8
II.2.2.2 Applications.....	8
II.3. Chaîne électrochimique.....	9
II.4. Potentiel d'électrode.....	10
II.4.1. Potentiel d'équilibre.....	10
II.4.2. Potentiel de corrosion.....	11
II.4.3. Potentiel de jonction liquide (E _j)	11
II.5 Notion de surtension électrochimique.....	12
II.6 Grandeurs mesurables.....	12
II.7 Courbes de polarisation ou courbes intensité-potentiel (i-E).....	13
II.7.1 Différents types de polarisation.....	14
a) Polarisation d'activation.....	14
b) Polarisation de diffusion (concentration)	14
c) Polarisation ohmique (ou résistive)	15
d) Polarisation de transfert de charge.....	15
e) Polarisation mixte.....	16
II.7.2 Polarisations.....	16
II.7.3 Courbes de polarisation.....	17
II.7.4 Réalisations des courbes de polarisation.....	19
II.7.5 Application courbes intensité- potentiel (montage à trois électrodes)	19
III. Matériels et mesures électrochimiques.....	21
III.1. Définition.....	21
III.2. Préparation des électrodes.....	21
III.2.1. Types d'électrodes.....	21
a. Électrodes de travail.....	21
b. Électrodes de référence.....	21
c. Électrodes auxiliaires.....	21
III.2.2. Méthodes de préparation des surfaces d'électrodes.....	22
a. Nettoyage des électrodes.....	22
b. Polissage.....	22
c. Activation électrochimique.....	22
d. Modification de surface.....	22

III.2.3. Entretien et stockage des électrodes.....	22
a. Nettoyage après usage.....	22
b. Stockage.....	23
III.3. Préparations des électrolytes.....	23
III.3.1. Choix du type d'électrolyte.....	23
III.3.2. Concentration de l'électrolyte.....	23
III.3.3. Dissolution du sel.....	23
III.3.4. Vérification du pH (si nécessaire)	24
III.3.5. Ajout d'additifs (si nécessaire)	24
III.3.6. Contrôle de la température.....	24
III.4. Appareils utilisés et montages électriques.....	24
III.4.1. Définition des montages électriques en électrochimie.....	24
III.4.2. Définition des appareils électriques en électrochimie.....	25
III.4.2.1 Conductimétrie.....	26
a) Notion de base : Rappels.....	26
b) Mesure de la conductivité.....	30
c) Dosage conductimétrique.....	31
III.4.2.2 Voltamétrie.....	34
III.4.2.2.1 Principe fondamental de la voltamétrie.....	35
a. Description générale du phénomène électrochimique.....	35
b. Principe de base : mesure du courant en fonction du potentiel appliqué.....	36
c. Notion de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.....	36
III.4.2.2.2 Systèmes et Matériels Expérimentaux.....	36
a. Cellule électrochimique.....	36
b. Électrodes.....	36
c. Potentiostat.....	37
d. Système d'agitation.....	37
e. Ordinateur ou système d'enregistrement.....	37
f. Solution électrolytique et électrolyte support.....	37
III.4.2.2.3 Différentes Techniques de Voltamétrie.....	38
III.4.2.3 Chronopotentiométrie (CP).....	45
III.4.2.3.1 Principes de base.....	45
III.4.2.3.2 Théorie de la Chronopotentiométrie.....	45
III.4.2.3.3 Différentes techniques de la chronopotentiométrie.....	50
III.4.2.4 Chronoampérentiométrie (CA).....	50
III.4.2.4.1 Définition.....	50
III.4.2.4.2 Principe de la méthode.....	50
III.4.2.4.3 Réponse chronoampérométrie d'un système diffusif.....	51
III.4.2.4.4 Équation de Cottrell.....	51
III.4.2.4.5 Représentation graphique typique.....	51
III.4.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	52
III.4.2.4.1 Introduction.....	52
III.4.2.4.2 Principe.....	53
III.4.2.4.3 Principe de fonctionnement de EIS.....	53
III.4.2.4.4 Représentation graphique de l'impédance.....	55
III.4.2.4.5 Analyse des diagrammes d'impédance électrochimique et modélisation par circuits équivalents.....	56
IV. Introduction aux Travaux Pratiques.....	63
TP N°1 : Electrodéposition Sélective du Cuivre.	64
TP N°2 : Étude conductimétrique d'une solution électrolytique.....	66

TP N°3 : Étude des courbes de polarisation et de la corrosion.....	68
TP N°4 : Étude du comportement électrochimique d'une espèce rédox (ferricyanure de potassium) à l'Aide de la voltamétrie cyclique.....	70
TP N°5 : Détermination d'une concentration inconnue par voltampérométrie.....	72
TP N°6 : Étude du Comportement Électrochimique de Deux Composés Tétrathiafulvalène (TTF) à l'Aide de la Voltammétrie Cyclique.....	74
TP N°7 : Étude de la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).	76
Références bibliographiques	78

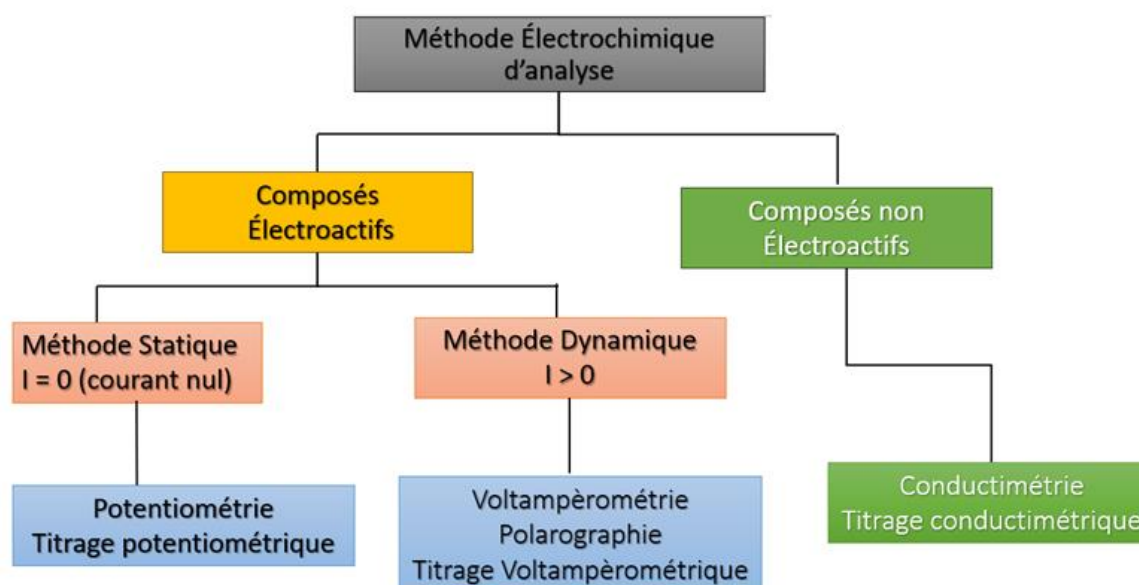
I. Définition

Les méthodes électrochimiques d'analyse, ou méthodes électroanalytiques, sont des méthodes d'analyse instrumentales basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre les espèces électroactives (oxydant et réducteur).

Ces méthodes peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction des aspects de la cellule contrôlés et mesurés. Les trois catégories principales sont la **potentiométrie** (la différence de potentiels des électrodes est mesurée), la **coulométrie** (le courant de la cellule est mesuré dans le temps) et **voltamétrie** (le courant de la cellule est mesuré tout en modifiant activement le potentiel de la cellule). Elles sont aussi utilisées pour réaliser des dosages chimiques (identification qualitative et quantitative des espèces électroactives) et étudier la cinétique réactionnelle des systèmes redox.

Elle est basée sur des mesures de

- Potentiel (E)
- Courant électrique (I)
- $I = f(E)$



II. Notions électrochimiques de base : Rappels

II.1. Système électrochimique

Un système électrochimique est composé d'une électrode (généralement métallurgique) au contact d'une solution électrolytique (électrolyte) voir figure.1.

- ✓ Electrode $\longrightarrow$ conducteur électronique (circulation des e^-)
- ✓ Electrolyte $\longrightarrow$ conducteur ionique (circulation des ions)

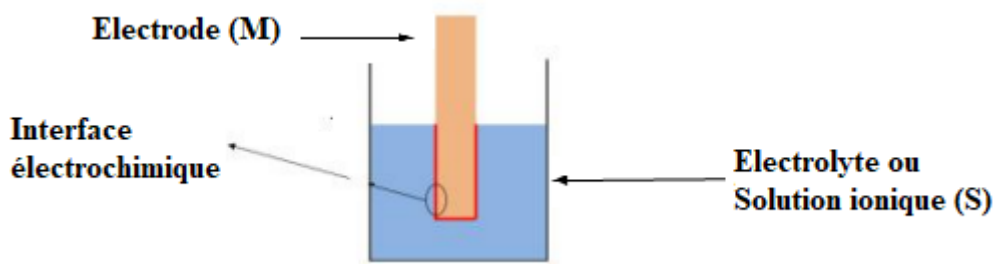


Figure 1. Schéma illustrant l'interface électrochimique entre une électrode et une solution électrolytique.

a) Électrode

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique.

- Les métaux et les espèces ont toujours une concentration égale à 1 (activité=1).
- Le potentiel d'une demi-pile est donné par l'équation de Nernst.

b) Electrolyte

Une substance électrolytique est une substance qui, une fois dissoute dans un solvant (généralement l'eau), se dissocie partiellement ou totalement en ions. Ces ions, libres de se déplacer sous l'action d'un champ électrique, assurent la conduction du courant électrique dans la solution.

II.2. Différents types d'électrodes

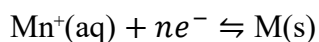
II.2.1 Les électrodes indicatrices

Les électrodes indicatrices sont des électrodes utilisées dans les mesures potentiométriques, notamment pour suivre une réaction chimique ou pour détecter un point d'équivalence lors d'un titrage. Elles jouent un rôle crucial dans les analyses électrochimiques en mesurant la variation de potentiel liée à un changement chimique spécifique. Suivant la nature du conducteur métallique et des espèces oxydantes réductrices considérées, on distingue plusieurs types d'électrodes.

a) Électrodes de première espèce

❖ Électrode Métal-Ion

Soit un métal $\underline{M}$ plongeant dans une solution contenant ses cations $\underline{M}^{n+}$ formant ainsi la demi-pile $\underline{M}^{n+} / \underline{M}$ (c'est le cas, par exemple, d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre). À l'équilibre, un échange d'électrons (Figure.2.) a lieu entre le métal et ses ions en solution selon la réaction :



L'interface entre ce métal et la solution constitue la base de toute électrode métallique et détermine son potentiel d'électrode.

On retrouve l'expression de Nernst avec $M=1$: $E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}]$

Exemple : quel est le potentiel d'une électrode de zinc plongée dans une solution $10^{-3}M$ de sulfate de zinc ?

$[Zn^{2+}] = 10^{-3}M$, $n=2$, $E_{Zn^{2+}/M}^0 = -0.76V$ donc : $E = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log[10^{-3}] = -0.85V$

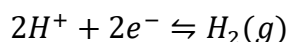


Figure 2. Représentation schématique de la demi-pile Zn^{2+}/Zn .

❖ Électrode à Gaz

Un gaz en équilibre au-dessus d'une solution qui contient sa forme oxydée ou réduite.

- Électrode à hydrogène : L'électrode à hydrogène, également appelée électrode standard à hydrogène (ESH), est constituée d'une plaque de platine recouverte de platine noir, sur laquelle circule un flux de gaz hydrogène pur (H_2) à la pression de 1 atm. L'électrode est immergée dans une solution acide contenant des ions H^+ à une activité unitaire ($a(H^+) = 1$). La réaction d'équilibre à l'électrode est :



Cette électrode sert de référence fondamentale en électrochimie ; son potentiel est défini comme nul à 25 °C ($E^0 = 0,000 V$). L'expression de Nernst :

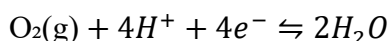
$$E = E_{H^+/H_2}^0 + 0.059(\log[H^+] - \log p_{H_2}^{\frac{1}{2}}), \text{ c'est-à-dire } E = -0.059 (\text{pH} + 1/2 \log P_{H_2}).$$

L'électrode normale est telle que $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ donc $E = -0.059 \text{ pH}$.

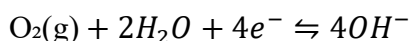
- Électrode à oxygène : L'électrode à oxygène est composée d'une électrode de platine sur laquelle le gaz O_2 est en contact avec une solution contenant des ions hydroxydes (OH^-) ou des ions hydrogène (H^+), selon le milieu voir figure 3.

La réaction électrochimique à l'électrode est :

- En milieu acide (O_2/H_2O) :



- En milieu basique (O_2/OH^-) :



L'expression de Nernst :

$$E = E_{O_2(g)/H_2O}^0 + \frac{0.059}{4} \log(pO_2[H^+]^4) \text{ avec } E_{O_2(g)/H_2O}^0 = 1.229 \text{ Volt}$$

$$E = E_{O_2(g)/H_2O}^0 - 0.059pH + \frac{0.059}{4} \log pO_2 \quad \text{à} \quad pH=7 \text{ (eau pure, } P_{O_2}=1\text{atm)}$$

$$E = 0.815 \text{ Volt}$$

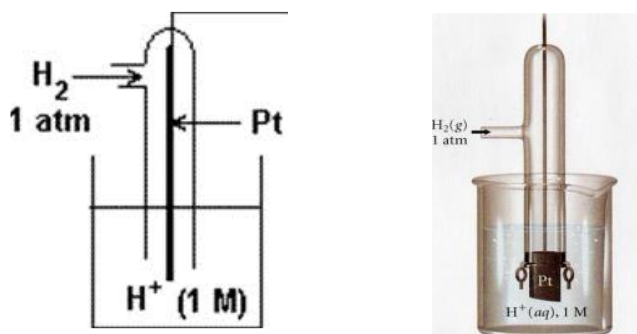


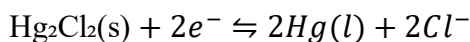
Figure 3. Schéma d'une électrode à hydrogène au contact d'une solution électrolytique.

Cette électrode est utilisée comme électrode de référence ou d'étude dans les mesures électrochimiques.

b) Électrodes de deuxième espèce

Ce type d'électrode est composé d'un métal **M** en équilibre avec un sel peu soluble du même métal, ce sel contenant l'un de ses ions. L'ensemble forme une demi-pile $M_xA_y(s)/M$. (Figure 4) permettant l'établissement d'un potentiel défini.

On prend comme exemple l'électrode au calomel est la plus connue, elle est constituée de mercure (Hg) en contact avec du chlorure de mercure (I) solide (Hg_2Cl_2 , calomel) et une solution de chlorure de potassium (KCl). Le couple rédox mis en jeu est $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l)$:



La formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

$$E_{Cal} = E_{(Hg_2Cl_2)}^0 + 0.03 \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

Le potentiel de cette électrode dépend de la concentration en ions Cl^- de la solution. Lorsqu'elle contient une solution saturée en KCl, on parle d'électrode au calomel saturée (ECS).

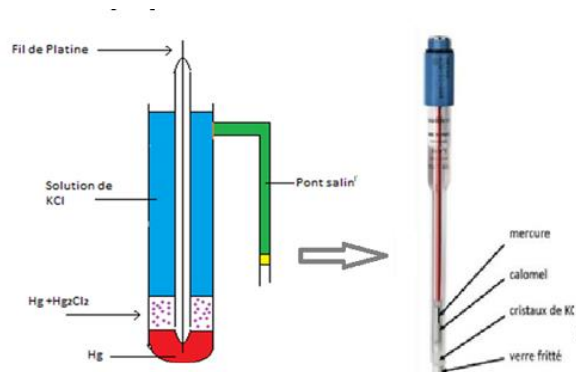


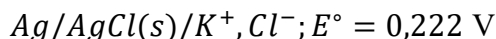
Figure 4. Représentation schématique de l'électrode au calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl).

Parmi les plus utilisées on rencontre les électrodes :

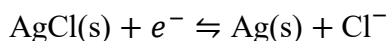
- ✓ au calomel saturé $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$: $E = 0.244\text{V}$
- ✓ au sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$: $E = 0.656\text{V}$
- ✓ au chlorure d'argent $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$: $E = 0.199\text{V}$

Exemple : électrode au chlorure d'argent

L'électrode au chlorure d'argent est un exemple typique d'électrode de deuxième espèce. Elle met en jeu le couple redox $\text{AgCl(s)}/\text{Ag}$, selon la notation :



Cette électrode est constituée d'un fil d'argent métallique recouvert d'une fine couche de chlorure d'argent (AgCl). L'ensemble est plongé dans une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration connue, généralement saturée, afin d'assurer une activité ionique stable. L'équilibre électrochimique qui s'établit entre le métal argent, le sel peu soluble AgCl et les ions chlorure de la solution définit le potentiel électrode, qui demeure pratiquement constant tant que la concentration en ions Cl^- reste fixée. Elle sert d'électrode de référence grâce à son potentiel stable et reproductible, défini par le couple redox :



Le potentiel de cette électrode est déterminé uniquement par la concentration des ions chlorure dans la solution, les autres paramètres restant constants.

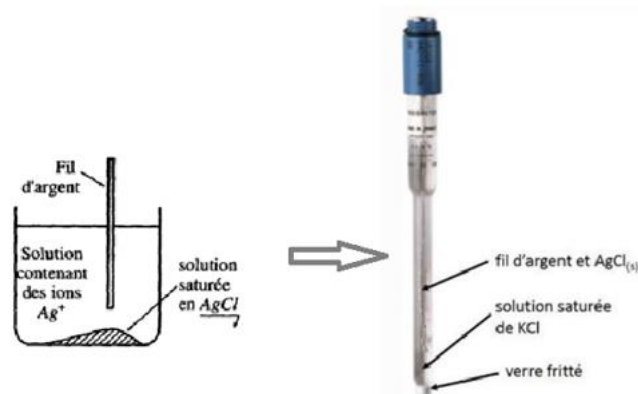


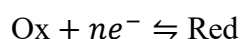
Figure 5. Représentation schématique de l'électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl/ KCl).

c) Électrodes de troisième espèce (électrodes inattaquables)

Cette électrode est constituée d'un métal inerte, le plus souvent du platine, qui ne participe pas directement à la réaction chimique, mais sert uniquement de support pour les échanges électroniques entre le système redox et le circuit extérieur. Elle est immergée dans une solution contenant à la fois les formes oxydée (Ox) et réduite (Red) d'un couple redox (Figure 6). Ainsi, le potentiel de l'électrode dépend du rapport des activités de ces deux espèces en solution.

Par exemple, un fil de platine plongé dans une solution contenant les ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} constitue une électrode du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. De même, une électrode de platine immergée dans une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- et manganèse Mn^{2+} permet d'étudier le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

L'électrode ne participe pas directement à la réaction chimique ; elle permet uniquement le transfert des électrons entre le système redox et le circuit extérieur, selon la réaction :



Le potentiel de cette électrode dépend du rapport des concentrations des formes oxydée et réduite du couple considéré, conformément à l'équation de Nernst.

Exemple : Solution contenant 10^{-2} mol/l d'ions Fe^{2+} et 10^{-1} mol/l d'ions Fe^{3+}

$$E = 0.77 + 0.059 \log 0.1/0.01 = 0.829\text{Volt.}$$

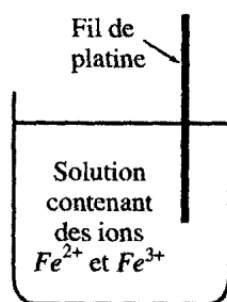


Figure 6. Représentation schématique d'une électrode inerte (électrode indicatrice) en contact avec un couple rédox Ox/Red.

II.2.1.1 Fonctionnement d'une électrode indicatrice

Le potentiel d'une électrode indicatrice dépend de l'activité ou de la concentration de l'espèce électroactive présente dans la solution. Cette électrode réagit de manière réversible avec le système redox étudié sans y participer chimiquement ; elle sert uniquement à transférer les électrons entre le couple oxydant/réducteur et le circuit externe.

Le potentiel ainsi développé varie selon la loi de Nernst, en fonction du rapport des activités des formes oxydée et réduite du couple :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$$

Pour être exploitable, ce potentiel est toujours mesuré par comparaison avec celui d'une **électrode de référence** (de potentiel constant et connu), formant ainsi une cellule électrochimique complète.

II.2.1.2 Exemples d'utilisation

a) Titrages potentiométriques

L'électrode indicatrice détecte le point d'équivalence. Par exemple :

- Pour un titrage acide-base, une électrode à membrane de verre (pH-mètre) est utilisée.
- Pour un titrage redox, une électrode en platine est utilisée.

b) Analyse de traces de métaux

Une électrode en argent peut être utilisée pour détecter les ions Ag^+ ou Cl^- .

c) Mesure de l'oxygène dissous

Une électrode en or ou en platine est utilisée dans des cellules de Clark.

II.2.2 Les électrodes sélectives d'ions (ISE)

Une électrode sélective est un dispositif électrochimique capable de convertir l'activité d'un ion spécifique présent dans une solution en un signal électrique mesurable (potentiel). Ce potentiel est proportionnel, selon la loi de Nernst, à la concentration ou à l'activité de l'ion ciblé. Ces électrodes, souvent appelées électrodes sélectives d'ions (ISE, *Ion-Selective*

Electrodes), présentent une membrane sélective qui permet le passage préférentiel d'un ion donné, tout en excluant les autres espèces ioniques.

Elles sont largement utilisées pour la détermination rapide et directe de la concentration d'ions tels que H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- ou Cl^- dans divers milieux (solutions aqueuses, biologiques ou environnementales).

Leur potentiel s'exprime selon l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln(a_{ion})$$

Où :

- E est le potentiel mesuré,
- E° est le potentiel standard de l'électrode,
- z est la charge de l'ion,
- a_{ion} est l'activité de l'ion concerné.

II.2.2.1 Principaux composants d'une électrode sélective

a) Membrane sélective

C'est l'élément clé de l'électrode. Elle est conçue pour permettre uniquement l'interaction avec (exemple : Na^+ , K^+ , Cl^- , etc.).

Types de membranes :

- Membranes en verre (pour H^+ ou Na^+).
- Membranes polymères (pour NO_3^- , Ca^{2+}).
- Membranes cristallines (pour F^-).

b) Solution interne

Elle contient une concentration connue de l'ion mesuré, permettant d'établir un potentiel de référence.

c) Électrode de référence intégrée

L'électrode de référence intégrée est indispensable pour la mesure du potentiel électrochimique. Elle permet de déterminer avec précision la différence de potentiel qui s'établit entre la solution et l'électrode sélective. Elle fournit un potentiel stable et constant, indépendant de la composition de la solution à analyser, garantissant ainsi la fiabilité et la reproductibilité des mesures.

II.2.2.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une électrode sélective d'ions repose sur la formation d'un potentiel de membrane entre deux solutions de compositions ioniques différentes, séparées par une membrane sélective. Cette membrane, spécifique à un ion donné, permet un échange

ionique sélectif ou un transport préférentiel de cet ion, tout en bloquant les autres espèces présentes en solution.

Lorsqu'une solution contenant l'ion d'intérêt est mise en contact avec la membrane, un équilibre électrochimique s'établit à son interface. Il en résulte l'apparition d'un potentiel électrique à l'interface entre l'électrode et la solution, dont la valeur dépend directement de l'activité (ou de la concentration) de l'ion considéré dans le milieu.

Pour pouvoir le mesurer, ce potentiel est comparé à celui d'une électrode de référence dont le potentiel est connu, stable et indépendant de la composition de la solution. L'association de ces deux électrodes l'électrode indicatrice et l'électrode de référence constitue une cellule électrochimique, dont la différence de potentiel observée est décrite par l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{ion}})$$

Ainsi, la mesure du potentiel permet de déterminer quantitativement la concentration de l'ion cible dans la solution.

II.2.2.3 Applications

- Analyse de l'eau : Mesure de pH, F^{-} ou Cl^{-} .
- Médical : Analyse du potassium (K^{+}) ou sodium (Na^{+}) dans le sang.
- Industrie alimentaire : Détermination des ions nitrate (NO_3^{-}) dans les produits.

Exemple pratique : pH-mètre

Le pH-mètre est l'exemple le plus courant d'électrode sélective. Il utilise une membrane en verre sensible aux ions H^{+} . La différence de potentiel entre la solution interne et la solution mesurée est liée à l'activité des ions H^{+} , traduite en pH.

II.3. Chaîne électrochimique

On appelle chaîne électrochimique l'ensemble formé par deux électrodes (une électrode de référence et une électrode indicatrice) immergées dans leurs solutions respectives et reliées entre elles par un ou plusieurs électrolytes assurant la continuité ionique.

Une représentation schématique de la chaîne électrochimique peut s'écrire sous la forme :

Électrode de référence | Jonction électrolytique | Électrolyte | Électrode indicatrice

La différence de potentiel (ou force électromotrice) mesurée entre les bornes de la cellule est donnée par la relation :

$$E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

Remarque : En pratique, on insère un pont électrolytique (ou pont salin) entre les deux solutions afin d'assurer la continuité électrique tout en minimisant le potentiel de jonction. Ce dernier est souvent négligé, car sa valeur est généralement de l'ordre de quelques millivolts.

II.4. Potentiel d'électrode

Lorsqu'un conducteur métallique, ou une électrode chimiquement inerte (comme le platine), est plongé dans une solution renfermant un couple oxydant/réducteur, des transferts d'électrons spontanés s'établissent entre la surface métallique et les espèces en solution.

Ces échanges se poursuivent jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint entre les formes oxydée et réduite du couple. À ce stade, une séparation de charges électriques apparaît à l'interface métal/solution, donnant naissance à une différence de potentiel appelée potentiel d'électrode. Cette zone interfaciale, où les charges positives et négatives se font face, constitue la **double couche électrique**. Elle peut être représentée schématiquement comme deux couches de charges opposées disposées de part et d'autre de la surface du métal (Figure 7).

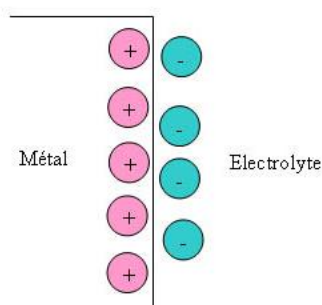


Figure 7. Représentation schématique de la double couche électrique à l'interface métal/électrolyte.

Cette différence de potentiel propre à une électrode isolée ne peut pas être mesurée directement, car seule une différence de potentiel entre deux électrodes est accessible expérimentalement. Pour effectuer cette mesure, on associe donc l'électrode étudiée à une seconde demi-cellule de potentiel connu, appelée électrode de référence, formant ainsi une cellule électrochimique dont la tension est mesurable à l'aide d'un voltmètre.

En pratique, l'électrode de référence est choisie pour son potentiel stable et reproductible, indépendant de la composition de la solution à analyser.

Remarque : Par convention, la borne négative du voltmètre est connectée à l'électrode de référence, tandis que la borne positive est reliée à l'électrode indicatrice ou électrode étudiée.

II.4.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) correspond au potentiel électrique adopté par un métal (ou une électrode) lorsqu'il est en contact avec une solution contenant ses propres ions. On le désigne également sous le nom de potentiel réversible (E_{rev}). Il représente la différence

de potentiel ($\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_S$) qui s'établit entre la phase métallique et la phase électrolytique lorsque le système atteint un état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque les vitesses des réactions d'oxydation et de réduction deviennent égales.

En pratique, il est impossible de mesurer directement le potentiel absolu d'une électrode isolée, car toute mesure implique la comparaison entre deux électrodes formant une pile électrochimique. Ainsi, seule la différence de potentiel entre ces deux demi-cellules peut être déterminée expérimentalement.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être déterminé théoriquement à partir de l'équation de Nernst, qui relie le potentiel à la composition chimique du système. Cette relation découle des principes thermodynamiques appliqués aux réactions électrochimiques notamment celles intervenant dans les processus de corrosion.

II.4.2. Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion (E_{corr}), également appelé potentiel de dissolution ou potentiel d'abandon, correspond au potentiel électrochimique qu'adopte une électrode lorsqu'elle est en contact avec une solution électrolytique dans laquelle se produisent simultanément des réactions d'oxydation et de réduction.

Ce potentiel traduit l'état d'équilibre dynamique établi à la surface du métal : la vitesse de dissolution anodique du métal (oxydation) est alors égale à la vitesse de réduction des espèces présentes dans le milieu.

Il dépend de plusieurs facteurs expérimentaux, notamment la température, la nature et la concentration de l'électrolyte, ainsi que la composition du matériau métallique.

II.4.3. Potentiel de jonction liquide (E_j)

Lorsqu'une chaîne électrolytique comporte plusieurs interfaces entre solutions ioniques de compositions différentes, il se forme à chacune d'elles une différence de potentiel électrique. Ce phénomène apparaît notamment à la jonction de deux électrolytes distincts séparés par une membrane poreuse ou un pont salin.

L'origine de ce potentiel, appelé potentiel de jonction liquide (E_j), réside dans la différence de mobilité ionique entre les cations et les anions à travers la zone de contact. Les ions les plus mobiles se déplacent plus rapidement, provoquant ainsi une accumulation temporaire de charges d'un côté de la jonction et un déficit de charges de l'autre. Cette répartition inégale des charges engendre une différence de potentiel électrique entre les deux solutions (voir Figure 8).

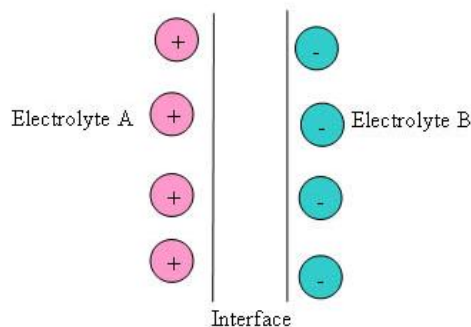


Figure 8. Schéma de l'interface de la chaîne électrolytique à la jonction entre deux électrolytes.

Pour réduire l'influence de ce potentiel, on emploie un pont électrolytique (ou pont salin), généralement constitué d'une solution de nitrate de potassium (KNO_3) à une concentration d'environ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.5 Notion de surtension électrochimique

La surtension électrochimique à intensité donnée représente la différence entre le potentiel d'équilibre (ou potentiel thermodynamique d'oxydoréduction donné par la relation de Nernst) et le potentiel appliqué (potentiel hors équilibre c'est-à-dire $E_{i \neq 0}$), notée η (« éta »).

Remarque : La surtension dépend principalement de l'intensité du courant qui traverse le conducteur métallique.

- Lorsqu'une oxydation a lieu ($i > 0$), la surtension est positive ($\eta > 0$). Cela implique que le potentiel appliqué doit être supérieur au potentiel d'équilibre prévu par la loi de Nernst.
- En revanche, pour une réduction ($i < 0$), la surtension devient négative ($\eta < 0$), ce qui signifie qu'il faut atteindre un potentiel inférieur à celui calculé à l'équilibre thermodynamique.

L'expression générale de la surtension est donnée par :

$$\eta = E(i \neq 0) - E(i = 0)$$

Ainsi :

- ✓ Si $E(i \neq 0) > E(i = 0)$, la surtension est positive, correspondant à une réaction d'oxydation (notée η_a).
- ✓ Si $E(i \neq 0) < E(i = 0)$, la surtension est négative, traduisant une réaction de réduction (notée $\eta_c < 0$).

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{(i=0)}$$

II.6 Grandeurs mesurables

En électrochimie, les grandeurs mesurables les plus couramment utilisées comprennent :

1. **Potentiel électrochimique** : C'est la différence de potentiel électrique entre deux points dans un système électrochimique. Il est mesuré en volts (V) et indique la tendance d'une réaction chimique à se produire.
2. **Courant électrique** : Il représente le flux de charges électriques à travers un circuit électrochimique. Il est mesuré en ampères (A) et est souvent utilisé pour quantifier le taux de réaction électrochimique.
3. **Capacité électrique** : C'est la quantité de charge électrique stockée dans une cellule électrochimique. Elle est souvent mesurée en coulombs (C) ou en ampères-heures (Ah) et est importante pour les applications de stockage d'énergie telles que les batteries.
4. **Conductivité électrolytique** : C'est la capacité d'un électrolyte à conduire le courant électrique. Elle est mesurée en siemens par mètre (S/m) ou en millisiemens par centimètre (mS/cm) et est importante pour comprendre le comportement des électrolytes dans les cellules électrochimiques.
5. **Charge transférée** : C'est la quantité de charge électrique qui se déplace à travers une interface électrode-électrolyte pendant une réaction électrochimique. Elle est mesurée en coulombs (C) et est essentielle pour comprendre les mécanismes de réaction électrochimique.
6. **Tension de cellule électrochimique** : C'est la différence de potentiel entre deux électrodes d'une cellule électrochimique. Elle est mesurée en volts (V) et est utilisée pour déterminer la force électromotrice d'une cellule.

Ces grandeurs mesurables sont cruciales pour comprendre les processus électrochimiques et concevoir des dispositifs et des systèmes électrochimiques efficaces, tels que les piles, les batteries, les capteurs et les électrolyseurs.

II.7 Courbes de polarisation ou courbes intensité-potentiel (i-E)

Les courbes de polarisation sont un outil essentiel pour étudier les réactions électrochimiques à l'interface électrode/solution. Elles permettent d'observer comment le courant varie en fonction du potentiel appliqué à l'électrode, ce qui donne des informations sur les mécanismes de transfert d'électrons et les phénomènes de corrosion ou de dépôt. Elles permettent de visualiser les interactions électrochimiques fondamentales et jouent un rôle essentiel dans la compréhension des mécanismes électrochimiques, tels que la corrosion ou les réactions dans les piles à combustible. Elles jouent un rôle clé dans la caractérisation des systèmes électrochimiques grâce à leur capacité à révéler les cinétiques réactionnelles et les propriétés des matériaux.

- **Potentiel (E)** : La différence de potentiel entre l'électrode et la solution. C'est la force qui pousse les électrons à travers le circuit externe.
- **Courant (i)** : Le flux d'électrons ou d'ions qui se déplace entre l'électrode et la solution.

À quoi servent les courbes de polarisation ?

Les courbes permettent de :

- Étudier les mécanismes des réactions électrochimiques.
- Identifier les différentes régions de polarisation.
- Calculer des paramètres tels que la vitesse de réaction, la résistance, ou les courants de corrosion.

II.7.1 Différents types de polarisation

En électrochimie, la polarisation désigne la déviation entre le potentiel réel d'une électrode et son potentiel d'équilibre. Différents types de polarisation peuvent intervenir, chacun ayant des implications spécifiques dans les processus électrochimiques.

a) Polarisation d'activation

Se produit lorsque le courant augmente rapidement avec le potentiel appliqué. Cela se produit dans une région où la réaction électrochimique est limitée par la vitesse à laquelle les électrons sont transférés à ou depuis l'électrode. Dans ce régime, les réactions de réduction ou d'oxydation se produisent à un rythme rapide, mais elles dépendent fortement du potentiel appliqué.

Caractéristiques

- ✓ Le courant augmente de manière exponentielle avec l'augmentation du potentiel.
- ✓ La réaction est dominée par les mécanismes de transfert d'électrons.
- ✓ Ce phénomène est typique des régions où la vitesse de la réaction est contrôlée par le potentiel appliqué.

Exemple

Dans une pile à hydrogène (pile à combustible), la réaction de réduction de l'oxygène ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) au niveau de la cathode nécessite un catalyseur (comme le platine) pour réduire la polarisation d'activation. Sans ce catalyseur, la réaction serait trop lente, diminuant l'efficacité de la pile.

b) Polarisation de diffusion (concentration)

Se produit lorsque la concentration des espèces réactives à la surface de l'électrode devient un facteur limitant. En d'autres termes, il y a un manque d'ions ou de molécules disponibles pour la réaction électrochimique à la surface de l'électrode. Cela entraîne une diminution du courant malgré l'augmentation du potentiel appliqué.

Caractéristiques

- ✓ Le courant atteint un plateau et ne continue plus à augmenter même si le potentiel continue d'augmenter.
- ✓ Le phénomène est dû à la limitation de la diffusion des réactifs vers l'électrode.
- ✓ Ce type de polarisation est souvent observé dans les systèmes où la diffusion des ions est lente.

Exemple

Lors de l'électrolyse de solutions aqueuses contenant des ions métalliques (par exemple, Cu^{2+}) si la diffusion des ions cuivre vers l'électrode est trop lente, le courant diminue malgré l'augmentation du potentiel appliqué. Cela peut limiter le taux de dépôt de cuivre dans l'électrodéposition industrielle.

c) Polarisation ohmique (ou résistive)

Elle résulte de la formation d'un film à la surface de l'électrode, qui peut être soit solide (comme un oxyde), soit gazeux (tel que l'hydrogène ou l'oxygène adsorbé). La densité du courant de corrosion diminue, car le film formé crée une résistance supplémentaire au passage du courant.

Caractéristiques

- ✓ La polarisation ohmique apparaît généralement comme une pente linéaire dans la région de faible courant sur la courbe de polarisation.
- ✓ Le courant est lié au potentiel appliqué par la loi d'Ohm : $i = \frac{E}{R}$ où R est la résistance du système.

Exemple

Dans une batterie plomb-acide, la polarisation ohmique augmente si l'électrolyte (acide sulfurique) est dilué ou si les connexions électriques sont corrodées. Cela peut réduire la puissance disponible et provoquer une surchauffe.

d) Polarisation de transfert de charge

Ce type de polarisation survient lorsque le transfert d'électrons entre l'électrode et les espèces chimiques devient un facteur limitant. Il est lié à la cinétique des réactions d'oxydation ou de réduction.

Exemple

Dans les processus de détection électrochimique, comme la détection du glucose avec un capteur enzymatique, la polarisation de transfert de charge peut limiter la réponse si la cinétique

de transfert d'électrons entre l'enzyme (glucose oxydase) et l'électrode est lente. L'ajout de médiateurs électroniques peut améliorer cette limitation.

e) Polarisation mixte

La polarisation mixte résulte de la combinaison de plusieurs types de polarisation, comme la polarisation d'activation et de concentration. Elle est courante dans les systèmes complexes.

Exemple

Dans la corrosion des métaux (par exemple, l'acier en milieu aqueux), la polarisation mixte est souvent observée (Figure 9). La réaction d'oxydation du fer ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) est limitée par la polarisation d'activation, tandis que la réduction de l'oxygène ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) est influencée par la polarisation de concentration. Cette combinaison affecte le taux global de corrosion.

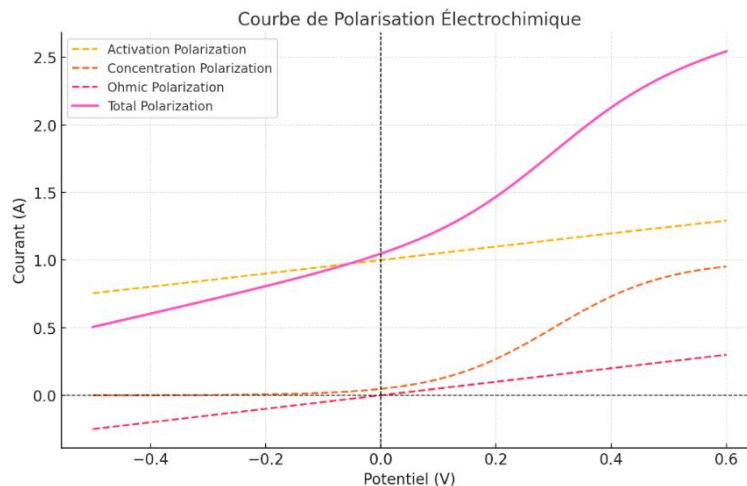


Figure 9. Courbe de polarisation électrochimique représentant les contributions des différents types de polarisation.

- ✓ Polarisation d'activation : Dominante aux faibles potentiels, elle dépend de l'énergie nécessaire pour activer la réaction ;
- ✓ Polarisation de concentration : Apparaît principalement à des potentiels élevés lorsque la diffusion des espèces limite la réaction ;
- ✓ Polarisation ohmique : Croît linéairement avec le potentiel en raison de la résistance électrique ;
- ✓ Total des polarisations : La combinaison des trois types forme la courbe globale.

II.7.2 Polarisations

La polarisation ξ exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion.

$$\xi = E_{(i \neq 0)} - E_{\text{corr}}$$

Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique :

- Si $(E_{(i \neq 0)} - E_{\text{corr}}) > 0 \longrightarrow$ polarisation anodique ξ_a
- Si $(E_{(i \neq 0)} - E_{\text{corr}}) < 0 \longrightarrow$ polarisation cathodique ξ_c

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution. ...

La courbe $i = f(E)$ est appelée courbe intensité – potentiel ou courbe de polarisation (Figure 10). L'intensité étant directement liée à la vitesse.

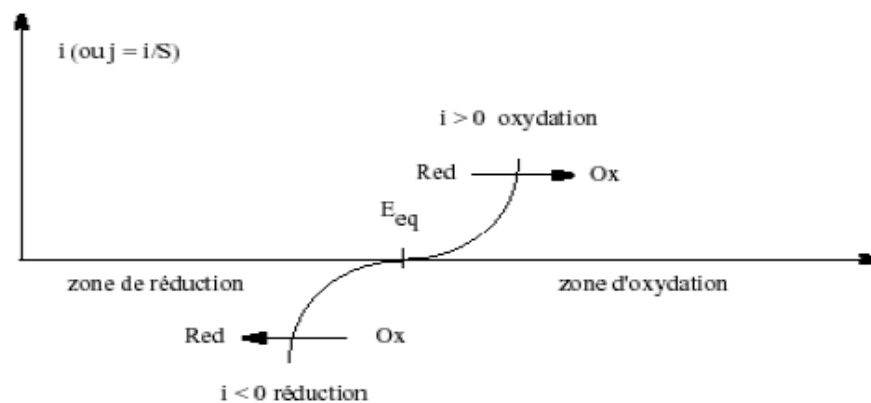


Figure 10. Courbe intensité – potentiel

II.7.3 Courbes de polarisation

Définition : Est une représentation graphique de la variation du courant électrique à travers un système électrochimique en fonction du potentiel électrique appliqué. Ces courbes sont souvent utilisées pour étudier les réactions électrochimiques, y compris les processus de corrosion.

En électrochimie, une électrode est généralement plongée dans une solution électrolytique, et un courant est passé à travers le système en appliquant une différence de potentiel entre les électrodes. La courbe de polarisation est obtenue en mesurant le courant électrique à différents potentiels appliqués.

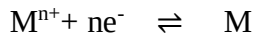
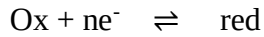
Il existe deux types de courbes de polarisation principales :

1. **Courbe de polarisation anodique :** Cette courbe représente la variation du courant électrique anodique (correspondant à la réaction d'oxydation) en fonction du potentiel appliqué. Elle donne des informations sur la vitesse de la réaction d'oxydation et peut être utilisée pour déterminer le potentiel de corrosion.
2. **Courbe de polarisation cathodique :** Cette courbe représente la variation du courant électrique cathodique (correspondant à la réaction de réduction) en fonction du potentiel appliqué. Elle donne des informations sur la vitesse de la réaction de réduction et peut également être utilisée pour déterminer le potentiel de corrosion.

En combinant les informations des deux courbes, on peut obtenir des données précieuses sur les mécanismes de corrosion et sur les performances des matériaux en conditions corrosives.

Par exemple, le point où les courbes anodique et cathodique se croisent est appelé le point de corrosion, qui représente le potentiel auquel les réactions d'oxydation et de réduction sont équilibrées et où la corrosion est la plus active.

Soit le système redox suivant :



La loi de Nernst permet d'établir l'expression du potentiel d'équilibre E_{eq} d'une électrode métallique en contact avec la solution contenant ses ions. À cet état, le courant global est nul ($I = 0$), traduisant un équilibre électrochimique où aucune réaction nette ne se produit. Le système est alors considéré comme réversible au sens thermodynamique, car les processus d'oxydation et de réduction se compensent exactement : les courants anodique et cathodique possèdent la même intensité mais de sens opposé, maintenant ainsi la stabilité du potentiel observé.

$$(I_a)_{eq} = - (I_c)_{eq}$$

$$\Rightarrow (I_a)_{eq} - |(I_c)_{eq}| = 0, \text{ c\`a d : } I_a = |I_c| = I_0$$

Avec :

I_a : courant anodique.

I_c : courant cathodique.

I_0 : s'appelle le courant d'échange de cet équilibre.

Si on fait circuler du courant à travers l'électrode, celle-ci se polarise, les phénomènes ne sont plus réversibles du point de vue thermodynamique, par conséquent une réaction est privilégiée vis à vis de l'autre. Le potentiel prend alors une valeur : $E = f(I)$.

II.7.4 Réalisations des courbes de polarisation

Pour l'enregistrement des courbes de polarisation, on fait appel à un dispositif électrochimique spécifique appelé potentiostat/galvanostat. Cet appareil permet de contrôler avec précision soit le potentiel appliqué à l'électrode, soit le courant qui la traverse, selon la méthode expérimentale choisie.

Ainsi :

- Lorsque le potentiel est imposé et que le courant est mesuré, on parle de méthode potentiostatique,
- Tandis que lorsque le courant est imposé et que le potentiel est mesuré, il s'agit d'une méthode galvanostatique.

- **Pour tracer les courbes potentiostatiques**, l'appareil est utilisé en mode potentiostat. Dans ce cas, il applique une différence de potentiel contrôlée entre l'électrode de travail (W), sur laquelle se déroule la réaction électrochimique, et une électrode de référence (Ref) dont le potentiel est connu et stable. Le dispositif ajuste la tension de façon à maintenir le potentiel imposé, tout en mesurant le courant stationnaire qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, également appelée électrode auxiliaire (CE).

La densité de courant est alors donnée par la relation :

$$j = \frac{I}{S} \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$$

Où : I représente le courant mesuré et S la surface active de l'électrode de travail.

- **Pour déterminer les courbes galvanostatiques**, l'appareil fonctionne comme galvanostat. Le courant appliqué entre l'électrode de travail (W) et la contre-électrode (CE) est maintenu constant par le dispositif, tandis que le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence (Ref). Cette méthode permet d'observer l'évolution du potentiel en fonction du courant imposé, et de déterminer les caractéristiques électrochimiques du système étudié, notamment la résistance de polarisation et la cinétique des réactions d'oxydoréduction.

- **Logiciels et systèmes d'acquisition**

Permettent l'analyse et le traitement des données en temps réel (par ex. ANOVA, EC-Lab).

II.7.5 Application courbes intensité- potentiel (montage à trois électrodes)

Le couple rédox est étudié en dehors de l'équilibre : le potentiel E du couple ne correspond donc pas au potentiel donné par la loi de Nernst qui est établi dans une situation d'équilibre. Considérons un couple rédox classique comme celui formé par les ions cuivre $+II$ et le couple $Cu^{2+}/Cu(s)$. Afin d'obtenir la courbe intensité-potentiel $i = f(E)$, on utilise le montage suivant (Figure 11) :

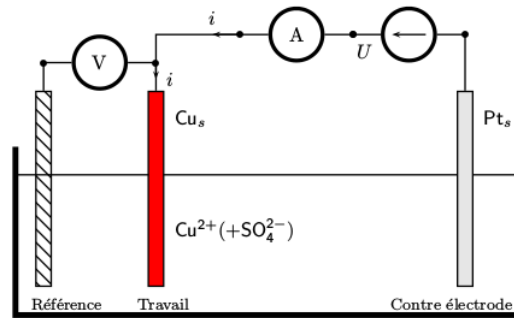


Figure 11. Montage à trois électrodes.

- Une électrode de cuivre métallique Cu(s) plonge dans une solution contenant des ions Cu^{2+} . Grâce à un générateur de tension fournissant la force électromotrice U , on impose le passage dans le circuit d'un courant d'intensité i que l'on mesure grâce à l'ampèremètre.
- Parce qu'il est indispensable de fermer le circuit, on utilise une électrode, appelée contre-électrode, qui ne va pas réagir avec les ions présents dans la solution. Il s'agit très souvent d'une électrode possédant un revêtement en platine.
- Pour mesurer le potentiel rédox E du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$, on utilise un voltmètre et une électrode de référence de potentiel fixe et bien déterminé E_{ref} : $U_v = E - E_{\text{ref}}$.

En faisant varier la tension U délivrée par le générateur, on impose ainsi une situation hors équilibre, qui se traduit par un courant i non nul et un potentiel différent du potentiel de Nernst.

Les électrochimistes utilisent des conventions de signe particulières :

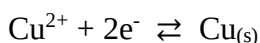
- L'intensité est comptée positivement lorsque l'électrode reçoit des électrons de la solution. Il y a alors oxydation et l'électrode est appelée anode (Figure 12).
- L'intensité est comptée négativement lorsque l'électrode fournit des électrons à la solution. Il y a alors réduction et l'électrode est appelée cathode (Figure 13).

Considérons la réaction d'oxydation du cuivre :



Parce qu'une électrode siège d'une oxydation est appelée anode, le courant correspondant sera qualifié d'*anodique* et noté i_a . On a choisi par convention de le compter positivement : $i_a > 0$

A l'inverse, si la tension U est telle que l'on observe la réduction des ions cuivreux :



Le courant sera appelé courant cathodique et noté i_c . Par convention, le courant cathodique est nécessairement négatif : $i_c < 0$

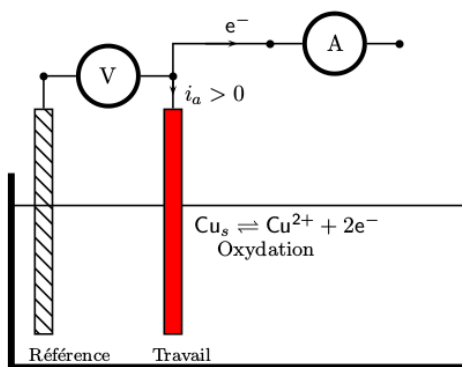


Figure 12. Oxydation, courant anodique

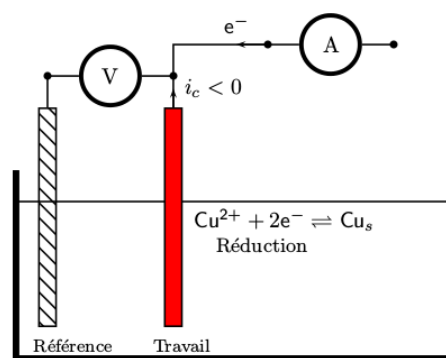


Figure 13. Réduction, courant cathodique

III. Matériels et mesures électrochimiques

III.1. Définition

Les matériaux et mesures électrochimiques englobent l'ensemble des équipements, techniques, et procédures utilisées pour étudier les phénomènes électrochimiques, tels que le transfert d'électrons, les réactions redox, et le comportement des interfaces électrode-électrolyte. Ces études s'appuient sur des électrodes (matériaux conducteurs), des électrolytes (milieux ioniques), et des instruments spécialisés pour mesurer et contrôler les paramètres électriques tels que le potentiel et le courant.

III.2. Préparation des électrodes

La préparation des électrodes est une étape cruciale dans les expériences électrochimiques, car la qualité de la surface de l'électrode influence directement la précision et la reproductibilité des mesures. Voici les étapes essentielles de cette préparation :

III.2.1. Types d'électrodes

a. Électrodes de travail

Ce sont les électrodes sur lesquelles se produisent les réactions électrochimiques d'intérêt. Elles peuvent être en métal (platine, or, argent), en carbone (verre de carbone, carbone pyrolytique) ou semi-conductrices.

b. Électrodes de référence

Ces électrodes fournissent un potentiel stable et reproductible (exemple : électrode au calomel saturé, électrode d'argent-chlorure d'argent).

c. Électrodes auxiliaires

Utilisées pour fermer le circuit électrique et permettre le passage du courant (exemple : électrode en platine).

III.2.2. Méthodes de préparation des surfaces d'électrodes

La préparation des surfaces d'électrodes est une étape essentielle en électrochimie, car elle influence directement les performances des mesures électrochimiques. Une surface bien préparée garantit une reproductibilité des expériences, une meilleure sensibilité et une minimisation des interférences.

a. Nettoyage des électrodes

Un entretien régulier, en particulier un nettoyage approprié, permet d'éviter les erreurs dues aux dépôts, contaminations ou altérations de la surface électrochimique. Les techniques courantes : Lavage avec des solvants organiques (acétone, éthanol).et rinçage à l'eau ultra pure.

b. Polissage

Il permet d'éliminer les impuretés, de réduire la rugosité de la surface, de restaurer une surface propre et homogène, et d'améliorer la reproductibilité des mesures.

Le polissage mécanique est la méthode la plus courante pour restaurer une surface lisse et active. L'utilisation de papiers abrasifs (papiers de verre) de granulométrie décroissante (600 à 2000) laisse la surface lisse et homogène.

c. Activation électrochimique

Est une méthode utilisée pour améliorer la réponse électrochimique des électrodes en modifiant leur surface par des traitements électrochimiques spécifiques. Cette activation est essentielle pour éliminer les impuretés, accroître la conductivité et favoriser les réactions électrochimiques en augmentant la surface active.

L'objectifs de l'activation électrochimique permet de :

- Éliminer les contaminants adsorbés (oxydes, dépôts organiques, résidus de polissage).
- Augmenter la surface active en créant des sites réactifs.
- Améliorer le transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte.
- Standardiser la réponse électrochimique et obtenir des résultats reproductibles.
- Améliorer la mouillabilité de la surface, favorisant l'adhésion des espèces électro actives.

d. Modification de surface

Est une technique visant à améliorer leurs propriétés électrochimiques en modifiant leur composition ou leur structure. Cette modification permet d'optimiser la sélectivité, la sensibilité et la stabilité des électrodes pour diverses applications, notamment en capteurs électrochimiques, en électrocatalyse et en bioélectrochimie.

III.2.3. Entretien et stockage des électrodes

a. Nettoyage après usage :

- Immerger dans une solution appropriée pour dissoudre les dépôts.

- Rincer à l'eau ultra pure.

b. Stockage :

- Maintenir dans une solution compatible (par exemple, KCl saturé pour les électrodes de référence).
- Éviter le dessèchement ou l'exposition à l'air pour les surfaces sensibles.

Remarque : Cette préparation minutieuse garantit la fiabilité et la précision des expériences électrochimiques. Les électrodes bien préparées assurent également une meilleure durée de vie et une reproductibilité accrue des résultats.

III.3. Préparations des électrolytes

La préparation des électrolytes est une étape essentielle en électrochimie, car elle consiste à créer des solutions ioniques spécifiques qui permettent le passage du courant électrique entre les électrodes dans une cellule électrochimique.

III.3.1. Choix du type d'électrolyte

L'électrolyte doit être choisi en fonction de l'expérience que vous souhaitez mener. Il peut être de différents types :

- Electrolyte aqueux : constitué d'une solution d'un sel dissous dans l'eau, souvent utilisée dans les expériences en électrochimie.
- Electrolyte non aqueux : utilisé lorsque l'eau ne peut pas être utilisée, par exemple dans les électrolyses ou les piles à haute température.

Le type d'électrolyte est déterminé par :

- ✓ La nature des réactions à étudier.
- ✓ La plage de potentiel requise.
- ✓ La conductivité nécessaire.

III.3.2. Concentration de l'électrolyte

La concentration du sel dans la solution joue un rôle important dans la conductivité de l'électrolyte. Une concentration trop faible peut rendre la solution non conductive, tandis qu'une concentration trop élevée peut causer une accumulation d'ions à la surface de l'électrode, modifiant ainsi les mesures. La concentration est souvent exprimée en mol/L (M).

III.3.3. Dissolution du sel

Pour préparer l'électrolyte, il faut dissoudre un sel électrolytique (comme KCl, NaCl, etc.) dans de l'eau distillée ou un autre solvant approprié. La dissolution se fait en agitant doucement la solution jusqu'à ce que le sel soit complètement dissous. Il est crucial de s'assurer que la solution est homogène pour garantir une conductivité uniforme.

III.3.4. Vérification du pH (si nécessaire)

Dans certaines expériences, le pH de l'électrolyte doit être contrôlé. Par exemple, si l'on étudie une réaction de réduction ou d'oxydation, le pH peut influencer les potentiels de réduction ou d'oxydation. Si nécessaire, ajustez le pH en ajoutant une base ou un acide (par exemple, NaOH ou HCl) en petites quantités.

III.3.5. Ajout d'additifs (si nécessaire)

Parfois, des additifs sont nécessaires pour stabiliser l'électrolyte ou pour permettre une meilleure mesure. Cela peut inclure des agents complexant, des stabilisants ou des conducteurs supplémentaires (comme des ions métalliques).

III.3.6. Contrôle de la température

La température de l'électrolyte peut affecter la conductivité et la réaction électrochimique. Il est donc souvent nécessaire de maintenir la solution à une température constante lors de l'expérience, particulièrement pour les réactions sensibles à la chaleur.

III.4. Appareils utilisés et montages électriques

III.4.1. Définition des montages électriques en électrochimie

Un montage électrique désigne l'ensemble des connexions physiques entre les composants d'un circuit électrochimique (électrodes, solution électrolytique, appareils) nécessaires à la réalisation de mesures ou d'expériences. Les montages électriques déterminent le flux de courant, la distribution du potentiel et le fonctionnement global du système.

❖ Types de montages électriques

a) Montage à deux électrodes : Le courant circulant dans le circuit entraîne une modification des concentrations lors des réactions d'oxydation et de réduction, ce qui provoque une variation du potentiel, illustrée dans la figure 14 :

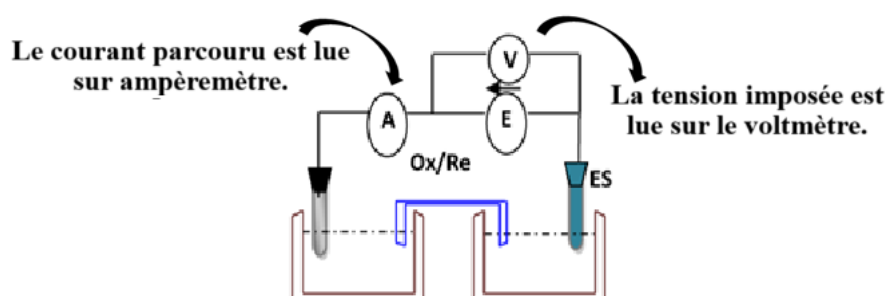


Figure 14. Schéma du montage électrochimique à deux électrodes.

b) Montage à trois électrodes : Le générateur G impose une variation de potentiel continue et stable, donnée par $E-VCE$, entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, tandis qu'un milliampèremètre mesure le courant (Figure 15).

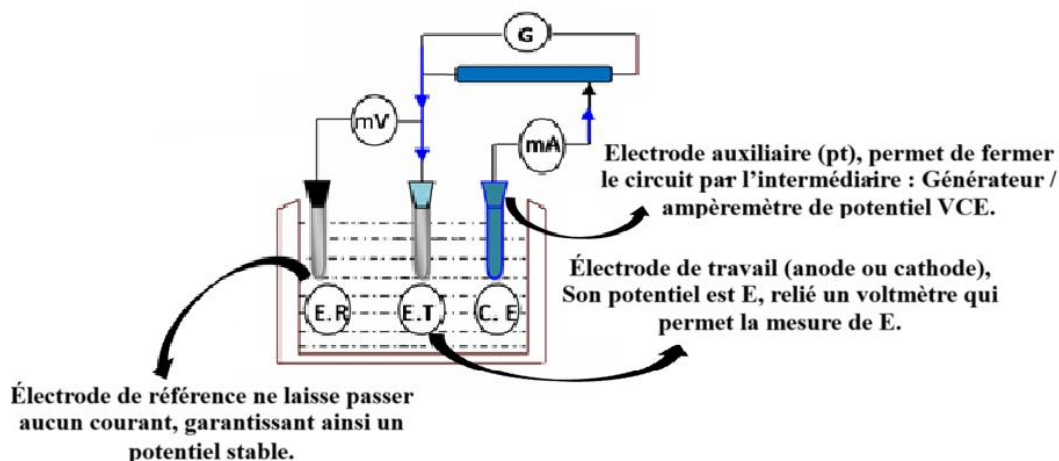


Figure 15. Représentation schématique d'un montage à trois électrodes.

- c) **Montage pour spectroscopie d'impédance électrochimique** : Inclut des générateurs de fréquence et des dispositifs d'analyse pour les réponses en courant et en potentiel (Figure 16).

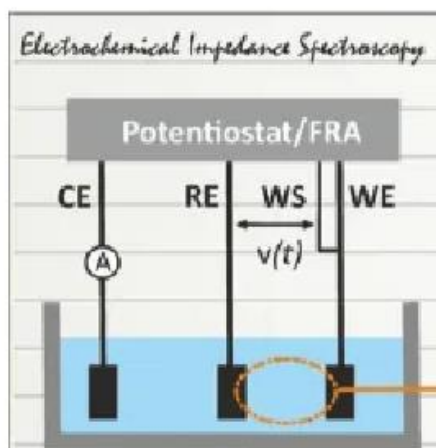


Figure 16. Représentation schématique du montage pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.4.2. Définition des appareils électriques en électrochimie

Ce sont des instruments spécifiques utilisés pour effectuer, contrôler et mesurer des phénomènes électrochimiques dans un système donné. Ces appareils permettent de gérer les paramètres essentiels tels que le potentiel, le courant ou la fréquence des signaux appliqués, ainsi que de collecter et analyser les données expérimentales.

Exemples courants d'appareils :

- ✓ Conductimétrie ;
- ✓ Voltamétrie
- ✓ Chronopotentiométrie
- ✓ Chronoampérométrie
- ✓ Impédance électrochimique

Nous allons détailler ces appareils électrochimiques en présentant leur fonctionnement, leurs applications, les montages électriques associés et leur importance.

III.4.2.1 Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution, c'est-à-dire sa capacité à laisser circuler le courant électrique. Cette conductivité dépend directement de la présence d'ions dans le milieu, ainsi que de plusieurs facteurs : leur concentration, leur valence (charge électrique) et leur mobilité dans la solution. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué, les cations migrent dans la direction du courant conventionnel, tandis que les anions se déplacent en sens opposé, assurant ainsi le passage du courant à travers la solution électrolytique.

a) Notion de base : Rappels

❖ Passage du courant dans une solution électrolytique

On peut faire passer le courant dans une solution électrolytique en utilisant le montage suivant (Figure17) :

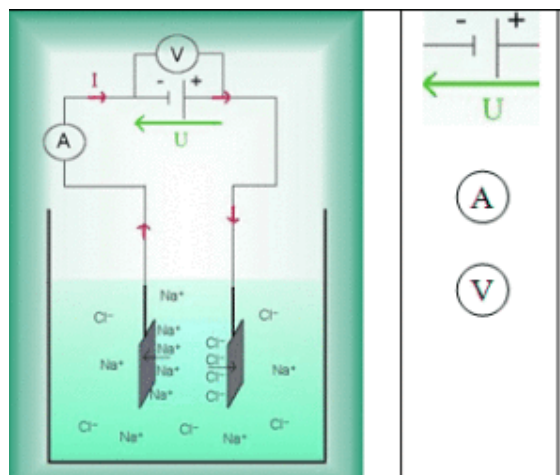


Figure 17. Représentation schématique du passage du courant dans une solution électrolytique.

- Générateur électrique qui délivre un courant d'intensité I . Le courant I circule de la borne positive vers la borne négative à l'extérieur du générateur.
- L'ampèremètre permet de mesurer l'intensité I du courant.
- Le voltmètre mesure la tension U du courant.

Le passage du courant entre les deux plaques métalliques plongées dans la solution est assuré par le déplacement des ions dans la solution entre les deux plaques.

En pratique, on utilise un courant alternatif en conductimétrie afin d'éviter les réactions d'oxydoréduction au niveau des électrodes, telles que le dépôt de matière ou le dégagement gazeux.

❖ Résistance et conductance

La résistance : mesure l'opposition d'un matériau ou d'un circuit au passage du courant électrique.

La résistance est donnée par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I}$$

Où :

- R est la résistance en ohms (Ω),
- U est la tension en volts (V),
- I est le courant électrique en ampères (A).

Remarque :

- ✓ La portion de solution électrolytique (contenant des ions) située entre les deux plaques métalliques plongées dans la solution agit comme un récepteur électrique se comportant comme une résistance ohmique.
- ✓ L'intensité du courant I circulant dans le circuit est proportionnel à la tension U mesurée aux bornes du récepteur et inversement proportionnelle à sa résistance R, conformément au comportement d'un conducteur ohmique.

Facteurs influençant la résistance :

- La nature du matériau (conducteur, isolant, semi-conducteur).
- La longueur du conducteur (L) : plus le conducteur est long, plus la résistance est élevée.
- La section du conducteur (S) : plus la section est grande, plus la résistance est faible.
- La température : dans les métaux, la résistance augmente généralement avec la température.

Conductance (G) : mesure la facilité avec laquelle le courant électrique peut circuler dans un matériau ou un circuit. C'est l'inverse de la résistance.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Où : G est la conductance (en siemens).

La conductance (ou la résistance) de la portion de la solution contenue entre les deux plaques métalliques plongées dans celle-ci va dépendre du volume de cette portion de solution.

❖ Conductivité et conductance

Conductivité (σ) : est une grandeur physique qui mesure la capacité d'un matériau, en particulier d'une solution électrolytique, à conduire le courant électrique (Figure 18). Elle dépend principalement de la présence d'ions libres (porteurs de charge) et de leur mobilité dans le milieu.

Le coefficient de proportionnalité σ correspond à la conductivité d'une solution est déterminée à partir de la mesure de sa conductance G (inverse de la résistance) et de la constante de cellule : $k = \frac{S}{l}$ et s'exprime en siemens par mètre (**S/m**).

Si on considère une solution électrolytique dans une cellule de conductimétrie, la résistance (R) est liée à la conductivité (σ) par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$$

Où :

- l est la distance entre les électrodes (m),
- S est la surface des électrodes (m²),
- R est la résistance mesurée (Ω).

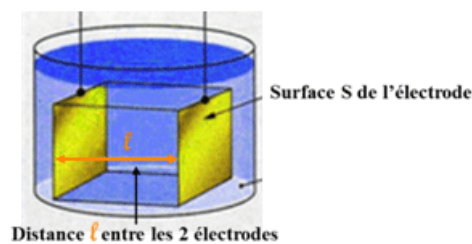


Figure 18. Schéma d'une cellule conductimétrique

On constate que :

- la conductance d'une solution électrolytique augmente lorsque la surface des plaques immergées augmente. G est proportionnel à S .
- la conductance d'une solution électrolytique augmente lorsque la distance entre les plaques immergées diminue. G est inversement proportionnel à l .

G est donc proportionnel à $\frac{S}{l}$.

- Contrairement à la conductance G , la conductivité σ ne dépend pas de la cellule conductimétrique utilisée.

Facteurs influençant la conductivité :

- Type d'ions : Les ions avec une charge élevée et une forte mobilité (ex. H^+ , OH^-) augmentent la conductivité.
- Température : La conductivité augmente généralement avec la température, car les ions se déplacent plus rapidement.

- Nature du solvant : La conductivité dépend aussi de la capacité du solvant à dissocier les ions (ex. l'eau favorise une bonne conductivité).
- Concentration ionique : Plus une solution contient d'ions libres, plus sa conductivité est élevée (après dilution la conductivité σ d'une solution ionique diminue).

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

Où :

C_i : la concentration de l'espèce i en (mol. m^{-3})

λ_i : Conductivité molaire ionique de l'espèce i en ($\text{S.m}^2. \text{mol}^{-1}$).

❖ Conductivité molaire ionique

Conductivité molaire ionique (λ) : d'un ion correspond à la conductivité qu'un seul ion (cation ou anion) apporterait si une mole de cet ion était présente dans un volume infini de solution.

Facteurs influençant la conductivité molaire ionique :

a) Type d'ion :

- Les ions légers et petits, comme H^+ et OH^- , ont des conductivités molaires ioniques élevées en raison de leur forte mobilité.
- Les ions plus gros, comme Ba^{2+} ou SO_4^{2-} , ont des conductivités molaires ioniques plus faibles.

b) Mobilité ionique (u):

- La conductivité molaire ionique est proportionnelle à la mobilité ionique, qui dépend de la charge de l'ion (z) et de la viscosité du solvant (η).

La mobilité ionique est liée à la conductivité molaire ionique (λ) par la relation :

$$\lambda = z.F.u$$

c) Température :

- Une augmentation de la température réduit la viscosité du solvant, ce qui améliore la mobilité des ions et augmente leur conductivité molaire.

d) Interactions ioniques :

- À des concentrations élevées, les interactions entre les ions (effet de force ionique) réduisent leur mobilité effective, ce qui diminue leur contribution à la conductivité.

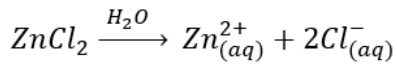
Exemple 1 :

Calculer la conductivité d'une solution contenant 10^{-2} mol/L de ZnCl_2 .

Données : $\lambda_{\text{Zn}^{2+}} = 10.5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$; $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7.6 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

Corrigé :

ZnCl_2 est un électrolyte totalement dissocié dans l'eau.



$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 20 \text{ mol/m}^3$$

$$\sigma = \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

$$\text{AN: } \sigma = 10.5 \cdot 10^{-3} \times 10 + 7.6 \cdot 10^{-3} \times 20 \Rightarrow \sigma = \mathbf{0.257 \text{ S/m}}$$

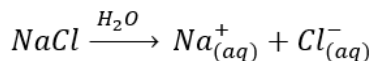
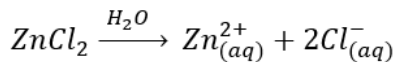
Exemple 2

Calculer la conductivité d'une solution contenant 10^{-2} mol/L de ZnCl_2 et 10^{-2} mol/L de NaCl .

Données : $\lambda_{\text{Zn}^{2+}} = 10.5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$; $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7.6 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$; $\lambda_{\text{Na}^+} = 5.0 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

Corrigé :

ZnCl_2 et NaCl sont des électrolytes totalement dissociés dans l'eau.



$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = (2 \cdot 10^{-2} + 10^{-2}) \text{ mol/L} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 30 \text{ mol/m}^3$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$\sigma = \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+]$$

$$\text{AN: } \sigma = 10.5 \cdot 10^{-3} \times 10 + 7.6 \cdot 10^{-3} \times 30 + 5.0 \cdot 10^{-3} \times 10 \Rightarrow \sigma = \mathbf{0.383 \text{ S/m}}$$

Exemple 3

Déterminer la conductivité d'une solution où la distance entre les électrodes est de 0,01 cm et la surface des électrodes de 1 cm², avec une conductance mesurée (G) de 0,2 S.

Corrigé :

$$\text{Calcul de la conductivité } (\sigma) : \sigma = \frac{G}{K}$$

$$\text{Calcul de la constante de cellule } K : K = \frac{S}{l} ; \quad \text{AN: } K = \frac{10^{-4}}{0.01} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{Donc : } \sigma = \frac{0.2}{10^{-2}} = 20 \text{ S/m}$$

b) Mesure de la conductivité

La mesure de la conductivité consiste à évaluer la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Cette mesure repose sur la réponse des ions dans la solution à un champ électrique appliqué.

➤ **Appareillage pour mesurer la conductivité**

Conductimètre : Un appareil électronique qui mesure la conductance et calcule la conductivité.

Cellule de conductimétrie : Constituée de deux électrodes en matériau inerte (souvent en platine), immergées dans la solution à analyser.

Source de courant alternatif : Pour éviter les réactions d'oxydoréduction aux électrodes (comme le dégagement gazeux ou le dépôt de matière) et minimise les effets de polarisation sur les électrodes.

Thermomètre : Car la conductivité dépend fortement de la température.

➤ **Procédure de mesure**

1. Étape de calibration

- La cellule est calibrée à l'aide de solutions étalons de conductivité connue (par exemple, 0,01 mol/L de KCl).
- La constante de cellule (K) est déterminée ou vérifiée.

2. Mesure

- La cellule est immergée dans la solution à analyser.
- La conductance est mesurée par le conductimètre.
- La température est relevée.

3. Analyse des résultats

- ✓ La conductivité est calculée et utilisée pour déduire la concentration ionique dans la solution, en comparant les valeurs obtenues à des courbes étalons ou en utilisant des équations.

b) Dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique est une méthode analytique basée sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution au cours d'une réaction chimique, généralement un titrage. Cette technique est particulièrement utile pour les réactions où les variations de conductivité sont significatives, comme les réactions acido-basiques, les précipitations ou les complexations (Figure 19).

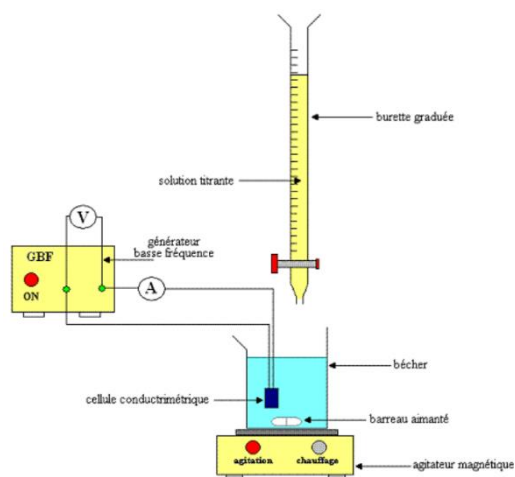


Figure 19. Représentation schématique du montage expérimental pour un dosage conductimétrique.

❖ Principe du dosage conductimétrique

- On dispose d'une solution dont la composition chimique est connue, mais dont la concentration exacte reste indéterminée. Cette solution, appelée solution à doser ou solution inconnue, constitue l'échantillon à analyser. L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration en utilisant une réaction chimique appropriée avec un titrant de concentration connue.
- On prépare tout d'abord une gamme étalon constituée de solutions de concentrations différentes, obtenues par dilution successive d'une solution-mère de concentration parfaitement connue. Ces solutions contiennent les mêmes ions ou espèces chimiques que ceux présents dans la solution à doser. Le dosage doit être rapide, complète et bien définie pour assurer une mesure fiable.

L'objectif est de créer une série de solutions étalons permettant de comparer la réponse mesurée (comme la conductivité) avec celle de la solution inconnue, afin de déterminer sa concentration. Il est essentiel que la concentration de la solution à doser se situe dans l'intervalle délimité par les concentrations minimale et maximale de la gamme étalon. Cela garantit une interpolation correcte dans la courbe d'étalonnage.

Précautions lors de la préparation :

1. Exactitude des dilutions : Utiliser des pipettes jaugées et des fioles de précision pour garantir que les concentrations des solutions étalons soient précises et fiables.
2. Homogénéité : Bien agiter les solutions pour assurer une répartition uniforme des espèces dissoutes.
3. Respect de la plage de concentration : Vérifier que la solution inconnue se situe bien dans l'intervalle défini par la gamme étalon pour éviter des erreurs d'extrapolation.

- On mesure la conductivité de chaque solution de la gamme étalon à l'aide d'un conductimètre, un appareil permettant de quantifier la capacité de la solution à conduire l'électricité en fonction de la concentration ionique. Chaque mesure est effectuée après stabilisation de la lecture et sous des conditions bien contrôlées (température constante, électrode propre et immergée de manière homogène).

Ensuite, on construit un graphique d'étalonnage, représentant la conductivité en fonction de la concentration des solutions étalons. En général, cette courbe suit une relation linéaire (une droite) car la conductivité est proportionnelle à la concentration ionique, du moins pour des solutions diluées. Toutefois, si les solutions sont trop concentrées, des effets de dissociation incomplète, d'interactions ioniques ou de mobilité ionique réduite peuvent perturber la linéarité, ce qui est à éviter pour garantir un dosage précis.

Précautions à prendre lors de la mesure :

1. Température constante : La conductivité varie avec la température, il est donc essentiel d'effectuer les mesures à température constante ou d'utiliser un conductimètre avec compensation thermique.
 2. Étalonnage du conductimètre : Avant toute mesure, l'appareil doit être calibré avec des solutions de conductivité connue pour éviter toute dérive instrumentale.
 3. Absence de bulles d'air : Lors de l'immersion de l'électrode, il faut s'assurer qu'aucune bulle d'air n'adhère à celle-ci, car cela pourrait fausser la mesure.
 4. Homogénéité des solutions : Mélanger chaque solution avant mesure pour éviter des écarts de concentration locale.
- On modélise cette droite par une fonction de type :

$$\sigma = k \cdot [c]$$

où :

- σ (S/m) : représente la conductivité mesurée de la solution,
- $[c]$ (mol/L) : est la concentration des ions en solution,
- k (S·L/mol) : est le coefficient de proportionnalité appelé conductivité molaire apparente.

Il est possible de déterminer la concentration de la solution inconnue en mesurant sa conductivité et en utilisant la droite d'étalonnage obtenue à partir des solutions étalons (Figure 20). L'interpolation graphique ou le calcul direct avec k permettent alors d'accéder à la concentration recherchée.

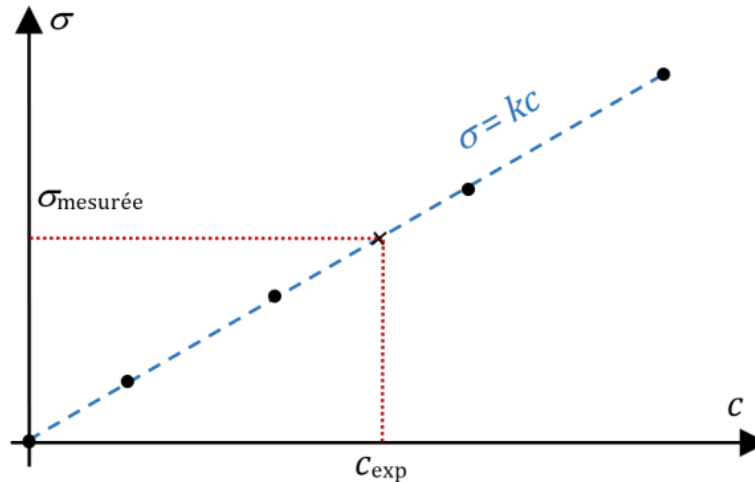


Figure 20. Graphique obtenu au cours du dosage

Remarque : Cette équation est valable pour des solutions diluées, où les interactions ioniques restent faibles. Pour des concentrations élevées, la courbe peut s'écarter de la linéarité en raison d'effets comme l'association ionique ou la diminution de la mobilité des ions due à des forces inter-ioniques accrues.

➤ Applications de la conductimétrie

1. *Dosage conductimétrique* : Utilisé pour suivre une réaction chimique (par exemple, neutralisation acide-base).
2. *Contrôle de pureté* : Mesure de la conductivité pour détecter des impuretés ioniques.
3. *Suivi des échanges ioniques* : Utilisé dans les systèmes de déminéralisation.
4. *Industrie pharmaceutique* : Pour contrôler la qualité de l'eau (eau purifiée, eau pour injection).

III.4.2.2 Voltamétrie

C'est une méthode électrochimique d'analyse quantitative et qualitative, basée sur la mesure du courant électrique I en fonction du potentiel appliqué E à une électrode de travail. En voltamétrie, les informations sur un analyte sont obtenues par les réactions d'oxydation ou de réduction qui se produisent à la surface de l'électrode. Les données expérimentales se présentent sous la forme d'un voltamogramme, un graphique traçant le courant produit par l'analyte en fonction du potentiel de l'électrode de travail $I=f(E)$. Cette méthode est couramment utilisée en chimie analytique pour déterminer la nature, la concentration et la cinétique des espèces électroactives.

III.4.2.2.1 Principe fondamental de la voltamétrie

a) Description générale du phénomène électrochimique

Le phénomène électrochimique regroupe toutes les réactions chimiques impliquant un transfert d'électrons entre des espèces chimiques, souvent à l'interface entre un conducteur métallique (électrode) et un électrolyte. Ces réactions sont au cœur des processus d'oxydation et de réduction et jouent un rôle clé dans de nombreuses applications industrielles et quotidiennes.

Un système électrochimique typique est composé de deux électrodes plongées dans une solution ionique (électrolyte). Chaque électrode participe à une demi-réaction :

Oxydation : Perte d'électrons (réaction anodique).

Réduction : Gain d'électrons (réaction cathodique).

Exemple 1 : La pile Daniell (Exemple de cellule galvanique)

La pile Daniell est un exemple classique de cellule galvanique, où l'énergie chimique est transformée en énergie électrique de manière spontanée. Elle est composée :

- Une électrode de zinc (Zn) plongée dans une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4).
- Une électrode de cuivre (Cu) plongée dans une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4).
- Un pont salin qui assure l'équilibre ionique entre les deux demi-cellules.

Les réactions se déroulent comme suit :

À l'anode (zinc) : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxydation)

À la cathode (cuivre) : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (Réduction)

Ce transfert d'électrons génère un courant électrique exploitable.

Exemple 2 : La corrosion du fer (Exemple de réaction électrochimique non désirée)

La corrosion du fer est un exemple de phénomène électrochimique indésirable qui entraîne la détérioration des structures métalliques :

Anode (zone oxydée) : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cathode (zone réduite, en présence d'oxygène et d'eau) : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Formation de rouille (Fe_2O_3) par réaction avec l'oxygène et l'eau.

Application : Pour limiter la corrosion, on utilise des revêtements protecteurs (peinture, galvanisation) ou des anodes sacrificielles (zinc dans les structures métalliques exposées à l'humidité).

Exemple 3 : L'électrolyse de l'eau (Exemple de cellule électrolytique)

Dans une cellule électrolytique, une source de courant externe est nécessaire pour forcer une réaction chimique non spontanée. L'électrolyse de l'eau permet de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau :

À l'anode (oxydation de l'eau) : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

À la cathode (réduction des protons) : $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$

Application : Cette réaction est utilisée dans la production d'hydrogène pour les piles à combustible.

b) Principe de base : mesure du courant en fonction du potentiel appliqué

La mesure du courant en fonction du potentiel appliqué repose sur les interactions électrochimiques entre une électrode et un électrolyte. Lorsqu'un potentiel électrique est imposé à l'électrode, il induit des réactions d'oxydation et de réduction qui modifient le flux d'électrons. Cette variation du courant est analysée pour obtenir des informations sur la nature des espèces chimiques présentes, leur concentration, ainsi que les mécanismes réactionnels impliqués. Ce principe est fondamental dans les techniques de voltammétrie, d'amperométrie et de potentiométrie, utilisées en analyse électrochimique.

c) Notion de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.

Le transfert d'électrons à l'interface électrode/solution constitue un phénomène fondamental en électrochimie. Il correspond aux échanges d'électrons entre une électrode conductrice et les espèces chimiques en solution, régissant ainsi de nombreux processus électrochimiques, notamment l'oxydation et la réduction des espèces chimiques.

III.4.2.2.2 Systèmes et Matériels Expérimentaux

a) Cellule électrochimique

Une cellule contenant l'électrolyte et les espèces chimiques à analyser. Elle peut être simple ou équipée de compartiments séparés selon les besoins expérimentaux (Figure 21).



Figure 21. Schéma d'une cellule électrochimique.

b) Électrodes

- ✓ Électrode de travail : Elle joue un rôle crucial dans les réactions électrochimiques en servant de site actif où l'oxydation ou la réduction a lieu. Elle est souvent constituée de matériaux tels que le platine, l'or, ou le carbone vitreux.

- ✓ Électrode auxiliaire (ou contre-électrode) : Assure la fermeture du circuit électrique et permet le passage du courant sans affecter la mesure.
- ✓ Électrode de référence : Fournit un potentiel stable et reproductible pour contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Les électrodes de référence courantes incluent l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'électrode à chlorure d'argent (Ag/AgCl).

c) Potentiostat

Un appareil électronique qui régule le potentiel appliqué à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et mesure le courant résultant (Figure 22).



Figure 22. Photographie d'appareils électrochimiques : (a) Potentiostat modèle 7050 ; (b) Potentiostat modèle PGZ 301.

d) Système d'agitation

Utilisé dans certaines configurations pour homogénéiser la solution et améliorer la diffusion des espèces chimiques vers la surface de l'électrode.

e) Ordinateur ou système d'enregistrement

Permet l'acquisition, l'analyse et la visualisation des données sous forme de courbes voltampérométriques.

f) Solution électrolytique et électrolyte support

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions qui permettent le passage du courant électrique. En général, elle est composée d'un solvant (souvent de l'eau) dans lequel un ou plusieurs électrolytes sont dissous.

L'électrolyte support est un sel ajouté à une solution électrolytique pour améliorer sa conductivité sans interférer chimiquement avec les réactions électrochimiques d'intérêt. Il sert à assurer une distribution homogène du courant électrique. Ces caractéristiques :

- Il doit être fortement ionisé pour garantir une bonne conduction.
- Il ne doit pas participer aux réactions électrochimiques étudiées.
- Il doit être chimiquement stable dans la solution.

Exemple : Dans une expérience de voltampérométrie où l'on veut étudier la réaction d'oxydation du fer Fe^{2+} en Fe^{3+} , on peut ajouter du KNO_3 comme électrolyte support. Celui-ci assure une bonne conduction du courant sans interagir avec la réaction du fer.

III.4.2.2.3 Différentes Techniques de Voltamétrie

La voltammétrie comprend plusieurs variantes, chacune adaptée à un objectif précis :

- ❖ Voltamétrie Cyclique (VC) ;
- ❖ Voltamétrie Linéaire Balayée (LSV) ;
- ❖ Voltamétrie d'Impulsions Différentielles ;
- ❖ Voltamétrie à Onde Carrée ;
- ❖ Voltamétrie à Impulsions Normales ;
- ❖ Voltamétrie Hydrodynamique.

Dans ce cours, nous nous intéressons principalement à la Voltamétrie Cyclique (VC) et à la Voltamétrie Linéaire Balayée (LSV), car ce sont les techniques de base les plus utilisées pour l'étude des réactions électrochimiques et l'analyse des substances.

1) Voltamétrie cyclique (VC)

a) Définition

La voltamétrie cyclique (VC) est une technique électrochimique couramment utilisée pour étudier les réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques. Elle permet d'analyser le comportement électrochimique d'un analyte en enregistrant le courant généré en réponse à une variation cyclique du potentiel appliqué.

b) Principe

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage linéaire du potentiel allant de E_i à E_λ (potentiel d'inversion), suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i , le tout à une vitesse de balayage constante v . Ce balayage, de forme triangulaire en fonction du temps, est caractérisé par la relation $v = \frac{dE}{dt}$. La figure 23 illustre le principe de la voltampérométrie cyclique :

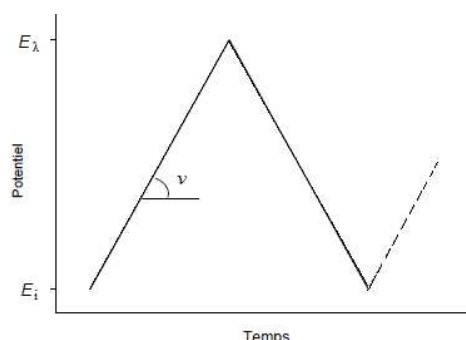


Figure 23. Évolution programmée du potentiel en fonction du temps dans la voltampérométrie cyclique.

Cette technique repose sur l'application d'un balayage linéaire du potentiel à une électrode de travail entre deux valeurs limites, E_i (potentiel initial) et E_λ (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Une fois cette limite atteinte, le potentiel est balayé en sens inverse, formant ainsi un cycle : il est d'abord augmenté jusqu'à une valeur maximale, puis inversé pour revenir à sa valeur initiale. Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation :

- Balayage aller : $E(t) = E_i + vt$
- Balayage retour : $E(t) = E_i - vt$

Pour la réduction, le potentiel est balayé dans le sens inverse. L'évolution du courant est ensuite mesurée en fonction du potentiel, ce qui permet d'obtenir une courbe caractéristique appelée voltammogramme cyclique (Figure 24). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure ci-dessous :

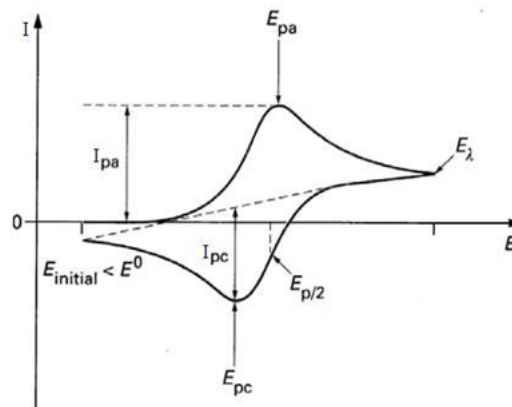


Figure 24. Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide

I_{pa} : courant de pic anodique ;

I_{pc} : courant de pic cathodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique ;

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

$E_{1/2}$: potentiel à mi hauteur du pic cathodique.

c) Fonctionnement de la Voltamétrie Cyclique

- Application du balayage de potentiel : le potentiel appliqué varie linéairement en fonction du temps. Une fois une valeur limite atteinte, le balayage est inversé. Ce processus peut être répété plusieurs fois, générant ainsi des cycles successifs
- Réponse électrochimique : Lorsqu'une espèce électroactive subit une oxydation ou une réduction, un courant est généré. Ce courant est mesuré et tracé en fonction du potentiel

appliqué. L'apparition d'un pic anodique (oxydation) et d'un pic cathodique (réduction) caractérise un processus réversible.

- Analyse du Voltammogramme : La position et l'intensité des pics donnent des informations sur la cinétique et la nature de la réaction électrochimique. La différence entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) permet d'évaluer la réversibilité de la réaction. L'intensité du courant est proportionnelle à la concentration de l'espèce analysée.

La figure 25 illustre l'aspect d'un voltampérogramme à balayage linéaire lors d'une électrolyse avec agitation impliquant l'oxydation d'un analyte A en un produit P à une microélectrode.

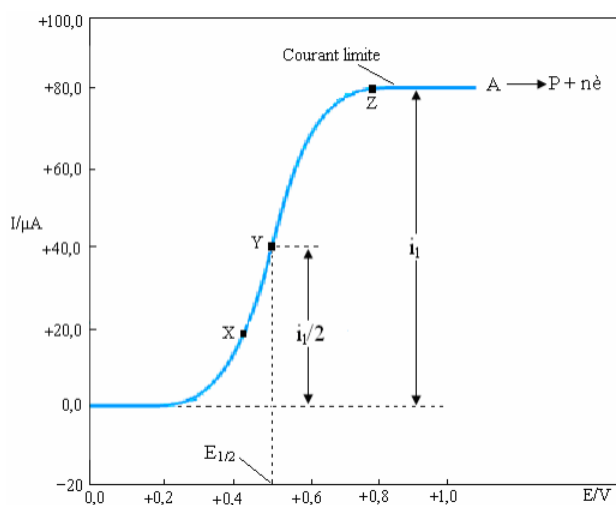


Figure 25. Voltampérogramme à balayage en potentiel linéaire observé lors de l'oxydation d'une espèce hypothétique A qui forme un produit P

Le voltampérogramme obtenu présente l'allure d'une courbe sigmoïdale (en forme de S), que l'on appelle vague voltampérométrique. Le courant constant (pallier i_1) est appelé courant limite, car il est limité par le processus de transport de matière. En général, le courant limite est directement proportionnel à la concentration du réactif : $i_1 = kC_A$, où C_A est la concentration de l'analyte et k une constante.

Le potentiel pour lequel le courant atteint la moitié de sa valeur limite est appelé potentiel de demi-vague et est représenté par le symbole $E_{1/2}$. Celui-ci dépend du potentiel standard de la demi-réaction à l'électrode. Les potentiels de demi-vague sont souvent utilisés pour identifier les constituants d'une solution.

d) Critères des processus électrochimiques réversible, irréversible et quasi-réversible en voltamétrie

✓ Cas d'un système rapide (réversible)

Un système rapide est un système électrochimique où le transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives s'effectue à une vitesse bien supérieure à celle du transport de ces espèces depuis la solution vers la surface de l'électrode. La figure 26 illustre le voltampérogramme cyclique correspondant.

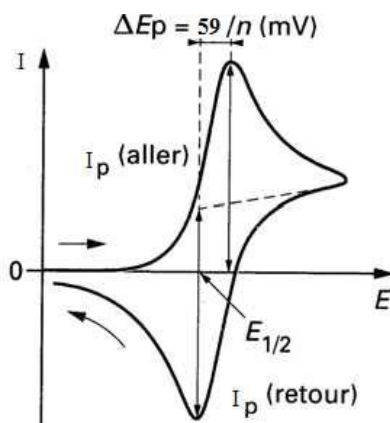


Figure 26. Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

La figure représente un voltampérogramme cyclique, utilisé pour analyser les propriétés électrochimiques d'un système. On observe deux pics caractéristiques :

- Le pic d'oxydation (I_p aller) : Correspond à la montée du courant lorsque l'espèce électroactive est oxydée sur l'électrode.
- Le pic de réduction (I_p retour) : Apparaît lors de la réduction de l'espèce oxydée au cours du balayage inverse.

$E_{1/2}$ (potentiel à mi-hauteur) est le potentiel moyen entre les pics d'oxydation et de réduction. Il correspond souvent au potentiel standard du couple redox étudié.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ à 25°C : est la différence entre les potentiels de pic d'oxydation et de réduction. Théoriquement, pour un système réversible, cette valeur est donnée par $\Delta E_p = \frac{59}{n} \text{ mV}$, où n est le nombre d'électrons transférés. Par exemple, si $n=1$, ΔE_p devrait être proche de 59 mV. E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de la vitesse de balayage v .

$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$: Pour un système réversible, les courants I_p (aller) et I_p (retour) devraient être presque égaux en valeur absolue. Théoriquement, pour un système réversible, ces deux courants sont égaux en valeur absolue, seule leur direction change ($|I_{pa}| = |I_{pc}|$).

Remarque :

Cette égalité est vraie à condition que :

- La diffusion des espèces réduites et oxydées soit identique.
- Aucune réaction chimique secondaire (adsorption, réactions chimiques couplées, etc.) ne perturbe le système.
- Les mesures soient effectuées à une température stable et à une vitesse de balayage appropriée.

Vitesse de balayage (v) : La courbe doit être mesurée à une vitesse de balayage contrôlée. Dans un système réversible, le courant des pics est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage ($\sqrt{v}$) en raison des processus de diffusion qui gouvernent le transport des espèces chimiques vers l'électrode. La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C$$

Avec :

I_p : courant de pic (A).

n : nombre d'électrons transférés.

A : surface de l'électrode (cm²).

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

C : concentration de l'espèce en solution (mol/cm³).

v : vitesse de balayage (V/s).

✓ Cas d'un système lent (irréversible)

Un système électrochimique lent (irréversible) est un système dans lequel la vitesse de transfert de charge à l'interface électrode-solution est significativement plus faible que la vitesse de diffusion des espèces électroactives. En conséquence, la réaction électrochimique est limitée par la cinétique du transfert électronique plutôt que par la diffusion.

Dans ce cas, le courant d'oxydation ou de réduction reste proportionnel à la concentration du réactif et à la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$), mais il est réduit en raison de la lenteur du transfert électronique. Cette limitation cinétique est caractérisée par le coefficient de transfert électronique (α), qui intervient dans l'équation décrivant l'intensité du pic de courant (I_p). La figure 27 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu.

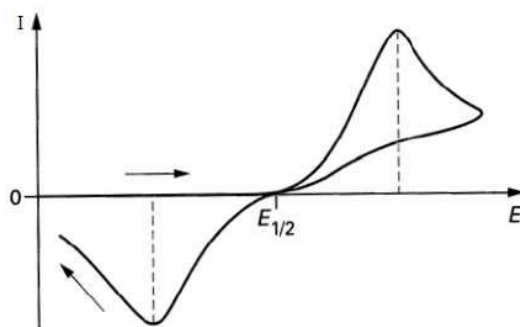


Figure 27. Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.

La cinétique lente provoque une polarisation, ce qui décale les potentiels E_p . Cela affecte directement la hauteur du pic (I_p), car un système lent ne peut pas atteindre les vitesses de transfert d'électrons nécessaires pour générer un pic aussi élevé qu'un système réversible.

Par ailleurs, ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage I_p varie avec $v^{\frac{1}{2}}$;

$$\Delta E_p = \frac{48}{\alpha \cdot n} \text{ on détermine } \alpha \text{ à partir de cette expression}$$

Remarque : Une valeur de α inférieure à 0,5 indique une cinétique asymétrique.

$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} \neq 1$ indique une asymétrie entre les processus d'oxydation et de réduction.

Cela peut être dû à une cinétique lente, une limitation de diffusion, ou une instabilité chimique.

Remarque :

- Lorsque $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} > 1$, cela suggère une oxydation dominante par rapport à la réduction.
- Lorsque $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} < 1$, cela peut indiquer que la réduction est plus efficace ou que l'espèce oxydée est instable.

Dans un système électrochimique lent, où la cinétique de transfert d'électrons est limitée, la loi classique de Randles-Sevcik doit être modifiée pour intégrer le facteur d'efficacité cinétique. Cette situation reflète un comportement quasi-réversible ou irréversible, et la relation devient :

$$I_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C$$

α : coefficient de transfert de charge (sans unité) ; les autres grandeurs conservent leur unité.

✓ Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

Un système quasi-rapide (quasi-réversible) est un système où les réactions chimiques ou électrochimiques se déroulent assez rapidement pour qu'il y ait un équilibre proche entre les espèces oxydées et réduites, mais pas instantanément (Figure 28). Cela signifie que le transfert d'électrons est rapide, mais légèrement limité par des facteurs comme la diffusion ou des

résistances internes. C'est un cas intermédiaire entre un système parfaitement réversible (très rapide) et un système irréversible (très lent).

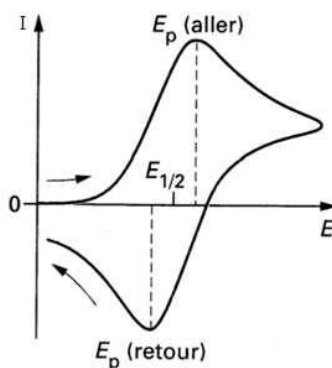


Figure 28. Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.

I_p augmente avec v , mais n'est pas proportionnel à $\sqrt{v}$;

E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque la vitesse de balayage (v) augmente ;

Remarque :

- Lorsque v augmente, le potentiel change plus rapidement avec le temps, ce qui rend plus difficile l'atteinte d'un équilibre entre les espèces oxydées et réduites.
- Dans un système quasi-réversible, cette limitation entraîne une augmentation de la surtension nécessaire pour que la réduction ait lieu, déplaçant ainsi E_{pc} vers des valeurs plus négatives.
- À des vitesses élevées, le transport des espèces réduites vers l'électrode devient plus limitant (diffusion). Cela nécessite un potentiel plus négatif pour forcer la réaction.
- Si la cinétique de transfert d'électrons n'est pas infiniment rapide (comme dans un système parfaitement réversible), une augmentation de v met en évidence cette limitation, augmentant la surtension.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ à 25°C : Dans un système quasi-réversible, ΔE_p est plus grand que dans un système réversible, mais pas aussi large que dans un système irréversible. Cela indique une certaine résistance au transfert d'électrons ou une diffusion qui limite le courant.

e) Transfert et transport de matière

le transfert de matière désigne les processus par lesquels les espèces électroactives (ions ou molécules) se déplacent vers ou depuis une électrode au sein d'un électrolyte. Ce déplacement est essentiel pour les réactions électrochimiques, car il conditionne la disponibilité des réactifs à la surface des électrodes et l'évacuation des produits formés. trois principaux modes de transport sont impliqués :

- Diffusion : Mouvement des espèces électrochimiques (ions ou molécules) sous l'effet d'un gradient de concentration, décrit par la loi de Fick.

- Migration : Déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Ce phénomène est décrit par l'équation de Nernst-Planck, qui prend en compte à la fois la diffusion et la migration. Il intervient dans les systèmes électrolytiques.
- Convection : Transport des espèces par le mouvement macroscopique du fluide (agit par mélange ou écoulement forcé). Elle peut être :
 - Naturelle : due aux variations de température ou de densité du fluide.
 - Forcée : générée par agitation mécanique (ex. : barreau magnétique, pompe).

III.4.2.3 Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique utilisée pour étudier les réactions d'oxydation-réduction des espèces chimiques en appliquant un courant constant à une électrode et en mesurant l'évolution du potentiel au cours du temps. C'est une méthode précieuse pour analyser les mécanismes réactionnels et les propriétés cinétiques des électrolytes et électrodes.

III.4.2.3.1 Principes de base

1. Application d'un courant constant : Un courant électrique constant est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.
2. Mesure du potentiel : Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence.
3. Variation du potentiel : Le potentiel change en fonction du temps en raison des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode et qui permet d'analyser la cinétique et la nature des réactions électrochimiques.

III.4.2.3.2 Théorie de la Chronopotentiométrie

Les lois fondamentales en électrochimie, notamment la loi de Faraday et l'équation de Nernst, jouent un rôle central dans la compréhension de la chronopotentiométrie. La loi de Faraday permet d'établir la relation entre la quantité d'électricité appliquée et la quantité de matière électrolysée, tandis que l'équation de Nernst décrit l'évolution du potentiel électrochimique en fonction des concentrations des espèces en solution. En chronopotentiométrie, ces principes sont cruciaux pour interpréter les variations du potentiel au cours du temps en réponse à un courant imposé, facilitant ainsi l'analyse des processus électrochimiques tels que la cinétique de transfert d'électrons, les phénomènes de diffusion et les réactions aux interfaces électrode-solution.

1) Lois fondamentales (loi de Faraday, équation de Nernst)

➤ Loi de Faraday

La loi de Faraday décrit la relation entre la quantité d'électricité passant dans un circuit électrochimique et la quantité de matière transformée lors d'une réaction électrochimique.

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

Où :

m : masse de la substance transformée (g).

Q : quantité d'électricité (Coulombs, $Q = I \cdot t$, où I est le courant en ampères et t le temps en secondes).

M : masse molaire de la substance (en g/mol).

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction.

F : constante de Faraday (96485 C/mol).

La quantité de matière transformée à une électrode est directement proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit. Cette loi est essentielle pour calculer les quantités de réactifs consommés ou de produits formés lors d'une réaction électrochimique.

Cette relation permet non seulement d'évaluer les rendements électrochimiques, mais aussi d'exploiter les variations du potentiel au fil du temps pour analyser les mécanismes réactionnels, la diffusion des espèces en solution et les phénomènes de transfert de charge aux interfaces électrode-solution.

➤ Équation de Nernst

L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel d'une électrode en fonction des concentrations des espèces oxydées et réduites dans une réaction électrochimique.

Formulation générale :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Où :

E : potentiel de l'électrode (en volts).

E^0 : potentiel standard de la réaction (en volts).

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction.

L'équation de Nernst montre comment le potentiel d'une électrode varie en fonction des concentrations des espèces électroactives. Elle est cruciale pour comprendre les variations de potentiel observées en chronopotentiométrie, où les concentrations à la surface de l'électrode évoluent au cours du temps.

2) Équations de Sand en chronopotentiométrie

La loi de Sand est une équation fondamentale en chronopotentiométrie qui relie le temps de transition (τ) à la concentration et à la diffusion de l'espèce électroactive dans la solution.

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{\pi \cdot D}}{2\sqrt{\tau}} \cdot C$$

Où :

I : intensité du courant constant (A).

τ : temps de transition (s), moment où la concentration de l'espèce électroactive devient nulle à la surface de l'électrode.

n : nombre d'électrons transférés par molécule ou ion.

F : Constante de Faraday (96485 C/mol).

A : Surface de l'électrode (cm²).

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm²/s).

C : concentration initiale de l'espèce électroactive (mol/cm³).

Pour une espèce donnée (avec n, F, A, D constants), cette équation montre que $I\sqrt{\tau}$ est proportionnel à la concentration C. En traçant $I\sqrt{\tau}$ en fonction de C, on obtient une courbe de Sand.

Exemple :

Soit une solution contenant une espèce électroactive (par exemple, Cu²⁺) à la laquelle on applique un courant constant (I).

1. Mesurez le temps de transition (τ) correspondant à la réduction complète de l'espèce près au voisinage de l'électrode.
2. Répétez l'expérience pour différentes valeurs de courant (I) et/ou différentes concentrations (C), en utilisant une surface d'électrode constante de 0.01 cm². Les données sont consignées dans le tableau suivant :

C (mol/L)	I (mA)
0.01	1.0
0.02	1.5
0.03	2.0
0.04	2.5

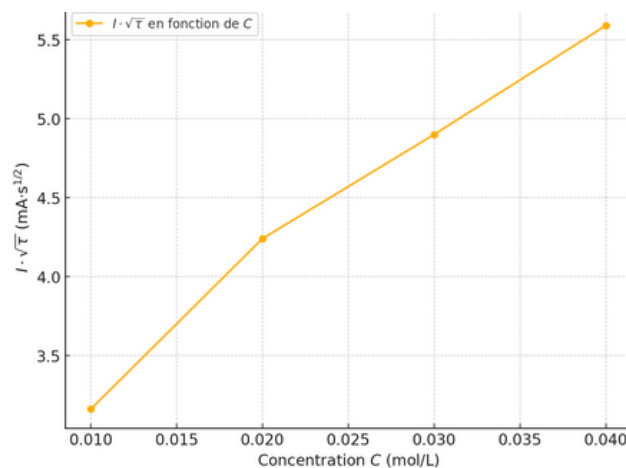
3. Tracez la courbe $I\sqrt{\tau}$ en fonction de la concentration C.
4. Déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm²/s).

Corrigé :

1 et 2. Pour chaque expérience, on calcule la valeur de $I \cdot \sqrt{\tau}$.

C (mol/L)	I (mA)	τ (s)	$I \cdot \sqrt{\tau}$ (m.A.s ^{1/2})
0.01	1.0	10.0	3.16
0.02	1.5	8.0	4.24
0.03	2.0	6.0	4.24
0.04	2.5	5.0	4.90

3. La courbe obtenue doit être une droite passant par l'origine, conformément à la loi de Sand.



La pente de la courbe de Sand est donnée par $\frac{n.F.A.\sqrt{\pi D}}{2}$. Elle permet de déterminer le coefficient de diffusion (D).

4. réorganise l'équation pour déterminer D :

$$D = \left(\frac{\text{Pente} \cdot 2}{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{\pi}} \right)^2$$

La pente de la courbe expérimentale est = 79.50 mA.s^{1/2}/mol.L⁻¹

$$AN: D = \left(\frac{79.50 \cdot 2}{2 \times 96485 \times 0.01 \cdot \sqrt{3.14}} \right)^2 = 2.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

3) Influence de la concentration, de la surface de l'électrode et du courant appliqué

En chronopotentiométrie, trois paramètres clés influencent directement le comportement du système électrochimique : la concentration des espèces électroactives, la surface de l'électrode et le courant appliqué.

a) Influence de la concentration

La concentration des espèces électroactives dans la solution joue un rôle crucial dans la réponse chronopotentiométrique elle détermine la quantité de matière disponible pour la réaction et influence directement le temps de transition.

✓ **Relation avec le temps de transition (τ)**

Le temps de transition (τ), qui correspond au moment où la concentration à la surface de l'électrode atteint zéro, est directement proportionnel à la concentration initiale des espèces électroactives. Plus la concentration est élevée, plus le temps de transition est long.

✓ **Impact sur la courbe chronopotentiométrique**

Une concentration plus élevée entraîne une évolution plus lente du potentiel, car il faut plus de temps pour épuiser les espèces électroactives à la surface de l'électrode.

b) Influence de la Surface de l'Électrode

La surface de l'électrode (A) affecte la quantité de matière transformée et la cinétique des réactions électrochimiques.

✓ **Relation avec le courant et la concentration**

Une surface d'électrode plus grande permet une transformation plus rapide des espèces électroactives, car la quantité de matière qui peut réagir simultanément est plus importante.

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

où $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$ est le gradient de concentration à la surface de l'électrode.

✓ **Impact sur la sensibilité**

Une électrode de grande surface augmente la sensibilité de la mesure, car les variations de potentiel sont plus marquées et plus faciles à détecter.

c) Influence du Courant Appliqué

Le courant appliqué (I) est un paramètre contrôlé en chronopotentiométrie et a un impact direct sur la réponse du système.

✓ **Relation avec le temps de transition**

Le temps de transition est inversement proportionnel au courant appliqué. Un courant plus élevé entraîne une consommation plus rapide des espèces électroactives à la surface de l'électrode, réduisant ainsi le temps de transition.

✓ **Impact sur la résolution et la précision**

Un courant trop élevé peut entraîner une chute rapide du potentiel, rendant difficile l'observation des détails de la courbe. À l'inverse, un courant trop faible peut prolonger excessivement l'expérience sans gain significatif en précision.

Remarque

Ces trois paramètres sont interdépendants et doivent être optimisés pour obtenir des résultats précis et reproductibles en chronopotentiométrie. Par exemple, une concentration élevée

nécessite un courant adapté pour éviter un temps de transition trop long, tandis qu'une surface d'électrode plus grande peut compenser un courant faible.

III.4.2.3.3 Différentes techniques de la chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie regroupe plusieurs techniques électrochimiques basées sur l'application d'un courant constant et l'analyse de la variation du potentiel en fonction du temps. Ces variantes permettent d'obtenir des informations spécifiques sur les processus électrochimiques, notamment la cinétique des réactions et les propriétés des électrodes.

- ❖ Chronopotentiométrie Classique (CP) ;
- ❖ Chronopotentiométrie Inverse ;
- ❖ Chronopotentiométrie Différentielle ;
- ❖ Chronopotentiométrie à Courant Alternatif ;
- ❖ Chronopotentiométrie Multi-Impulsions ;
- ❖ Chronopotentiométrie Contrôlée par Étapes.

III.4.2.4 Chronoampérentiométrie (CA)

III.4.2.4.1 Définition

Chronoampérométrie est une technique électroanalytique avec laquelle le courant circulant à travers une électrode est mesuré en fonction du temps. La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactive vers la surface de l'électrode.

III.4.2.4.2 Principe de la méthode

La chronoampérométrie est une méthode en tout point similaire à la chronopotentiométrie, à l'exception que le vecteur d'entrée (courant) devient la réponse du système. Dans ce cas on mesure l'évolution du courant au cours du temps en appliquant une différence de potentiels aux bornes de la cellule sous test. Elle permet d'étudier :

- les processus de transfert de charge,
- les phénomènes de diffusion,
- les propriétés cinétiques d'un système électrochimique.

III.4.2.4.3 Réponse chronoampérométrie d'un système diffusif

Après l'application du potentiel, l'espèce Ox est réduite (ou oxydée) à la surface de l'électrode. Sa concentration diminue localement, et un gradient de concentration s'établit entraînant une diffusion de Ox vers la surface. Le courant mesuré est donc proportionnel au flux diffusif :

$$i(t) = nFAD \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$$

Où :

- i : la densité de courant ($A.cm^{-2}$),
- n : le nombre d'électrons échangés,
- F : la constante de Faraday 96500 ($C.mol^{-1}$),
- D : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$),
- C : la concentration ($mole.cm^{-3}$).

III.4.2.4.4 Équation de Cottrell

Pour un système contrôlé uniquement par la diffusion, on obtient la fameuse équation de Cottrell :

$$i = \frac{nFS D^{\frac{1}{2}} C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}$$

D'après l'équation de Cottrell, on déduit que :

- le courant décroît selon la loi $i \propto t^{-1/2}$;
- le tracé de i en fonction de $t^{-1/2}$ est linéaire ;
- la pente de cette droite permet de déterminer le coefficient de diffusion D ou la concentration initiale C_0 de l'espèce électroactive.

III.4.2.4.5 Représentation graphique typique

- ❖ Courbe $i = f(t)$
 - décroissance rapide du courant immédiatement après l'application du potentiel
 - tend vers zéro lorsque la concentration de OX à la surface s'annule.
- ❖ Courbe $i = f(t^{-1/2})$
 - droite linéaire selon l'équation de Cottrell (Figure 29).

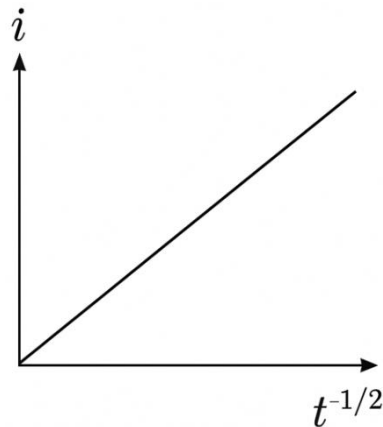


Figure 29. Représentation de la loi de Cottrell : tracé du courant i en fonction de $t^{-1/2}$.

Le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliquée. La forme d'une courbe courant-temps est présentée ci-dessous :

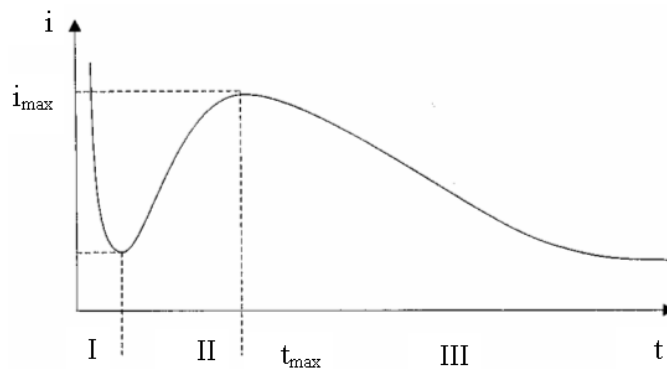


Figure 30. Allure générale d'une courbe courant-temps.

- **La partie I**, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes (Figure 30).
- **La partie II**, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur $i_{\max}$ au moment $t_{\max}$ (Figure 30).
- **La partie III**, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte (Figure 30).

III.4.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

III.4.2.4.1 Introduction

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc....

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist.

Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

III.4.2.4.2 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une technique fiable et puissante pour déterminer les caractéristiques électriques des systèmes électrochimiques. Cette méthode est largement répandue car elle permet de distinguer les diverses contributions aux surtensions dont la résistance ohmique, la diffusion des réactifs, la cinétique des réactions électrochimiques. En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte » noire qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure.31).



Figure 31. Schéma d'une fonction de transfert d'un système électrochimique non-linéaire.

III.4.2.4.3 Principe de fonctionnement de EIS

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

Classiquement, la perturbation imposée au potentiel d' une électrode indicatrice est une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (puisque, pour l'impédance électrochimique, le système doit rester linéaire) (Figure.32). Le signal appliqué est donc de la forme $x(t)=A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t)=B \sin(\omega t+\varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2 \pi f$ et un déphasage φ .

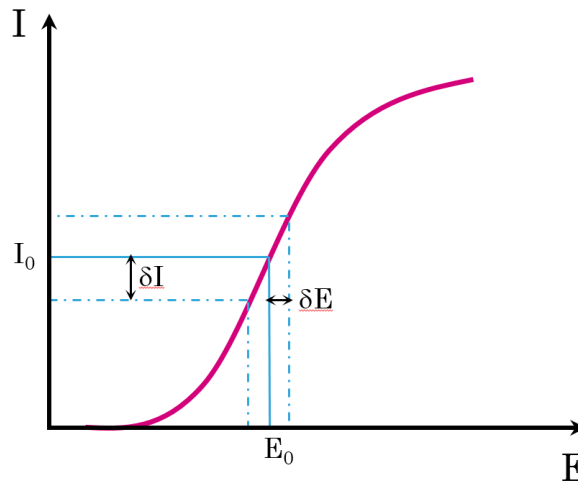


Figure 32. Signal caractéristique d'une perturbation électrochimique.

En termes d'impédance, à l'instant t , le signal d'excitation est défini par le vecteur de potentiel de l'électrode qui est exprimé en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

Signal d'entrée :
$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

Avec ΔE l'amplitude de tension de la composante alternative et ω la pulsation du signal. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ (Figure 33) :

Signal de sortie :
$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

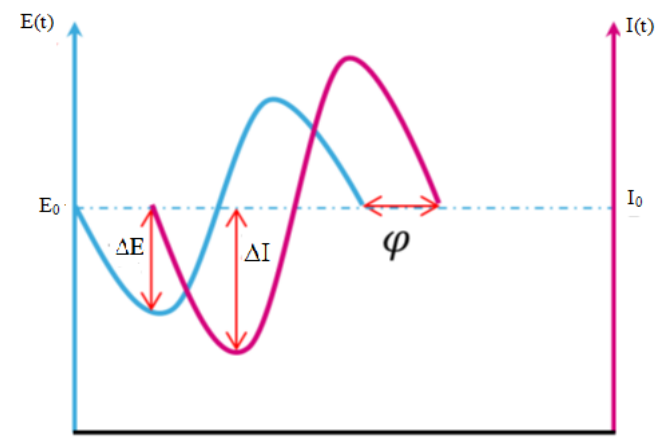


Figure 33. Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 + \Delta E \sin(\omega t)}{I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 + \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Cette impédance est une grandeur complexe que l'on exprime en ohm (Ω), et que l'on peut écrire, pour une fréquence ou pulsation donnée, sous la forme d'une fonction de transfert :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

avec $E(\omega)$ et $I(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $E(t)$ et $I(t)$. Après réarrangement mathématique, cette fonction devient :

$$Z(\omega) = \frac{|\overline{\Delta E}|}{|\overline{\Delta I}|} (\cos \varphi + j \sin \varphi) = |\overline{Z(\omega)}| e^{j\varphi\omega}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïdale soit suffisamment faible pour que la fonction $I=f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure.34.).

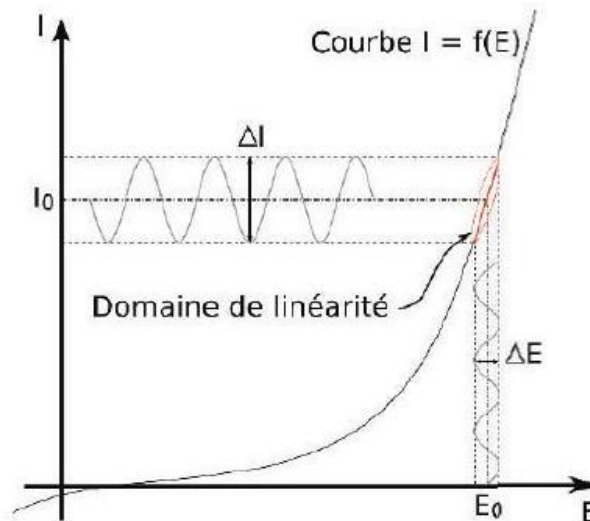


Figure 34. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

III.4.2.4.4 Représentation graphique de l'impédance

Les données d'impédance sont typiquement représentées suivant deux types de représentation : le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist voir figure 35 :

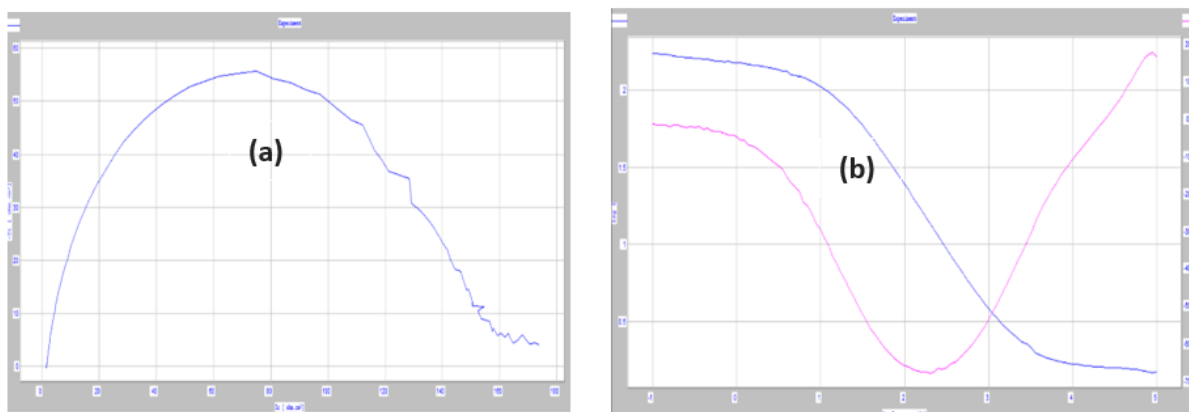


Figure 35. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist et (b) : Bode

➤ Diagramme de Bode

Dans le diagramme de Bode, le logarithme du module $|Z(\omega)|$ et le déphasage de l'impédance φ (ω) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence :

$$\log|\overline{Z(\omega)}| = \text{fonction}[(\log \omega)]$$

$$\varphi = \text{fonction}[(\log \omega)]$$

➤ Diagramme de Nyquist

Le diagramme de Nyquist est une représentation graphique dans un plan complexe ; l'axe des abscisses d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$, alors que l'axe des ordonnées correspondent à sa partie imaginaire. Cette dernière représentation ne fournit qu'une seule courbe, il est indispensable de repérer les fréquences auxquelles les points représentés correspondent.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du modèle peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique.

III.4.2.4.5 Analyse des diagrammes d'impédance électrochimique et modélisation par circuits équivalents

L'analyse des diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) constitue un outil puissant pour élucider les différents phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte. À l'interface métal/électrolyte, plusieurs processus électrochimiques peuvent intervenir. Le transfert de charge, considéré comme un phénomène rapide, se produit entre le métal et l'interface, tandis que le transport de matière entre l'interface et l'électrolyte est généralement plus lent. Cette interface représente également une zone d'accumulation des produits de corrosion ainsi que des espèces issues de diverses réactions chimiques, notamment celles impliquant des phénomènes d'adsorption et de désorption de molécules (Figure.36).

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet ainsi d'obtenir une vision détaillée des processus se déroulant à cette interface, tels que la formation de la double couche électrique, le transfert de charge ou encore la diffusion des espèces ioniques en solution.

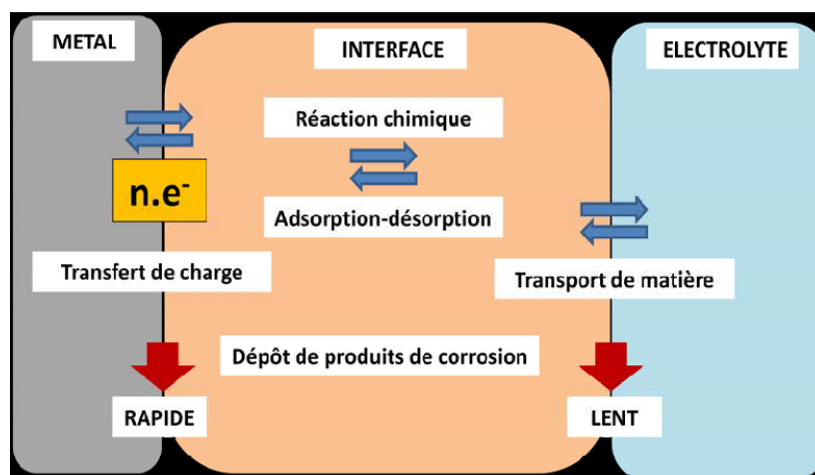


Figure 36. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

L'interface joue également un rôle crucial dans la formation et l'accumulation des produits de corrosion, ainsi que dans la survenue de réactions chimiques secondaires, telles que l'adsorption et la désorption de molécules ou d'ions. Ces phénomènes peuvent influencer la réactivité locale, modifier les propriétés de surface du métal et avoir un impact significatif sur l'évolution des mécanismes de corrosion ou de passivation.

Pour une interprétation rigoureuse des spectres d'impédance, il est indispensable de modéliser le comportement du système étudié à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE). Ce dernier reproduit la réponse électrochimique expérimentale à partir d'éléments électriques simples (résistances, capacités, inductances, éléments diffusifs, etc.). L'ajustement du modèle aux données expérimentales permet d'extraire des paramètres électriques caractéristiques notamment la résistance de solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de la double couche (C_{dl}) qui reflètent la nature et la dynamique des phénomènes à l'interface. L'étude de l'évolution de ces paramètres en fonction des conditions expérimentales (concentration en inhibiteur, température, pH, potentiel, etc.) fournit des informations précieuses sur le comportement électrochimique du système, la cinétique des réactions, ainsi que sur l'efficacité de protection anticorrosion dans le cas d'études d'inhibition.

Plusieurs modèles de circuits équivalents sont classiquement utilisés selon la complexité du système étudié : le circuit de Randles pour les systèmes simples, les circuits comportant un élément de phase constante (CPE) pour les interfaces hétérogènes, ou encore les modèles plus complexes intégrant des éléments diffusifs de Warburg lorsque la diffusion ionique intervient de manière significative.

➤ Transfert de charge

La plupart des modèles décrivant l'interface électrode/électrolyte considèrent que le courant total I traversant le système peut être décomposé en deux contributions distinctes : le courant faradique (I_f), associé aux réactions électrochimiques de transfert de charge, et le courant capacitif (I_c), lié à la charge et à la décharge de la double couche électrique.

Ainsi, l'expression globale du courant s'écrit :

$$I = I_f + I_c$$

Ce modèle de Randles comprend généralement trois éléments fondamentaux :

- ✚ Résistance de solution (R_s), représentant la résistance ohmique de l'électrolyte ;
- ✚ Résistance de transfert de charge (R_{ct}), associée à la cinétique des réactions électrochimiques à l'interface ;
- ✚ Capacité de la double couche électrique (C_{dl}), traduisant l'accumulation de charges électriques aux abords de l'interface métal/électrolyte.

Dans certains cas, un élément diffusif de Warburg (Z_W) est ajouté au modèle pour tenir compte des effets de diffusion ionique à travers la couche de solution ou de corrosion.

Ainsi, le circuit de Randles permet de reproduire fidèlement la réponse électrochimique observée expérimentalement pour des systèmes simples, tout en offrant une interprétation quantitative des processus de transfert de charge et de diffusion à l'interface (Figure 37).

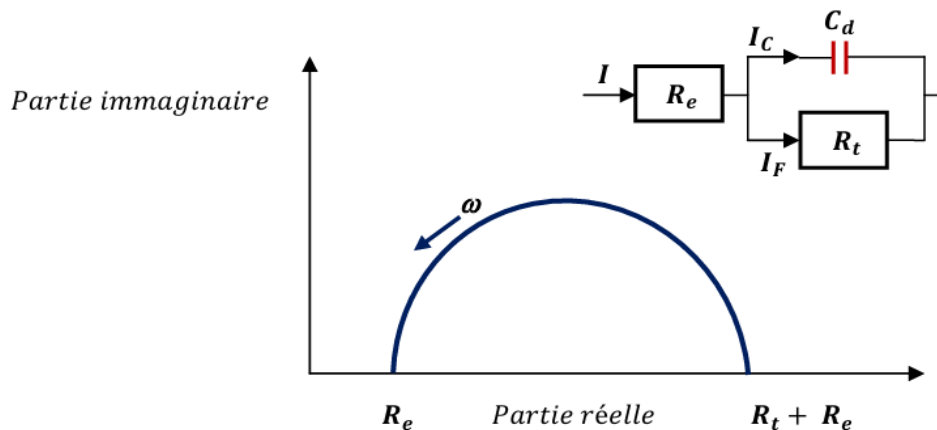


Figure 37. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

➤ Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation du comportement électrochimique à l'aide d'un circuit électrique équivalent devient délicate, notamment pour la boucle capacitive observée aux hautes fréquences. Cette difficulté provient de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode, qui induisent une répartition non uniforme des sites réactionnels. En conséquence, le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de la double couche (C_{dl}) dans le plan de Nyquist apparaît aplati (Figure .38). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité idéale devient alors imparfaite.

Pour mieux décrire ce comportement réel, on remplace la capacité idéale par un élément de phase constante (CPE, *Constant Phase Element*), caractérisé par deux paramètres :

1. une pseudo-capacité Q ,
2. un facteur d'hétérogénéité n ($0 \leq n \leq 1$).

La valeur de n renseigne sur la nature du comportement électrochimique :

- ✓ si $n \approx 1$, le CPE se comporte comme une capacité idéale ;
- ✓ si $n \approx 0$, il traduit un comportement résistif ;
- ✓ si $n \approx 0.5$, il correspond à une impédance de diffusion de type Warburg ;
- ✓ si $n < 0$, le comportement devient inductif.

Ainsi, l'introduction du CPE dans le modèle permet de prendre en compte les hétérogénéités de surface et d'améliorer la précision de la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique.

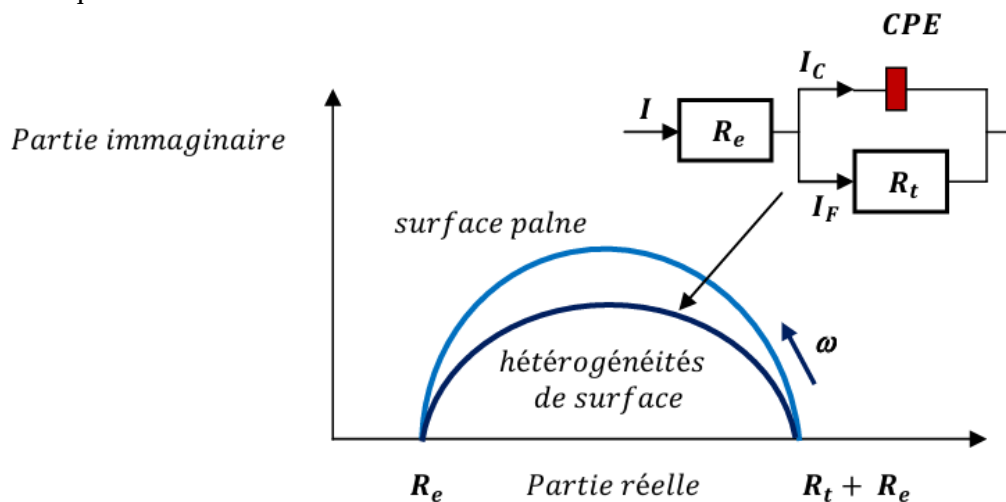


Figure 38. Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode à surface hétérogène et du circuit électrique équivalent associé.

➤ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à travers une couche d'épaisseur infinie limite le processus d'oxydation de l'alliage, la représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist présente deux domaines distincts :

- ✚ une boucle capacitive à hautes fréquences, correspondant au transfert de charge à l'interface métal/électrolyte ;
- ✚ une droite inclinée à 45° par rapport à l'axe des abscisses aux basses fréquences, traduisant la diffusion des espèces électroactives à travers la couche (par exemple, à travers un électrolyte immobile) (Figure 39.).

Cette droite caractéristique correspond à une diffusion semi-infinie décrite par l'impédance de Warburg.

Le circuit électrique équivalent associé à ce comportement comprend la capacité de la double couche (C_{dl}) en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (Z_W), l'ensemble étant monté en série avec la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Ainsi, l'impédance totale du système peut être représentée par le schéma suivant :

$$(R_s) - [R_{ct} \parallel (C_{dl} + Z_W)]$$

Ce modèle rend compte à la fois du comportement capacitif interfacial et du régime diffusif à travers une couche considérée d'épaisseur infinie.

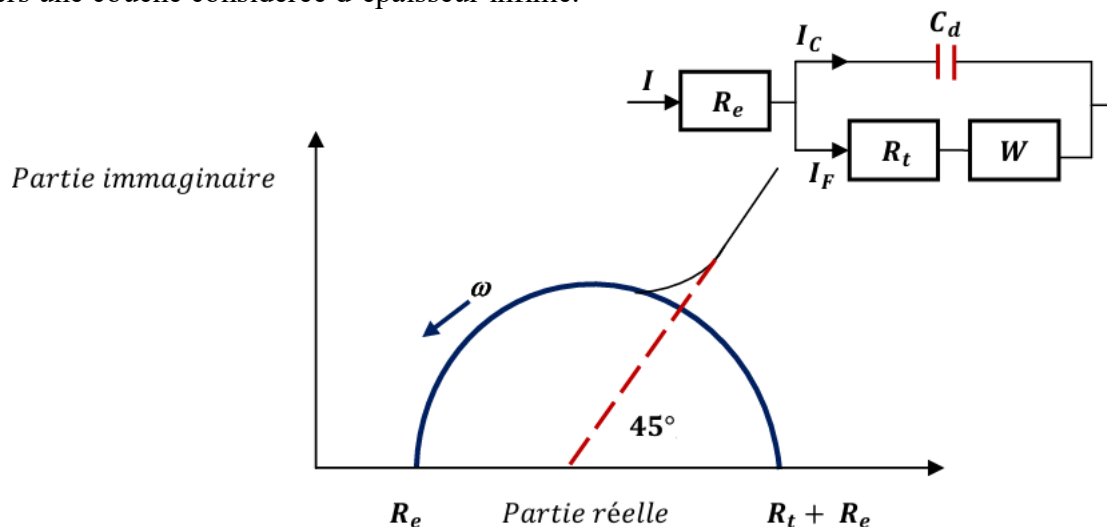


Figure 39. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

➤ Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte présente une structure poreuse, le transport de matière à travers ces pores peut devenir le processus limitant du système électrochimique. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist montre une droite de diffusion aux hautes fréquences, formant un angle d'environ $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (Figure 40.).

L'impédance de Warburg (Z_W), qui décrit une diffusion semi-infinie classique, est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent par une impédance de diffusion à travers les pores (Z_p). Cette dernière tient compte à la fois de l'épaisseur de la couche poreuse et du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à l'intérieur de ces pores.

L'allure du diagramme d'impédance peut également fournir des informations qualitatives sur la morphologie et la géométrie des pores de la couche (par exemple leur taille, leur distribution ou leur connectivité). Toutefois, la modélisation précise de cette géométrie reste complexe, car elle dépend de nombreux paramètres structuraux et physico-chimiques difficiles à isoler expérimentalement.

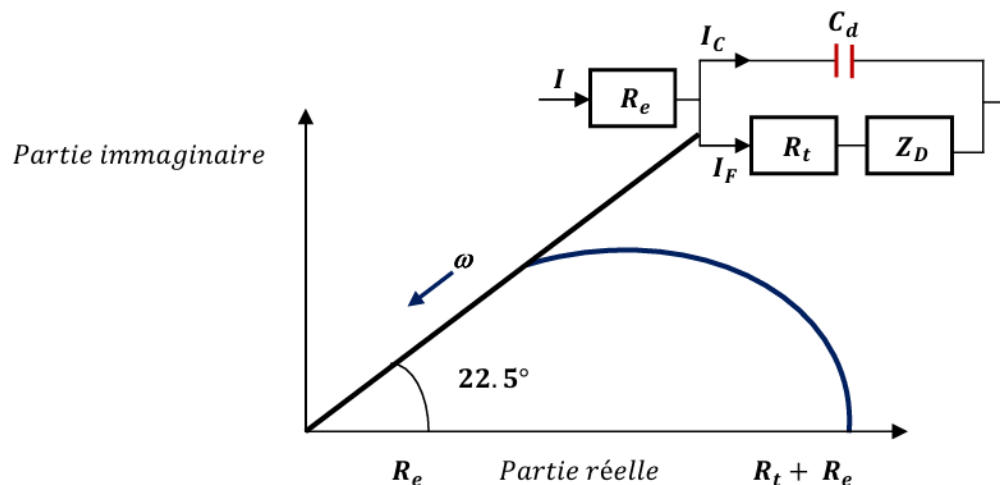


Figure 40. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

➤ Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce électroactive peut se produire à la surface de l'électrode. Cette adsorption peut concerner des ions inhibiteurs, des intermédiaires réactionnels ou encore des produits de corrosion.

Sur le diagramme d'impédance électrochimique représenté dans le plan de Nyquist, ce phénomène se manifeste par l'apparition d'une boucle inductive (Figure 41). Cette boucle traduit la présence d'un retard de réponse du courant par rapport à la tension appliquée, typique d'un processus d'adsorption ou de relaxation de surface.

Le comportement observé est généralement modélisé par l'ajout, au circuit de Randles, d'un ensemble inductif constitué d'une résistance (R_L) et d'une inductance (L) montées en parallèle. Les processus lents, tels que la diffusion ou la désorption retardée, apparaissent aux basses fréquences du spectre d'impédance. Ainsi, la présence d'une boucle inductive en basses fréquences indique que le processus d'adsorption est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode.

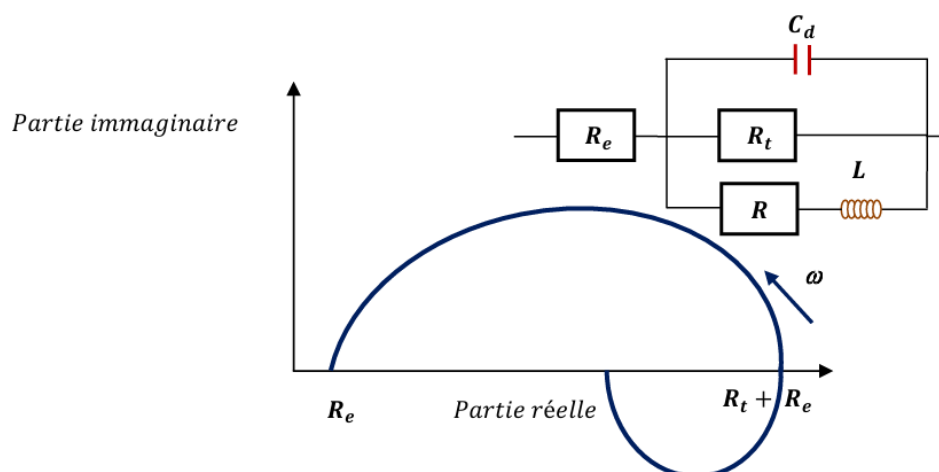


Figure 41. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

IV. Introduction aux Travaux Pratiques

Les travaux pratiques permettent de mettre en évidence les phénomènes électrochimiques présentés dans le cours, d'en observer les manifestations expérimentales et d'établir la relation entre les grandeurs mesurées et les paramètres caractéristiques des systèmes étudiés.

Cette partie expérimentale constitue le prolongement direct du cours. Elle met en application les concepts fondamentaux relatifs aux électrodes, aux chaînes électrochimiques, aux grandeurs mesurables, ainsi qu'aux principales techniques de mesure : conductimétrie, voltammétrie, chronopotentiométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les travaux qui suivent présentent une série d'expériences illustrant les méthodes électrochimiques les plus couramment utilisées, ainsi que leur mise en œuvre pratique dans des conditions de laboratoire maîtrisées.

Chaque séance de travaux pratiques est présentée sous forme de fiche structurée, comprenant les rubriques suivantes :

- ❖ But du TP,
- ❖ Principe et protocole expérimental,
- ❖ Résultats attendus et interprétation,
- ❖ Questions et discussion.

TP N°1

Electrodéposition Sélective du Cuivre

I- But du TP

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à réduire des ions métalliques présents dans une solution électrolytique afin de former une couche métallique sur la surface d'un substrat conducteur. Dans un système électrochimique simple, lorsqu'une électrode constituée d'un métal M est immergée dans une solution contenant ses ions M^{n+} , il s'établit un équilibre d'échange électronique à l'interface métal/solution selon la réaction :



Le processus d'électrodéposition consiste à forcer la réaction de réduction à se produire à la cathode par l'application d'un courant électrique ou d'un potentiel contrôlé. Les cations métalliques M^{n+} migrent alors vers la surface du substrat, captent des électrons et se déposent sous forme métallique.

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : de dureté, de résistance contre l'érosion ou la corrosion, de brillance etc... En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

II- Objectifs

- Mettre en œuvre électrolyse pour déposer un métal à la surface d'une électrode.
- Tester la composition d'un alliage métallique

III- Matériel nécessaire

- Bécher de 250 mL
- Agitateur magnétique
- Générateur électrique
- Ampèremètre et voltmètre
- Electrode de platine.
- Fils de connexion + pinces crocos
- 1 pièce de 1 euro ,1 pièce de 20 DA ou 1pièce de 50DA.

IV- Produits et solutions

- Acide chlorhydrique HCl, (6 mol/L)

V- Mise en œuvre du protocole

Introduire dans le bécher l'acide chlorhydrique de façon à recouvrir la moitié de la pièce de monnaie. Brancher les électrodes en prenant soin de connecter la pièce de monnaie au pôle + du générateur. Procéder l'électrolyse sous 1 A environ 30 min.

VI- Questions

1. Schématiser de l'expérience à réaliser
2. Qu'observe-t-on au niveau des électrodes ?
3. Déterminer la masse de métal déposé expérimentalement.
4. Réaliser le montage à l'aide du matériel à disposition sans déclencher le générateur.
5. Proposer un protocole pour déterminer la masse de cuivre déposée sur la pièce.
6. Déterminer la masse de métal déposé théoriquement.
7. Comparer les masses théorique et réelle. Citer deux sources d'erreur expérimentale expliquant la différence entre ces deux valeurs.
8. D'après vous quel est la méthode la plus juste (expérimentale ou théorique) ? Justifier.

TP N°2

Étude conductimétrique d'une solution électrolytique

I. But du TP

Mettre en évidence la relation entre la conductivité d'une solution et la concentration en électrolyte dissous, et déterminer la conductivité molaire équivalente d'un électrolyte fort et d'un électrolyte faible.

II. Principe

La conductimétrie repose sur la mesure de la conductivité d'une solution, c'est-à-dire sa capacité à conduire le courant électrique grâce aux ions qu'elle contient. La conductivité " σ " dépend de la nature, de la mobilité et de la concentration des ions présents dans la solution.

Pour une solution diluée, la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

où :

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion i ,

C_i : concentration de cet ion.

La conductivité molaire équivalente est définie par : $\Lambda_m = \frac{\sigma}{C}$

Selon la loi de Kohlrausch, pour les électrolytes dilués :

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - a\sqrt{C}$$

Où : Λ_m^0 est la conductivité molaire à dilution infinie et a est une constante qui dépend des ions.

III. Protocole expérimental

1. Préparation des solutions :

- Préparer une série de solutions diluées de chlorure de potassium (KCl) de concentrations comprises entre 10^{-3} et $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Pour l'étude d'un électrolyte faible, préparer des solutions d'acide acétique (CH_3COOH) aux mêmes concentrations.

2. Mesure de la conductivité :

- Rincer la cellule conductimétrique avec chaque solution avant la mesure.
- Placer la cellule dans la solution à température constante (25 °C).
- Noter la valeur de la conductivité σ affichée par le conductimètre.

3. Détermination de la constante de cellule :

- Mesurer la conductivité d'une solution étalon de KCl à concentration connue.
- En déduire la constante de cellule K_{cellule} .

4. Calculs :

- Calculer la conductivité molaire équivalente pour chaque concentration.
- Tracer Λ_m en fonction de $\sqrt{C}$

IV. Résultats attendus et interprétation

- ✓ Pour un électrolyte fort (KCl), la courbe $\Lambda_m = f(\sqrt{C})$ est linéaire et sa pente est faible.
- ✓ Pour un électrolyte faible (CH_3COOH), la courbe est fortement non linéaire, traduisant la dissociation partielle de l'acide.
- ✓ L'extrapolation à dilution infinie permet de comparer les valeurs de Λ_m^0 et d'évaluer le degré de dissociation de l'électrolyte faible.

V. Questions

1. Expliquer pourquoi la conductivité augmente avec la concentration pour les électrolytes dilués.
2. Pourquoi la conductivité molaire équivalente diminue-t-elle avec la concentration pour un électrolyte fort ?
3. Quelle différence fondamentale existe-t-il entre le comportement conductimétrique d'un électrolyte fort et celui d'un électrolyte faible ?
4. Comment la température influence-t-elle la conductivité d'une solution ?
5. Quelles précautions expérimentales doivent être respectées pour assurer la fiabilité des mesures ?

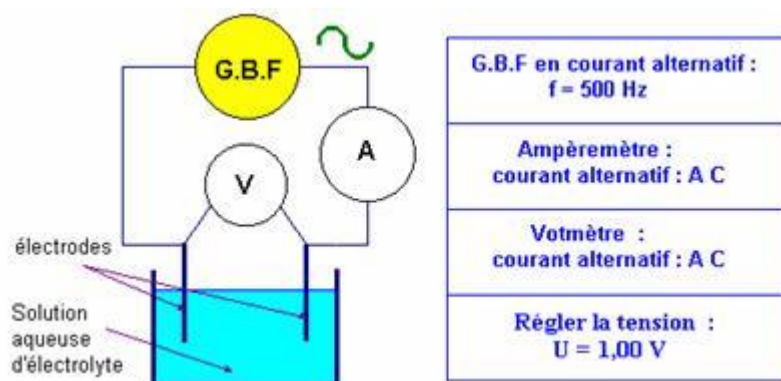


Schéma du dispositif expérimental de conductimétrie

TP N°3

Étude des courbes de polarisation et de la corrosion

I. But du TP

Étudier le comportement électrochimique d'un métal en milieu acide par la méthode des courbes de polarisation.

Ce TP permet de déterminer :

- ✓ le potentiel de corrosion E_{corr} ,
- ✓ la densité de courant de corrosion i_{corr} ,
- ✓ et d'évaluer la vitesse de corrosion en fonction de la nature du métal ou de la présence d'un inhibiteur.

II. Rappels théoriques

La corrosion électrochimique est un processus d'oxydo-réduction dans lequel :

Le métal s'oxyde (anode) : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Et un oxydant du milieu se réduit (cathode), souvent les ions hydrogène : $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

La courbe de polarisation représente la variation du courant en fonction du potentiel appliqué :

$$E = f(\log i)$$

À partir de cette courbe, on peut déterminer :

- le potentiel de corrosion E_{corr} ,
- la densité de courant de corrosion i_{corr} ,
- et extrapoler les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

La vitesse de corrosion (v) est donnée par :

$$v = \frac{K \cdot i_{corr} \cdot M}{n \cdot \rho \cdot F}$$

Où :

K : constante de conversion,

M : masse molaire du métal,

n : nombre d'électrons échangés,

ρ : densité du métal,

F : constante de Faraday.

III. Matériel et réactifs

❖ Cellule électrochimique à trois électrodes :

- Électrode de travail : acier poli
- Électrode de référence : ECS

- Contre-électrode : platine
- ❖ Électrolyte : solution de HCl 1 M
- ❖ Appareil : potentiostat PGZ 301
- ❖ Logiciel : logiciel Voltamaster 4
- ❖ Éventuellement : inhibiteur de corrosion (extrait végétal et un composé organique)

IV. Protocole expérimental

1. Préparation de la surface métallique :

- Polir la surface avec du papier abrasif fin (grain 1200).
- Rincer à l'eau distillée et à l'éthanol, puis sécher.

2. Montage de la cellule :

- Introduire les électrodes dans la solution d'HCl 1 M.
- Vérifier la connexion des câbles au potentiostat.

3. Réglages de la mesure :

- Domaine de potentiel : de $E_{corr} = -250$ mV à $E_{corr} = +250$ mV
- Vitesse de balayage : 1 mV/s

4. Mesure :

- Enregistrer la courbe $E = f(\log i)$.
- Identifier E_{corr} et i_{corr} par extrapolation des droites de Tafel.

5. Refaire la mesure en présence d'un inhibiteur de corrosion et comparer.

V. Questions de réflexion

1. Que représente le potentiel de corrosion E_{corr} ?
2. Comment interpréter la densité de courant de corrosion i_{corr} ?
3. Quelle est la signification de la pente de Tafel sur chaque branche ?
4. Comment un inhibiteur de corrosion influence-t-il la courbe de polarisation ?

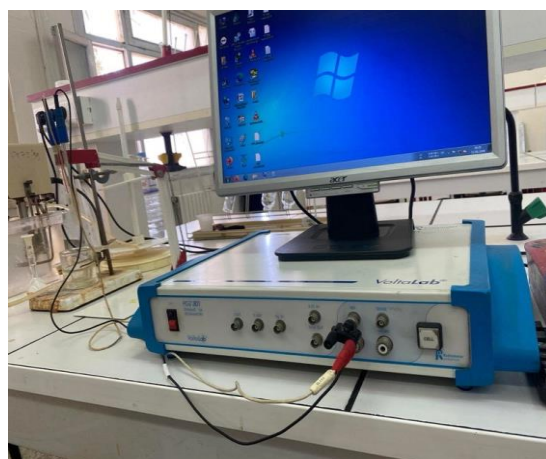


Schéma du dispositif expérimental électrochimique à trois électrodes.

TP N°4

Étude du comportement électrochimique d'une espèce redox (ferricyanure de potassium) à l'Aide de la voltamétrie cyclique

I. Objectif

Ce TP a pour objectif d'introduire la voltamétrie cyclique (VC), une technique électrochimique puissante permettant d'étudier les propriétés redox des espèces en solution. Il s'agira de mettre en œuvre des expériences de voltamétrie cyclique, d'analyser les courbes intensité-potentiel obtenues (voltamogramme), et d'en déduire des informations sur les mécanismes électrochimiques, la réversibilité des réactions, ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés.

II. Principe

La voltamétrie cyclique repose sur la variation linéaire et périodique du potentiel électrique appliqué à une électrode de travail, ce qui permet de générer des réactions redox réversibles et de suivre leur comportement électrochimique au fil du temps.

III. Matériaux et Réactifs

-  Potentiostat
-  Électrode de travail en platine
-  Électrode de référence (électrode au calomel saturé)
-  Électrode auxiliaire (électrode en platine)
-  Solutions électrolytiques :
 - Solution électrolytique (KCl 0,1M)
 - Solution électrolytique (ex : solution de KCl 0,1M)
 - Composé : ferricyanure de potassium 5 mM) $K_3[Fe(CN)_6]$

IV. Procédure

1. Préparer la solution électrolytique et l'espèce redox.
2. Nettoyer les électrodes avec soin (rinçage avec de l'eau distillée).
3. Immerger les électrodes dans la solution et connecter le système au Potentiostat.
4. Configurer les paramètres du balayage :
 5. - Plage de potentiel : -0,5V à +0,8V (ajuster en fonction de l'espèce étudiée)
 6. - Vitesse de balayage : 50 mV/s

7. - Nombre de cycles : 3 à 5
8. Lancer l'acquisition et observer l'évolution du courant en fonction du potentiel.
9. Enregistrer les voltampérogramme obtenus.

V. Analyse des Résultats

- Identifier les pics d'oxydation et de réduction.
- Déterminer le potentiel de pic d'oxydation et de réduction.
- Calculer le potentiel formel de la réaction redox.
- Évaluer la réversibilité du système à partir de la séparation des pics anodique et cathodique.
- Étudier l'influence de la vitesse de balayage sur les courants de pic.

VI. Questions

- ✓ Identifier les pics d'oxydation et de réduction sur les courbes obtenues, correspondant aux réactions redox ;
- ✓ Expliquer la forme des voltampérogramme obtenus ;
- ✓ Mesurer les potentiels de demi-réaction en fonction des pics observés ;
- ✓ Analyser les courbes pour déterminer la cinétique des réactions et les constantes associées ;
- ✓ Interpréter les résultats ;
- ✓ Comment la vitesse de balayage influence-t-elle la réponse électrochimique ?
- ✓ Discuter des résultats obtenus en termes de mécanisme de réaction, de cinétique et de thermodynamique de la réaction redox ;
- ✓ Quels sont les avantages et limites de la voltamétrie cyclique pour l'analyse électrochimique ?

TP N°5

Détermination d'une concentration inconnue par voltampérométrie

I. But de TP

Déterminer la concentration inconnue d'une espèce électroactive (par exemple, un ion métallique ou un couple rédox simple) à partir du courant de pic mesuré sur un voltammogramme.

La méthode repose sur l'établissement d'une courbe d'étalonnage entre le courant de pic et la concentration, puis sur la mesure du signal correspondant à l'échantillon inconnu.

II. Principe

En voltampérométrie, le courant de pic (I_p) observé lors de la réduction ou de l'oxydation d'un analyte est proportionnel à sa concentration dans la solution, selon :

$$I_p = m \cdot C + b$$

Où :

- I_p : courant de pic (en μA),
- C : concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),
- m : pente de la droite d'étalonnage,
- b : l'ordonnée à l'origine.

À partir d'une série d'étalons de concentration connue, on trace la droite d'étalonnage, puis on détermine la concentration inconnue C_x de l'échantillon.

III. Matériel et réactifs

- Potentiostat.
- Cellule électrochimique à trois électrodes :
 - Électrode de travail : électrode de carbone vitreux ou platine.
 - Électrode de référence : Ag/AgCl (ou calomel).
 - Contre-électrode : fil de platine.
- Solution électrolytique support : KCl 0,1 M.
- Solution mère de l'analyte (ex. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$).
- Solutions étalons de concentrations connues (ex. 0,2 – 0,5 – 1,0 – 2,0 mM).
- Échantillon inconnu.
- Verrerie, pipettes, agitateur magnétique, eau distillée.

IV. Protocole expérimental

A. Préparation des solutions

1. Préparer les solutions étalons à partir de la solution mère.
2. Préparer la solution électrolytique support (KCl 0,1 M).
3. Introduire le volume nécessaire dans la cellule (50 à 100 mL).

B. Réglage et mesures

1. Polir l'électrode de travail et la rincer soigneusement.
2. Monter la cellule à trois électrodes.
3. Régler la plage de potentiel adaptée (ex. $-0,2$ V à $+0,8$ V vs Ag/AgCl).
4. Régler la vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (voltampérométrie à balayage linéaire).
5. Enregistrer le voltammogramme de chaque solution étalon et noter le courant de pic I_p .
6. Enregistrer le voltammogramme de la solution inconnue et relever I_p .

V. Traitement des résultats

1. Courbe d'étalonnage

Tracer le graphe $I_p(\mu\text{A})$ en fonction de la concentration $C(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$.

Déterminer l'équation de la droite par régression linéaire :

$$I_p = mC + b$$

2. Détermination de la concentration inconnue

À partir de la valeur du courant mesuré pour l'échantillon $I_{p,x}$:

$$C_x = \frac{I_{p,x} - b}{m}$$

VI. Résultats attendus

- Voltammogrammes présentant un pic d'oxydation ou de réduction bien défini.
- Relation linéaire entre I_p et C .
- Détermination de la concentration inconnue avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0.995$).

VII. Questions

1. Quelle est la relation entre le courant de pic et la concentration ?
2. Quelle est l'influence de la vitesse de balayage sur la forme du voltammogramme ?
3. Pourquoi utilise-t-on une électrode de référence ?
4. Comment déterminer la limite de détection (LOD) à partir du blanc ?

TP N°6

Étude du Comportement Electrochimique de Deux Composés

Tétrathiafulvalène (TTF) à l'Aide de la Voltammétrie Cyclique

I. Objectif

Étudier et comparer les propriétés électrochimiques des deux composés TTF en solution en utilisant la technique de voltammétrie cyclique, en mettant en évidence leurs différences de comportement électrochimique.

II. Principe

La voltamétrie cyclique repose sur la variation linéaire et périodique du potentiel électrique appliqué à une électrode de travail, ce qui permet de générer des réactions redox réversibles et de suivre leur comportement électrochimique au fil du temps.

III. Intérêt dans l'étude des réactions électrochimiques

✌ **Détermination des potentiels de demi-réaction** : La voltamétrie cyclique permet d'identifier les potentiels auxquels les réactions d'oxydation et de réduction se produisent, fournissant ainsi des informations sur les potentiels de demi-réaction des espèces chimiques impliquées.

✌ **Étude de la cinétique des réactions** : Les caractéristiques des courbes de voltammétrie cyclique (tels que la forme, la largeur et l'intensité des pics) fournissent des informations sur la cinétique des réactions électrochimiques, y compris les constantes de vitesse et les mécanismes réactionnels.

✌ **Détection de réactions réversibles** : La capacité de balayer linéairement le potentiel dans les deux sens permet de distinguer les réactions réversibles des réactions irréversibles, ce qui est crucial pour comprendre les mécanismes réactionnels et prédire le comportement des systèmes électrochimiques.

✌ **Évaluation de la stabilité des produits** : En observant les variations de courant en fonction du temps, la voltamétrie cyclique peut fournir des informations sur la stabilité des produits de réaction formés lors des réactions redox.

IV. Matériaux et Réactifs

✌ Potentiostat

✌ Électrode de travail en platine

✌ Électrode de référence (électrode au calomel saturé)

- ✌ Électrode auxiliaire (électrode en platine)
- ✌ Solutions électrolytiques :
 - Solvant approprié (dichlorométhane)
 - Composé TTF dissous dans le solvant
 - Large excès d'électrolyte support $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (tétrabutyl ammonium hexafluoro phosphate) .

V. Procédure

- ✓ Nettoyer soigneusement les électrodes de travail et auxiliaires avec de l'eau déionisée et de l'éthanol ;
- ✓ Assembler les électrodes dans la cellule électrochimique du potentiostat ;
- ✓ Dissoudre le composé organique (TTF) dans le solvant approprié pour obtenir une solution de concentration connue (10^{-3}mol/L) ;
- ✓ Ajouter un large excès d'électrolyte support de concentration 10^{-1}mol/L pour assurer la conductibilité de la solution et minimiser les effets de la solvations sur la réaction électrochimique ;
- ✓ Connecter les électrodes de travail, de référence et auxiliaire au potentiostat ;
- ✓ Paramétrer le potentiostat pour effectuer une voltamétrie cyclique avec les paramètres appropriés : vitesse de balayage (100 mV s^{-1}) et plage de potentiel (0 à 1,6).

VII. Questions

- ✓ Identifier les pics d'oxydation et de réduction sur les courbes obtenues, correspondant aux réactions redox des deux composés organique (TTF) ;
- ✓ Mesurer les potentiels de demi-réaction en fonction des pics observés.
- ✓ Analyser les courbes pour déterminer la cinétique des réactions et les constantes associées ;
- ✓ Interpréter les résultats ;
- ✓ Discuter des résultats obtenus en termes de mécanisme de réaction, de cinétique et de thermodynamique de la réaction redox des deux composés organique (TTF).

TP N°7

Étude de la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

I. But du TP

Étudier le comportement électrochimique d'un métal (acier) en milieu corrosif à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'objectif est d'identifier les processus électrochimiques (charge de la double couche, transfert de charge, diffusion) et de modéliser le système à l'aide d'un circuit équivalent.

II. Rappels théoriques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) consiste à appliquer un signal de tension sinusoïdal de faible amplitude (5–10 mV) sur une large gamme de fréquences ($10^5 - 10^{-2}$ Hz) et à mesurer la réponse en courant.

L'impédance complexe $Z(\omega)$ est donnée par :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z' + jZ''$$

La partie réelle Z' correspond à la résistance.

- La partie imaginaire Z'' correspond au comportement capacitif ou inductif.

Les résultats sont représentés :

- Dans le plan de Nyquist (Z'' vs Z'),
- Ou dans le diagramme de Bode ($|Z|$ et phase en fonction de la fréquence).

Le système peut être modélisé par le circuit de Randles :

Résistance de solution (R_s) en série avec résistance de transfert (R_{ct}) et la capacité de double couche (C_{dl}).

III. Matériel et réactifs

❖ Cellule électrochimique à trois électrodes :

- Électrode de travail : acier poli
- Électrode de référence : ECS
- Contre-électrode : platine

❖ Électrolyte : solution de HCl 1 M

❖ Appareil : potentiostat PGZ 301

❖ Logiciel : logiciel Voltamaster 4

IV. Protocole expérimental

1. Préparation de l'électrode de travail :

- Polir la surface métallique à l'aide de papiers abrasifs successifs.
- Rincer à l'eau distillée et à l'éthanol, puis sécher.

2. Montage de la cellule électrochimique :

- Connecter les trois électrodes selon le montage standard (figure fournie dans le polycopié).

3. Réglages de la mesure :

- Potentiel de polarisation : E_{corr} (potentiel de corrosion, déterminé au préalable par polarisation).
- Amplitude du signal : 10 mV.
- Domaine de fréquence : 10^5 à 10^{-2} Hz.

4. Enregistrement de la réponse :

- Lancer la mesure EIS et enregistrer les courbes de Nyquist et de Bode.

5. Analyse :

- Identifier la résistance de transfert de charge R_{ct} .
- Déterminer la capacité de double couche C_{dl} .
- Ajuster le circuit équivalent à l'aide du logiciel.

V. Résultats attendus

- ✓ Un diagramme de Nyquist présentant une boucle capacitive semi-circulaire.
- ✓ Une courbe de Bode montrant un maximum de phase à la fréquence de transition.
- ✓ Une bonne résistance à la corrosion donne R_{ct} très élevé
- ✓ La capacité de la double couche dépend de la nature et de l'état de surface du métal.

VI. Questions

1. Que représente la résistance de transfert R_{ct} dans un processus de corrosion ?
2. Pourquoi utilise-t-on une petite amplitude de signal dans l'EIS ?
3. Comment l'état de surface du métal influence-t-il la capacité de la double couche ?
4. Quelle est la signification physique du diamètre du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist ?
5. Quelle est la différence entre une boucle capacitive et une boucle inductive ?

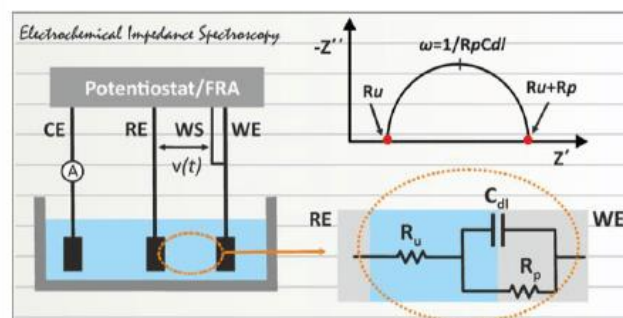


Schéma d'un dispositif expérimental de spectroscopie d'impédance électrochimique.

• Références bibliographiques

1. J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
2. F.Cœuret, A. Stock, Eléments de génie électrochimique, Lavoisier Tech. &.Doc, 1993.
3. J. Sarrazin, L'oxydoréduction Concepts et expériences, Edition Marketing, Paris, 1991.
4. Brenet, Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre, Masson, 1980.
5. Fabien Miomandre, Said Sadki, et Pierre Audebert, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
6. J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
7. B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, Masson Editeurs, Paris, 1993.
8. G. Barral, B. LE Gorrec et C. Montella, Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques, Cours et exercices ; Grenoble 2003.
9. G. Milazo, Electrochimie, Dunod, 1969.
10. L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir-Moscou, 1979.