

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

X•Ov•EX •KIE C:K:IA :IA•X - X:OEO:t -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أوحاج
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département de chimie

Polycopié de cours

En : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Niveau : *Master*



Electrochimie appliquée à l'environnement

Par MOKHTARI Salim

Expertisé par :

- Pr OMEIRI Said Université des sciences et technologie HOUARI Boumediene
- Dr ZAABAR Aida Université Akli Mohand-Oulhadj de BOUIRA

Année :2022-2023

Chapitre I : Thermodynamique de Réactions électrochimiques (R.E)

1) Rappels	01
2) Les différentes applications de l'électrochimie.....	01
2-1) L'électrosynthèse.....	02
2-2) Les traitements de surface et la corrosion.....	02
2-3) Le stockage et la conversion de l'énergie.....	03
2-4) Les méthodes d'analyse et de mesure.....	03
2-5) L'environnement et la biologie.....	04
3) Description de l'interface métal solution	05
3-1) Double couche de Helmholtz : simple approximation.....	05
3-2) Modèle de Gouy-Chapman.....	05
3-3) Model de Stern de la région interfacial.....	06
4) Réaction électrochimique.....	07
5) Système électrochimique.....	07
6) Energie mise en jeu dans une réaction électrochimique	08
Exercices.....	09

Chapitre II : Equilibre électrochimique

Introduction.....	10
1) Equilibre redox.....	10
2)Diagrammes potentiel-pH.....	10
2-1) Principe de construction des diagrammes E-pH.....	11
2-2) Application	12
2-2-1) Diagramme de l'eau.....	12
2-2-2) Diagramme de fer	13
3) Prévision thermodynamique des réactions electrochimiques.....	14
Exercices.....	16

Chapitre III : Cinétique électrochimique

Introduction.....	18
1) Pôles.....	18
2) La force électromotrice (f.é.m).....	19
3) Fonctionnement des chaînes électrochimiques.....	19
4) Polarisation d'une électrode.....	19
5) Surtension électrochimique.....	19
6) Cinétique électrochimique courbe $i = f(E)$	20
6-1) Cinétique de transfert de charge.....	23
6-2) Cinétique de transfert de masse (régime de diffusion).....	24
7) Cinétique de quelques systèmes électrochimiques.....	25
8) Réduction de l'eau sur différents métaux.....	28
Exercices.....	29

Chapitre IV : Corrosion électrochimique

INTRODUCTION.....	32
1) Aspect pratique (méthodes électrochimiques).....	32
2) Cinétique des processus de corrosion.....	33
3) Corrosion idiomorphe, tension mixte.....	34
4) Corrosion exomorphe, système à multi électrodes.....	36
5) Protection cathodique.....	37
5-1) Courant imposé.....	37
5-2) Anode sacrificielle.....	37
6) Traitement de surface anti corrosion.....	37
6-1) Dégraissage.....	38
6-1-1) Dégraissage chimique.....	38
6-1-2) Dégraissage électrochimique.....	38
6-2) Décapage.....	38
6-3) Polissage électrochimique.....	39
7) Inhibiteurs de corrosion.....	39
7-1) Inhibiteurs anodiques.....	39

7-2) Inhibiteurs cathodiques	39
7-3) Inhibiteurs mixtes	39
8) L'hydrodynamique et la corrosion.....	39
Exercices	41

Chapitre V : Dépôt électrochimique de matériaux métalliques

Introduction.....	43
1) Dépôt électrochimique.....	43
1-1) Aspect théorique.....	43
a) Electrodeposition.....	43
b) Rendement de dépôt.....	44
c) Cristallisation (formation de dépôt).....	45
d) Mécanisme général de dépôt électrochimique.....	46
1-2) Aspect pratique de dépôt électrochimique.....	46
a) Exemple de l'electrodeposition de cuivre sur une électrode de platine.....	46
b) Exemple de l'electrodeposition de zinc sur une électrode de platine.....	47
2) Codéposition ou séparation des métaux par électrolyse.....	48
2-1) Méthodes de rapprochement des potentiels de réduction des métaux différents.....	50
2-2) Exemple de codéposition de CuSn sur une électrode de platine.....	52
2-3) Exemple de codéposition de CuSnZn sur une électrode de platine.....	52
2-4) Principaux facteurs influençant les dépôts métalliques.....	53
2-4-1) Facteurs liants à la solution	53
2-4-2) Influence du métal à traiter.....	54
2-4-3) Nature du métal à décharger.....	54
3) Récupération des métaux.....	55
3-1) Electrolixiviation.....	55
a) Traitement des minerais.....	55
b) Traitement des déchets.....	56
3-2) Electrolixiviation/ Electrodeposition.....	57

Exercices.....	59
----------------	----

Chapitre VI : Techniques électrochimiques

Introduction.....	61
1) Voltamétrie à balayage linéaire.....	61
1.1) Définition.....	61
1.2) Principe.....	61
1.3) Caractérisation	62
1.4) Application à la corrosion de l'alliage Zn-Co.....	62
2) Voltamétrie cyclique.....	63
2.1) Définition.....	63
2.2) Principe	63
2.3) Aspect théorique.....	64
2.4) Application à l'électrodeposition de l'étain.....	65
3) Chronoampérométrie.....	65
3.1) Définition.....	65
3.2) Principe.....	66
4) Chronopotentiométrie.....	67
4.1) Définition	67
4.2) Différents types de chronopotentiométrie.....	67
4.5) Applications analytiques de la chronopotentiométrie.....	67
5). Les capteurs chimiques.....	67
5.1) Définition	67
5.2) Caractéristiques d'un capteur chimique.....	68
a. Sensibilité.....	68
b. Sélectivité.....	68

c. Stabilité.....	68
d. Réversibilité.....	68
e. Reproductibilité.....	68
5. 3) Les type des capteurs chimique.....	69
a. Potentiométrie.....	69
b. Ampérométrie.....	69
5.4) Exemple de capteur de gaz à électrode solide	70
6) les biocapteurs électrochimiques.....	71
6.1) Définition	71
6.2) Différents types de biocapteurs électrochimiques.....	72
6. 3). Application.....	73
7) Micro Balance à cristal de quartz (QCM).....	74
7.1) Définition.....	74
7.2) Principe de la micro Balance à cristal de quartz (QCM).....	75
7.3) Applications de la micro balance à cristal de quartz	75
7.4) Mesures de vitesse et de rendement faradiques de dépôt.....	75
8). La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	76
8. 1) Définition.....	76
8. 2) Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	76
8.3) Les applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	78
Références bibliographiques.....	79

Avant-propos

Ce polycopié s'inspire directement de l'enseignement de l'électrochimie appliquée à l'environnement donné aux étudiants de 1^{re} année Master chimie de l'environnement au département de chimie à la faculté des sciences et sciences appliquées de l'université de BOUIRA, suivant le canevas du ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Cet enseignement est le fruit du travail incessant durant des années d'enseignement au sein de cette structure. Le manuscrit est structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'acquérir les notions fondamentales de l'électrochimie et son application à l'environnement.

1) Rappels

L'électricité était connue lorsque Volta inventa la pile électrique. En effet, l'électricité était déjà utilisée et étudiée comme une curiosité de laboratoire : le frottement des matériaux isolants permettait de créer des charges électriques et de les stocker dans des condensateurs. En 1800, lorsque Volta empile des disques métalliques séparés par des matériaux non métalliques mais rendus conducteurs par imprégnation d'eau salée, il réalise la première pile électrique et, grâce à cette première application, il ouvre également la porte à l'électrochimie. L'électrochimie peut être caractérisée par l'ensemble des phénomènes impliqués dans le passage d'un courant électrique dans un conducteur ionique, quelle que soit sa direction. Le passage de ce courant nécessite l'utilisation d'un système électrochimique constitué de deux électrodes en contact électrique avec le conducteur ionique. Il s'agit donc de matériaux conducteurs électroniques et d'un milieu liquide rendu électriquement conducteur grâce à la présence d'ions. La caractérisation physique des systèmes électrochimiques utilise principalement des mesures de courant ou de potentiel. Le passage du courant s'accompagne généralement de modifications chimiques des électrodes ou du matériau présent à leur surface. Ce couplage des transformations chimiques avec l'électricité se produit dans deux applications électrochimiques majeures : les batteries et l'électrolyse. Le passage du courant implique toujours une conversion d'énergie. Du courant et de l'énergie électrique sont produits à l'aide d'une batterie en consommant un oxydant et un réducteur, respectivement sur une cathode et une anode. Dans l'électrolyse, c'est l'énergie électrique qui est consommée et transformée en produits et en chaleur. Depuis Volta, l'électrochimie s'est énormément développée, tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications dans divers secteurs : énergie, synthèse et utilisation des matériaux, analyse ou encore monde du vivant. Selon la nature et la taille des électrodes, et selon l'intensité du courant, l'électrochimie a donné lieu à une grande variété d'applications industrielles qui sont évoquées dans cet article. Ces applications font encore l'objet de recherches actives, notamment lorsqu'elles s'inscrivent dans des objectifs de développement durable et de meilleure gestion des matières et de l'énergie. En effet, le couplage de l'électricité avec l'évolution de la matière est actuellement au cœur des modes les plus crédibles de stockage des énergies renouvelables intermittentes.

L'Electrochimie est l'étude de tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

2) Les différentes applications de l'électrochimie

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie dans 5 catégories :

2-1) L'électrosynthèse : Les principales matières premières produites par électrosynthèse sont : l'aluminium (env. 24 M tonnes/an), le dichlore et la soude (env. 40 M tonnes/an). On produit également en quantité moindre du difluor, du lithium, du sodium, du magnésium et du dihydrogène. On rangera dans la même catégorie la purification de certains métaux par électroraffinage (notamment le cuivre, le zinc et l'aluminium)

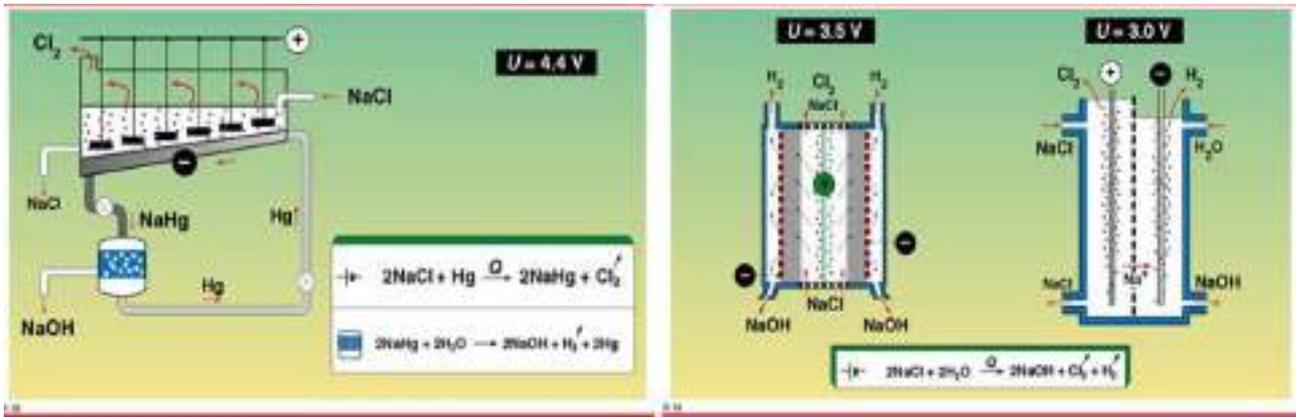


Figure I. 1 : Quelques procédés industriels de l'électrosynthèse

2-2) Les traitements de surface et la corrosion

Les traitements de surface par voie électrochimique sont nombreux car l'électrochimie permet de bien contrôler la nature et la qualité du dépôt. Ce dépôt de métal (nickel, zinc, or...) de quelques µm d'épaisseur joue un rôle esthétique ou de protection contre la corrosion. L'électrochimie permet également d'expliquer les mécanismes de la corrosion.

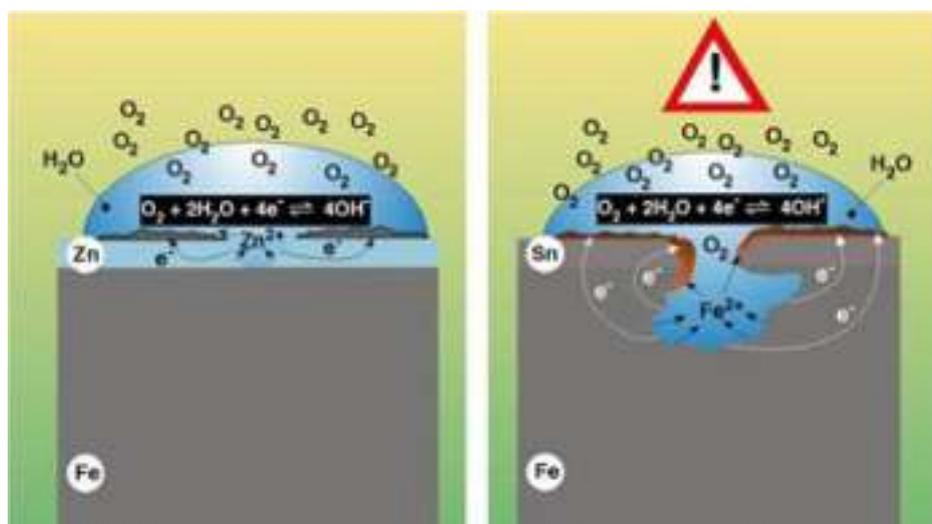


Figure I. 2 : Image illustrative montre la lutte contre la corrosion et le traitement des surfaces

2-3) Le stockage et la conversion de l'énergie

- Piles et batteries : générateurs électrochimiques.
- Les batteries électriquement rechargeables. Leur domaine est en pleine expansion (ex : téléphones portables).
- les batteries au plomb assurent le démarrage des véhicules.
- Nombreuses recherches effectuées dans le domaine des piles à combustible bien que les ressources en hydrogène soit encore hypothétique.

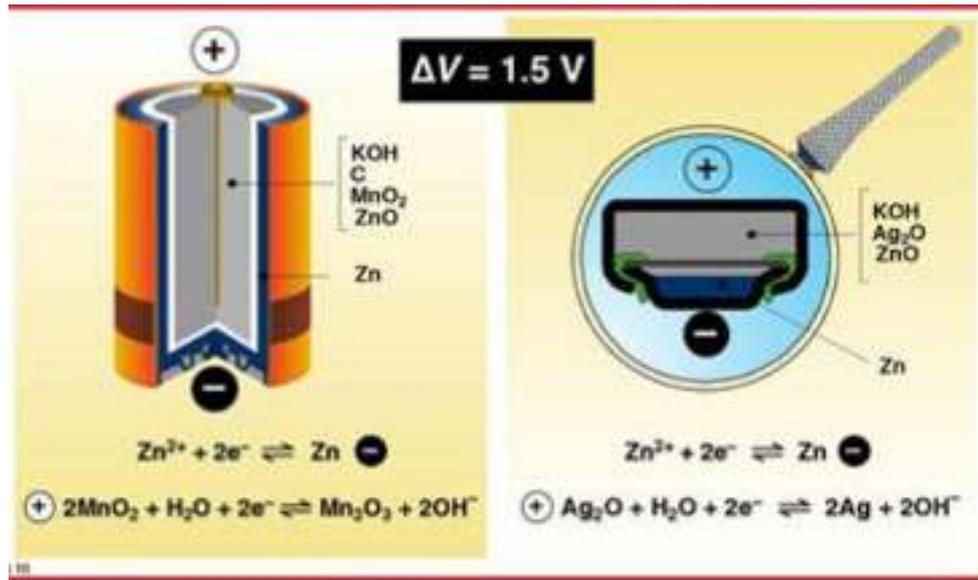


Figure I. 3 : Une batterie en zinc et pile bouton

2-4) Les méthodes d'analyse et de mesure ;

Du fait de leur faible coût, on utilise de plus en plus de capteurs électrochimiques. Le plus simple d'entre eux est l'électrode à pH. Le plus utilisé est le capteur à dioxygène, notamment pour l'analyse des gaz de combustion. Les capteurs électrochimiques ont aussi de nombreuses applications dans le domaine biomédical ou pour l'analyse de la pollution.

- Conductimétrie.
- Méthodes potentiométriques.
- la voltamétrie et la Chronoampérométrie.

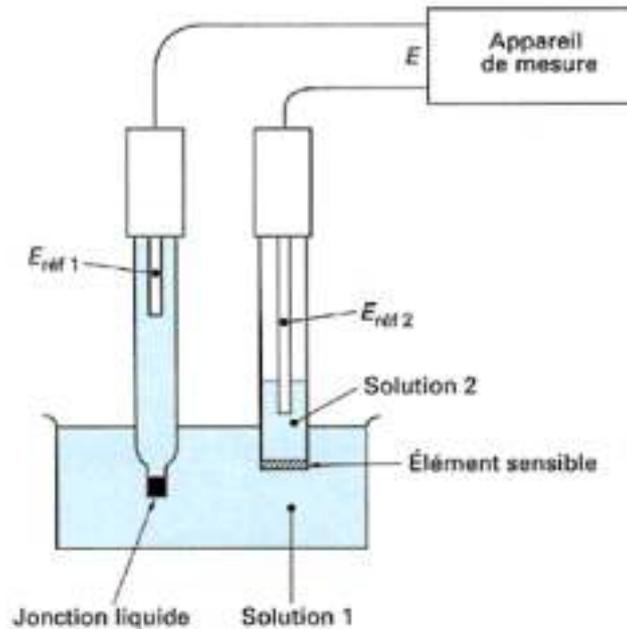


Figure I. 4 : Principe du montage pour la mise en œuvre des mesures avec une électrode spécifique et l'électrode de référence qui lui est associée

2-5) L'environnement et la biologie

Dans ce domaine en forte expansion, les techniques électrochimiques permettent la séparation (électrodialyse), la récupération, la concentration ou la destruction de certains éléments. Un exemple type d'application est le dessalement des eaux saumâtres par électrodialyse.

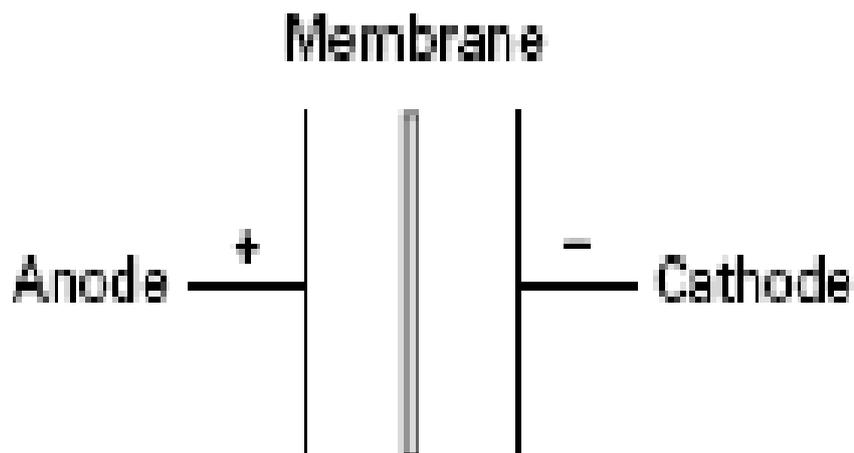


Figure I. 5 : Electrolyse à une membrane

3) Description de l'interface métal solution

3-1) Double couche de Helmholtz : simple approximation

En supposant que la charge de surface est neutralisée par des ions de signe opposé placés à distance d de la surface. Cette distance d est située au centre des contre-ions à leur rayon. Ce modèle n'explique pas le mouvement thermique des ions, car il suppose des couches rigides de charges opposées

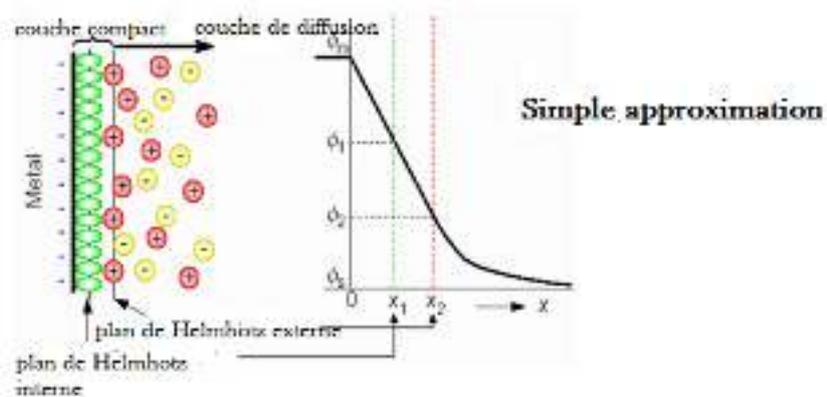


Figure I.6 : Schéma illustratif du modèle de Helmholtz

3-2) Modèle de Gouy-Chapman

Gouy et, Chapman ont supposé un plan de diffusion où il y a une répartition des ions de la surface, ces ions sont des charges ponctuelles qui n'interagissent pas entre eux. La couche de diffusion commence à une certaine distance de la surface.

Ils ont développé des théories de la double couche diffuse. On suppose que la densité de charge en excès du côté solution de l'interface peut être représentée en termes de région de charge d'espace dimensionnelle. L'épaisseur de la région de couche diffuse dépend du potentiel appliqué à l'électrode et de la concentration d'ions dans l'électrolyte.

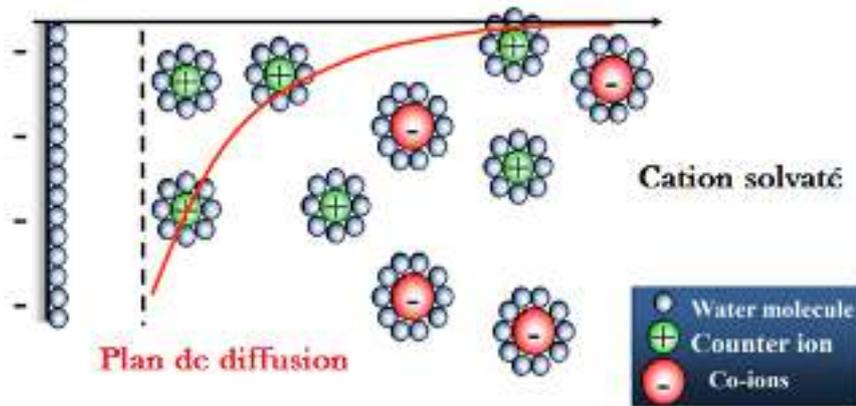


Figure I. 7 : Schéma illustratif du model de Gouy-Chapman

3-3) Model de Stern de la région interfacial

Le modèle de la couche compacte de Helmholtz et la couche diffuse de Gouy Chapman ne sont pas totalement satisfaisants. Dans le modèle GC, les ions solvatés sont modélisés comme des charges ponctuelles, tout en négligeant leur taille ionique. Ainsi, Le modèle GC suppose qu'il n'y a pas de limite physique pour les ions dans leur approche de la surface, ce qui n'est pas vrai. En réalité l'ion solvaté ne peut s'approcher de l'électrode qu'à une distance égale à son rayon solvaté a . Le modèle de Stern combinait les caractéristiques des approches Helmholtz et Gouy-Chapman.

- À côté de l'électrode, nous avons une région de champ électrique élevé et de faible constante diélectrique (valeur $\epsilon \sim 0,6$) avec une rangée de contre-ions, au-delà, il y a un environnement ionique (la couche diffuse) où il y a un équilibre entre la force électrostatique et les mouvements thermiques. Le potentiel électrique varie linéairement avec la distance (rayon des ions hydrates) à l'intérieur de la couche compacte interne, il diminue de façon exponentielle avec la distance dans la couche diffuse. Le potentiel électrique décroissant à zéro dans la solution (bulk)

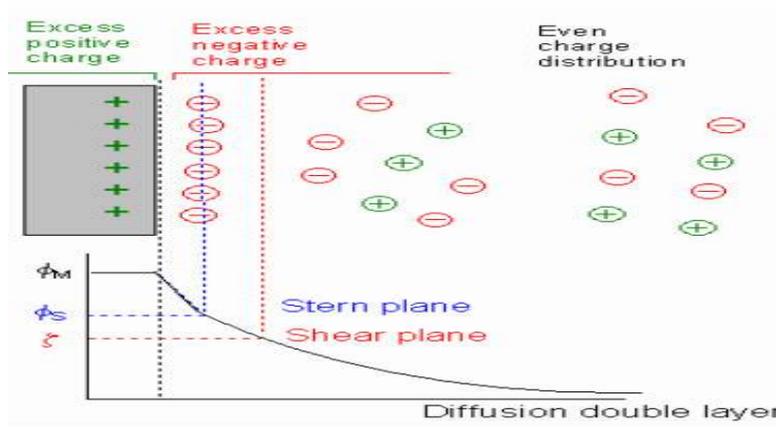


Figure I. 8 : modele de Stern de la double couche

4) Réaction électrochimique

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associant à la production d'un transfert électronique à travers l'interface électrochimique (contact entre le conducteur électrochimique et le conducteur ionique).

5) Système électrochimique

Le système électrochimique comporte :

- 1- Deux pièces métalliques (électrodes) qui assurent une conduction électronique : l'anode de signe négatif et la cathode de signe positif.
- 2- Electrolyte qui assure une conduction ionique.
- 3- Les espèces régissantes

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation et la cathode est le siège de la réaction de réduction.

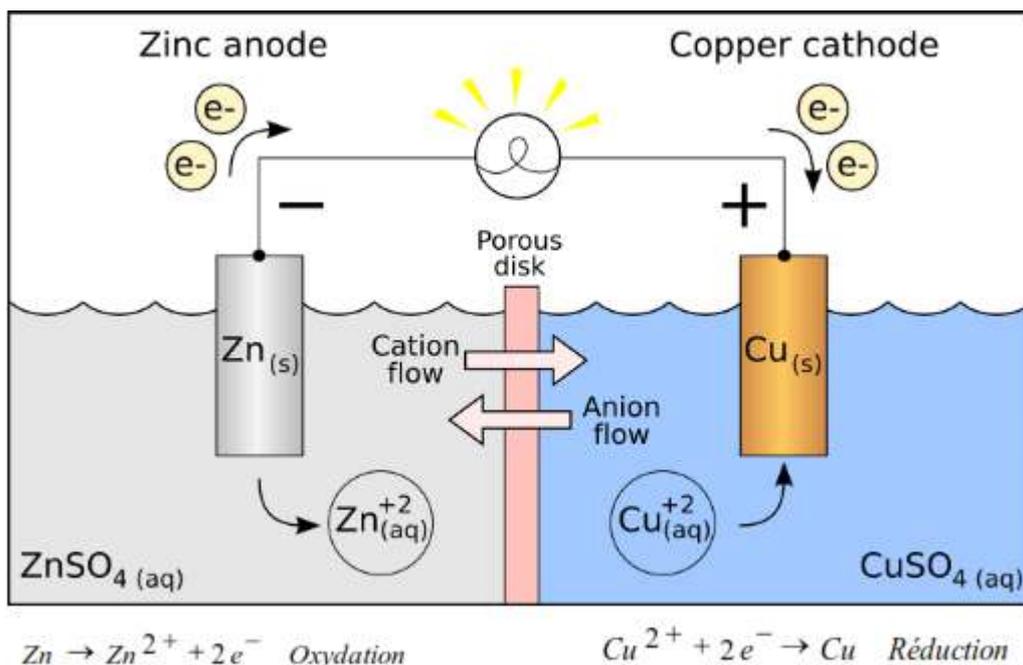
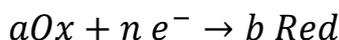


Figure I. 9 : schéma illustratif de la pile Daniell d'une f.é.m. de 1.1V.

6) Energie mise en jeu dans une réaction électrochimique

Pour un système général :



Le potentiel d'oxydoréduction est donné par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^a}{(a_{red})^b} \quad (I.1)$$

Où

E^0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration}$ [mol.l⁻¹], où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Exercice N°1

On réalise une solution de chlorure de calcium en dissolvant 0.005 moles de ce sel dans un litre d'eau déminéralisée. On suppose que la dissolution du soluté est totale.

1. Ecrire l'équation-bilan correspondant à la réaction de dissolution de chlorure de calcium.
2. Déduire la concentration de chaque espèce en solution.
3. Calculer la force ionique de la solution obtenue.
4. Calculer les coefficients d'activité des ions calcium (Ca^{2+}) et chlorure (Cl^-).
5. Commenter.

Exercice N°2

L'électrode de référence au calomel saturée est composée de la façon suivante : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{saturé})}$

1. Ecrire l'équilibre redox associé à l'élément mercure.
2. En déduire le potentiel d'équilibre de cette électrode et expliquer pourquoi ce dernier ne dépend que de l'activité des ions chlorure.

Exercice N°3

On place un barreau de zinc dans une solution de nitrate de plomb (0.1 mol. L^{-1}) à 25C° . Après quelques instants, un dépôt sombre se forme à la surface de zinc. On souhaite expliquer ce phénomène à l'aide d'une transformation redox.

1. Quels sont les deux couples redox qui entrent en jeu dans cette transformation ? Indiquer les équilibres redox associés.
2. Donner l'expression du potentiel d'équilibre associé à chaque couple.
3. Connaissant la valeur de l'enthalpie libre standard, prévoir qualitativement le sens d'évolution de la transformation.
4. Donner l'équation-bilan globale de la transformation envisagée et en calculer la constante d'équilibre. Conclure.

$$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0.13 \text{ V}$$

Introduction

Un système électrochimique constitué par un système rédox dont tous les constituants, y compris e^- (de l'électrode), sont présents à l'interface entre une électrode et un électrolyte, considéré isolément, peut donner lieu à l'établissement d'un équilibre, analogue à un équilibre chimique, que l'on représentera en écrivant le système rédox avec le symbole \Leftrightarrow

1) Equilibre redox

La réaction électrochimique se produit suivant les étapes ci-dessous :

1. Transport de masse de l'électrolyte (bulk) vers la région voisine de l'électrode (double couche électrique, interface électrode/solution).
2. Transfert d'électrons (oxydation ou réduction) vers l'espèce étudiée.
3. Transport en masse du produit de l'interface électrode/solution vers la solution (bulk).

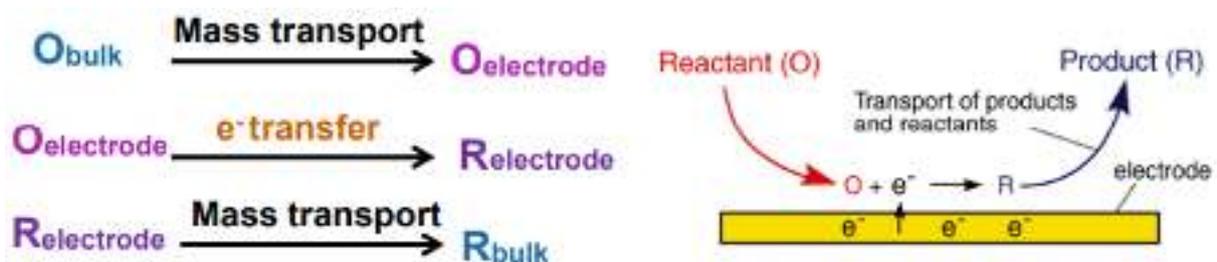


Figure II. 1 : Schéma illustre la production de la réaction électrochimiques à l'interface métal-solution

On peut décrire trois modes de transport de la matière :

1. Diffusion-transport de l'électrolyte, dû au gradient de concentration (le plus courant)
2. Migration-Transport ou mouvement de l'électrolyte, dû au gradient de potentiel électrique
3. Convection-Transport de l'électrolyte dû à l'agitation, à la rotation, aux gradients thermiques.

2) Diagrammes potentiel-pH

Les diagrammes E-pH à une dimension permettaient de prévoir les réactions et les domaines de stabilité des différentes espèces. Certaines espèces chimiques sont engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur, c'est pourquoi pour étudier ces

systèmes chimiques il est nécessaire d'utiliser une représentation à deux dimensions : il s'agit des diagrammes potentiel-pH (diagrammes E-pH), appelés aussi diagrammes de Pourbaix.

2-1) Principe de construction des diagrammes E-pH

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse). Il fait donc figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales.

1ère étape : Identifier les espèces mises en jeu, et déterminer le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'entre elles.

Remarques : Les espèces sont placés sur le diagramme par nombre d'oxydation croissante selon l'axe des potentiels croissants (« plus le n.o est élevé, plus l'espèce est en haut »). Deux espèces au même n.o seront séparés par des frontières verticales.

2ème étape : Identifier le type d'équilibre existant entre les différentes espèces :

Les équilibres de solubilité *et acido-basiques* feront apparaître des frontières *verticales* dans le Diagramme. Les équilibres d'oxydo-réduction font apparaître des frontières horizontales ou obliques dont l'équation est donnée par la loi de Nernst.

3ème étape : Choix des conventions frontières : Les conventions de tracés sont fixées par l'énoncé.

Lorsqu'on écrit la loi de Nernst ou lorsqu'on étudie les équilibres de solubilités, il convient de connaître les concentrations de certaines espèces.

- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée (énoncé).
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à P (souvent 1bar)
- La frontière entre deux espèces en solution implique l'équirépartition de l'élément (égalité des concentrations à la frontière).

4ème étape : Examiner les équilibres un à un pour établir l'équation des différentes frontières.

Pour chaque couple oxydant-réducteur, on suffira la méthode suivante :

- annonce du couple oxydant/réducteur étudié
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple
- écriture de l'équation de Nernst pour le couple étudié
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de Nernst.
- Exprimer E en fonction du pH

2-2) Application

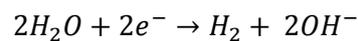
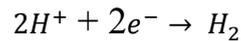
2-2-1) Diagramme de l'eau

Données : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$

Convention de tracé : $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$.

→ Tracer le diagramme de l'eau à 298K en suivant la méthode précédente.

LIMITATION DES REACTIONS

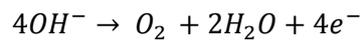
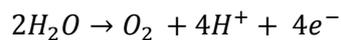
➤ Réduction de l'eau : H_2/H^+ 

$E^0 = 0\text{ V/ENH}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$

Selon la loi de NERST ;

$$E = -0.06\text{ pH} \quad (\text{II.1})$$

-Oxydation de l'eau : dégagement d'oxygène



Selon la loi de NERST ;

$$E = 1.23 - 0.06\text{ pH} \quad (\text{II.2})$$

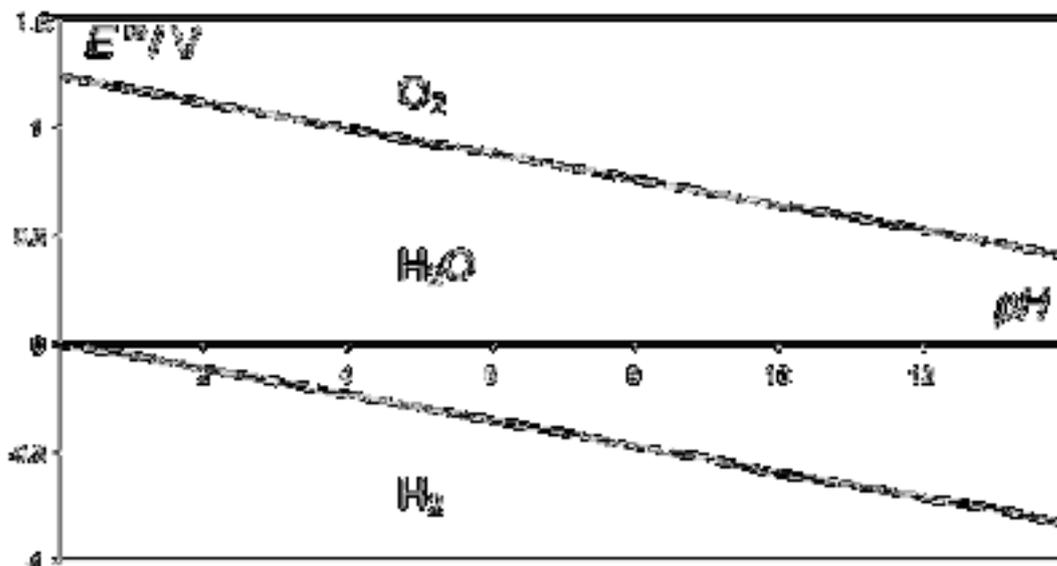


Figure II.2 : diagramme E-pH de l'eau

A l'intérieur de ce domaine : l'eau est stable – pas de décomposition.

A l'extérieur de ce domaine : décomposition de l'eau.

2-2-2) Diagramme de fer

Considérons l'élément fer sous les formes suivantes : Fe(s), Fe²⁺ ; Fe³⁺, Fe(OH)₂(s), Fe(OH)₃(s)

Conventions de tracé : C_{tra} = 10⁻² mol/L

Données : E° (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0,77V et E° (Fe²⁺/Fe) = -0,44V

pKs (Fe(OH)₂) = 15,1 et pKs Fe(OH)₃ = 37,0

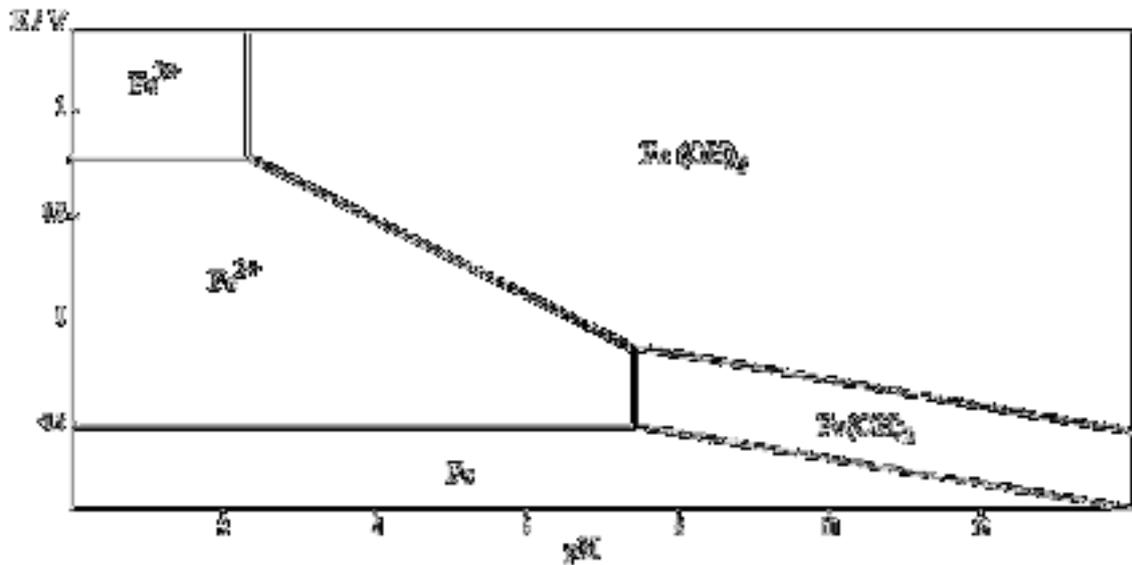


Figure II. 3 : diagramme E-pH du fer

Les diagrammes potentiel-pH permettent d'étudier la thermodynamique des systèmes chimiques, ils disent simplement si une réaction est possible ou non. Il est possible que pour des raisons cinétiques une réaction soit bloquée. Pour étudier la cinétique des réactions d'oxydoréduction, il faut étudier les courbes intensité-potential ...

Les trois domaines du diagramme : sur un diagramme E-pH, on identifie trois domaines différents, dès lors qu'on s'intéresse au phénomène de corrosion.

– **domaine de la corrosion** : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

– **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).

– *domaine de passivité* : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

3) Prédiction thermodynamique des réactions électrochimiques

Couple Ox/red	U° (V/ENH)
Au ³⁺ / Au	1,50
Pt ²⁺ / Pt	1,00
Hg ²⁺ / Hg	0,86
Ag ⁺ / Ag	0,80
Cu ²⁺ / Cu	0,34
H ₃ O ⁺ / H ₂	0
Pb ²⁺ / Pb	-0,13
Sn ²⁺ / Sn	-0,14
Ni ²⁺ / Ni	-0,23
Fe ²⁺ / Fe	-0,44
Cr ³⁺ / Cr	-0,74
Zn ²⁺ / Zn	-0,76
Al ³⁺ / Al	-1,66
Mg ²⁺ / Mg	-2,37
Na ⁺ / Na	-2,71
Ca ²⁺ / Ca	-2,87
K ⁺ / K	-2,92
Li ⁺ / Li	-3,04

Les réactions électrochimiques possibles des couples (ox/red) citées ci-dessous en présence de l'eau :

- Na⁺ / Na : $E^{\circ} = -2,71$ V/ENH

Na s'oxyde très facilement et réduit l'eau (dégagement d'hydrogène)

Impossible d'avoir du sodium métallique en présence d'eau

- **Li⁺/Li** : $E^0 = -3,04 \text{ V/ENH}$

Li s'oxyde en présence d'eau. Les piles au lithium fonctionnent en l'absence d'eau.

Utilisation d'un électrolyte organique.

- **Zn²⁺/Zn** : $E^0 = -0,76 \text{ V/ENH}$

La réduction des ions Zn²⁺ s'accompagne d'une réduction des ions H⁺.

Le dégagement d'hydrogène diminue le rendement de l'électrolyse.

Exercice N° 1

- A- On plonge un fil d'un métal inattaquable (platine par exemple) dans une solution de fer ferreux et de fer ferrique. Expliquer qualitativement pourquoi l'on constate une différence de potentiel entre le fil et la solution.
- B- Calculer le potentiel d'équilibre que prend une électrode inattaquable de platine plongée dans une solution de sels ferreux et ferrique à concentration égales, sachant que le potentiel normal du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est égal à 0.77V.
- C- Calculer le potentiel d'équilibre correspondant aux données précédentes, mais avec une concentration en fer ferrique deux fois plus grandes que celle du fer ferreux.
- D- Que se passe-t-il si l'on portait artificiellement le potentiel de l'électrode précédente à 0.8V ? à 0.75V ?
- E- A quel potentiel faudrait-il porter l'électrode précédente pour oxyder pratiquement tout le fer de la solution à l'état ferrique ?
- F- Quelle différence de potentiel minimale faudrait-il appliquer aux électrodes en platine d'une cuve contenant une solution 1M de chlorure cuivre pour observer une électrolyse ? $e^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$, $e^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$.

Exercice N° 2

On réalise un générateur électrochimique dont chaque compartiment est constitué d'une lame de zinc trempant dans une solution de chlorure de zinc. Les concentrations des solutions sont les suivantes :

Compartiment 1 : $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol. l}^{-1}$, Compartiment 2 : $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

Les deux demi-piles sont reliées entre elles par un pont salin et on branche un voltmètre aux bornes de la pile. Le potentiel standard du couple $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ vaut -0.763 V.

1. Quelles réactions sont susceptibles de se produire au sein de chaque demi-pile ? Ecrire les demi équations redox correspondantes.
2. Ecrire le bilan global de la réaction qui a lieu dans le générateur.

3. Calculer le potentiel d'équilibre de chaque demi-pile et en déduire la polarité des compartiments.
4. Calculer la force électromotrice de la pile ainsi constituée.
5. Déterminer quelle électrode joue le rôle d'anode, de cathode.
6. Schématiser la pile et indiquer le sens de déplacement de toutes les espèces présentes.

Exercice N° 3

On souhaite réaliser le diagramme de Pourbaix simplifié du nickel en ne considérant que les espèces suivantes : Ni, Ni²⁺, Ni(OH)₂, NiO₂. La concentration des espèces soluble sera prise égale à

10⁻² mol.l⁻¹.

Données : $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.26\text{V}$, $E^0(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = 1.59\text{V}$, $K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 10^{-16}$.

- 1-déterminer le nombre d'oxydation de l'élément nickel au sein des quatre composés considérés.
- 2-calculer la valeur du pH au-delà de laquelle les ions nickel (II) précipitent sous forme d'hydroxyde de nickel.
- 3-placer les quatre composés considérés sur un diagramme de Pourbaix préliminaire.
- 4-en déduire le nombre de frontières dont il faudra déterminer l'équation.
- 5-déterminer l'équation relative à chaque frontière.
- 6-construire le diagramme de Pourbaix de l'élément nickel.

Introduction

La cinétique électrochimique s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions électrochimiques. La réaction a lieu à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Deux processus complémentaires interviennent dans la réaction électrochimique :

- Le transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte
- Le transport de matière de ces espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode.

1) Pôles

- Un générateur électrochimique (une pile) est composé de deux compartiments, chacun nommé « demi-pile ».
- Chaque compartiment est formé par une électrode de première, de seconde ou de troisième espèce.
- Les deux compartiments sont reliés entre eux par un pont salin (gel conducteur) dont le rôle est de permettre aux contre-ions spectateurs de ce déplacé d'un compartiment à l'autre : l'électro neutralité du système est ainsi respectée en tout temps et en tout point.

D'un point de vue thermodynamique, il est logique de considérer la pile comme un système hors équilibre. En effet, nous pouvons assimiler les compartiments de la pile à des réservoirs d'électrons remplis Inégalement.

Tout système chimique étant en quête d'un état d'équilibre, le sens d'évolution de la transformation électrochimique (et donc le sens du transfert électronique) tendra à rétablir l'équilibre au sein de système. Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint, la pile ne débitera plus et la variation d'enthalpie libre de la transformation chimique est nulle.

$$\Delta_r G = 0 \quad (III.1)$$

Si on raisonne sur une pile cuivre/argent dont chaque demi-pile est constituée par une électrode de première espèce. La polarité de la pile va être intimement liée au potentiel redox associé à chaque demi-pile. Dans notre cas, supposons en ions argent (I) et en ions cuivre (II) de concentrations égales à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel de chaque demi-pile nous est donnée par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations pour les espèces en solution).

Connaissant le potentiel de chaque demi-pile, nous pouvons attribuer à chaque électrode (ou compartiment) une polarité en suivant la convention suivante :

- Le compartiment de plus haut potentiel noté E (+) sera le pôle positif de la pile.
- Le compartiment de plus faible potentiel noté E (-) sera le pôle négatif de la pile

2) La force électromotrice (f.é.m)

La force électromotrice (f.é.m) de la pile sera alors définie comme étant la différence entre le potentiel de l'électrode positive et celui de l'électrode négative.

$$\Delta E = E(+) - E(-) \quad (III.2)$$

Par conséquent, la force électromotrice d'une pile est une grandeur toujours positive.

3) Fonctionnement des chaînes électrochimiques

Connaissant les polarités de la pile, il est possible de décrire un tel système par utilisation de leur symbole normalisé. Cette représentation permet de faire apparaître les espèces qui interviennent dans les équilibres redox, ainsi que les jonctions qui séparent ces différentes espèces.

Une simple barre indique l'existence d'une jonction solide/liquide et une double barre représente la séparation entre les deux compartiments (dans notre cas le pont salin). Par convention, le pôle négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture.

4) Polarisation d'une électrode

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} , ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre E_{eq}). Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, a priori, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

5) Surtension électrochimique

On appelle polarisation η de l'électrode, la différence : $E - E_{i=0} = \eta \quad (III.3)$

$$\text{Dans le cas} \quad E_{i=0} = E_{th} \quad (III.4)$$

$$E - E_{th} = \eta \quad (III.5)$$

$\eta > 0$: Surtension anodique : oxydation

$\eta < 0$: Surtension cathodique : réduction

η_a et η_c dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature et de l'état de surface du conducteur électronique.

* pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

* pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

6) Cinétique électrochimique courbe $i = f(E)$

Si l'on impose à ce système un potentiel différent de son potentiel d'équilibre. Les concentrations en oxydant et en réducteur vont devoir évoluer en conséquence. On utilise un montage à trois électrodes qui permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques sur une électrode.

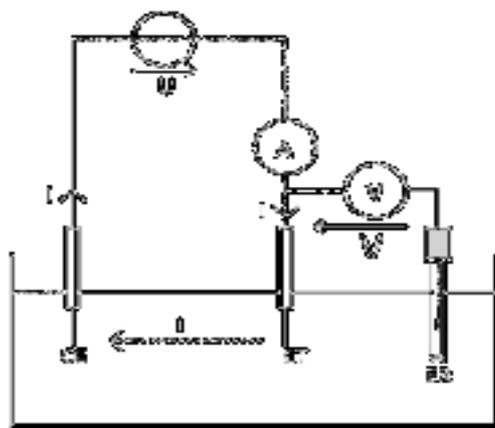
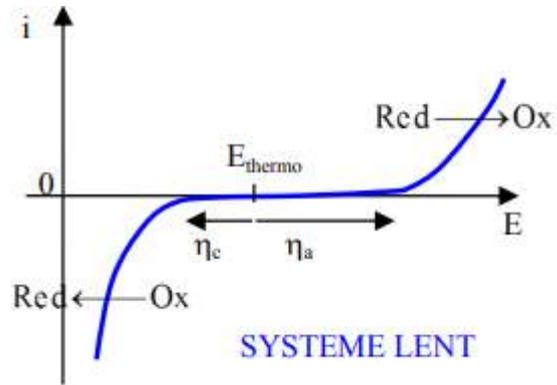
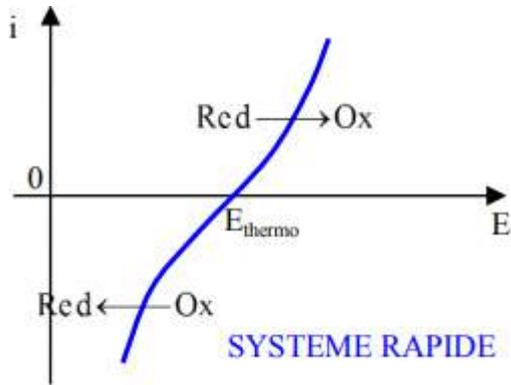
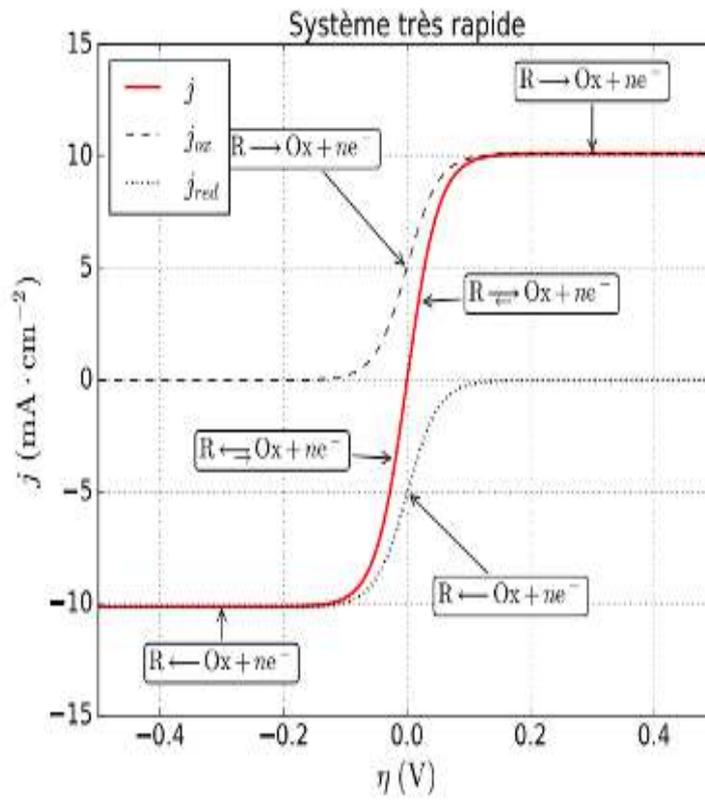


Figure III. 1 : Montage à trois électrodes pour tracer les courbes $i = f(E)$

Le potentiel de l'électrode de travail sera précisément imposé par rapport à une électrode de référence et sera mesuré à l'aide d'un voltmètre. Le courant issu de la transformation électrochimique sera mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (auxiliaire).



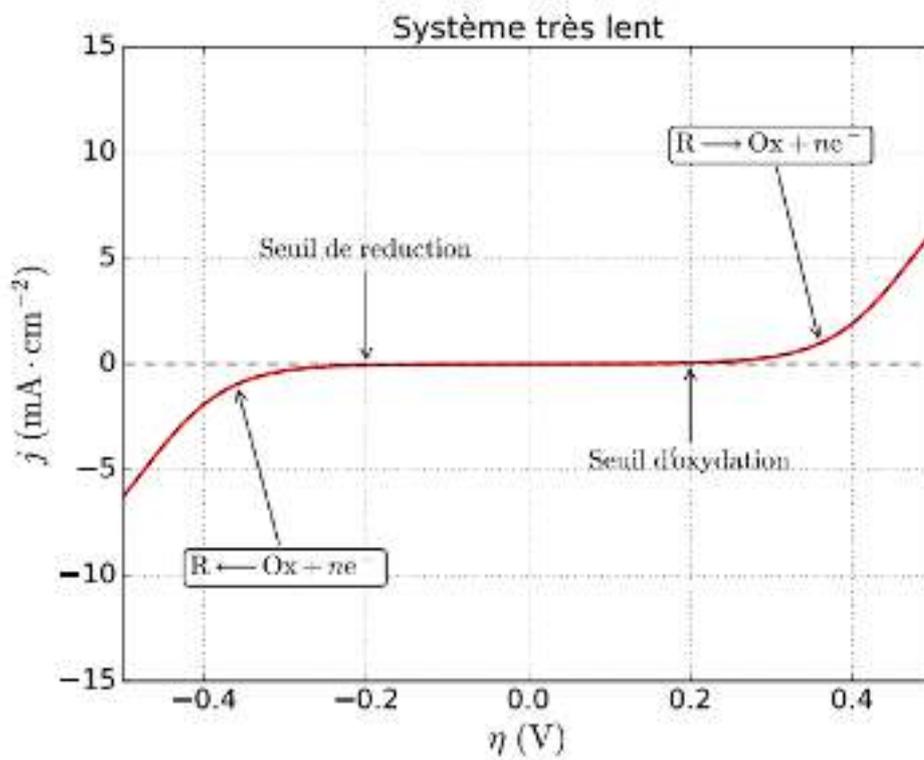


Figure III. 2 : Système très rapide, système rapide, système lent, système très lent.

Le système est dit rapide lorsque l'intensité prend des valeurs significatives dès que le potentiel s'écarte du potentiel thermodynamique. Dans le second cas, on a un système lent avec une surtension $\eta_a > 0$ (dans le sens de l'oxydation) et une surtension $\eta_c < 0$ (dans le sens de la réduction).

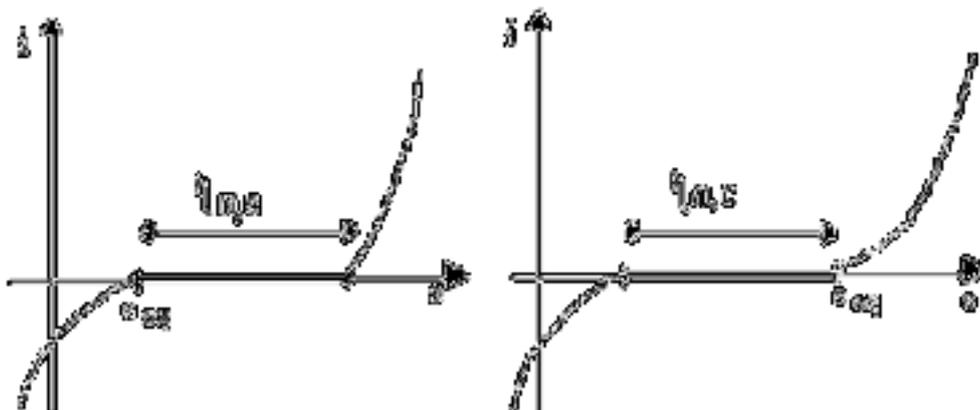


Figure III. 3 : Dégagement d' O_2 sur platine à gauche et dépôt de Fe^{2+} sur Fe à droite

Cette dissymétrie des courbes résulte de l'intervention d'un phénomène Supplémentaire qui influe sur la cinétique de réaction dans ce sens (cristallisation du métal, formation d'une couche passivante...).

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

$$v(t) = \frac{i(t)}{nFS} \Leftrightarrow i(t) = nFS v(t) \quad (\text{III.6})$$

Le courant généré à l'électrode par une réaction électrochimique s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

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

Deux phénomènes peuvent réguler la vitesse d'un processus électrochimique :

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

La vitesse globale sera la vitesse du processus le plus lent qui intervient dans la transformation électrochimique.

6-1) Cinétique de transfert de charge

Nous sommes dans le cas où le transfert de masse n'est pas à prendre en compte puisque la réaction électrochimique est le processus limitant. Il n'y a donc pas lieu de différencier les concentrations en solution et à l'électrode, on a alors :

$$C(0, t) = C^* \Rightarrow i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha nF}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta} \right] \quad (\text{III.7})$$

C'est la relation de Butler Volmer.

Cas de faible surtension ; $\eta \rightarrow 0$

Ceci correspond donc à la zone de la courbe où le potentiel imposé est proche de potentiel d'équilibre.

Il est dans ce cas possible d'effectuer un développement limité de l'exponentielle :

$$e^x \rightarrow 1 + x$$

$$\text{Si } x \rightarrow 0$$

$$i = i_0 \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0} = R_{TC} \quad (\text{III.9})$$

Le terme $\left(\frac{\eta}{i}\right)$ (possède la dimension d'une résistance qui est nommée dans ce cas résistance de transfert de charge R. Cela implique que lorsque la surtension est faible, le système se comporte comme

un circuit constitué d'une résistance. On constate que la résistance de transfert de charge sera d'autant plus élevée que le système est lent.

Cas des fortes surteintions ; $\eta \rightarrow +\infty$

Si $\eta \rightarrow +\infty$ (c'est-à-dire pour la portion de la courbe où $E \gg E$), le courant considéré est essentiellement dû à la réaction d'oxydation. On a donc :

$$\text{Lin}(i) = \text{lin}(i)_0 + \frac{(\alpha)nF}{RT}\eta \quad (\text{III. 10})$$

Si $\eta \rightarrow -\infty$ (c'est-à-dire pour la portion de la courbe où $E \ll E$), le courant considéré est essentiellement dû à la réaction réduction. On a donc :

$$\text{Lin}(i) = \text{lin}(i)_0 - \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta \quad (\text{III. 11})$$

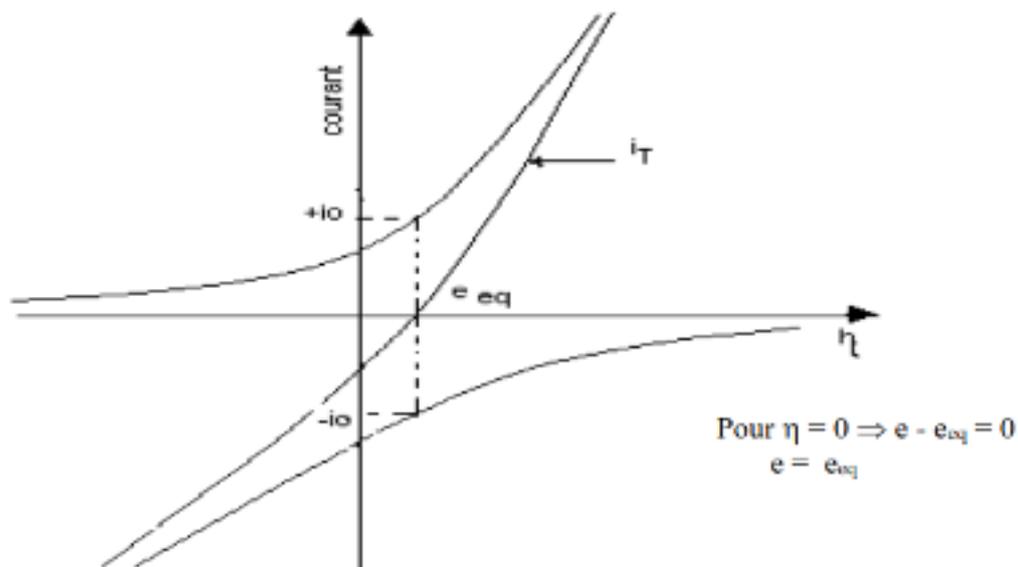


Figure III. 4 : courbe relative au transfert pur

6-2) Cinétique de transfert de masse (régime de diffusion)

Le régime pur de diffusion correspond au cas où l'étape de transfert est infiniment rapide par rapport à l'étape de diffusion. Donc la vitesse de la réaction sera imposée par celle de la diffusion.

Si nous travaillons en présence d'un excès d'électrolyte support, le transfert de masse sera uniquement assuré par diffusion. On dira alors que le processus est limité par la diffusion. Nous allons de plus

supposer que nous sommes à l'état stationnaire, c'est-à-dire que l'épaisseur de la couche de diffusion est constante. Le courant (i) d'une réaction d'oxydation est donnée par la relation suivante :

$$i = -nFS \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} C_{ox}^0 - C_{ox}(0, t) \quad (III. 12)$$

δ_{ox} : Représente l'épaisseur de la couche de diffusion de Ox (c'est-à-dire la zone où la concentration en Ox n'est pas homogène). $C(0, t)$ est la concentration en Ox à l'électrode ($x = 0$).

D_{ox} ; représente le coefficient de diffusion de l'élément ox.

De plus, le courant limite détecté sera atteint lorsque la quantité d'espèce oxydante présente à l'électrode sera nulle (immédiatement consommé vis-à-vis de sa vitesse d'arrivée au voisinage de l'électrode). On peut alors définir un courant limite de diffusion anodique et cathodique :

$$i_{dc} = -nFS \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}} C_{ox}^* \quad (III. 13)$$

$$i_{da} = nFS \frac{D_{red}}{\delta_{red}} C_{red}^* \quad (III. 14)$$

Lorsque le processus est limité par la diffusion, les courants limites anodique et/ou cathodique sont proportionnels aux concentrations des espèces en solution.

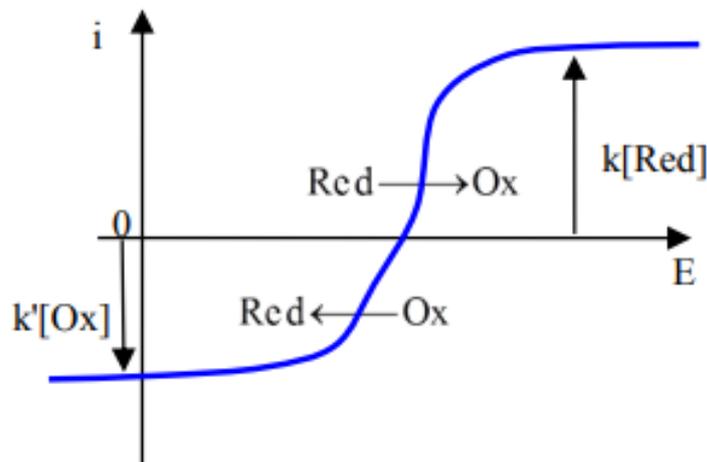
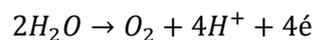


Figure III. 5 : Courbe $i = f(e)$ représente un régime de diffusion pur

La courbe $i = f(E)$ présente alors un plateau dont la hauteur est proportionnelle à la concentration, en solution, de l'espèce consommée.

7) Cinétique de quelques systèmes électrochimiques

On considère le cas d'un électrolyte liquide dont le solvant est l'eau. L'eau peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction. La réaction d'oxydation de l'eau est :



Le potentiel thermodynamique du couple (O₂/H₂O) est donné par l'équation de NERST :

$$E = 1.23 - 0.06 pH \quad (\text{III.16})$$

Pour tracer une courbe courant-potential de l'eau, il faut ajouter des ions pour augmenter la conductivité de l'eau. La courbe ci-dessous est obtenue avec une solution d'acide sulfurique de concentration 0,5 mol/ L. L'électrode de travail est en platine.

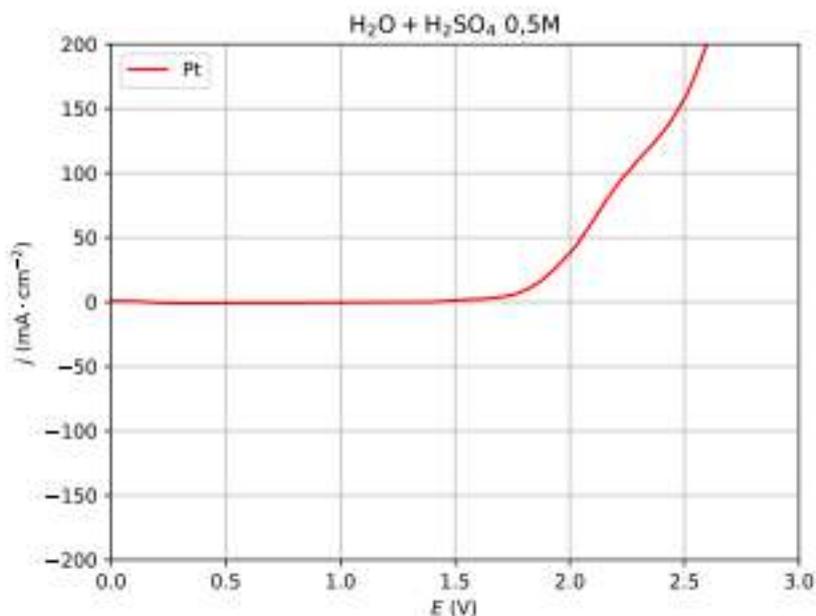


Figure III. 6 : Courbe $i=f(e)$ de l'oxydation de l'eau dans une solution de 0.5M de H_2SO_4

On voit que le courant d'oxydation apparaît pour un potentiel d'environ 1,7 V, largement au-dessus du potentiel standard apparent. Cela montre que l'oxydation de l'eau (sur le platine) est **très lente**.

la courbe courant potentiel complète -oxydo-reduction de l'eau obtenue avec une électrode de travail en platine dans la solution d'acide sulfurique (pH=0) est le suivant :

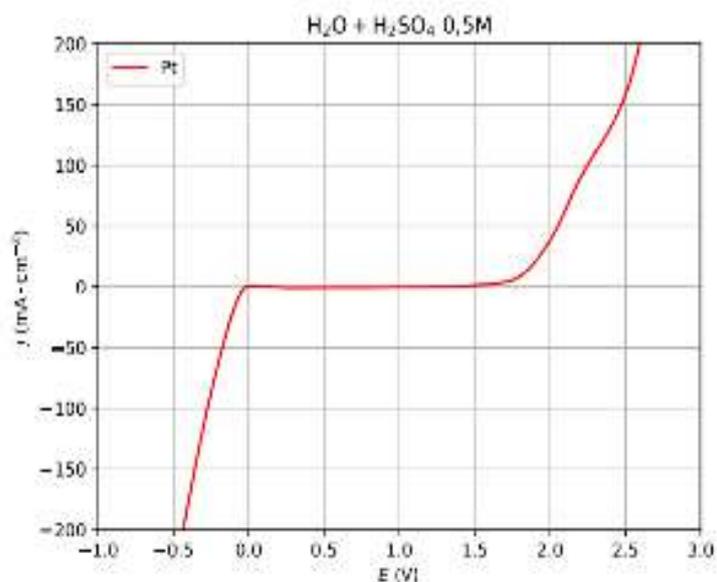


Figure III. 7 : Courbe $i=f(e)$ de l'oxydo-reduction de l'eau dans une solution de 0.5M de H_2SO_4

Le courant apparaît dès que le potentiel est inférieur à 0 V, ce qui montre que la réduction de l'eau est **rapide** sur l'électrode de platine.

Exemple de la courbe courant-potentiel du couple Fe^{+3}/Fe^{+2} , sur une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

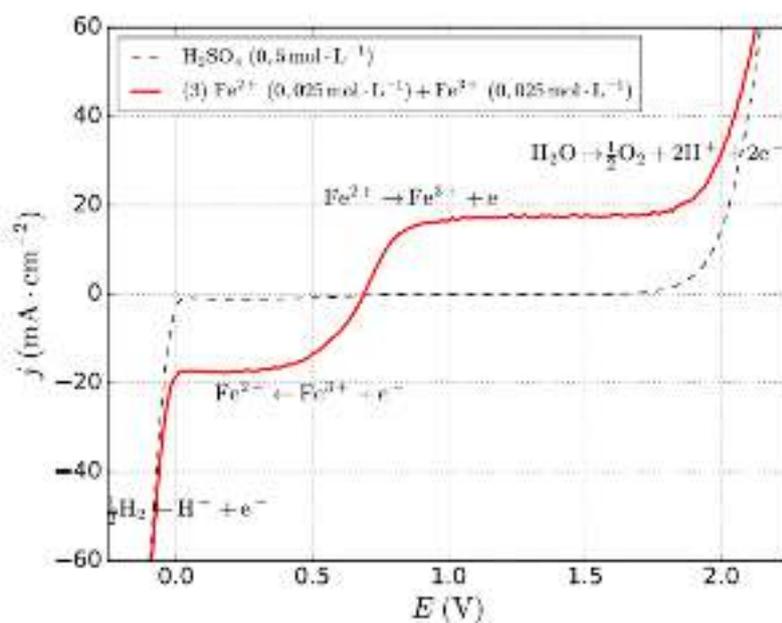


Figure III. 8 : Courbe $i=f(e)$ de l'oxydo-réduction de (Fe^{3+}/Fe^{2+}) dans une solution de 0.5M de H_2SO_4

Pour un potentiel supérieur à 0.68 V, un courant d'oxydation apparaît, dû principalement à l'oxydation de Fe puis l'intensité atteint la limite de diffusion. Vers 1,7 V, l'oxydation de l'eau apparaît ; L'intensité du courant de cette oxydation s'ajoute à celle d'oxydation de l'ion Fe^{3+} , qui continue à se dérouler.

8) Réduction de l'eau sur différents métaux

La courbe relative à la réduction de l'eau joue un rôle particulièrement important dans l'étude de la corrosion d'un métal. Insistons sur le fait que la position de cette courbe dépend :

- du pH (pour un métal donné) : plus le milieu est acide, plus la courbe est déplacée vers la droite, plus l'eau est oxydante (l'oxydant, en milieu acide étant H^+).
- de la nature du métal (pour un pH donné) : la surtension pour le dégagement de H_2 vaut environ -0,1 V (platine), -0,4 V (fer), -0,8 V (zinc), -1,4 V (mercure).

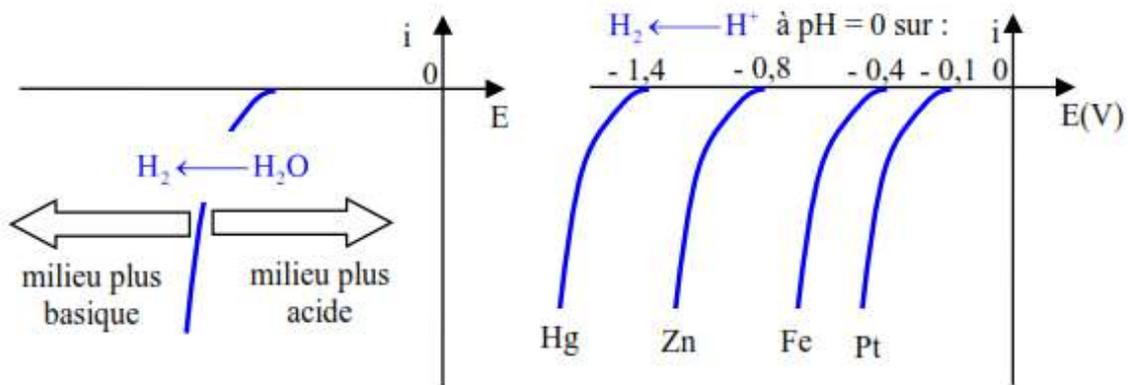


Figure III. 9 : Courbe $i=f(e)$ de réduction de l'eau sur différents métaux.

Exercice N° 1

1. Le système Ag^+/Ag est rapide, On donne $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$. Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes intensité-potentiel suivantes (on ne tiendra pas compte des couples de l'eau) :

1. une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

2. une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

2. On opère à $\text{pH} = 0$.

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fait qu'une solution aqueuse d'ions permanganate se dégrade très lentement. Le couple $\text{MnO}_4 / \text{Mn}^{2+}$ est lent avec des surtensions (en valeur absolue) d'environ $0,15 \text{ V}$ en oxydation et en réduction) ; $E^0 (\text{MnO}_4 / \text{Mn}^{2+}) = 1,5 \text{ V}/\text{ENH}$

2. Pourquoi le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{MnO}_4] = [\text{Mn}^{2+}]$ à $\text{pH} = 0$ n'est-il pas égal à $1,51 \text{ V}$? Doit-on s'attendre à une valeur plus petite ou plus grande que $1,51 \text{ V}$?

3. On considère une pile constituée :

- d'une électrode de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à $0,1 \text{ mol/l}$

- d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à $0,1 \text{ mol/l}$

les systèmes sont rapides ; $E^0 (\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = 0,76 \text{ V}$, $E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.

2. Repérer sur la courbe la fem de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{max} qui peut être débitée.

3. La pile a débité la moitié de sa charge. Par rapport à la question 2, quelle grandeur a le plus varié : la fem ou i_{max} ?

Cinétique de transfert de charge**Exercice N°2**

1) La densité de courant d'échange d'une électrode Pt/H_2 , H^+ aqueux vaut $0,79 \text{ mA.cm}^{-2}$. quel est le courant qui traverse une électrode de 5 cm^2 de surface totale lorsque la d.d.p à l'interface de l'électrode-solution vaut 5 mV , la température vaut 25°C et l'activité du proton est égale à 1 ?

2) la densité de courant d'échange correspondant à la décharge de H^+ sur le platine vaut $0,79 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 25°C . Quelle est la densité de courant sur une électrode quand sa surtension est : 10 mV , 100 mV , -5 V .

Exercice N° 3

La densité de courant d'échange pour une électrode $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ est égale à $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Le potentiel standard d'électrode vaut $0,77 \text{ V}$. Calculer le courant qui traverse une électrode de 1 cm^2 , en fonction du potentiel de l'électrode. on prendra les activités égales à l'unité. Supposer que le potentiel de l'électrode soit mis à 1 V . calculer le courant qui passe lorsque le rapport des activités $a(\text{Fe}^{2+}) / a(\text{Fe}^{3+})$

est situé entre 0.1 et 10 à 25°C. Quelle surtension faut-il imposer pour maintenir un courant de 20mA sur l'électrode dans laquelle l'activité des deux ions est égale à 0.1.

Exercice N° 4

Quelle est la résistance effective à 25°C de l'interface d'une électrode lorsque la surtension est faible ? Calculer cette surtension pour les électrodes de 1cm².

- a)** Pt, H₂, H⁺ ($i_0 = 0.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), **b)** Hg, H₂, H⁺ ($i_0 = 0.79 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Exercice N° 5

L'analyse de la courbe de polarisation de deux solutions aqueuses d'un mélange Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻ en présence d'une électrolyte support K₂SO₄ à 1mol.l⁻¹ (montage classique à trois électrodes : travail : platine ; contre électrode : platine ; référence : ECS) à 25°C a permis de déduire deux valeurs de courant d'échange :

- 1)** I₀=50.5mA (Fe (CN)₆⁴⁻ : 0.05 mol.l⁻¹ et Fe(CN)₆³⁻ : 0.1 mol.l⁻¹)
2) I₀=142.8mA (Fe (CN)₆⁴⁻ : 0.2 mol.l⁻¹ et Fe(CN)₆³⁻ : 0.2 mol.l⁻¹)

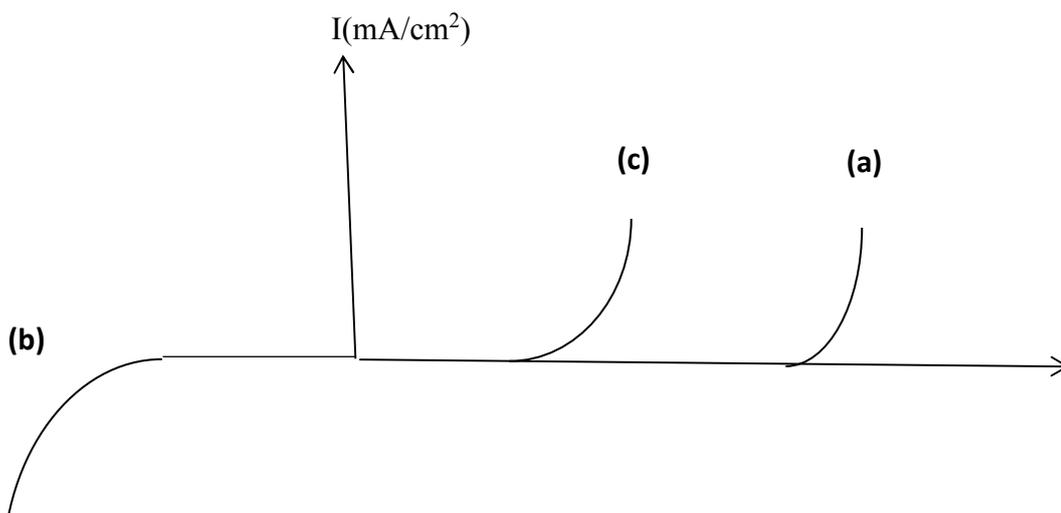
La surface de l'électrode de travail est estimée à 0.1cm².

- a)** Calculer le coefficient de transfert de charge du processus électrochimique.
b) En déduire la constante intrinsèque de transfert de charge du processus système est-il réversible ?
c) L'analyse d'un mélange de Fe (CN)₆⁴⁻ (0.005mol.l⁻¹) et Fe (CN)₆³⁻ donne un courant d'échange de 2.26 mA. En déduire la concentration en ions Fe (CN)₆³⁻.

Cinétique de transport de masse

Exercice N° 6

On souhaite étudier la cinétique d'oxydation d'un composé dissous dans de l'acétonitrile. La courbe intensité /potentiel obtenue sur électrode de platine est la suivante :



- 1-décrire le montage à réaliser afin de pouvoir effectuer cette étude.
- 2-le solvant s'oxyde aux alentours de +2.7V et se réduit vers -3V. Donner la signification des courbes (a) et (b).
- 3-En déduire la zone d'électro-inactivité du solvant.
- 4- Déduire la signification de la courbe (c).

Exercice N° 7

On désire suivre la cinétique d'oxydation des ions chlorure à la surface d'une électrode de graphite. Le pH de la solution aqueuse est supposée égal à 0.

- 1-pour quelle valeur de potentiel peut-on s'attendre à rencontrer un mur de solvant ?
- 2-le potentiel standard du couple (Cl_2/Cl^-) vaut 1.36V/ESH. Va-t-on pouvoir suivre l'oxydation des ions chlorure ?
- 3-En réalité, l'utilisation d'une électrode en graphite permet d'augmenter la surtension d'oxydation de l'eau (en dioxygène) et de réduire les ions chlorure en dichlore. Donner l'allure des courbes observées ?
- 4-dans la pratique, l'oxydation des ions chlorure est limité par la vitesse de diffusion de ces anions vers l'électrode. Comment ce phénomène se traduira-t-il sur la courbe $i=f(e)$? Expliquer.
- 5-lorsque l'on compare les courbes obtenues par une autre expérience (même électrode a été utilisée), on remarque que les plateaux de diffusion n'ont pas la même intensité. Expliquer ce phénomène ?

INTRODUCTION

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

La corrosion électrochimique se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées).

Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif.

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Un électrolyte peut être un gaz, un solide, mais il est plus efficacement utilisé sous une forme liquide. Lors d'une réaction d'oxydoréduction, les ions passent dans l'électrolyte, alors que les électrons restent dans le conducteur ionique, c'est-à-dire le métal.

1) Aspect pratique (méthodes électrochimiques)

La cellule électrochimique est au centre des techniques électrochimiques. La composante principale de la cellule électrochimique est la chambre fabriquée en verre, c'est celle qui est le plus souvent pour l'analyse électrochimique des phénomènes de corrosion.

La cellule est composée de nombreuses pièces bien distinctes. Elles sont l'entrée de gaz, l'électrode de travail, le contre-électrode, l'électrode de référence et l'électrolyte. Pour les expériences nécessitant un contrôle de température, un thermomètre peut aussi être ajouté au montage. L'entrée de gaz est utilisée pour approvisionner l'électrolyte en gaz inerte, pour diminuer la concentration d'oxygène dissoute dans celui-ci.

Le potentiostat est l'appareil utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. Il contrôle le courant sortant du contre-électrode et par le fait même, contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

La technique de polarisation potentiodynamique est l'une des principales techniques électrochimiques utilisée pour en apprendre davantage sur les comportements de corrosion d'un matériau dans un électrolyte spécifique. Cette technique est rapide, précise et reproductible. Comme son nom l'indique, cette technique s'effectue en imposant un potentiel sur l'électrode de travail et en faisant un balayage de celui-ci pendant un intervalle de potentiel désiré. L'intervalle de potentiel est choisi en fonction de l'information que l'on cherche à extraire. Il existe deux méthodes expérimentales pour la détermination de la vitesse de corrosion :

(1) la mesure de la résistance de polarisation en faisant un balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion, et (2) l'extrapolation des droites de Tafel qui elle nécessite un balayage de quelques centaines de mV par rapport au potentiel de corrosion. L'extrapolation des droites

2) Cinétique des processus de corrosion

L'oxydation d'un métal par H^+ s'interprète simplement. On regarde si la courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation du métal et celle relative à la réduction de H^+ sur ce métal conduisent à une intensité d'oxydation (appelée ici intensité de corrosion i) quasi-nulle ou pas. Le potentiel mixte pris par le système est appelé potentiel de corrosion E_{corr} . Sur la figure ci-dessous, le métal M est corrodé alors que M' ne l'est pas.

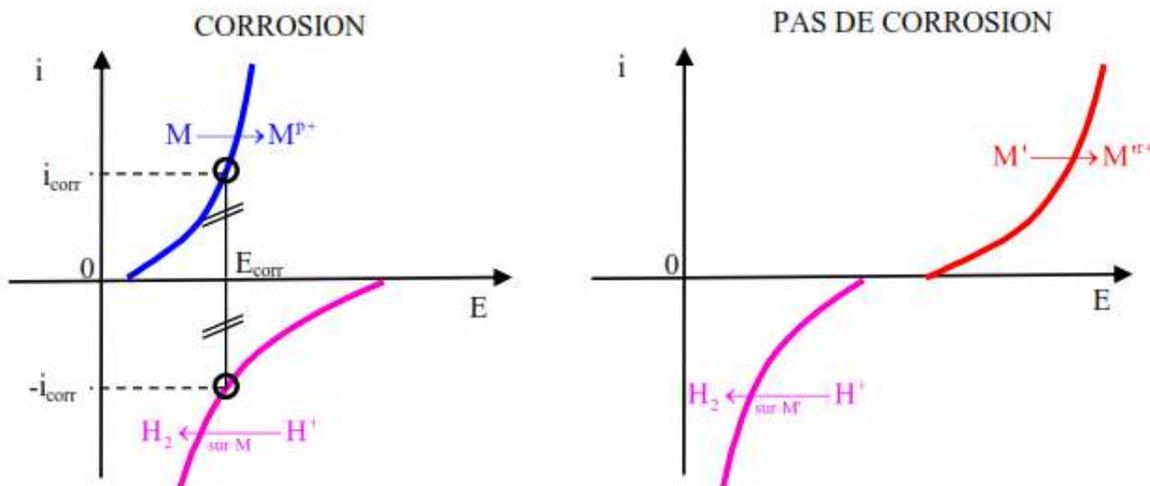


Figure IV. 1 : Courbe de $i=f(e)$ illustre le phénomène de corrosion électrochimique

En utilisant l'équation de Butler-Volmer (indiquée dans le chapitre II) pour le cas des fortes et des faibles surtension, on trace l'évolution de $\ln(|i|)$ en fonction du potentiel imposé (η), on obtient deux droites nommées « droite de Tafel ». L'intersection entre ces deux droites permet de déterminer graphiquement le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. (Figure IV.2).

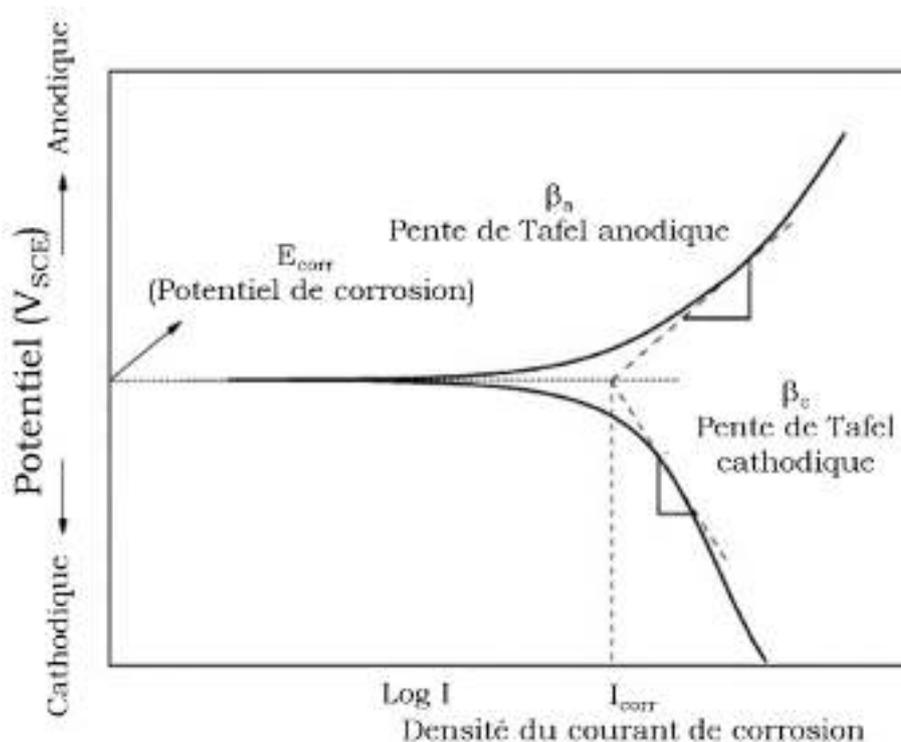


Figure IV. 2 : Courbe de Tafel pour étudier le phénomène de corrosion électrochimique

3) Corrosion idiomorphique, tension mixte

Cas d'une électrode d'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) dans une solution de KOH :

Les courbes $j=f(E)$ des échantillons d'hématite sont tracés sous barbotage d'azote dans l'obscurité entre -2V jusqu'au 2V ; l'électrolyte est une solution de KOH d'une concentration de 0.5 M et de pH basique (pH=13). Nous avons exploité les courbes $J=f(E)$ obtenus pour tracer le modèle semi-logarithmique (courbe de Tafel).

Dans notre expérience, nous avons pu extraire les paramètres cinétiques de nos échantillons, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a , β_c). Les mesures voltamétriques ont été effectuées en utilisant un montage constitué d'un potentiostat **PGZ301** (Radiometer) et d'une cellule électrochimique à doubles parois en pyrex contenant la solution électrolytique (**Figure IV.3**). Le système comprend, en outre, trois électrodes :

L'électrode auxiliaire : contre-électrode (CE) permet le passage du courant qui traverse la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine de surface 1 cm^2 , disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

L'électrode de référence : c'est une électrode au calomel saturée en KCl (E.C.S.) de marque (Radiometer) dont le potentiel est de 0.246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

L'électrode de travail : dans ce cas ce sont nos échantillons d'hématite nanostructurés. L'électrode de travail à base d'une couche mince d'hématite.

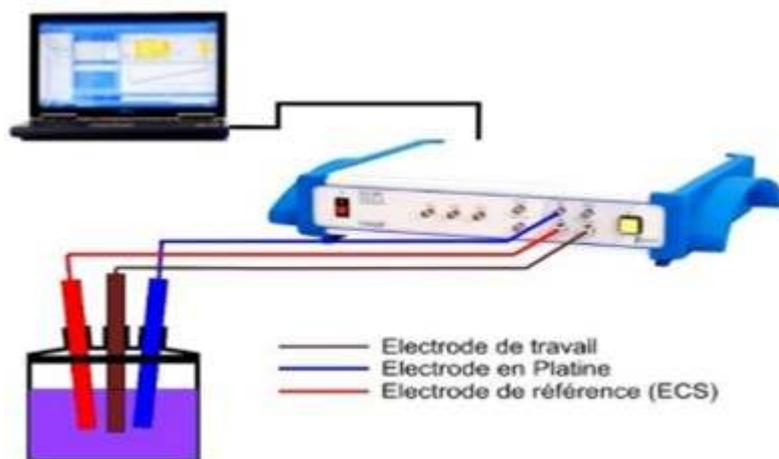


Figure IV. 3 : Montage expérimental de teste de corrosion

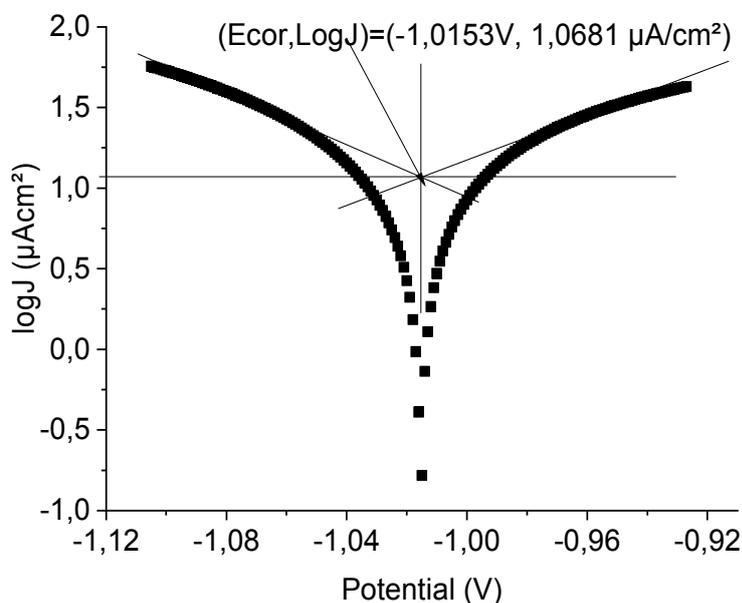


Figure IV. 4 : La voltamétrie linéaire de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans une solution de KOH (0.5M) insert la courbe de Tafel, vitesse de balayage 10 mV/s^{-1}

Le modèle semi logarithmique (courbe de Tafel) a été aussi appliqué pour l'analyse des données expérimentales dans ce milieu basique. Les paramètres cinétiques, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et les pentes de

Tafel anodique et cathodique (β_a , β_c), sont répertoriés dans le **Tableau IV.1**. Les valeurs de i_{corr} et E_{corr} sont différentes pour les deux spécimens. Le courant de corrosion i_{corr} est lié au taux de corrosion par la *loi de Faraday* (**Equation IV.1**).

$$corrosion\ rate\ \left(\frac{mm}{ans}\right) = \frac{3.16 \cdot 10^8 \cdot i_{cor} \cdot M}{Z \cdot F \cdot \rho} \quad (IV.1)$$

Où M est la masse molaire du matériau (g/mol), z est le nombre d'électrons transférés mis en jeu au cours de la réaction redox, F est la constante de Faraday et ρ est la densité du métal en (g.cm⁻³).

D'autre part, la résistance de polarisation est calculée grâce à l'**Equation IV.2** :

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot i_{cor} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (IV.2)$$

Le prétraitement électrochimique permet une réduction du courant de corrosion de 11.8 à 10.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; ainsi qu'une diminution de la vitesse de corrosion de 138 à 120 $\mu\text{m}/\text{ans}$. Ce qui montre que le prétraitement induit une meilleure stabilité du semi-conducteur dans un milieu fortement basique.

Echantillons	E (i=0) (mV)	$i_{corrosion}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{pol} ($\text{K}\Omega\text{cm}^2$)	B anodique (mV)	B cathodique (mV)	$V_{corrosion}$ ($\mu\text{m}/\text{an}$)	E (i=0) (mV)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a)	-1015.3	11.8067	1.78	145.6	-122.5	138.0	1.0000
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)	-963.3	10.3003	2.54	191.1	-144.0	120.4	1.0000

Tableau IV. 1 : Paramètres électrochimiques de corrosion de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (protocoles a et b) dans l'obscurité

4) Corrosion exomorphique, système à multi électrodes

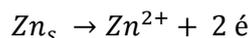
Dans le cas d'un matériau hétérogène ou de l'assemblage de deux ou plusieurs métaux différents, chaque zone aura un comportement particulier dépendant des autres zones ; certaines zones seront anodes, d'autres seront cathodes dans le couplage. Vis à vis des réactions électrochimiques, l'ensemble constitue toujours une électrode métallique à un même potentiel. Il y a égalité de la somme des courants anodiques et de la somme des courants cathodiques. Mais les aires des surfaces de chaque zone étant différentes, les densités de courant sur chaque zone seront différentes. Ainsi on peut observer des anodes et des cathodes macroscopiques ; le courant électronique circule des unes aux autres dans les métaux ; simultanément des courants ioniques circulent dans la solution.

Prenons comme exemple la jonction entre le cuivre et le zinc dans un tuyau de canalisation. A travers la canalisation circule de l'eau, des ions et du dioxygène dissous.

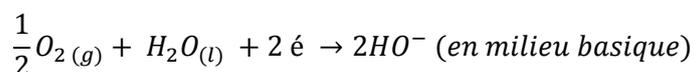
Lorsque le cuivre et le zinc sont en contact électrique, la corrosion du zinc (métal le plus réducteur) est alors accélérée et celle du cuivre s'arrête.

Dans ce cas, un courant électrique de corrosion (i_{cor}) circule de potentiel positif de la pile (le cuivre) vers le pôle négatif (le zinc).

Le zinc joue le rôle d'anode et subit une oxydation :



Le cuivre joue le rôle de cathode. Il y a réduction du dioxygène dissout sur le cuivre :



5) Protection cathodique

5-1) Courant imposé

On a vu que, dans un certain domaine de potentiel, on se trouvait dans la zone d'immunité du fer. A ces potentiels, le fer n'est pas attaqué, car le métal est la forme stable de l'élément. En reliant la plaque d'acier à un générateur et en imposant la tension ou le courant désiré, on amène le fer dans sa zone d'immunité, il se trouve alors protégé contre la corrosion. Ainsi, dans le cas de la protection cathodique, le métal à protéger est relié au pôle négatif (cathode) d'un générateur de courant continu. Le pôle positif est relié à une anode inerte (platine) ou sacrificielle (zinc, magnésium...). Cette technique est utilisée pour la protection des conduites enterrées.

5-2) Anode sacrificielle

le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Les diverses anodes sacrificielles utilisées pour la protection des métaux usuels tels que le fer et le cuivre sont à base de magnésium, à base d'aluminium et à base de zinc. On utilise de préférence le magnésium pour protéger les structures enterrées, car il donne la différence de potentiel la plus élevée et possède la meilleure capacité volumique. En effet le magnésium a tendance à se recouvrir de magnésie, ce qui a pour effet de diminuer le débit de la pile. En revanche, dans l'eau de mer, qui constitue un électrolyte de bonne conductivité, la différence de potentiel est moins critique, on utilise souvent l'aluminium et le zinc pour la construction des bateaux, des plateformes de forage, etc. Les anodes sacrificielles possèdent différentes formes telles que tiges, blocs, anneaux, etc., soit on les fixe sur l'objet à protéger, soit on les enterre à une certaine distance de 1 à 3 m.

6) Traitement de surface anti corrosion

Les « Traitements de surface » sont l'ensemble de différents procédés réalisés à la surface d'une pièce, généralement de l'ordre de quelques microns, qui confèrent au matériau des propriétés de surface différentes de celles qui existent à l'intérieur du matériau.

Avant tout traitement, le nettoyage des surfaces est une phase essentielle qui a pour objet d'enlever les souillures existant à la surface des pièces et qui comprend deux opérations distinctes.

6-1) Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non grasse qui souillent la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement, Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique.

6-1-1) Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissants couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissants à base de solvants organiques (trichloréthylène. perchloréthylène. benzène...) qui assurent un prédegraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits formes lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale.

6-1-2) Dégraissage électrochimique

La surface à traiter est reliée à la cathode d'une cuve d'électrolyse. L'anode est en acier l'ensemble baigne dans un bain de soude à 20 g/l. On fait passer le courant pendant 2 à 3 minutes, l'hydrogène qui se dégage au niveau de la pièce facilite le décollement des molécules grasses.

6-2) Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations de galvanisation. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante. Le procédé est simple mais lent sur acier fortement calaminé. C'est pourquoi on recommande l'utilisation de l'acide sulfurique chauffé à 75 - 80 °C car il permet l'élimination de la calamine et par conséquent diminue considérablement le temps de décapage.

6-3) Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation,...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation, il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, «Perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface.

7) Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

7-1) Inhibiteurs anodiques

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion de fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes.

7-2) Inhibiteurs cathodiques

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes

7-3) Inhibiteurs mixtes

Ils agissent sur les anodes et les cathodes. Ainsi l'hydrogénocarbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

8) L'hydrodynamique et la corrosion

L'influence de l'hydrodynamique sur les performances des inhibiteurs de corrosion, en régimes laminaire et turbulent, a fait l'objet de relativement peu d'études. En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, et particulièrement lorsque des régimes turbulents sont atteints. Cependant, dans certains environnements, il arrive que de faibles vitesses soient favorables à l'efficacité de l'inhibiteur

En régime turbulent, En termes d'applications industrielles, les inhibiteurs de corrosion organiques sont les plus appropriés pour la protection contre la corrosion interne des conduites en acier destinées

au transport des produits pétroliers. Des études révèlent une diminution des performances de l'inhibiteur lorsque les débits de fluide augmentent. Cette évolution est attribuée à un endommagement voire une éjection du film sous l'effet des turbulences ou impacts de bulles à l'interface.

Exercice N° 1

1-En vous servant du tableau des potentiels normaux, expliquer pourquoi le sodium a une action sur l'eau alors que l'argent n'a aucune réaction ?

2-On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate ferreux et une autre dans une solution de nitrate d'argent. Décrire et expliquer ce que vous observez.

3- le zinc et le cuivre sont-ils attaqués par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ? Pourquoi obtient-on le chlorure ferreux et non le chlorure ferrique par action d'une solution de nitrate d'argent. Décrire et expliquer.

$$e^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}, e^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}, e^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0, e^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8\text{V}, e^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$$

Exercice N° 2

On étudie la courbe de polarisation anodique d'une électrode de platine (5cm²) plongée dans une solution acide contenant Fe²⁺ et Fe³⁺ à la concentration 10⁻² M. les résultats obtenus lors de la polarisation anodique de cette électrode sont résumés dans le tableau suivant :

E(mV)	910	897	884	858	832	806	793	785	780
I(mA)	61	47	36.3	21.4	11.65	5.25	2.5	0.95	0

En utilisant un diagramme semi-logarithmique, déterminer :

A- La densité de courant d'échange relative à la réaction $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e$

B- le coefficient de transfert anodique

C- calculer la résistance de transfert **R_t**. Cette valeur s'accorde-t-elle avec les résultats obtenus graphiquement.

Exercice N° 3

L'objet de cette étude est de comparer la corrosion électrochimique du cuivre et du cadmium dans une solution aqueuse aérée et agitée d'une solution d'acide sulfurique à pH = 0. Le cation métallique issu de la corrosion à une concentration constante de 10⁻⁶ M. la vitesse d'agitation est telle que $i_{\text{lim}}(\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O})$ (sur Cd comme sur Cu) est égale à 5.10⁻⁵ A.cm⁻²

On donne : $e^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4\text{V}/\text{ENH}$, $e^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}/\text{ENH}$

$$i_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = i_0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$$

$$i_0(2\text{H}^+/\text{H}_2) \text{ (sur Cd)} = 0, i_0(2\text{H}^+/\text{H}_2) \text{ (sur Cu)} = 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$$

Question : quelles sont la vitesse (en A.cm^{-2}) et le potentiel de corrosion de chacun des deux métaux ?

-

Introduction

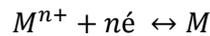
Le procédé de l'électrodeposition consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant les cations du métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

1) Dépôt électrochimique

1-1) Aspect théorique

a) Electrodeposition

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^a}{(a_{red})^b} \quad (V.1)$$

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_i - E_{eq} \quad (V.2)$$

Où E_i : le potentiel appliqué (V),

i : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est inférieur à son potentiel E , il est dit cathodique et on parle de dépôt en surtension ou Over Potential Deposit ion (OPD).

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est supérieur à son potentiel E , il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposit ion (UPD).

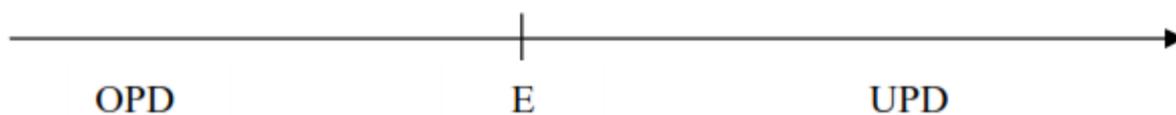


Figure V. 1 : Schéma des régimes surtension et sous-tension

Deux méthodes d'électrodéposition sont couramment utilisées dans la production des films minces :

- *Le mode galvanostatique (intentionnalisée)*: un courant discontinu est imposé, la réponse $E=f(t)$, un chronopotentiogramme d'une forme sinusoïdale. Cette technique a l'avantage d'utiliser des densités de courant élevées, ce qui donne une vitesse de croissance élevée, donc une morphologie satisfaisante du dépôt (dépôts cristallins fins).

- *Le mode potentiostatique* : en imposant des échelons de potentiel ; la réponse $i=f(t)$, est sous forme de signal carré.

Il a été montré que la méthode potentiostatique est mieux adaptée pour l'obtention des alliages à composition modulée de quelques nanomètres d'épaisseur comparativement à la méthode galvanostatique.

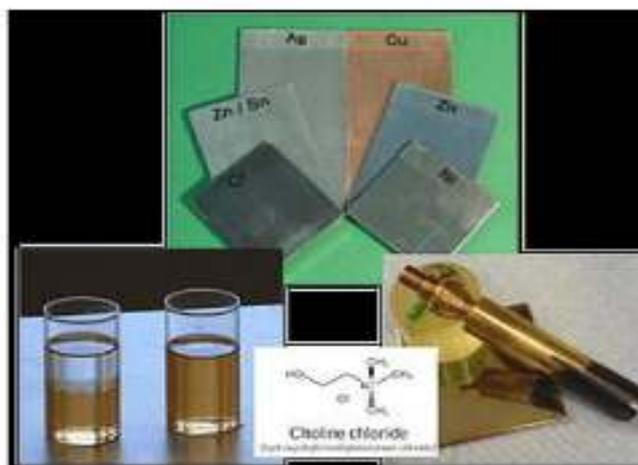


Figure V. 2 : Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline

b) Rendement de dépôt

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = MI \frac{t}{nF} \quad (V.3)$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation () dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose

sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

➤ **Transfert de masse :**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

a)-*La migration*: les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b)- *La diffusion* : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

c)-*La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

➤ **Transfert de charge :**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

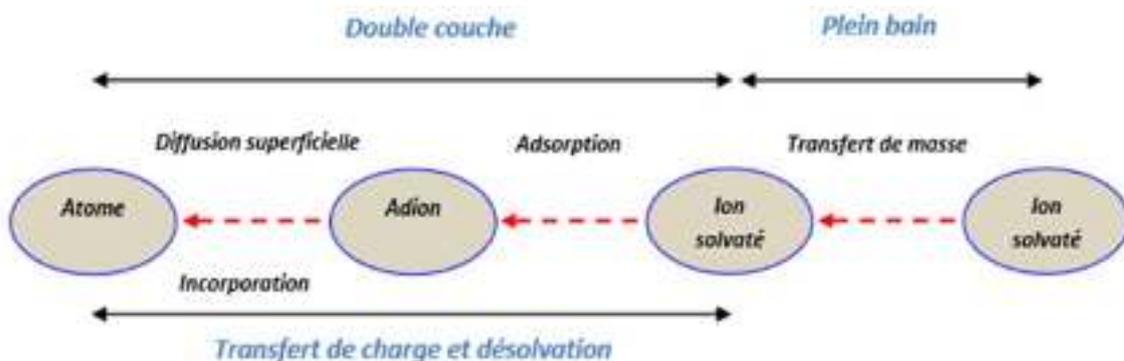


Figure V. 3 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse

c) **Cristallisation (formation de dépôt)**

Les adatoms vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction (ad-M»M cristal), favorisant, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites ,à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux.

d) Mécanisme général de dépôt électrochimique

Quatre étapes successives :

- Transport de l'ion hydraté de la solution vers le plan de moindre approche des ions ;
- Transfert de charge et déshydratation (ad-ions et ad-atomes) ;
- Diffusion superficielle vers un germe de cristallisation (point décroissance du réseau métallique).
- Incorporation à une position fixe au nœud du réseau cristallin.

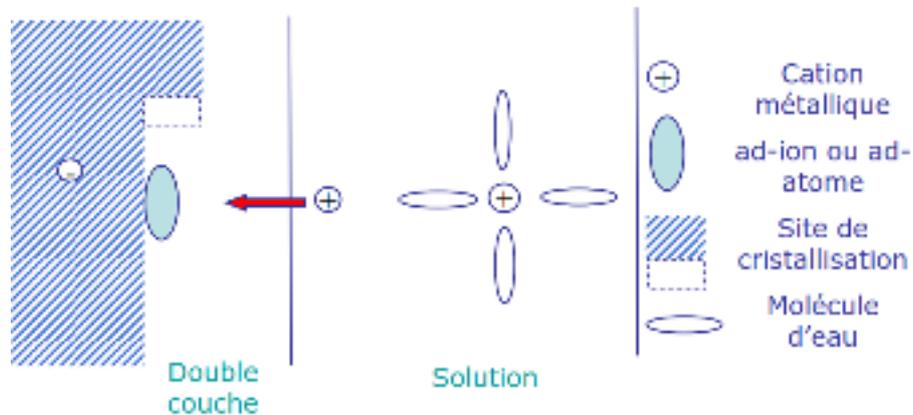


Figure V. 4 : Mécanisme générale de l'électrodéposition des métaux

1-2) Aspect pratique de dépôt électrochimique

a) Exemple de l'électrodéposition de cuivre sur une électrode de platine

La figure 3 représente le voltamogramme cyclique lors de l'électrodéposition de cuivre sur électrode de platine (Pt), dans une solution de 10 mM du chlorure de cuivre et de 0,15M du citrate à pH= 4 et de vitesse de balayage 100 mVs^{-1} . Ce voltamogramme a été réalisé dans un domaine de potentiel qui varié de -1.2 V/ESC à 1.2 V/ESC avec une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} .

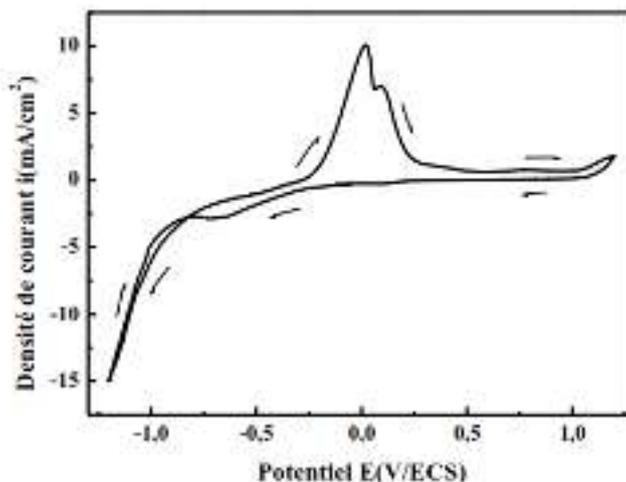


Figure V. 5 : Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre + 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mV/s, pH = 4.2.

La déposition de cuivre est observée un pic cathodique (de réduction de Cu^{2+} en Cu), le potentiel de réduction (dépôt de cuivre sur platine) $E_{pc} = -0.719$ V/ECS, et $i_{pc} = -2.86$ mA/cm². Au cours du balayage retour, on observe deux pics anodiques intenses dû à la dissolution du cuivre déjà formé précédemment des potentiels $E_{pa1} = 0.019$ V/ECS, $i_{pa1} = 10.074$ mA/cm² et $E_{pa2} = 0.08$ V/ECS, $i_{pa2} = 6.99$ mA/cm².

b) Exemple de l'électrodeposition de zinc sur une électrode de platine

La figure 4 montre la courbe de voltammétrie cyclique de 25 mM du chlorure de zinc avec 0.15 M du citrate, avec vitesse de balayage égale 100 mV/s et pH = 4,2.

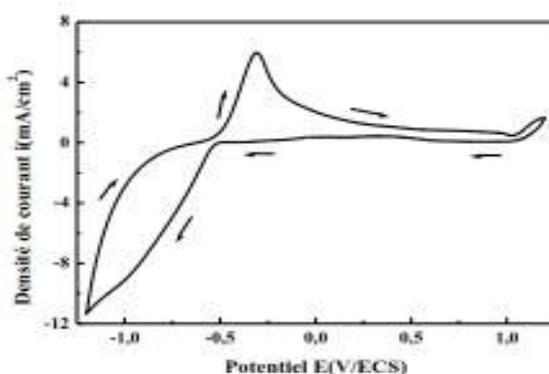


Figure V. 6 : Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Pt pour 25 mM du chlorure de zinc, 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mV/s, pH=4.2.

Un pic cathodique masquer par le dégagement d'hydrogène, et un pic d'oxydation de zinc (anodique) situé à $E_{pa} = -0.309$ V/ECS et $i = 4.685$ mA/cm²

2) Codéposition ou séparation des métaux par électrolyse

Le processus de la déposition d'alliage est encore plus complexe que dans le cas d'un seul métal. Par voie électrolytique, pour que deux métaux Co et Zn se déposent simultanément, il est nécessaire que leurs potentiels thermodynamiques ne soient pas trop éloignés. Les processus de Co-déposition électrolytique de deux éléments peuvent être classés en deux types :

- Co-déposition normale : les deux éléments se déposent dans l'ordre de leurs potentiels thermodynamiques.
- Co-déposition anormale : les deux éléments ne se déposent pas suivant leurs potentiels mais le moins noble se dépose préférentiellement ; c'est le cas des alliages Zn-Co

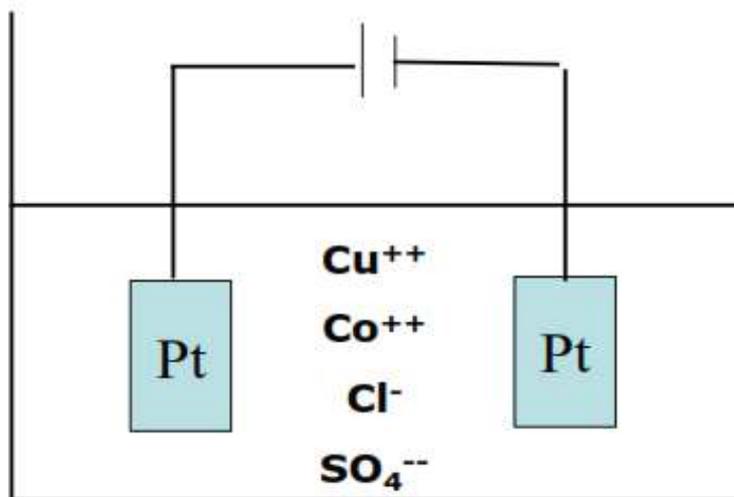


Figure V. 7 : Schéma illustratif de codéposition ou séparation des métaux

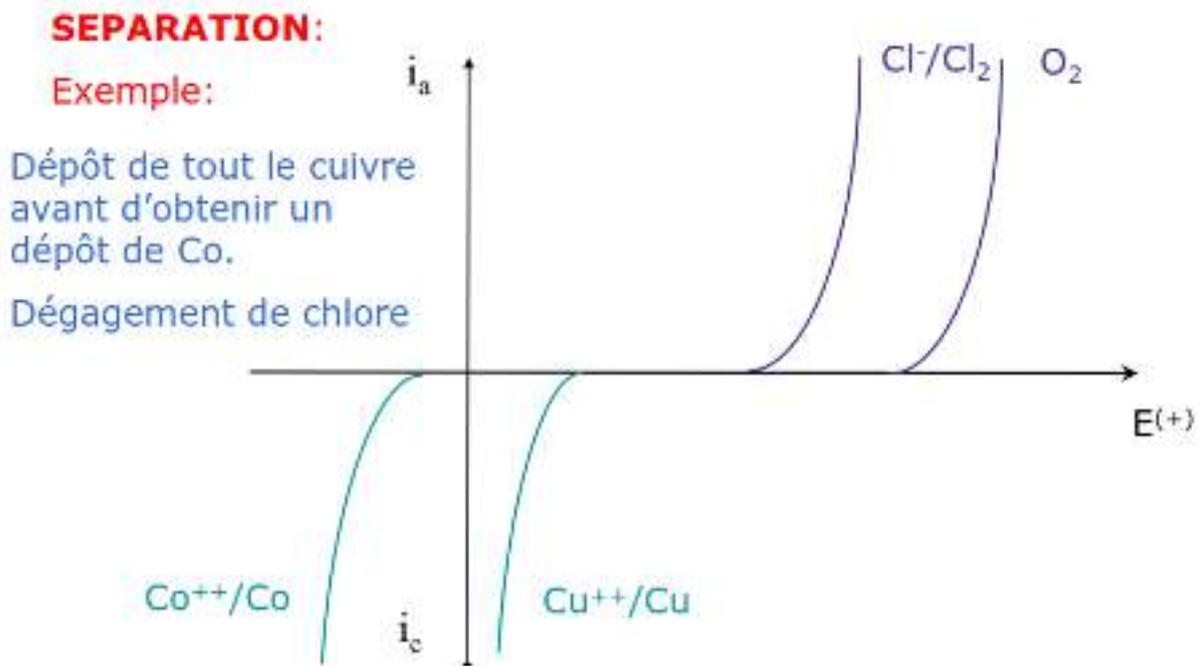


Figure V. 8 : Codéposition de deux métaux de potentiels d'équilibre très différents

Enregistrement des courbes de polarisation cathodique. On peut envisager trois cas principaux:

- 1^{er} cas : Les tensions d'équilibre des deux métaux sont très différentes : le métal le plus noble peut être déposé seul à toute densité de courant (réalimentation).
- 2^{ème} cas : Les courbes de polarisation cathodique se rapprochent (tensions d'équilibre voisines).
- 3^{ème} cas : Tensions d'équilibre assez différentes et des surtensions très inégales.

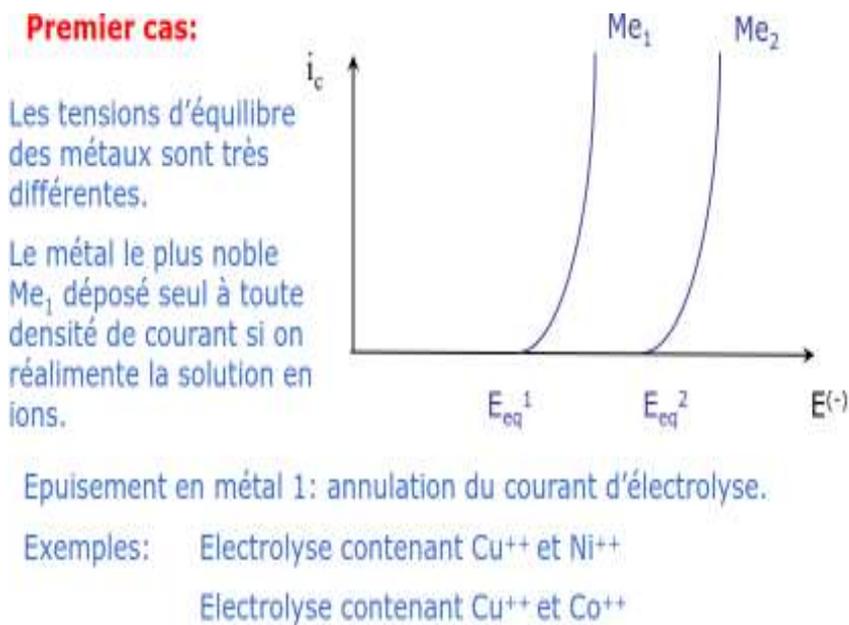


Figure V. 9 : Les tensions d'équilibre des deux métaux sont très différentes

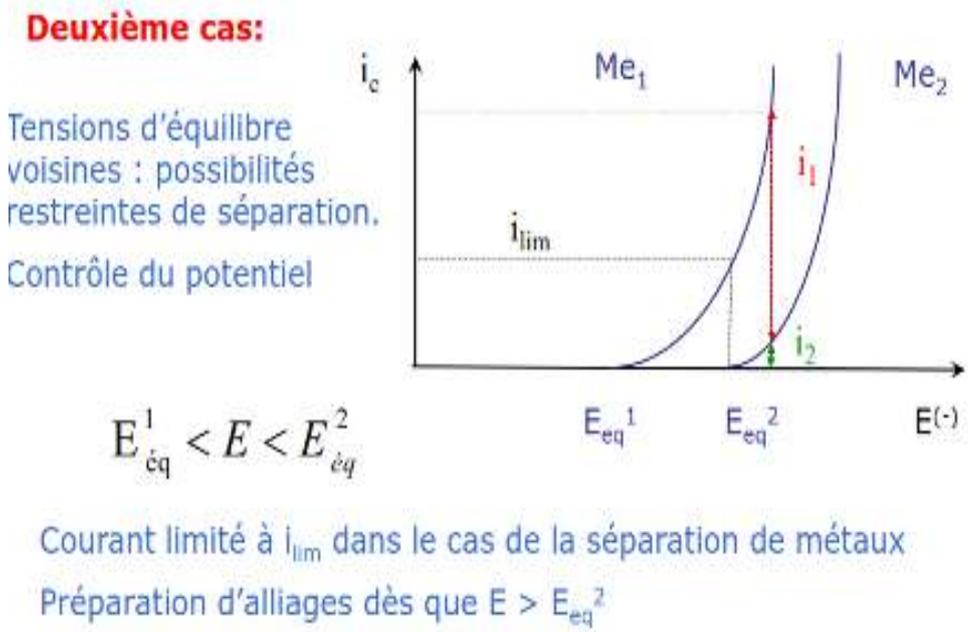


Figure V. 10 : Les tensions d'équilibre des deux métaux sont voisines

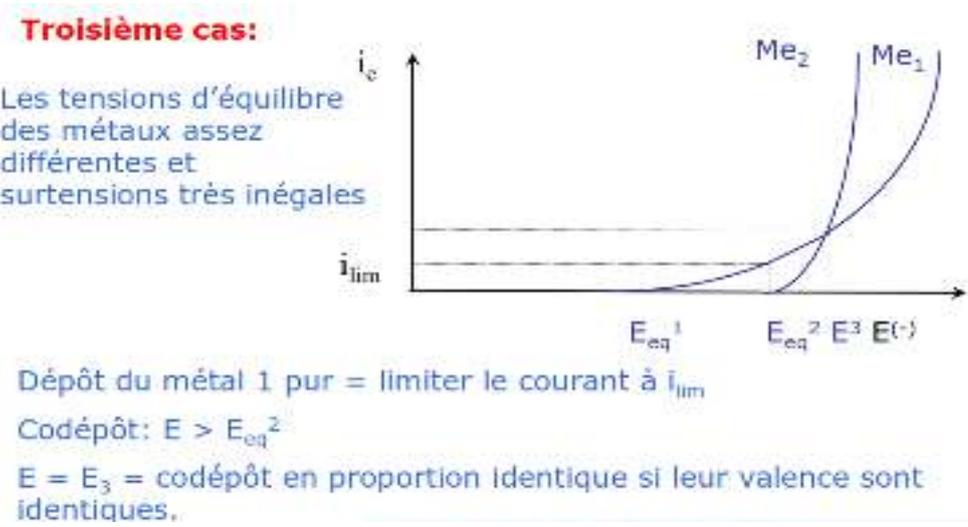


Figure V. 11 : Les tensions d'équilibre des deux métaux sont assez différentes et surtension inégale

2.1) Méthodes de rapprochement des potentiels de réduction des métaux différents

Plusieurs méthodes permettent de rapprocher les potentiels de libération de divers métaux consiste :

- À faire varier les concentrations relatives de leurs ions dans le bain d'électrolyse, il faut donc réduire la concentration du métal le plus noble et accroître celle du métal le plus négatif. Cependant, ce procédé est utilisé lorsqu'il s'agit d'éléments de potentiels standard peu éloigné l'un de l'autre.

➤ **Le courant limite et la décharge simultanée des ions**

On peut déposer simultanément deux métaux différents en utilisant le phénomène du courant limite pour le métal qui est le plus noble. Si une solution contient deux métaux inégalement électropositifs, les ions du métal le plus noble commencent à se décharger sur la cathode lors du passage d'un courant faible, dès que le potentiel de l'électrode E atteint la décharge correspondant à ce métal. Si l'on augmente la densité de courant au point de dépasser le courant limite I_{lim1} , alors commencerait la décharge des cations du second métal (le moins noble) vers E_2 avec un courant limite I_{lim2} .

La codéposition des deux métaux se produit alors sous le même régime pour un courant i qui correspond à la somme des deux courants ($I_{lim} = I_{lim1} + I_{lim2}$). et l'on aura un dépôt d'alliage mais, la composition de l'alliage n'est pas bien maîtrisable.

La surtension de décharge dans la déposition des alliages: on sait que certains ions se déchargent à un potentiel voisin de potentiel d'équilibre alors que d'autres nécessitent une surtension plus importante. L'action de certaines substances organiques ou minérales (additifs) peut avoir un effet sélectif considérable sur la surtension de décharge des ions électroactifs.

o Exemple: Solution 1M de $ZnSO_4$ (-0,76 V/ENH) et 0,05 M de $CdSO_4$ (-0,4 V/ENH).

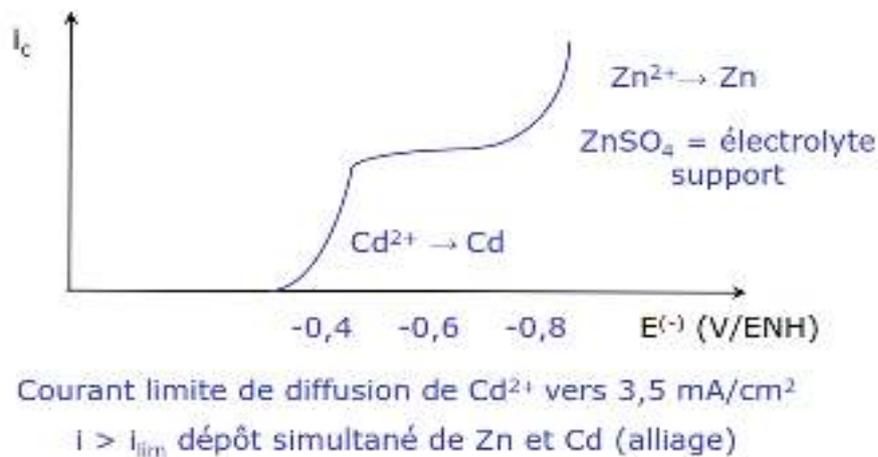


Figure V. 12 : Codéposition simultanée des ions de zinc et du cadiminius.

$$i_{total} = i_{Cd} + I_{Zn} \text{ avec } i_{Cd} = i_{lim} = C^{ste} \text{ (V.4)}$$

➤ **Potentiel de déposition et rôle des complexes :**

La formation de complexes chimique est un procédé beaucoup plus efficace ou modifier les potentiels de réduction et d'obtenir des alliages électrolytiques. Cette méthode permet de modifier fortement dans le sens négatif le potentiel du métal le plus noble tout en donnant un dépôt de bonne qualité.

➤ **Utilisation des agents tensioactifs inhibiteurs.**

Différentes molécules ou ions tensioactifs ont un effet sur la vitesse de décharge des ions à la cathode : phénomènes d'adsorption dans la double couche. Un même agent tensioactif peut retarder la décharge de certains ions et être sans effet sur celle d'autres ions.

-Cu, Zn et Ni : codépôts en présence de gomme arabique ou d'acide crésol-sulfonique ;

-Sn, Pb, Cu : en présence de phénol, décharge retardée de Cu^{2+} , pas d'influence sur Sn. Le naphthalène, la diphenylamine et la gélatine : dépôts d'alliages de Cu-Pb.

2-2) Exemple de codéposition de CuSn sur une électrode de platine

L'étude électrochimique du binaire CuSn (CT) a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de -1.4 à +1.4 V/ECS et à une concentration de 15 mM du chlorure de cuivre, 15 mM de chlorure d'étain et 0.15 M de citrate. De vitesse de balayage égale 25 mV/s, le pH = 4.19.

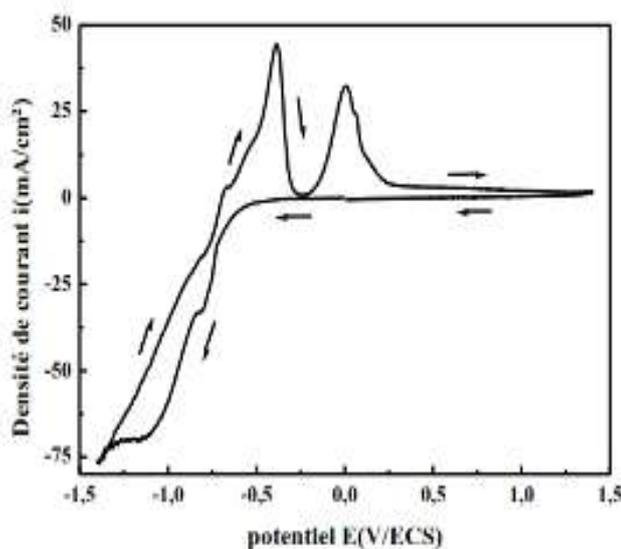


Figure V. 13 : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre, 15 mM de chlorure d'étain, 0,15M du citrate, vitesse de balayage 25 mV/s ; pH = 4.19

Le voltampérogramme cyclique (figure 11) enregistré présente deux pics cathodiques lors de la réduction de Cu^{2+} , Sn^{2+} situé respectivement à $E_{pc1} = -0.798$ V, $i_{c1} = -32.0844$ mA/cm², $E_{pc2} = -1.145$ V, $i_{c2} = -69.3781$ mA/cm². Et deux pics anodiques lors de l'oxydation de Cu, Sn, situé respectivement à $E_{pa1} = -0.385$ V/ECS et $i_{a1} = 44.35$ mA/cm², $E_{pa2} = 0.005$ V/ECS et $i_{pa2} = 32.3344$ mA/cm².

2-3) Exemple de codéposition de CuSnZn sur une électrode de platine

La figure 12 montre le voltamogramme cyclique de 10 mM du chlorure de cuivre, 25mM du chlorure de zinc, 15 mM de chlorure d'étain et 0,15M du citrate avec vitesse de balayage égale à 75 mV/s et pH=4.2.

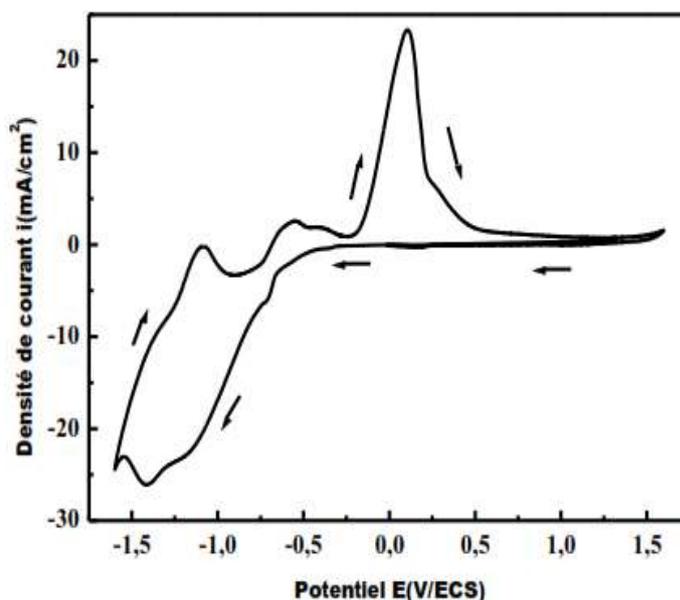


Figure V. 14 : Voltampérogrammes cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre, 25 mM du chlorure de zinc, 15 mM de chlorure d'étain, 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mV/s, pH=4.2

On distingue trois pics cathodique et trois pics anodiques sont respectivement, le premier celui du réduction de cuivre situé à $E_{pc1} = -0.709V/ECS$, $i_{c1} = -5.979 \text{ mA/cm}^2$, le deuxième, celui de réduction d'étain à $E_{pc2} = -1.18 V/ECS$, $i_{c2} = -22.823 \text{ mA/cm}^2$, et le dernier correspond à la réduction du zinc situé à $E_{pc3} = -1.419V/ECS$, $i_{c3} = -26.0938 \text{ mA/cm}^2$, $E_{pa1} = -1.0815 V/ECS$ et $i_{pa1} = -0.1614 \text{ mA/cm}^2$, $E_{pa2} = -0.55V/ECS$ et $i_{pa2} = 2.578 \text{ mA/cm}^2$, $E_{pa3} = -0.414 V/ECS$ et $i_{pa3} = 1.88 \text{ mA/cm}^2$, et un quatrième pic intense situé a $E_{pa4} = 0.108 V/ECS$ et $i_{pa4} = 23.338 \text{ mA/cm}^2$.

2-4) Principaux facteurs influençant les dépôts métalliques

2-4-1) Facteurs liants à la solution

➤ **Composition :** Métal introduit sous forme de cations hydratés ou d'anions complexes.

- Cations hydratés : transfert, puis déshydratation avant la décharge. Concentration souvent élevée (réserve en métal dissous, conductivité suffisante et compétition possible avec les ions H^+).

- Anions complexes : dissociation préalable du complexe (cation décomplexé qui subit la décharge).

Anioniques : repoussés par la cathode → Concentration locale en cations décomplexés reste faible

➤ **Concentration :** Rôle essentiel sur la conductivité et la cristallisation du métal déposé. Dans la pratique, dépôts lisses à grains fins (solutions de concentration faible en ions métalliques) : ajout d'autres électrolytes pour avoir une conductivité suffisante. Bonne solution : sels complexés (concentration à loisir : bonne conductivité et bonne réserve) et très faible concentration en cations libres.

➤ **Conductivité**

La plus élevée possible pour diminuer la consommation spécifique d'énergie (kW/h/kg). L'ajustement de la conductivité par Teneurs en sels métalliques ; Electrolytes d'appoint (acides, bases, sels alcalins ou alcalino-terreux).

➤ **pH du bain**

Limites compatibles avec la stabilité en solution du cation métallique ou du sel complexe. Stabilisation si la réaction d'électrode est accompagnée d'une réaction acido-basique consommant ou libérant des H^+ (ou OH^-) Souvent : réaction plus ou moins importante des H à la cathode (augmentation locale du pH) or c'est le pH local qui intervient sur les réactions d'électrode. Au sein de la solution, contrôle du pH par utilisation de mélanges tampons.

➤ **Température**

Augmentation de la température permet l'amélioration de la conductivité de la solution et diminution des tensions internes dans les dépôts cathodiques ainsi l'accélération de la cinétique de la réaction : diminution de la surtension. Néanmoins, il y a un Risque de dépôts à gros cristaux, et pour cela, il faut chercher la température optimale.

➤ **Additifs**

les additifs minéraux tel que ; les acides, les bases, les mélanges tampons ou les sels alcalins et alcalino-terreux et additifs organiques sous forme d'ions ou de molécules tensioactives.

2-4-2) Influence du métal à traiter

➤ **Nature du support**

Zn adhère peu à Al : Al utilisé comme cathode support pour la préparation du Zn électrolytique. Ni adhère mieux sur le Cu que sur Fe, Zn et Sn ; Cr adhère mieux au Ni qu'au Fe (couche intermédiaire de Ni pour le chromage de l'acier).

➤ **Propreté de la surface**

(polissage mécanique, dégraissage solvant ou alcalin, décapage (retrait des oxydes)).

➤ **Épaisseur du dépôt**

plus le dépôt est mince, plus il risque d'être adhérent. A épaisseur plus importante : tensions internes risque de décollement et de fissuration des dépôts

2-4-3) Nature du métal à décharger

On divise les métaux en trois groupes principaux :

- Ag, Sn, Cd, Tl, Pb : dépôts avec de très faibles surtensions (faible inhibition ou passivation)
 - Dépôts à gros cristaux.
- Bi, Cu, Zn : surtensions moyennes et grains fins.
- Co, Fe, Ni, Cr, Mn, Pt: fortes surtensions (inhibition et passivations importantes) avec une structure à grains fins.

- Mo, W, Ti, Zr, Nb, Ta: ne peuvent être obtenus par électrolyse en solution aqueuse (très susceptibles à la passivation).

3) Récupération des métaux

La récupération des métaux dans les eaux résiduaires industrielles constitue actuellement un pôle dans la lutte pour la protection de l'environnement. Amorcée depuis une vingtaine d'années, la dépollution des effluents industriels s'intensifie avec la mise en place de dispositions réglementaires et financières visant à créer une politique de gestion efficace des ressources. Parmi l'ensemble des agents polluants, les métaux lourds font l'objet de quotas particulièrement sévères. Ces métaux apportent en effet, des perturbations importantes dans l'écologie des eaux de surface. A titre d'exemple, la limite de l'argent autorisée dans les eaux résiduaires est de 1 mg/l et celle du cadmium est de 0,2 mg/l. Il existe aussi un intérêt plus ou moins affirmé pour récupérer ces métaux en vue de leur réutilisation. Les techniques de dépollution développées jusqu'à ce jour sont la précipitation chimique, la céméntation, l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'électrolyse. Parmi ces techniques, seules les méthodes électrochimiques permettent la récupération directe du métal.

3-1) Electrolixiviation

a) Traitement des minerais

Les scientifiques ont mis au point un procédé d'électrolixiviation et de bioélectrolixiviation pour récupérer le cobalt, le nickel et le cuivre provenant des nodules polymétalliques. La dissolution des oxydes métalliques (Co, Ni, Cu) dépend principalement de la réduction des oxydes de fer et de manganèse qui les entourent. Les potentiels appliqués, compris entre - 600 et -1400 mV/ECS permettent la dissolution des oxydes de fer et de manganèse. Soixante-dix pourcents du Cu, du Ni et du Fe et seulement 18 % du Co sont solubilisés après 48 heures d'expérience à un potentiel de -600 mV/ECS. D'autres chercheurs ont mis au point un procédé de traitement des minerais de cuivre contenant également du zinc et du plomb. Ils ont utilisé une cellule à cinq compartiments. Les deux compartiments externes contiennent une électrode de graphite immergée dans une solution d' H_2SO_4 1 mole. L^{-1} . Le compartiment central contient le solide à traiter. Les compartiments situés de chaque côté du compartiment central sont les compartiments anodique et cathodique. Des membranes anioniques et cathodiques sont placées comme pour une électrodialyse conventionnelle. Deux réactifs (H_2SO_4 ou NH_4Cl) ont été étudiés pour l'électrolixiviation. La Figure 13 présente la cellule expérimentale utilisée.

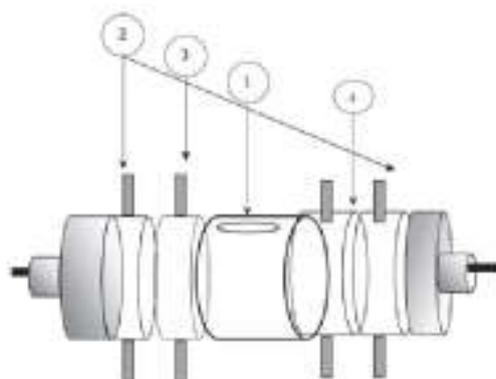


Figure V. 15 : cellule d'électrolixiviation

1 : compartiment central où est placé le minerai, 2 : compartiments de rinçage, 3 : catholyte, 4 : anolyte
L'extraction du cuivre atteint 98 % en milieu NH_4Cl mais la cinétique d'électrolixiviation est plus faible qu'en milieu H_2SO_4 .

b) Traitement des déchets

Les travaux portant sur le traitement des déchets par électrolixiviation sont peu nombreux. Un procédé de lixiviation a été étudié pour extraire les métaux provenant de catalyseurs automobiles usagés. L'oxydation des métaux est effectuée par du chlore électrogénéré dans un réacteur séparé. Ce procédé ne repose donc pas exactement sur l'électrolixiviation car le réactif est généré hors de la cellule. Cet échantillon contenait 0,18 % de Pt, 0,12 % de Pd et 0,016 % de Rh en masse. La cellule expérimentale était composée de deux compartiments séparés par une membrane anionique. Deux électrodes de graphite ont été utilisées comme anode et cathode. Une solution d'acide chlorhydrique à 4 mol. L^{-1} a été introduite dans le compartiment anodique et à 6 mol. L^{-1} dans le compartiment cathodique. La Figure 12 présente la cellule expérimentale.

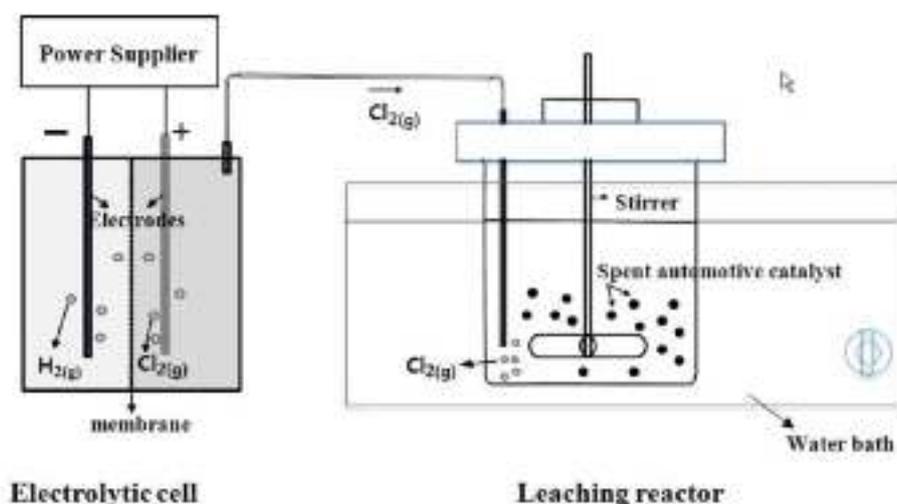


Figure V. 16 : Cellule expérimentale utilisée par A.K. Upadhyay et al

3-2) Electrolxiviation/ Electrodeposition

Une première étude de traitement de minerais couple les deux étapes d'électrolxiviation et d'électrodeposition. Elle porte sur l'extraction du nickel présent dans des minerais sulfurés riches en fer : la violarite FeNi_2S_4 et la pentlandite $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$. La cellule expérimentale composée de deux compartiments séparés par une membrane cationique est présentée en Figure 13

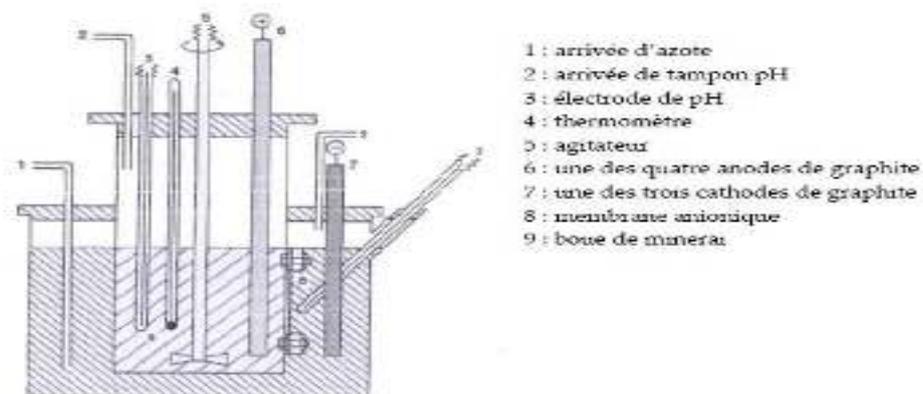


Figure V. 17 : Cellule expérimentale utilisée par Page et al.

Le nickel est électrodéposé à la cathode et le fer est précipité dans le compartiment cathodique sous forme de goéthite FeOOH . Des rendements de lixiviation et de déposition de 62 % et de 60 %, sont obtenus pour une durée de traitement de 7 heures à une densité de courant de 400 A.m^2 . Le dépôt de Ni^0 obtenu est pur à 99 %.

La récupération du zinc présent dans des déchets industriels a été étudiée par une technique combinant également les deux étapes d'Electrolxiviation /Electrodeposition dans une même cellule. Cette technique est basée sur la lixiviation du déchet solide par les protons générés à l'anode et la migration des ions résultants vers la cathode où a lieu l'électrodeposition. La cellule expérimentale était composée de trois compartiments. Un compartiment anodique, un compartiment cathodique et un compartiment central contenant le déchet solide à traiter. La Figure 14 présente le procédé utilisé.

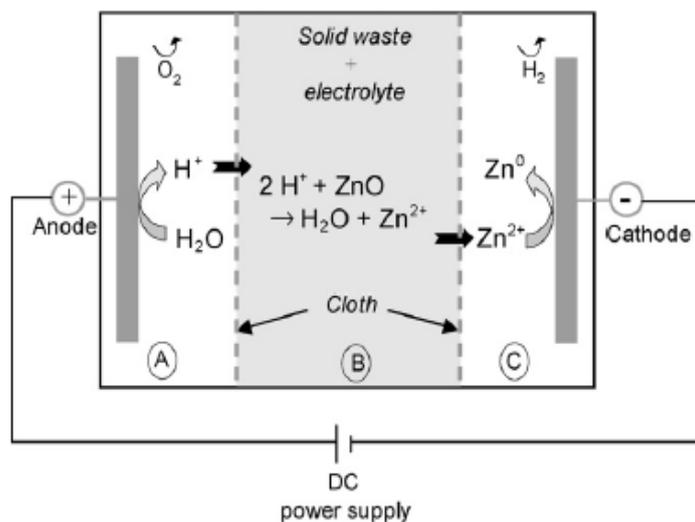


Figure V. 18 : procédé utilisé par Guillaume et al.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une densité de courant de 450 A.m^{-2} appliquée pendant 6 heures. Dans ce cas, le taux de lixiviation de l'oxyde de zinc atteint 97 % et le taux de déposition du zinc est de 75 %.

Exercice N°1 Opération de nickelage

Dans le but de recouvrir un objet en fer d'une fine couche de nickel, l'expérimentateur songe à réaliser un électrodeposition.

On dispose d'une solution de sulfate de nickel de concentration de 1mol.L^{-1} , d'un générateur et d'une électrode inattaquable en platine. Le pH de la solution est égal à 5 et l'opération est effectuée à 25°C .

$$E^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23\text{V/ESH} \quad M(\text{Ni}) = 58.6\text{g.mol}^{-1}$$

- 1- décrire le montage permettant de réaliser un dépôt de nickel à la surface d'un objet.
- 2- quelles réactions électrochimiques peut-on attendre à la surface de chaque électrode ?
- 3- donner l'allure de courbes intensité/potential associées à ce système.
- 4- sans tenir compte des phénomènes de surtension, quelle différence de potentiel doit-on appliquer afin d'observer la réduction du nickel sur l'objet métallique ?
- 5- lorsque l'électrolyse est effective, un courant d'intensité 2A parcourt le circuit. Quelle masse de nickel déposera-t-on en une heure ?
- 6- en réalité, les phénomènes de surtension ne permettent pas de séparer de façon correcte la réduction des ions nickel et la réduction des protons. Que peut-on en déduire quant à la quantité de nickel déposé ?

Exercice N°2 Production de manganèse

On souhaite produire de grandes quantités de manganèse par électrolyse. Pour ce faire, on réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (1mol.L^{-1}) acidifiée.

- 1- Les électrodes utilisées sont en platine. Quelles sont les transformations attendues à l'anode ? à la cathode ?
- 2- Le courant qui parcourt la cellule industrielle vaut 1000A. calculer la quantité de manganèse déposé à la surface du platine en une heure ($Mn = 55\text{g.mol}^{-1}$).
- 3- Lors de cette électrolyse, un gaz se forme à l'anode (on ne tiendra pas compte de la production de SO_2). Calculer le volume de gaz formé en une heure, dans les mêmes conditions.
- 4- En réalité, le dépôt horaire n'est que de 9kg, comment peut-on expliquer cette différence aux calculs théoriques ?

Exercice N°3 Electroraffinage du cuivre

Afin de déposer du cuivre pur sur un barreau de cuivre de piètre qualité, on réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de cuivre (1mol.L^{-1}) entre une électrode de cuivre et une électrode de titane. Le milieu est acidifié.

$$E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{V/ESH} \quad E^0 (\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0.34\text{V/ESH} \quad E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35\text{V/ESH}$$

- 1- Quelle électrode doit jouer le rôle de cathode ? d'anode ?
- 2- Schématiser le montage et indiquer les polarités du générateur.
- 3- Quelles réactions sont susceptibles de se produire aux électrodes ?

- 4- Quel est l'intérêt d'utiliser une électrode de titane ?
- 5- Quelles différences de potentiel minimum doit-on imposer afin de réduire les ions cuivre (II) sans réduire les ions hydrogène ?
- 6- Après deux minutes d'électrolyse, la masse de cuivre déposée est de 50 mg. Quelle quantité d'électricité a parcouru le circuit ? $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g.mol}^{-1}$

Introduction

Les techniques d'analyses utilisant l'électrochimie se sont développées en grand nombre : voltampérométrie, Chronoampérométrie, électrodialyse, etc. Ces dernières années, elles ont franchi de nouveaux seuils grâce à l'électronique et l'informatique. Destinée aux analystes, chimistes et biologistes. Dans ce chapitre, on va présenter la théorie, les mises en œuvre, les matériaux et les domaines d'application de ces techniques qui, au-delà de l'analyse de laboratoire, couvrent maintenant l'analyse industrielle

1) Voltamétrie à balayage linéaire

1.1) Définition

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

1.2) Le principe

Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit (aller) et le second dit (retour) en sens inverse de façon à revenir au départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode (Voltammétrie cyclique). La voltammétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{VI.1})$$

Ou v : la vitesse de balayage, le signe plus (+) correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe moins (-) à un balayage vers les potentiels négatifs.

1.3) Caractérisation

La voltamétrie linéaire à balayage permet d'identifier des espèces inconnues et de déterminer la concentration des solutions. $E_{1/2}$ peut être utilisée pour identifier les espèces inconnues tandis que la hauteur du courant limite peut déterminer la concentration. La sensibilité des changements de courant par rapport à la tension peut être augmentée en augmentant la vitesse de balayage. Des potentiels plus élevés par seconde se traduisent par plus d'oxydation/réduction d'une espèce à la surface de l'électrode de travail.

1.4) Application à la corrosion de Zn-Co

Des expériences de corrosion ont été effectuées afin de voir si la résistance à la corrosion était affectée par l'ajout des citrates lors de l'élaboration des dépôts. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées à l'aide de dépôts de Zn-Co élaborés à ($i=2.5A/dm^2$) en absence et en présence de citrate de sodium et avec différentes concentrations. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution NaCl 0,5 M (milieu corrosif) pendant 30 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de ± 250 mV du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$. Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure IV.1. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement. Quant aux valeurs de la résistance de polarisation R_p , elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary, qui relie R_p à i_{corr} :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_b}{2,303 (\beta_a + \beta_b) i_{\text{corr}}} \quad (\text{VI.2})$$

Avec β_a et β_c sont les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

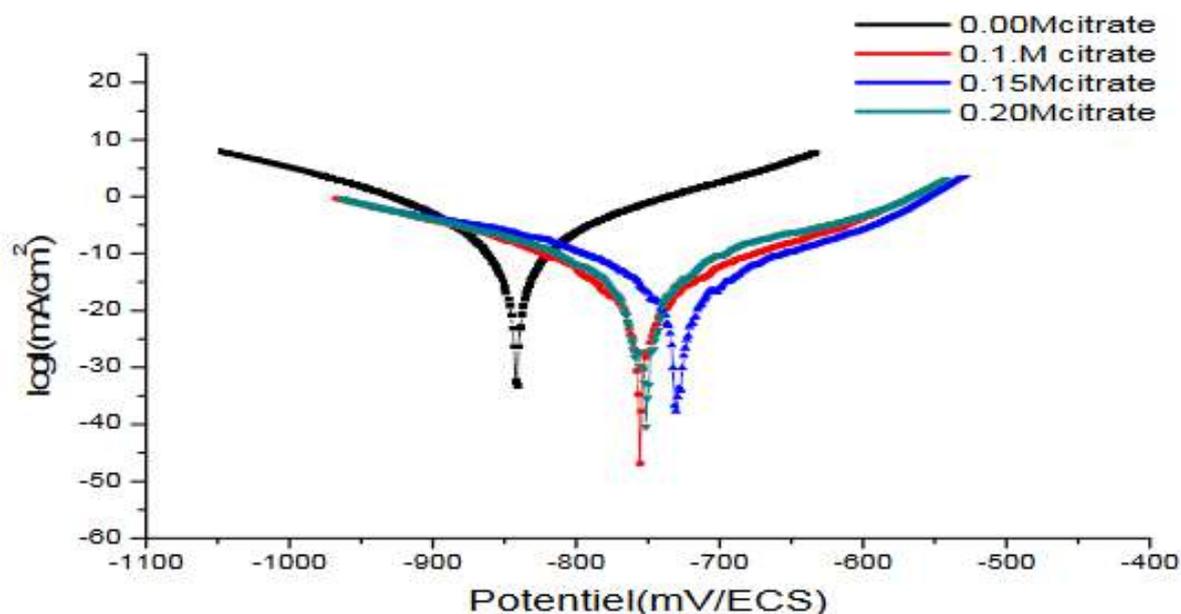


Figure VI.1 : Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenus à température ambiante dans une solution Na Cl (0,5M), pour des dépôts préparés à $i=2.5A/dm^2$ en présence de différentes concentrations de citrate.

La résistance à la corrosion des dépôts électrodéposés en présence de citrate est beaucoup meilleure que celle du dépôt préparé sans additif dû à leurs potentiels de corrosion plus positif, densités de courant faible et résistances de polarisation élevées.

2) Voltamétrie cyclique

2.1) Définition

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique les courbes d'oxydation et de réduction.

2.Principe

La voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on

inverse le sens pour réaliser une oxydation. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes (Figure VI.2)

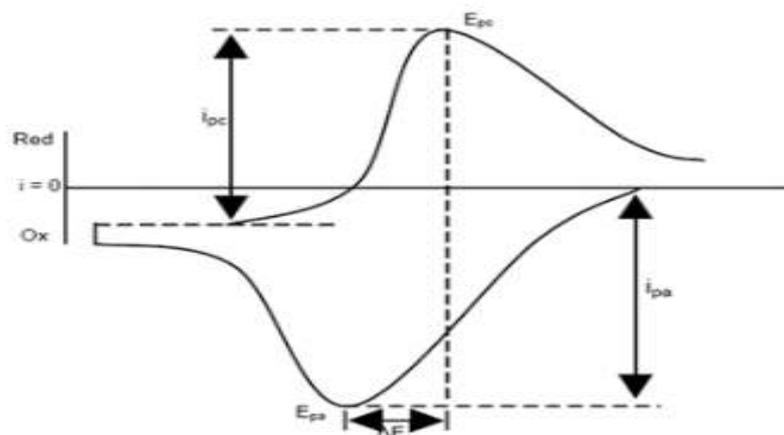


Figure VI.2 : Allure général de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristique

2.3) Aspect théorique

Dans les Systèmes réversibles, l'intensité de pic est donnée par la relation suivante :

$$i_p = k n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_{ox} \quad (VI.3)$$

ou k est ici un coefficient numérique dépendant de la température, n est le nombre d'électrons échangés, A l'aire de l'électrode de travail, D_{ox} et C_{ox} le coefficient de diffusion et la concentration au cœur de la solution de l'espèce électro active, v la vitesse de balayage. Cette relation est appelée équation de Randles – Sevcik. On note que i_p est proportionnelle à la concentration C_{ox} du soluté et à la racine carrée de la vitesse de balayage v.

- le potentiel de pic est donné par la relation ci-dessous :

$$E_p = E + (RT/nF) \ln (D_{red}/ D_{ox})^{1/2} \quad (VI.4)$$

2.4) Application à l'électrodeposition de l'étain

L'étude électrochimique de solution de 15 mM d'étain avec 0.15 M de citrate, de vitesse de balayage de 100 mV/s et de pH= 4.2. Le voltamogramme cyclique (figure VI.3), dans le domaine allant de -1.6 à 1.6 V/ECS, présente un pic cathodique (réduction de Sn selon la réaction : $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$) situé à $E_{pc} = -1.041$ V/ECS et $i_{pc} = -14.538$ mA/cm². Un pic anodique plus négatif que le pic d'oxydation de Sn dans la première expérience qui est situé à : $E_{pa} = -0.589$ V/ECS et $i_{pa} = 3.276$ mA/cm².

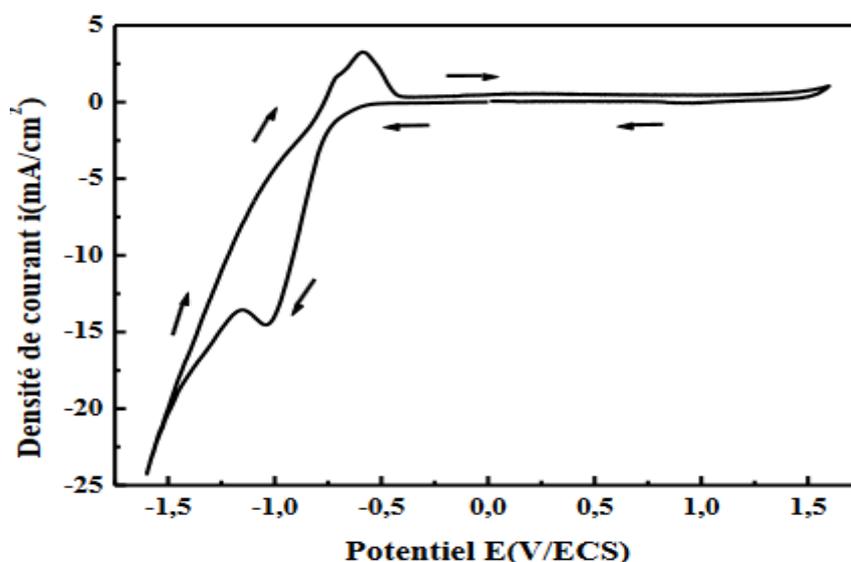


Figure VI. 3 : Voltampérométrie cyclique sur une électrode de Pt pour 15 mM de chlorure d'étain + 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mVs⁻¹, pH=4.2

3) Chronoampérométrie

3.1) Définition

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique transitoire dans laquelle le transport des espèces participant à la réaction électrochimique est réalisé sous l'action de la seule diffusion. D'une façon générale, la chronoampérométrie consiste en la mesure du courant de cellule en fonction du temps lorsque la différence de potentiel appliquée entre les électrodes de travail et de référence est contrôlée. Nous ne nous intéressons ici qu'au cas où la différence de potentiel est appliquée par une impulsion de forte amplitude et est maintenue constante. (Une autre pratique de la chronoampérométrie est de suivre l'intensité en faisant varier la différence de potentiel avec le temps d'une façon contrôlée, linéairement par

exemple). La chronoampérométrie est très peu utilisée en analyse électrochimique. En revanche, elle est précieuse en électrochimie fondamentale.

3.2) Principe

La chronoampérométrie, appelée également ampérométrie transitoire à potentiel constant, consiste à étudier la réponse en courant d'une électrode en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel (voir figure VI.4).

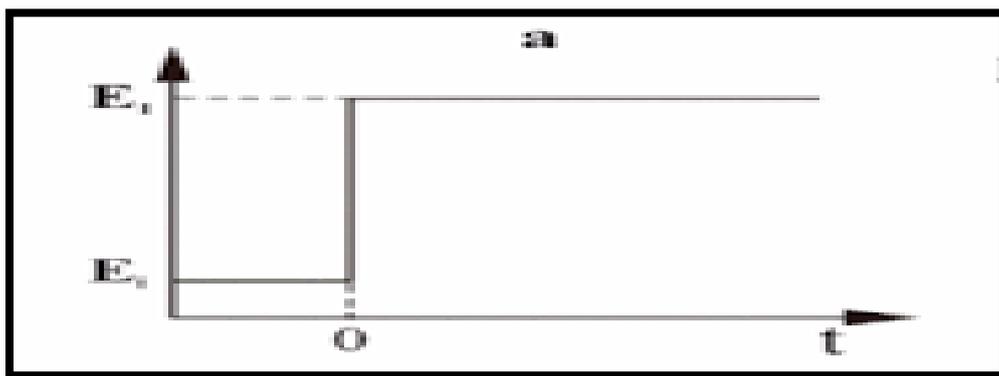


Figure VI.4 : Profil de variation du potentiel d'électrode en fonction du Temps

Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. Elle est également largement utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion des espèces électroactives. En effet, si l'électrode est de dimension classique (milli électrode), la diffusion est linéaire semi-infinie. Considérons le cas d'une réaction d'oxydation dont la cinétique est contrôlée par la diffusion. Si le potentiel appliqué est tel que cette espèce soit oxydée à l'interface électrode/électrolyte, la concentration interfaciale de l'espèce sous forme réduite devient négligeable à l'interface. Dans ces conditions, on peut considérer que le courant faradique est uniquement limité par le transfert de matière diffusionnel du réactif et en présence d'électrolyte support, nous pouvons négliger la migration. Les lois de la diffusion sont alors vérifiées et les caractéristiques diffusionnelles des espèces électroactives peuvent être déterminées. En termes de potentiel, cela implique que la surtension appliquée soit suffisante pour entraîner une consommation importante de l'espèce électroactive (de l'ordre de 200 mV).

4) Chronopotentiométrie

4.1) Définition

Le terme chronopotentiométrie est dévolu à la méthode électrochimique dans laquelle un courant constant est appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel est enregistré en fonction du temps. A partir de la courbe potentiel en fonction du temps, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce électroactive. Le déplacement des espèces participant à la réaction électrochimique est assuré par la diffusion seule. Il s'agit en fait d'une méthode voltamétrique à courant constant. C'est une méthode transitoire car le temps est un paramètre qui intervient dans les équations qui la gouvernent. D'après l'IUPAC, la chronopotentiométrie fait partie des méthodes dans lesquelles des processus affectent la double couche et pour lesquelles il n'y a pas lieu de considérer une réaction à une électrode particulière. La méthode est surtout importante du point de vue de l'électrochimie fondamentale.

4.2) Différents types de chronopotentiométrie

- À courant constant
- À courant programmé : le courant appliqué, bien que toujours contrôlé, varie suivant une fonction connue du temps. Il s'agit d'une variation linéaire, on parle alors de rampe de courant
- A renversement de courant. Dans cette technique le courant est soudainement changé et devient par exemple anodique après avoir été cathodique
- Cyclique qui consiste à imposer des impulsions de courant alternativement de signes opposés. C'est une extension du précédent
- Par redissolution, il s'agit d'une chronopotentiométrie à intensité constante après enrichissement préalable en soluté au niveau de l'électrode de travail.

5) Les capteurs chimiques

5.1) Définition

Un capteur chimique : est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié

5.2) Caractéristiques d'un capteur chimique

a. Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie.

b. Sélectivité

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz

c. Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme

d. Réversibilité

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur

e. Reproductibilité

Le paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée

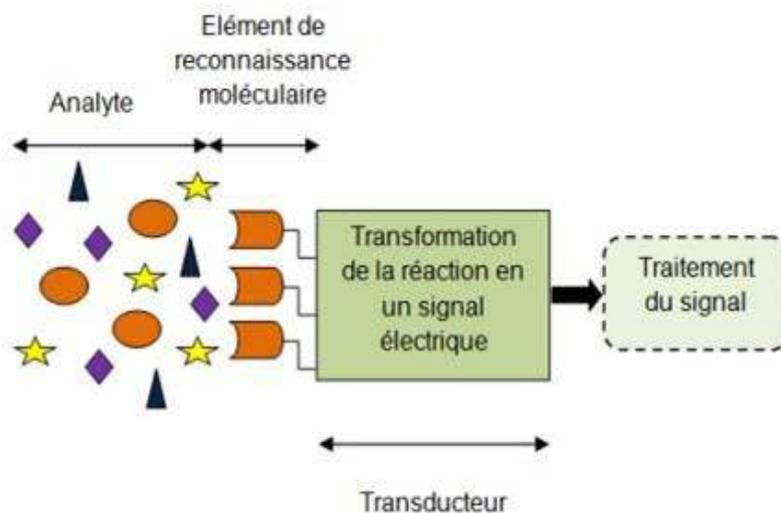


Figure VI.5 : Structure d'un capteur chimique

5. 3) Les type des capteurs chimique

a. Potentiométrie

Ce terme est utilisé de façon restrictive car on devrait préciser « potentiométrie sous courant nul ». Le capteur subit des variations de potentiel par simple mise en contact d'un matériau avec les espèces présentes dans le milieu analysé. Son principe de base repose sur des propriétés thermodynamiques d'équilibre (échanges réversibles). Une électrode de référence, éventuellement intégrée, est toujours nécessaire. Le capteur, qui délivre lui-même le signal électrique, est un générateur. Ce type de capteur ne consomme pas de matière et ne perturbe qu'infiniment peu le milieu analysé.

b. Ampérométrie

Ce capteur perturbe a priori le milieu. La réaction d'électrode consomme (en proportion faible si le milieu est volumineux) des espèces électroactive, par oxydation ou réduction. Les conditions expérimentales sont adaptées pour que l'activité de l'espèce électroactive soit en relation directe avec le courant, ceci par un choix approprié de la configuration. Le capteur a une fonction passive et nécessite un générateur extérieur. Selon les modèles, la matière consommée à l'électrode de mesure est restituée ou non à la contre-électrode.

De façon générale, les capteurs ampérométriques en phase liquide sont très utilisés dans les installations de chromatographie. De nombreux composés organiques peuvent ainsi être analysés. La limite de détection d'un capteur ampérométrique peut être très faible si

l'on parvient à mesurer de très faibles courants ; mais en réalité, elle est fixée par l'amplitude du bruit électrique, que l'on peut tolérer jusqu'à un niveau maximal de 1/3 à 1/5 du courant mesuré. Il existe également des capteurs ampérométriques à électrolyte solide fonctionnant à haute température, plus particulièrement pour l'analyse de l'oxygène. Pour cela, on utilise les propriétés conductrices par les ions O_2^- de la zircone, grâce aux lacunes créées par le dopage (ZrO_2 dopée par Y_2O_3). Les molécules de O_2 sont réduites en ions O_2^- à la cathode (sur un dépôt de platine poreux), et sont régénérées à l'anode selon la réaction inverse. Le milieu analysé n'est donc perturbé que localement, mais pas globalement. Dans certains dispositifs, l'arrivée de O_2 est ralentie par un couvercle perforé (de taille adaptée), créant ainsi un régime limite de diffusion à travers cet orifice

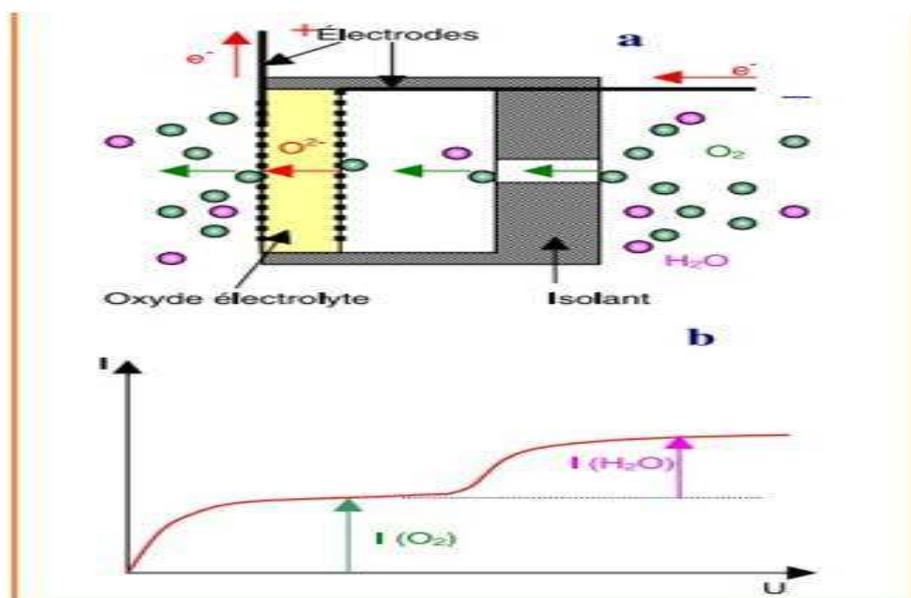


Figure VI.6 : Capteur ampérométrique à oxygène à électrolyte solide

5.4) Exemple de capteur de gaz à électrode solide

Un troisième type d'électrode entièrement solide et parfaitement adapté à la détection des gaz est basé sur la réaction des oxydes avec l'oxygène de l'air, puis avec un substrat oxydable. L'oxyde métallique, typiquement MO_2 ($M=ZrTi$ par exemple), est non stœchiométrique et contient toujours des lacunes d'oxygène et donc un excès d'électrons, qui peut réagir suivant l'équation :



Cette réaction a pour conséquence une baisse du nombre d'électrons dans l'oxyde, et donc une baisse de la conductivité. En présence d'un gaz réducteur, la réaction inverse a lieu. Le gaz analyte (typiquement : SO_2 , NH_3 , CO ...) est oxydé avec pour conséquence

la régénération des électrons dans la couche d'oxyde dont la conductivité augmente de nouveau.



Un schéma typique de dispositif utilisant ce concept est le suivant :

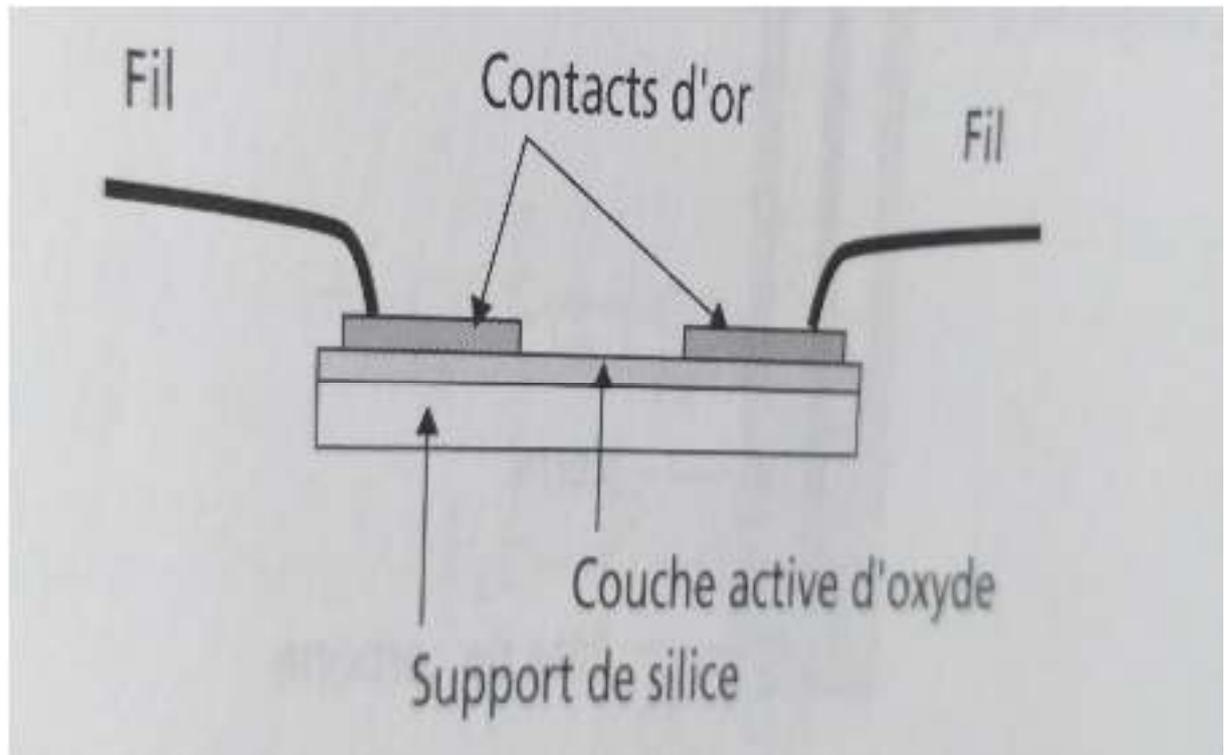


Figure VI.10: électrode à gaz

6) les biocapteurs électrochimiques

6.1) Définition

Il est considéré comme un outil ou système analytique conçu pour transformer une réponse biologique en un signal électrique. Ce dispositif est basé sur l'accouplement spatial direct d'un composé biologiquement actif immobilisé, appelé (biorecepteur) ou (élément de reconnaissance biologique), avec un transducteur qui agit en tant que détecteur et un amplificateur électronique.

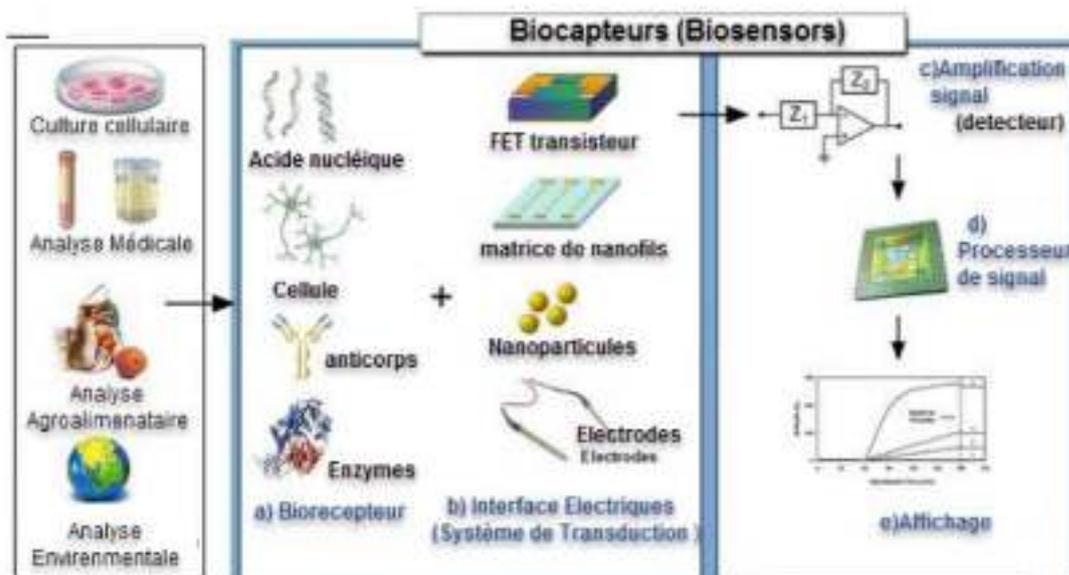


Figure VI. 11 : Les différents biocapteurs.

6.2) Différents types de biocapteurs électrochimiques

- **Biocapteur optique** : est un dispositif qui transforme la modification biochimique en information sous forme d'une grandeur optique. Ces informations, transportées par la lumière, sont la base du biocapteur optique qui forme le plus large groupe de transducteurs qui sont liés à la mesure de la lumière absorbée.

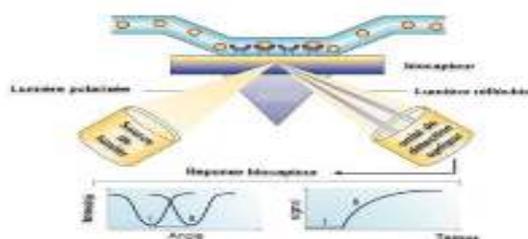


Figure VI.12 : Schémas d'un biocapteur optique

- **Biocapteurs à effet piézoélectrique**

Ils mesurent les variations de masse à leur surface. Le principe de ces transducteurs repose sur les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés. L'effet piézo direct correspond au phénomène qui a lieu lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique appliquée sur ses faces.

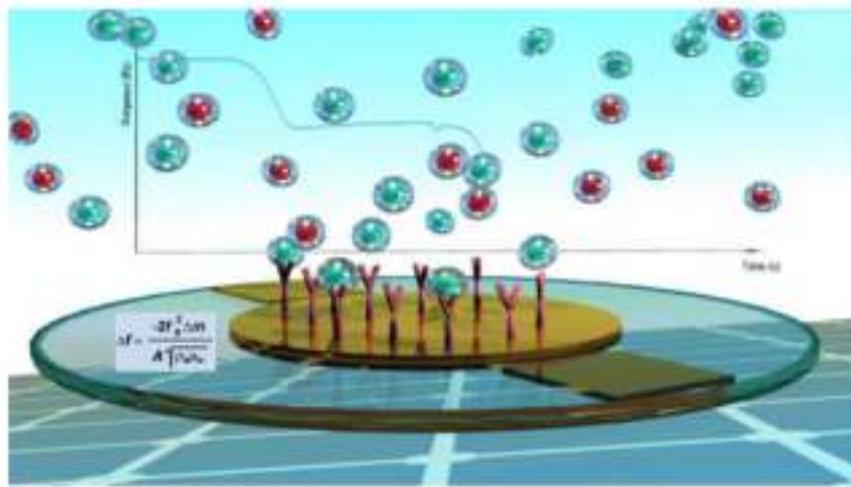


Figure VI. 13 : Schéma d'un biocapteur piézoélectrique

- **Biocapteur thermique** : appelés aussi biocapteurs enthalpimétrique sont destinés à déterminer la concentration d'un substrat par la variation d'enthalpie associée à la réaction enzymatique. Les plus utilisés sont enzymatique mais il existe des biocapteurs thermiques immunochimique. Cette méthode fait essentiellement appel aux réaction exo ou endothermique. Le changement de la T, ΔT , est déterminé par un microcalorimètre et est relié aux variations d'enthalpie, ΔH , et la capacité de chaleur du réacteur, C_p par la relation suivante :

$$\Delta T = n \Delta H / C_p \quad (VI.5)$$

Avec **n** étant le nombre de moles de substrat ayant réagi.

6. 3) Application

- **Détection des sucres, alcool et acide organique**

C'est probablement dans ce domaine qu'on trouve le plus d'application des techniques de biocapteurs.

- **Détection du glucose** : est un substrat important puisqu'il est utilisé comme édulcorant dans les aliments et représente un facteur de croissance pour les microorganismes utilisés dans les procédés de fermentation.

Dans le miel le fructose est un teneur en moyenne de 38%, alors que le glucose n'est qu'à 31%. la concentration en fructose est également un indicateur de la fraîcheur des fruits. Les transducteurs utilisés sont également de type ampérométrique. L'enzyme de choix pour cette application est la fructose déshydrogénase. la gamme de détection s'étale de 0.1 à 15mm. enfin, des biocapteurs électrochimique.

7) Micro Balance à cristal de quartz (QCM)

7.1) Définition

Une micro balance à cristal de quartz est un cas particulier de micro balance piézoélectrique dans lequel le matériau piézoélectrique utilisé est le quartz. Elle est classiquement réalisée en déposant deux électrodes conductrices de part et d'autre d'un substrat piézoélectrique. Elle permet de mesurer une prise de masse à la surface d'une des électrodes du résonateur. Utilisée pour étudier les dépôts ou les interfaces, cette microbalance est également retenue pour des mesures de contraintes dans des films, de viscosité d'une solution ou l'étude de la formation de bulles.

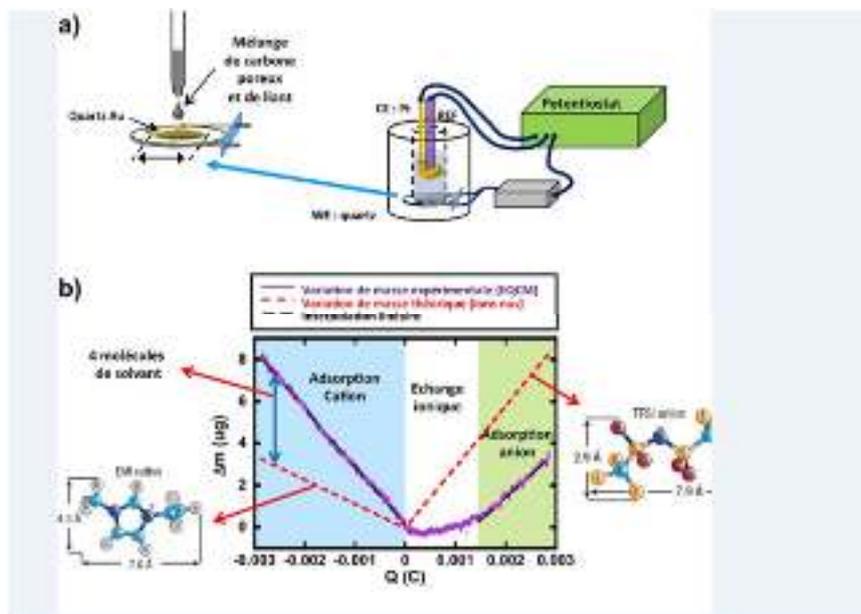


Figure VI. 14 : Schéma d'un micro balance à quartz

7.2) Principe de la micro Balance à cristal de quartz (QCM)

Repose sur la mesure de la fréquence d'un cristal de quartz sur la surface duquel une fine couche rigide de matière est déposée. Cette technique permet de déterminer in situ, que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide la quantité de matière adsorbée sur la surface du cristal, avec une limite de détection de 1mg/cm^2 pour un quartz de 5MHz en atmosphère gazeuse, et 5mg/cm^2 dans le liquide disposé sur une surface ne constituant pas une couche rigide, leur compartiment élastique induit une perte d'énergie de vibration par dissipation. Les données à différentes harmoniques permettent de déterminer les caractéristiques viscoélastiques des couches disposées, d'écarter les variations de fréquence dues à la dissipation de l'énergie de vibration et de calculer à partir d'un modèle la masse déposée à la surface de quartz. Découvrir le fonctionnement et l'utilisation de la microbalance à quartz à travers une expérience illustrant le principe de reconnaissance spécifique intervenant dans la détection de molécule.

7.3) Applications de la micro balance à cristal de quartz

QCM est un outil très performant pour mesurer des épaisseurs de dépôt dans le vide ou à l'air, présente les principaux domaines d'application de la QCM sont :

7.4) Mesures de vitesse et de rendement faradiques de dépôt

Permet de mesurer in situ la variation de masse d'une électrode immergée dans un liquide. Une des applications importantes de la méthode est donc le suivi de la croissance de couches minces lors de dépôt en phase vapeur, ou lors de dépôt chimique ou électrochimiques en solution. Cette vitesse s'exprime généralement en variation d'épaisseur par unité de temps. L'épaisseur de la couche pour un composé de composition donnée, peut être obtenue à partir de sa masse volumique ρ et de la prise de masse surfacique $\Delta m/s$

La vitesse de dépôt sera donnée par :

$$V = \Delta m/s \quad (VI.6)$$

8) La spectroscopie d'impédance électrochimique

8. 1) Définition

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet de caractériser les différentes réactions électrochimique à la surface de métal qui se corrode .de séparer, entre autres, les effets de courant impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à différents courants impliqués dans des modifications d'état de surface :

- (a) Soit dans le liquide (capacité e la double couche au contact du métal.
- (b) Soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film).

8. 2) Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de base de cette technique, également appelée impédance AC (Alternative current), est similaire à celui des techniques de polarisation DC (Direct current) standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel. L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'excitation de type alternatif (sinusoïdal). Une tension uniquement sinusoïdale s'exprime par la formule suivante :

$$E = E \sin \omega t \quad (VI.7)$$

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire (figure VI .15).

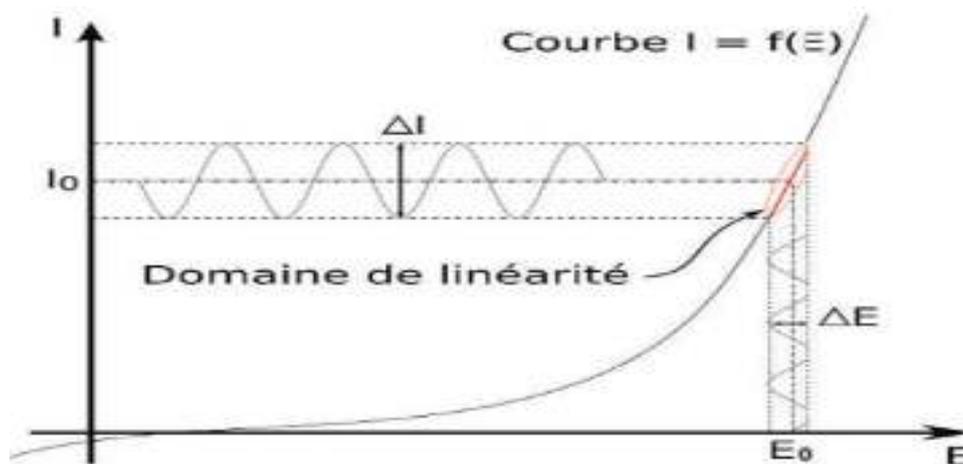


Figure VI. 15 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se calcule pour chaque fréquence et est un nombre complexe.

$$Z = Z_{re} + jZ_{i m} \quad (VI.8)$$

$$\text{Ou : } Z(\omega) = \frac{Et}{It} = |Z| \exp j\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (VI.9)$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_e + 1 / [(1 + R_t) + j C_d \omega] \quad (VI.10)$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure VI.16: (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ($-\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t , (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_d (capacité de la double couche). Dans la figure VI.16 : (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme.

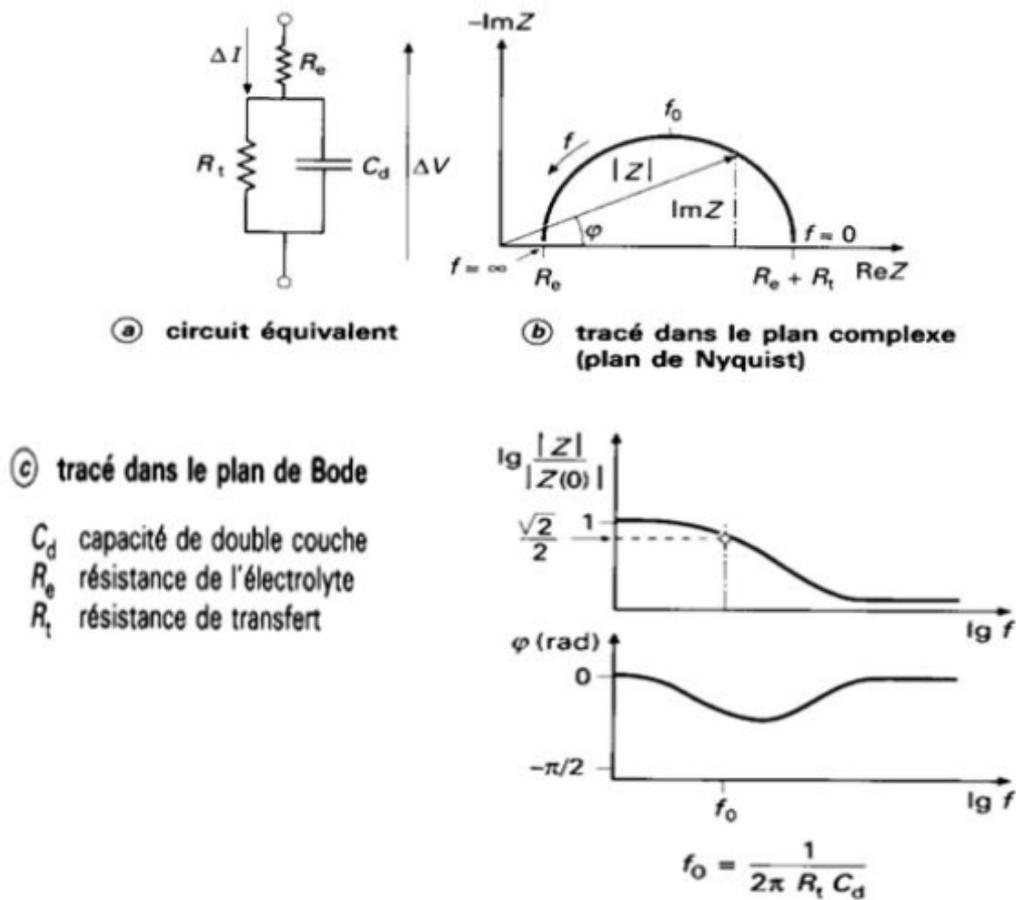


Figure VI. 16 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique

8.3) Les applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Il y'a plusieurs des applications de SIE, parmi ces applications ;

- La corrosion des métaux.
- L'adsorption et de la désorption sur la surface de l'électrode
- La synthèse électrochimique des matériaux.
- La cinétique de la réaction catalytique.
- Capteurs de détection.
- Étudier la mobilité des ions dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les super condensateurs.

Références bibliographiques

- 1-Méthodes électrochimiques d'analyse, Jean-Louis Burgot, Lavoisier, 2012.
- 2- Electrochimie des concepts aux applications, Miomandre Fabien et al, Dunod, 2014
- 3-De l'oxydoréduction à l'électrochimie, Yann Verchier, Frédéric lemaître. Ellipses 2006
- 4-Cours de thermodynamique et cinétique électrochimiques, N. Chelali. (OPU).2009
- 5-Développement d'un système de détection en milieu gazeux d'espèces à risque pour le contrôle environnement, MEDDY VA NOTTI, Université de Franche Comté.2010
- 6-Développement et optimisation de biocapteurs à base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigitées. Marrakchi M, Ecole centrale de Lyon. 2006
- 7- Développement de biocapteur électrochimique à base de tyrosinase pour la détection de polluants organique en phase aqueuse. MAI, Anh Tuan. Université Claude Bernard-Lyon .2004
- 8- Electrodeposition et caractérisation de couches métalliques ternaires Cu Zn Sn, Derbal S, Université Farhat Abbas-Sétif 1,2014.
- 9- Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré, Asseli R, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2014.
- 10-Concepts de base sur les captures électrochimique, p. Fabry, enseignement et formation, octobre, 2004, N°279.